

Ina Grißtede

# Die partielle Oxidation von Propan zu Acrylsäure

Bestimmung der Reaktionskinetik  
und in-situ Charakterisierung des  
Katalysators unter Betriebsbedingungen



Dissertation, Universität Karlsruhe (TH),  
Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2004

### **Impressum**

Universitätsverlag Karlsruhe  
c/o Universitätsbibliothek  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe

[www.uvka.de](http://www.uvka.de)

© Universitätsverlag Karlsruhe 2004  
Print on Demand

ISBN 3-937300-17-1

Die partielle Oxidation von Propan zu Acrylsäure:  
Bestimmung der Reaktionskinetik und *in-situ*  
Charakterisierung des Katalysators unter  
Betriebsbedingungen

Zur Erlangung des Akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der Fakultät für  
Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik der  
Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Ina Grißtede  
aus Karlsruhe/Baden

Tag des Kolloquiums: 1. Juli 2004

Referent: Prof. Dr. Hans-Günther Lintz

Korreferent: Prof. Dr. Georg Schaub



## **Danke**

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2000-2004 am Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe (TH).

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H.-G. Lintz für die Überlassung des Themas und seine ständige Bereitschaft zur Diskussion. Sein Rückhalt sowie seine geduldige und motivierende Art haben sehr zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen. Von seiner Erfahrung konnte ich sowohl fachlich als auch persönlich viel lernen.

Herrn Prof. Dr. G. Schaub danke ich sehr für die freundliche Übernahme des Korreferats und die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

Frau Prof. Dr. B. Kraushaar-Czarnetzki danke ich für die Möglichkeit zur Fertigstellung dieser Arbeit.

Für die sehr gute Zusammenarbeit möchte ich ganz herzlich Herrn Dr. F. Borgmeier von der BASF AG danken. Bei der BASF AG möchte ich mich für die Bereitstellung der Katalysatoren bedanken.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Dr.-Ing. A. Reitzmann für seine unermüdliche Bereitschaft zur Diskussion und sein stets offenes Ohr.

Ebenfalls danken möchte ich Frau Dipl.-Ing. Elisabet Cabre Balcells und Herrn Dipl.-Ing. Christian Renk, die im Rahmen ihrer Diplomarbeiten wichtige Beiträge zu dieser Arbeit geliefert haben.

Allen Mitarbeitern am Institut für Chemische Verfahrenstechnik möchte ich ganz herzlich für die Unterstützung und die gute Zusammenarbeit danken. Vor allem an die Kaffeegruppe und an einige Feste werde ich mich immer gerne erinnern. Speziell zu erwähnen ist dabei mein Bürokollege Bastian Zerrer und seine vielen guten Ideen: Das B-Team sagt Danke!

Schließlich gilt mein besonders herzlicher Dank meinen Eltern und meiner Schwester, die immer an mich geglaubt haben.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Literaturübersicht</b>	<b>9</b>
2.1	MoVTe(Sb)Nb-Mischoxide . . . . .	10
2.2	Zusammensetzung und Struktur der Mischoxide . . . . .	11
2.3	Reaktionsverlauf . . . . .	15
2.4	Reaktionskinetik . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>19</b>
3.1	Die Sauerstoffaktivität . . . . .	19
3.2	Die Festkörperelektrolytpotentiometrie . . . . .	20
<b>4</b>	<b>Experimentelle Vorgehensweise</b>	<b>33</b>
4.1	Beschreibung der Versuchsanordnung . . . . .	33
4.2	Katalysatoren . . . . .	38
4.3	Präparation der Festkörperelektrolytzelle . . . . .	39
4.4	Versuchsbedingungen und Versuchsdurchführung . . . . .	41
4.5	Versuchsauswertung und mathematische Modellierung . . . . .	45
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>53</b>
5.1	Formalkinetische Beschreibung . . . . .	53
5.2	Reaktionskinetische Untersuchungen . . . . .	64
5.3	Potentiometrische Messungen . . . . .	81
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>99</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>103</b>
7.1	Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten . . . . .	103
7.2	Thermodynamisch vorgegebene Grenzen der Sauerstoffaktivität . . . . .	104
7.3	Gleichgewichtsmessungen . . . . .	107

7.4	Thermogravimetrie (TG) und Differenzthermoanalyse (DTA) . . . . .	108
7.5	Gasanalyse . . . . .	109
7.6	Abschätzung der Temperaturerhöhung und der Transporteinflüsse . . . . .	114
7.7	Reaktormodell . . . . .	126
7.8	Temperaturprogramme zur Präparation der Zelle . . . . .	128
7.9	Symbolverzeichnis . . . . .	129

# Kapitel 1

## Einleitung

Mit einer weltweiten Produktionskapazität von 2,4 Millionen Tonnen pro Jahr [1] ist die Acrylsäure ein wichtiges chemisches Zwischenprodukt. Folgeprodukte sind Lacke und Farben sowie Veredlungsprodukte in der Papier- und Textilindustrie. In den letzten Jahren gewann die Acrylsäure als Vorläufer der superabsorbierenden Polymere (SAP) weiter an wirtschaftlicher Bedeutung. Dadurch zeigt die Acrylsäure mit einer Wachstumsrate von 5 % pro Jahr die größte Verbrauchszunahme unter den ungesättigten Säuren.

Für die Herstellung von Acrylsäure ist die zweistufige Propenoxidation in Rohrbündelreaktoren Stand der Technik [2]. Im Allgemeinen wird Propen mit Wasserdampf und Luft in der ersten Stufe bei 330 - 370 °C in einer exothermen Reaktion zu Acrolein umgesetzt. Die Reaktionsprodukte der ersten Stufe werden direkt in den zweiten Reaktor geleitet und dort bei 260 - 300 °C zu Acrylsäure weiteroxidiert. In beiden Stufen werden meist Metalloxide als Katalysatoren eingesetzt. Bei diesem Verfahren werden Acrylsäureausbeuten von über 90 % bezogen auf Propen erreicht.

Eine Alternative zu diesem Prozess ist die direkte, einstufige Oxidation von Propan. Besonders der wirtschaftlich günstigere Rohstoff und dessen Verfügbarkeit sprechen für diese Alternative. Die partielle Oxidation von Propan zu Acrylsäure verläuft bei den bisher untersuchten Katalysatoren in erster Linie über die Zwischenprodukte Propen und Acrolein. Durch diese Zwischenprodukte stellt die Reaktion auf Basis eines Alkans hohe Anforderungen an den Katalysator, da das Edukt weniger reaktiv ist als die entstehenden Zwischenprodukte. Zur Aktivierung von Propan sind hohe Reaktionstemperaturen erforderlich und diese hohen Temperaturen können die Totaloxidation der Zwischenprodukte und der Acrylsäure begünstigen. Für hohe Acrylsäureausbeuten muss die Reaktion von Propan und der Zwischenprodukte zu  $\text{CO}_x$  gegenüber den selektiven Reaktionen zu Acrylsäure zurückgedrängt und die Weiterreaktion der Acrylsäure muss unterdrückt werden. Dabei spielt für einen selektiven Verlauf der Reaktion die Kinetik der einzelnen

Teilschritte eine zentrale Rolle. Da bei diesen Teilschritten eine Sauerstoffübertragung zwischen dem Katalysator und den Reaktanten stattfindet [3], ist der Oxidationszustand des Katalysators unter Reaktionsbedingungen neben der elementaren Zusammensetzung für die Kinetik von zentraler Bedeutung. Beispielsweise reagiert Propen an Cu(I)Oxid zu Acrolein wohingegen an Cu(II)Oxid Propen total oxidiert wird [4]. Damit ist eine Charakterisierung des Oxidationszustandes unter Betriebsbedingungen zur Beurteilung der Wirkungsweise des Katalysators notwendig.

Eine Möglichkeit zur *in-situ* Untersuchung des Oxidationszustandes unter Betriebsbedingungen wurde von Wagner [5] vorgeschlagen. Hierbei handelt es sich um die Bestimmung der aus der Mischphasenthermodynamik bekannten Größe der Sauerstoffaktivität mittels Festkörperelektrolytpotentiometrie (FEP). Bei dieser elektrochemischen Messmethode fungiert der Katalysator als Elektrode in einer Festkörperkette mit einem sauerstoffleitenden Elektrolyten. Messgröße ist dabei die Potentialdifferenz zwischen der sich unter Reaktionsbedingungen befindlichen Katalysatorelektrode und einer mit Luft gespülten Referenzelektrode. Aus der Potentialdifferenz wird die operationell definierte Größe der Sauerstoffaktivität abgeleitet. Mit der gemessenen Sauerstoffaktivität lässt sich der Oxidationszustand des Katalysators charakterisieren. Estenfelder [6] konnte die prinzipielle Anwendbarkeit dieser Messmethode zur Charakterisierung des Oxidationszustandes von oxidischen Multikomponentenkatalysatoren zeigen. Er untersuchte dazu die partielle Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure an Mo-V-Mischoxiden. Dabei zeigte sich, dass die Wechselwirkungen zwischen dem Edukt Acrolein und dem Katalysator stärker waren als die Wechselwirkungen zwischen Acrylsäure und dem Katalysator. Seiner Meinung nach sind diese Eigenschaften erforderlich für eine hohe Acrylsäureausbeute: Starke Wechselwirkungen des Eduktes für eine hohe katalytische Aktivität und geringe Wechselwirkungen des Wertproduktes Acrylsäure für eine hohe Stabilität gegen die Weiterreaktion zu den Nebenprodukten.

Für die partielle Oxidation von Propan zu Acrylsäure stellen momentan Metalloxide auf der Basis von Molybdän, Vanadium, Tellur (bzw. Antimon) und Niob die effizientesten Katalysatoren dar [7]. Es zeigt sich, dass für eine hohe katalytische Aktivität und hohe Selektivität zu Acrylsäure alle vier Komponenten erforderlich sind. Allerdings ist im Gegensatz zu den Mischoxiden, die bei der zweistufigen Propenoxidation verwendet werden, die genaue Phasenzusammensetzung noch nicht geklärt. Desweiteren erschwert die Komplexität der Präparation dieser MoVTenNb-Mischoxide die Reproduzierbarkeit der Katalysatoreigenschaften. So wurden mit Katalysatoren, die die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung haben, sehr unterschiedliche Acrylsäureausbeuten erreicht. Die höchsten bisher erreichten Acrylsäureausbeuten lagen bei über 40 % [8, 9].

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die partielle einstufige Oxidation von Propan zu Acrylsäure an einem oxidischen Multikomponentenkatalysator mit der Zusammensetzung  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,33}\text{Nb}_{0,17}\text{Te}_{0,25}\text{O}_x$ . Der Katalysator wurde von einem Industriepartner zur Verfügung gestellt. In der vorliegenden Arbeit stehen zwei Gesichtspunkte im Mittelpunkt: grundlegende Untersuchungen zur Reaktionskinetik und die *in-situ* Charakterisierung des Katalysators unter Betriebsbedingungen mittels Festkörperelektrolytpotentiometrie. Die Reaktion sollte mit Hilfe eines möglichst einfachen Reaktionsnetzes und einfacher kinetischer Ansätze qualitativ und quantitativ beschrieben werden. Dabei war neben dem Einfluss der Temperatur, der Einfluss der Eingangsmolenbrüche von Propan, Sauerstoff und Wasser zu untersuchen und zu quantifizieren. Parallel wurde der Einfluss der Gasphasenzusammensetzung auf die Sauerstoffaktivität unter Betriebsbedingungen untersucht. Dabei wurde erwartet mit Hilfe der simultanen potentiometrischen und kinetischen Messungen Rückschlüsse auf die Wirkungsweise des Katalysators ziehen zu können.



# Kapitel 2

## Literaturübersicht

Ausgehend von der ersten technischen Acrylsäureherstellung 1901 durch Rohm und Haas haben sich in der Folgezeit mehrere großtechnische Verfahren entwickelt [1]. Stand der Technik heute ist die zweistufige Propenoxidation. In einer ersten Stufe wird Propen in der Regel mit Luft und Wasserdampf an einem Mischoxid aus Wismuthwolframat und Eisenkobaltmolybdat zu Acrolein umgesetzt. Das Acrolein oxidiert in der zweiten Stufe an einem Mischoxid aus Kupfermolybdat und Molybdän-Vanadiumoxid zu Acrylsäure [2]. Bei diesem Verfahren werden Ausbeuten an Acrylsäure von über 90% bezogen auf Propen erreicht.

Eine interessante Alternative zu diesem Prozess ist die einstufige Oxidation von Propan. Wirtschaftlich interessant ist diese Verfahrensvariante, da Propan als natürlicher Bestandteil des Erdgases ein günstigerer Rohstoff ist als Propen, das im Steamcracker hergestellt wird. Ebenso stellt diese Variante eine Herausforderung für die Katalysatorentwicklung dar. Einerseits muss das Alkan aktiviert werden, ohne dass es zum Bruch der C-C-Bindung kommt und andererseits muss eine Weiterreaktion der partiell oxidierten Produkte Acrolein und Acrylsäure zu  $\text{CO}_x$  verhindert werden. Ein Beispiel für eine erfolgreiche industrielle Umsetzung einer solchen Alkanaktivierung ist die partielle Oxidation von Butan zu MSA an VPO-Katalysatoren [1].

Für die oxidative Umsetzung von Propan wurde eine Vielzahl an Katalysatortypen verwendet. Hauptsächlich wurden jedoch VPO-Katalysatoren, Heteropolysäuren und Mischoxide aus Molybdän, Vanadium, Niob und Tellur bzw. Antimon untersucht [7]. Letztere stellen den bisher effizientesten Katalysatortyp dar. Da in der vorliegenden Arbeit ein solches MoVTenNb-Mischoxid benutzt wurde, wird im folgenden nur auf diesen Katalysatortyp eingegangen. Für die anderen Katalysatoren sei auf folgende Arbeiten verwiesen: [7, 10, 11].

## 2.1 MoVTe(Sb)Nb-Mischoxide

Bemerkenswert an diesen Mischoxiden ist, dass sie sowohl für die partielle Oxidation von Propan zu Acrylsäure als auch für die Ammonoxidation zu Acrylnitril geeignet sind. Die Katalysatoren zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität und eine hohe Selektivität zu Acrylsäure bzw. Acrylnitril aus. Hergestellt werden diese Multikomponenten-Katalysatoren entweder über eine sogenannte „Eintopfsynthese“ (=Ausbildung der aktiven Komponente in einem Schritt aus einer Vorlage, die alle Komponenten enthält), hydrothermal oder durch Mischen der entsprechenden Oxide (Solid State Method, [12]). Einen großen Einfluss auf die katalytische Aktivität und den Reaktionsverlauf hat die Herstellungsmethode. Teilweise zeigten Katalysatoren mit der gleichen Zusammensetzung unterschiedliches katalytisches Verhalten. So konnten beispielsweise mit einem Katalysator der Zusammensetzung  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_x$  Ausbeuten zwischen 0 % und über 30 % erreicht werden [12, 13, 15, 16]. Einen Überblick über Umsätze und Selektivitäten bezüglich Acrylsäure für Katalysatoren mit unterschiedlicher Zusammensetzung gibt Tabelle 2.1.

**Tab. 2.1:** Vergleich unterschiedlicher Katalysatoren aus der Literatur

Katalysator	T / °C	$U_{\text{Propan}}$ / %	$S_{\text{Acrylsäure}}$ / %	aus
$\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$	350 °C	27,2	64,7	[15]
$\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_x$	390 °C	20	0	[14]
$\text{Mo}_1\text{V}_{0,23}\text{Te}_{0,22}\text{Nb}_{0,15}\text{O}_x$	380 °C	20,5	56,3	[19]
$\text{Mo}_1\text{V}_{0,26}\text{Te}_{0,09}\text{Nb}_{0,14}\text{O}_x$	340 °C	18	69	[20]
$\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Sb}_{0,25}\text{Nb}_{0,08}\text{O}_x$	400 °C	11,4	54	[21]
$\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$	380 °C	80,1	60,5	[8]
$\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_x$	n.a.	71	59	[9]
$\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,125}\text{Ni}_{0,005}\text{O}_x$	355 °C	62,2	74,4	[24]

Die einfachste Herstellungsmethode ist die Präparation durch Mischen der jeweiligen Oxide. Dabei werden die Oxide von Mo, V, Te und Nb miteinander gemahlen und anschließend kalziniert [12]. Bei der hydrothermalen Herstellung und der Eintopfsynthese werden zunächst Lösungen bzw. Suspensionen der Ausgangsverbindungen hergestellt. Dabei zeigte Lin [9], dass die Bildung einer Suspension ungünstig ist. Katalysatoren, die aus einer Lösung hergestellt wurden, sind aktiver und wirken selektiver als die aus einer Suspen-

sion hergestellten Katalysatoren. Als Ausgangsverbindungen kommen solche Verbindungen in Betracht, die beim Kalzinieren zu Oxiden oder Hydroxiden werden oder direkt die jeweiligen Oxide. Häufig werden Ammoniumheptamolybdat, Tellursäure, Vanadiummetavanadat und Nioboxalat verwendet. Dabei ist die Verwendung von Te-Vorläufern, die  $\text{Te}^{6+}$  statt  $\text{Te}^{4+}$  enthalten, geeigneter [17]. Ein weiterer Faktor bei der Präparation von MoVSbNb-Katalysatoren ist die Zugabe von  $\text{Mo}^{6+}$ . Statt das Molybdän nach Ablauf der Reaktion von  $\text{V}^{5+}$  und  $\text{Sb}^{3+}$  dazuzugeben, ist es günstiger,  $\text{V}^{5+}$  und  $\text{Sb}^{3+}$  simultan mit  $\text{Mo}^{6+}$  reagieren zu lassen [18].

Bei der hydrothermalen Herstellung wird die Suspension für mehrere Stunden in einen Autoklaven ( $T=175\text{ °C}$ , 48 Std.) gegeben und anschließend gefiltert, bei  $80\text{ °C}$  getrocknet und bei  $600\text{ °C}$  2 Std. kalziniert. Mit hydrothermal hergestellten Katalysatoren erzielten Botella et al. [16, 19] Selektivitäten zu Acrylsäure von über 50 % in einem Umsatzbereich zwischen 15 und 50 %.

Zur Trocknung der Lösung bzw. Suspension bei der Eintopfsynthese ist laut dem Patent WO 0206199 Sprühtrocknen geeignet [20], während Lin die besten Ergebnisse mit Katalysatoren erhielt, die durch Rotationsverdampfen getrocknet wurden [9]. Lin erzielte dabei Ausbeuten an Acrylsäure von 42 % bei Umsätzen von 71 %.

Einen großen Einfluss auf den Reaktionsverlauf und die Zusammensetzung der Mischoxide hat die Kalzinierung. In erster Linie ist dabei entscheidend, ob in einer oxidativen (z.B. Luft) oder in einer inerten (z.B. Stickstoff) Atmosphäre kalziniert wird [21, 22, 9]. Die Kalzinierung in Luft führt zu weniger selektiven Katalysatoren. Die geringe Selektivität zu Acrylsäure wird dabei auf die Bildung von  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SbVO}_4$  und  $(\text{M}_x\text{Mo}_{1-x})_5\text{O}_{14}$  zurückgeführt [22]. Der negative Einfluss von  $\text{SbVO}_4$  und  $\text{MoO}_3$  zeigte sich auch in Hochdurchsatz-Experimenten mit MoVSbNb-Kontakten [23].

## 2.2 Zusammensetzung und Struktur der Mischoxide

Welche Rolle die einzelnen Komponenten bei der partiellen Oxidation von Propan spielen, ist nicht vollständig geklärt. Es zeigte sich allerdings, dass zur Aktivierung von Propan Vanadium und Molybdän notwendig sind [9, 19]. So waren sowohl bei der Oxidation von Propan als auch bei der Oxidation von Propen vanadiumfreie Kontakte aus Molybdän, Niob und Tellur kaum aktiv und die Selektivität zu Acrylsäure war gering. Hauptprodukt bei der Propanoxidation war Propen und bei der Propenoxidation Acrolein. Wurde der Vanadiumgehalt erhöht, stieg linear mit dem Vanadiumgehalt sowohl die Aktivität als auch die Selektivität zu Acrylsäure. Botella et al. [19] erreichten bei der Oxidation von Propan die höchste Selektivität zu Acrylsäure von 56,3 % bei einem Umsatz von 20 %

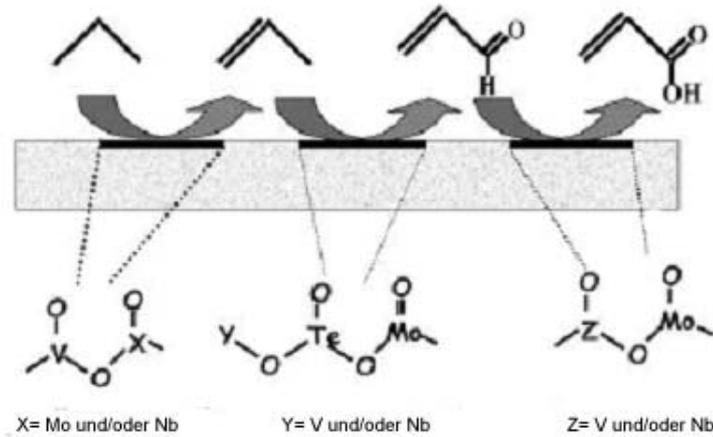
mit einem Kontakt der Zusammensetzung  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,22}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,15}\text{O}_x$ . Bei der Oxidation von Propen betrug die maximal gemessene Selektivität zu Acrylsäure 79,9 % bei einem Umsatz von 51,4 % und lag damit höher als bei der partiellen Oxidation von Propan [16, 19]. Lin erreichte mit einem Kontakt der Zusammensetzung  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,33}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_x$  die besten Ergebnisse [9]. Variierte das Verhältnis der Metalle um wenige Prozentpunkte, führte dies zu einem Verlust in der Selektivität bezüglich Acrylsäure. Besonders signifikant war der Einfluss von Tellur und, wie schon bei Botella et al. [19], von Vanadium. So wurde beispielsweise bei gleichen Reaktionsbedingungen mit einem Kontakt der Zusammensetzung  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,33}\text{Te}_{0,20}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_x$  ein Umsatz von 43 % statt 73 % erreicht und die Selektivität zu Acrylsäure sank um 15 % auf 43 % verglichen mit dem Kontakt mit der optimalen Zusammensetzung. Somit scheint Tellur ausschlaggebend für eine hohe Selektivität zu Acrylsäure zu sein. Dieser Einfluss von Tellur zeigte sich auch bei Botella et al. bei der partiellen Oxidation von Propan an MoVNb-Mischoxiden. Bei einem Umsatz von ca. 15 % entstanden in erster Linie  $\text{CO}_x$  ( $S_{\text{CO}_x} = 86$  %) und Propen ( $S_{\text{C}_3\text{H}_6} = 12$  %) [16].

Die Rolle von Niob ist noch nicht vollständig geklärt. Es scheint für die Bildung und Stabilität der aktiven und selektiven Phasen notwendig zu sein [9, 16]. Dabei hatten Katalysatoren mit Niob (MoVTeNb) eine höhere BET-Oberfläche und zeigten bei der Propanoxidation eine wesentlich höhere Selektivität zu Acrylsäure (bei einem Umsatz von 35 %,  $S_{\text{AS}}=54,3$  %) als die Kontakte ohne Niob (bei gleichem Umsatz,  $S_{\text{AS}}=19$  %). Es zeigte sich desweiteren ein Einfluss auf die Kornselektivität bezüglich Propen. Diese betrug bei den niobhaltigen Kontakten ca. 90 % und bei den niobfreien Kontakten ca. 45 %. Bei der partiellen Oxidation von Propen hatte Niob einen geringeren Einfluss als bei der Oxidation von Propan. Die Umsatz-Selektivitäts-Verläufe waren für einen MoVTeNb-Kontakt und ein MoVTe-Kontakt sehr ähnlich. Lediglich die Stabilität der Acrylsäure war für den niobhaltigen Kontakt höher [19].

Grundsätzlich sind somit alle vier Komponenten für die Herstellung von selektiven und aktiven Katalysatoren notwendig [25, 26]. Dabei kann laut Chaturvedi et al. [24] die Aktivität und Selektivität durch die Zugabe von Promotoren wie beispielsweise Ni und Pd gesteigert werden (s. Tabelle 2.1). In dem von Botella et al. [19] postulierten Reaktionsablauf werden die unterschiedlichen Rollen der einzelnen Komponenten verdeutlicht:

- Aktivierung von Propan an einer V-Phase :MoOVOMo(oder Nb)
- Oxidation von Propen an einer Mo-Phase: TeOMoOTe(oder V)
- Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure an einer Mo-Phase: NbOMoONb(oder V)

In Abbildung 2.1 ist dieser Vorschlag für den Reaktionsablauf schematisch dargestellt. Bisher ist für diesen Katalysatortyp nicht geklärt, welche Struktur für einen selektiven



**Abb. 2.1:** Reaktionsschritte und aktive Phasen bei der partiellen Oxidation von Propan, aus [19]

Reaktionsverlauf notwendig sein soll. Die Meinungen gehen diesbezüglich weit auseinander. Im Patent von Saudi Basic [27] wird eine im wesentlichen amorphe Struktur als geeignet angesehen, wohingegen in einem Patent der Mitsubishi Chemical Corporation der Katalysator eine bestimmte kristalline Struktur aufweisen muss ( $2\theta = 22,1^\circ, 28,2^\circ, 36,2^\circ, 45,2^\circ$  und  $50,0^\circ$ ) [8]. Ushikubo geht von zwei unterschiedlichen Phasen aus, die beide für einen selektiven Verlauf notwendig sein sollen [28]. Die erste Phase M1 mit der Stöchiometrie  $\text{Te}_2\text{OM}_{20}\text{O}_{56}$  ( $M = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$ ) [29] ist orthorhombisch aufgebaut. An dieser Phase finden die Aktivierung und oxidative Dehydrierung von Propan statt. Die zweite Phase M2 mit der Stöchiometrie  $\text{Te}_0\text{M}_3\text{O}_9$  ( $M = \text{Mo}, \text{V}$ ) [29] besitzt eine hexagonale Struktur. An dieser zweiten Phase findet die Oxidation von Propen zu Acrolein bzw. Acrylsäure statt [30]. Dabei sitzt in beiden Phasen das Tellur in hexagonalen Kanälen aus  $\text{MO}_6$ -Oktaedern ( $M = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$ ). Botella et al. stellten eine Phase her, die ihrer Zusammensetzung nach der Phase M2 entsprach:  $\text{TeVMoO}$  oder  $\text{TeVNbMoO}$  (kurz:  $\text{TeMO}$  mit  $M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Mo}$ ). Bei der partiellen Oxidation von Propan war diese Phase inaktiv und zeigte bei der partiellen Oxidation von Propen eine hohe Aktivität. Es entstanden Acrolein, Acryl- und Essigsäure,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$ . Die Bildung von Acrylsäure trat aber erst bei hohem Vanadiumgehalt und ab einem Propenumsatz von 8 % auf [16].

Graselli et al. [32] und Baca et al. [31] gehen davon aus, dass nur die orthorhombische Phase M1 die aktive und selektive Phase ist. Baca [31] untersuchte Katalysatoren, die entweder nur die Phase M1, nur die Phase M2 oder Mischungen von M1 und M2 enthielten. Die Katalysatoren aus der reinen Phase M1 waren bei gleichen Reaktionsbedingungen ähnlich aktiv und selektiv wie die Katalysatoren, die M1 und M2 enthielten. Die Ka-

talysatoren aus der reinen Phase M2 hingegen wiesen nur eine geringe Aktivität und Selektivität zu Acrylsäure auf. Allerdings ist die Selektivität zu Acrylsäure bei den Katalysatoren aus einer Mischung von M1 und M2 höher und somit hat die Zugabe von M2 zu M1 einen positiven Einfluss auf die Selektivität zu Acrylsäure.

Ein ähnliches Verhalten wurde bei der partiellen Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure an Mo-V-Cu-Mischoxiden beobachtet. Bei Mo-V-Cu-Mischoxiden, die eine Mischung aus Mo-V-Oxid und Kupfermolybdat sind, lag bei gleicher Aktivität die Selektivität zu Acrylsäure höher als bei reinem MoVO<sub>x</sub>. Kupfermolybdat selbst zeigte kaum katalytische Aktivität bei der Oxidation von Acrolein [6]. Estenfelder führte dies auf einen Synergismus zwischen Mo-V-Oxid und Kupfermolybdat zurück. Ein solcher Synergismus kann beispielsweise mit der Ausbildung kohärenter Phasengrenzen, der Ausbildung einer neuer Phase oder dem Sauerstoffübertragungsmodell erklärt werden [6]. Bei den MoVTenb-Mischoxiden führen Baca et al. [31] den positiven Einfluss von M2 auf die Selektivität zu Acrylsäure auf zwei mögliche Effekte zurück. Eine Erklärung könnte die geringe Acidität von M2 verglichen mit der von M1 sein. Durch die geringere Acidität von M2 wird weniger Essigsäure über das Zwischenprodukt Aceton aus Propen gebildet. Eine weitere Erläuterung kann ein Synergismuseffekt zwischen den einzelnen Phasen durch den Übergang von Tellur sein. Ein solcher Synergismus kann die Stabilität der aktiven Phase erhöhen [31].

Graselli et al. [32] gehen davon aus, dass bei einer geringen Katalysatorbelastung und kleinen Umsätzen Katalysatoren aus der reinen Phase M1 optimal sind. Für höhere Belastungen und hohe Umsätze sind Katalysatoren aus einer Mischung notwendig, da dann das von der Phase M1 desorbierte Propen an der Phase M2 reagieren kann. Ein optimales Mischungsverhältnis der beiden Phasen soll bei M1:M2=3:2 liegen.

Für die Herstellung der reinen Phase M1 gibt es mehrere Möglichkeiten. Laut einem Patent der Rohm und Haas Company (EP 125 47 19 A2 [33]) sind hydrothermal hergestellte Katalysatoren angereichert mit der Phase M1, enthalten aber auch die Phase M2. Die reine Phase M1 wird in EP 125 47 19 A2 durch Animpfen der Suspension mit eben dieser Phase M1 erhalten. In dem Patent WO 02/06199A2 [20] wird die reine M1-Phase durch Waschen des kalzinierten Kontaktes z.B. mit Salpetersäure erhalten.

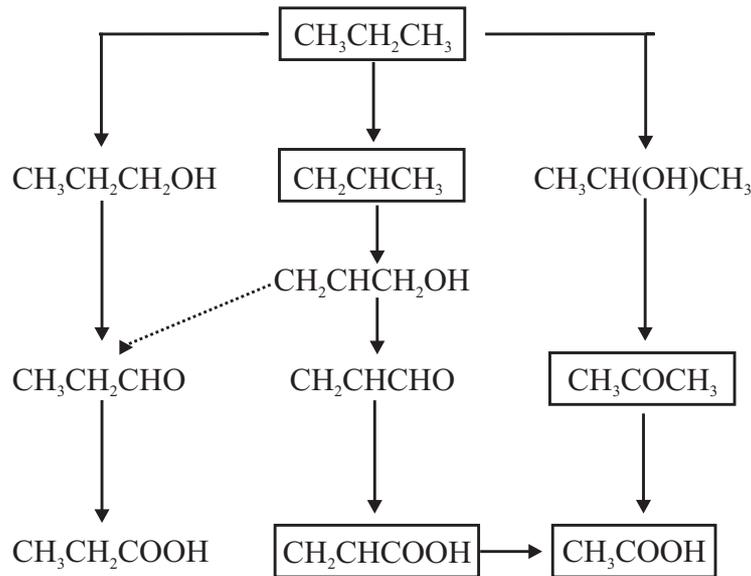
Zusammenfassend ergibt sich, dass es sich bei diesem Katalysatortyp um ein sehr komplexes System handelt. Es scheint erwiesen, dass alle vier Komponenten für die Reaktion notwendig sind, aber welche Struktur und Phasenzusammensetzung optimal ist, um aktive und selektive Katalysatoren zu erhalten, ist noch nicht vollständig geklärt.

## 2.3 Reaktionsverlauf

In der Literatur wurden mehrere Untersuchungen zum Reaktionsnetz veröffentlicht [15, 13, 34]. Zur Aufstellung eines Reaktionsnetzes untersuchte Luo [15] an einem  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$ -Katalysator sowohl die Oxidation von Propan und Propen als auch den Reaktionsverlauf bei der Oxidation der Zwischenprodukte. Bei der partiellen Oxidation von Propan entstanden Propen, Acryl- und Essigsäure,  $\text{CO}_x$  und kleine Mengen an Aceton und Propionsäure. Im Umsatz-Selektivitäts-Diagramm zeigte Propen den für ein Zwischenprodukt typischen Verlauf. Bei Extrapolation der Reaktorselektivität zu Propen auf einen Propanumsatz von Null ergab sich ein Wert nahe 100 %, d.h. Propen ist das Primärprodukt bei der partiellen Oxidation von Propan. Propen reagiert weiter zu Acrylsäure und den Nebenprodukten. Die Selektivität zu Acrylsäure stieg auf über 50 % an und blieb ab einem Propanumsatz von 5 % bis zu einem Umsatz von 13 % konstant. Da Propen das Primärprodukt ist, wurde der Reaktionspfad aus Propen untersucht. Es entstanden in erster Linie Acrylsäure, Aceton, Essig- und Propionsäure, CO und  $\text{CO}_2$ . Die Selektivitäten zu Acrylsäure und Aceton blieben in dem gemessenen Umsatzbereich ( $U \leq 11$  %) nahezu konstant bei 67 % bzw. 18 % . Bei der Extrapolation auf einen Umsatz von Null ergaben sich Werte ungleich Null. Die Autoren schlussfolgerten, dass es bei der partiellen Oxidation von Propen zwei Hauptpfade gibt: Propen reagiert direkt zu Acrylsäure und zu Aceton. Zur weiteren Untersuchung wurden auch die Zwischenprodukte Aceton, Acrolein und die möglichen Zwischenprodukte 2-Propanol, 1-Propanol und Propanal oxidiert. Aus diesen Messungen ergab sich der in in Abbildung 2.2 gezeigte Reaktionsverlauf. Zu ähnlichen Ergebnissen bezüglich des Reaktionsverlaufes kamen Botella et al. [19] und Novakova [34].

Im Gegensatz dazu konnte Lin [13] bei der partiellen Oxidation von Propan an einem MoVTeNb- Oxid bei 390 °C und einem Propanumsatz von 18 % weder Propen, Acrolein noch Iso-Propanol detektieren. Die Autoren führten dies auf die hohe Reaktivität dieser Substanzen zurück und vermuteten, dass die Zwischenprodukte nur an der Oberfläche des Katalysators existieren. Für die Reaktivität der einzelnen Edukte und Produkte wurde dabei folgende Reihe aufgestellt:

Propan  $\ll$  Essigsäure  $\approx$  Acrylsäure  $<$  Propen  $<$  Aceton  $<$  Acrolein  $\approx$  Iso-Propanol. Ebenso wie bei Luo et al. [15] reagierte Acrylsäure nicht nur zu  $\text{CO}_x$  sondern auch zu Essigsäure. Vitry et al. [35] untersuchten die Oxidation von Acrylsäure an MoVTe(Nb)-Mischoxiden. Es zeigt sich, dass bei den Kontakten mit Niob die Acrylsäure stabiler war als bei Kontakten ohne Niob. Es wurden bei Temperaturen zwischen 360 °C und 380 °C Acrylsäureumsätze zwischen 20 und 35 % erreicht. Die Acrylsäure reagierte dabei zu Essigsäure, CO



**Abb. 2.2:** Reaktionsnetz für die partielle Oxidation von Propan an  $Mo_1V_{0,3}Te_{0,23}Nb_{0,12}O_x$ , Rahmen: Hauptprodukte, aus [15]

und  $CO_2$ .

## 2.4 Reaktionskinetik

Erste reaktionskinetische Untersuchungen zur partiellen Oxidation von Propan an einem MoVSbNb-Mischoxid führten Novakova et al [34] durch. Dabei wurde einerseits die Propankonzentration (2 - 6 Vol.-%) bei konstanter Sauerstoffkonzentration (60 Vol.-%) und andererseits die Sauerstoffkonzentration (5 - 60 Vol.-%) bei konstantem Propananteil (10 Vol.-%) variiert. Der Wasseranteil betrug stets 25 Vol.-%. Die dabei ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit der Abreaktion von Propan war erster Ordnung bezogen auf Propan und gebrochener Ordnung ( $n=0,26$ ) bezogen auf Sauerstoff. Die Autoren schlussfolgerten aus der gebrochenen Ordnung bezogen auf Sauerstoff, dass die Reoxidation des Katalysators den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion darstellt. Da die Reaktionsordnungen der Propenbildung bezogen auf Propan bzw. Sauerstoff ebenfalls eins bzw. 0,26 waren, wurde bestätigt, dass Propen das Primärprodukt bei der partiellen Oxidation von Propan ist. Die Aktivierungsenergie für die oxidative Dehydrierung von Propan betrug  $50 \pm 1$  kJ/mol.

Für die Bildung von Acrylsäure wurde eine Ordnung nahe 1 (0,9) bezogen auf Propan und von 0,48 bezogen auf Sauerstoff gefunden. Die Bildungsgeschwindigkeiten von  $CO$ ,  $CO_2$  und Essigsäure waren ebenfalls erster Ordnung bezogen auf Propan [34].

Im Gegensatz dazu fanden Vitry et al. [36] bei der partiellen Oxidation an MoVTaNb-Mischoxiden keine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Sauerstoffpartialdruck ( $0,025 \leq x_{O_2,0} \leq 0,20$ ;  $x_{C_3H_8,0}$ ,  $x_{H_2O,0} = \text{const.}$ ). Bei der Variation des Propanmolenbruchs ( $x_{O_2}$ ,  $x_{H_2O} = \text{const}$ ) ergaben sich Reaktionsordnungen bezogen auf Propan von 0,86 für die Bildung von Propen und 0,55 für die Acrylsäurebildung. Damit war nicht die Reoxidation des Katalysators der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sondern die Aktivierung des Alkans.

Weiterhin zeigte sich bei Novakova et al. [37] bei der partiellen Oxidation von Propan ein deutlicher Einfluss des Wassergehaltes auf die Kinetik [37, 34]. Bei jeweils frischen MoVSbNb-Katalysatoren stieg bei einer Erhöhung von 0 auf 20 Vol.-% Wasser sowohl der Propanumsatz als auch die Selektivität zu den Säuren stark an. Eine weitere Erhöhung des Wasseranteiles brachte kaum noch eine Verbesserung. Der gleiche Trend zeigte sich bei den Bildungsgeschwindigkeiten. Die Geschwindigkeit der Acrylsäurebildung erhöhte sich um das 2,6-fache, die der Essigsäure sogar um mehr als das 10-fache. Auf die Geschwindigkeit der  $CO_x$ -Bildung hatte der Wasseranteil allerdings keinen Einfluss. Desweiteren erniedrigte sich die Aktivierungsenergie durch die Zugabe von Wasser von 68 kJ/mol bei 0 Vol.-% Wasser auf 50 kJ/mol bei 25 Vol.-% Wasser. Dieser positive Einfluss des Wassers zeigte sich schon bei der partiellen Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure [6, 39] und könnte wie folgt erklärt werden:

- Wasserdampf führt zu einer Erhöhung der Desorptionsgeschwindigkeit von Acrylsäure und verhindert so die Weiteroxidation [38].
- Wasserdampf erhöht die Reoxidationsgeschwindigkeit des Katalysators [40].
- Wasserdampf induziert eine Phasenumwandlung, wie z.B. die Bildung von Hydroxylphosphaten bei der Umsetzung von Iso-Butylsäure zu MSA [41]. Auch Recknagel vermutete eine Festkörperreaktion bei der partiellen Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure [39]

Bei der partiellen Oxidation von Propan an MoVSbNb-Katalysatoren gehen Novakova et al. von letzterem aus [34]. Erstens zeigte sich bei röntgendiffraktometrischen Untersuchungen ein Unterschied in der Phasenzusammensetzung je nach Versuchsbedingungen und zweitens zeigte sich keine Verbesserung wenn nach 5 Std. der Wasseranteil von 0 auf 20 % erhöht wurde. Würde der Wasserdampf nur zu einer Erhöhung der Desorptionsgeschwindigkeit von Acrylsäure führen, müsste eine Verbesserung bezüglich der Selektivität zu Acrylsäure auftreten .



# Kapitel 3

## Grundlagen

### 3.1 Die Sauerstoffaktivität

Für den Ablauf von heterogen katalysierten Sauerstoffübertragungsreaktionen ist der Oxidationszustand des festen Katalysators von essentieller Bedeutung, denn bei vielen Metallen können sich Oxide mit unterschiedlicher Stöchiometrie bilden (z.B.  $V_2O_3$ ,  $V_2O_4$ ,  $V_2O_5$ ). In vielen Fällen sind bestimmte Phasen für katalytische Reaktionen günstiger. So zeigte beispielsweise Brück [42], dass bei der Reduktion von Stickstoffmonoxid durch Ammoniak  $V_2O_5$  katalytisch aktiver ist als  $V_2O_4$ . Allerdings stellt die Ausbildung mehrerer oxidischer Phasen mit unterschiedlicher Metallionenwertigkeit nur einen Grenzfall der unterschiedlichen Oxidationszustände im Festkörper dar. Häufig gibt es einen breiten Bereich des Sauerstoffgehaltes eines Festkörpers, in dem eine bestimmte oxidische Phase existieren kann. Innerhalb dieses Bereiches kann der Sauerstoffgehalt im Festkörper beispielsweise durch die Ausbildung von Leerstellen im Sauerstoffanionengitter variieren. Da zudem in einem Oxid eine Vielzahl unterschiedlicher Sauerstoffspezies möglich sind ( $O_{\text{adsorbiert}}$ ,  $O_{2,\text{adsorbiert}}$ ,  $O^-$ ,  $O_2^-$ ,  $O^{2-}$ ) stellt sich die Frage nach einer Charakterisierungsmethode des Oxidationszustandes des Katalysators unter Reaktionsbedingungen. Wagner [43] benutzte dazu die in der Mischphasenthermodynamik übliche Größe der *Sauerstoffaktivität*, die die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials einer Spezies beschreibt. Da bei der Bestimmung der Sauerstoffaktivität alle im Oxid vorhandenen Sauerstoffspezies berücksichtigt werden, ist sie zur Charakterisierung des Oxidationszustandes geeigneter als beispielsweise die Bestimmung eines Oberflächenbedeckungsgrades  $\theta$ , da letzterer nicht die Sauerstoffspezies im Gitter berücksichtigt.

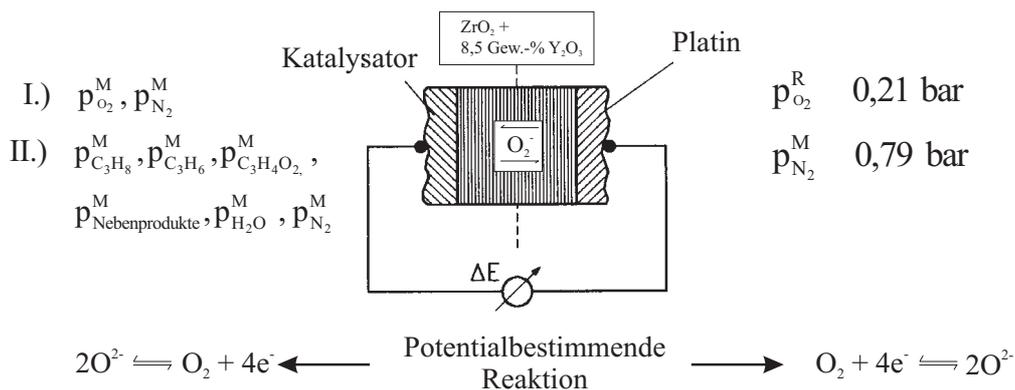
Zur experimentellen Bestimmung der Sauerstoffaktivität schlägt Wagner die Festkörperelektrolytpotentiometrie (FEP) vor [5]. Bei dieser Methode fungiert der Katalysator als Elektrode in einer elektrochemischen Festkörperkette mit einem sauerstoffionenleitenden

Elektrolyten. Dabei wird eine Potentialdifferenz gemessen, aus der die Sauerstoffaktivität als operationell definierte Größe abgeleitet werden kann.

In den folgenden Abschnitten wird kurz auf die Funktionsweise der FEP sowie auf die für die Anwendung notwendigen Voraussetzungen und Annahmen eingegangen. Die Erläuterung der FEP gliedert sich in zwei Teile: Gleichgewichts- und Ungleichgewichtsmessungen. Bei letzteren werden die möglichen Grenzfälle diskutiert. Des weiteren werden die bisher bekannten Zusammenhänge zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Sauerstoffaktivität beschrieben.

## 3.2 Die Festkörperelektrolytpotentiometrie

Zur Bestimmung der Sauerstoffaktivität mit Hilfe der Festkörperelektrolytpotentiometrie werden poröse Metall- oder Metalloxydelektroden auf einen festen Elektrolyten aufgebracht. In Abbildung 3.1 ist der Aufbau einer solchen elektrochemischen Festkörperkette schematisch dargestellt. Der Elektrolyt besteht aus einem sauerstoffionenleitenden Sinterwerkstoff. Als Material hat sich in den letzten Jahren Zirkondioxid ( $\text{ZrO}_2$ ), das mit 8,5 Gew.-% Yttriumoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) dotiert ist, durchgesetzt. Dieser Werkstoff zeichnet sich durch seine gute thermische und mechanische Beständigkeit und seine hohe ionische Leitfähigkeit aus. Technisch angewendet werden  $\text{ZrO}_2$ - Elektrolyten in elektrochemischen Sauerstoffsensoren (z.B. Lambda-Sonden in der katalytischen Abgasreinigung [45]) und als Bestandteil in Brennstoffzellen [44].



**Abb. 3.1:** Schematische Darstellung einer FEP-Zelle für I.) Gleichgewichtsmessungen, II.) Ungleichgewichtsmessungen

Die Dotierung des Zirkondioxids mit Yttriumoxid erfüllt zwei Zwecke. Erstens dient das  $\text{Y}_2\text{O}_3$  zur Stabilisierung. Reines Zirkondioxid kann bei Standarddruck je nach Tempe-

ratur in drei stabilen Modifikationen vorliegen: monoklin (niedrige Temperaturen bis 1170 °C), tetragonal-flächenzentriert (1170 - 2370 °C), kubisch-flächenzentriert (2370 bis zum Schmelzpunkt bei 2680 °C) [46]. Für die Herstellung großer Werkstücke wird pulverförmiges Zirkondioxid nahe dem Schmelzpunkt gesintert. Bei undotiertem Zirkondioxid kommt es beim Abkühlen durch den Phasenübergang zu unerwünschten Volumenänderungen. Durch eine Dotierung mit  $Y_2O_3$  wird die kubisch-flächenzentrierte Modifikation bis zur Raumtemperatur stabilisiert und folglich können die Volumenänderungen beim Abkühlen verhindert werden. 8 - 10 Gew.-%  $Y_2O_3$  sind notwendig, um das Zirkondioxid vollständig in der kubisch-flächenzentrierten Form zu stabilisieren. Das in dieser Arbeit verwendete Zirkondioxid ist mit 8,5 Gew.-% teilstabilisiert (monokline, tetragonale und kubische Phasenanteile).

Zum zweiten liegt das Metallion in Yttriumoxid in einer niedrigeren Oxidationsstufe ( $Y^{3+}$ ) als das vierfach positiv geladene Zirkonkation vor und deshalb entstehen Fehlstellen im Sauerstoffanionengitter, wodurch Ladungen in Form von Sauerstoffionen transportiert werden können [47]. Zirkondioxid, das entweder in vollstabilisierter oder auch teilstabilisierter Form mit geringem Anteil an monoklinen Modifikationen vorliegt, weist eine hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit auf [48]. Dabei sollte der Beitrag der unerwünschten Elektronen- und Defektelektronenleitung zur Gesamtleitfähigkeit vernachlässigbar sein. Yttriumstabilisiertes Zirkondioxid gewährt bei Temperaturen unter 600 °C in einem sehr weiten Bereich des Sauerstoffpartialdruckes reine Sauerstoffionenleitfähigkeit. Innerhalb dieses Bereiches ist die Leitfähigkeit unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck [47].

Bei der Wahl des Elektrodenmaterials muss eine hohe elektrische Leitfähigkeit gewährleistet sein. Häufig wird bei technischen Anwendungen Platin als Elektrodenmaterial gewählt, da dieses die potentialbestimmende Reaktion (s. Gleichgewichtsmessungen Gleichung 3.1) gut katalysiert.

### I. Gleichgewichtsmessungen

Bei Gleichgewichtsmessungen werden die Mess- und Referenzelektrode nur mit Sauerstoff/Stickstoff-Gasgemischen gespült (Fall I in Abb. 3.1). Es kann sich dann Gleichgewicht zwischen der Elektrode und der Gasphase einstellen. An beiden Elektroden, die gasdicht durch den Elektrolyten getrennt sind, läuft die potentialbestimmende Reaktion 3.1 ab. Da die Lage des Gleichgewichts der Reaktion 3.1 vom Sauerstoffpartialdruck abhängt, wird bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken auf der Mess- und Referenzseite eine von Null verschiedene Potentialdifferenz gemessen.



Bei metallischen Elektroden, wie z.B. die Platinelektrode auf der Referenzseite, findet die potentialbestimmende Reaktion ausschliesslich an der Drei-Phasen-Grenzlinie (DPG) Gas/Elektrode/Elektrolyt statt. Um diese Drei-Phasen-Grenze zu erhalten, ist eine hohe Porosität der Elektroden erforderlich (s. Kapitel 4.3). Da oxidische Katalysatoren im Allgemeinen neben einer guten elektrischen Leitfähigkeit auch eine ionische Leitfähigkeit aufweisen, kann der Gittersauerstoff im Festkörper zur Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt diffundieren und dort in den Elektrolyten übertreten. Damit ist für die oxidische Elektrode auf der Messseite ist zusätzlich zur DPG die Zwei-Phasen-Grenze (ZPG) Elektrode/Elektrolyt als Ort der potentialbestimmenden Reaktion denkbar. In beiden Fällen wird die Reaktion durch die Bruttogleichung 3.1 beschrieben.

Mit Hilfe von thermodynamischen Überlegungen und unter Berücksichtigung der Vorzeichenkonvention der Elektrochemie [49] lässt sich ein Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtspotentialdifferenz und den Sauerstoffpartialdrücken herleiten. Häufig wird das Gleichgewichtspotential auch als elektromotorische Kraft (EMK) bezeichnet.

Die Gesamtreaktion der Zelle setzt sich zusammen aus den beiden Reaktionen, die in den Halbzellen ablaufen:



Die molare freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_{\text{R}}G$  für die Gesamtreaktion ist definiert als die Differenz der chemischen Potentiale des Sauerstoffs auf beiden Seiten der Zelle:

$$\begin{aligned}
\Delta_R G &= \mu_{O_2}^M - \mu_{O_2}^R \\
&= \mu_{O_2}^\circ + R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{p_{O_2}^M}{p_{O_2}^\circ} \right) - \left( \mu_{O_2}^\circ + R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{p_{O_2}^R}{p_{O_2}^\circ} \right) \right) \\
&= R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{p_{O_2}^M}{p_{O_2}^R} \right)
\end{aligned} \tag{3.5}$$

mit:  $\Delta_R G$ : molare freie Reaktionsenthalpie;  $[\Delta_R G]=J/mol$

$\mu_{O_2}^\circ$ : chemisches Potential von  $O_2$  bei  $p=1013$  mbar;  $[\mu_{O_2}^\circ]=J/mol$

$p_{O_2}$ : Sauerstoffpartialdruck auf der Mess-, Referenzseite;  $[p_{O_2}]=bar$

$p_{O_2}^\circ$ : =1013 mbar

M,R: Messeite, Referenzseite

Die elektrische Arbeit, die in einer vollständig reversibel arbeitenden Zelle gewonnen werden kann, entspricht der freien Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion. Die elektrische Arbeit entspricht dem Produkt von Ladung und Potentialdifferenz, so dass im Falle des Gleichgewichts (die Zelle befindet sich im stromlosen Zustand) folgendes gilt:

$$\Delta_R G = -z \cdot F \cdot \Delta E_{GG} \tag{3.6}$$

mit:  $z$ : Zahl der bei der Elektrodenreaktion übertragenen Elektronen;  $[z]=1$

$F$ : Faradaykonstante;  $F=96486$  (A · s)/mol

$\Delta E_{GG}$ : Gleichgewichtspotentialdifferenz;  $[\Delta E_{GG}]=V$

Das Produkt  $z \cdot F$  entspricht der Menge der pro Mol Formelumsatz der Halbzellenreaktion übertragenen Elementarladungen (hier:  $z=4$ ). Unter Berücksichtigung der Stöchiometrie von Reaktion 3.1 folgt aus den Gleichungen 3.5 und 3.6 die als Nernstsche Gleichung bekannte Beziehung:

$$\Delta E_{GG} = -\frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{p_{O_2}^M}{p_{O_2}^R} \right) \tag{3.7}$$

Bei vorgegebener Temperatur und bekanntem Sauerstoffpartialdruck auf der Referenzseite (z.B. durch Spülen mit synthetischer Luft) kann der Sauerstoffpartialdruck auf der Messeite über die stromlos gemessene Potentialdifferenz bestimmt werden.

Für den Fall des Gleichgewichtes ist die Sauerstoffaktivität des Festkörpers eindeutig durch den Sauerstoffpartialdruck der Gasphase, welche sich mit dem Festkörper im Gleichgewicht befindet, bestimmt:

$$a_{O_2,GG}^2 = p_{O_2} \tag{3.8}$$

mit:  $a_{\text{O}_2, \text{GG}}^2$ : Sauerstoffaktivität am Katalysator unter Gleichgewichtsbedingungen;  
 $[a_{\text{O}_2, \text{GG}}^2] = \text{bar}$

Die Messung der Sauerstoffaktivität lässt keinerlei Aussagen über die Art der Sauerstoffspezies ( $\text{O}_{2, \text{ad}}$ ,  $\text{O}^{-2}$ , etc.) zu, allerdings wird bei der vorliegenden Definition der Sauerstoffaktivität von einer dissoziativen Sorption des Sauerstoffes ausgegangen. Aber im Gleichgewicht und bei Wahl des gleichen Bezugssystems ist per definitionem die Aktivität aller im und am Festkörper vorliegenden Sauerstoffspezies gleich.

Folglich müssen für die potentiometrische Bestimmung der Sauerstoffaktivität drei Voraussetzungen erfüllt sein:

- Die potentialbestimmende Reaktion wird eindeutig durch Gleichung 3.1 beschrieben.
- Innerhalb des Elektrolyten dürfen nur die Ionen, die in der potentialbestimmenden Reaktion auftreten, am Ladungstransport beteiligt sein.
- Alle an den Elektroden und im Elektrolyten stattfindenden Elementarprozesse müssen sich im Gleichgewicht befinden.

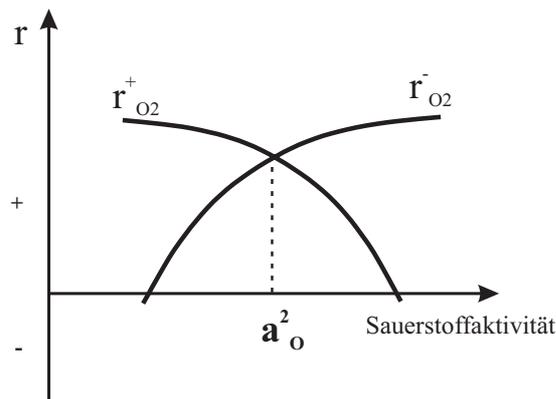
Folgende Elementarprozesse sind von Bedeutung: Adsorption und Dissoziation des Sauerstoffes an den Elektroden, Konzentrationsausgleich innerhalb der adsorbierten Schicht, Bildung von Gittersauerstoff im Fall oxidischer Elektroden, Ladungsdurchtritt an der Zwei/Drei-Phasen-Grenzlinie, Ladungstransport im Elektrolyten. Bei diesen Prozessen, besonders bei der potentialbestimmenden Reaktion und dem Ladungstransport im Elektrolyten, handelt es sich um aktivierte Prozesse. Im Allgemeinen ist die Geschwindigkeit dieser Prozesse exponentiell von der Temperatur abhängig. Aus diesem Grund ist die Verwendung solcher potentiometrischer Festkörperketten zur Bestimmung des Sauerstoffpartialdruckes erst ab einer unteren Grenztemperatur möglich (vgl. Kapitel 7.3). Unterhalb dieser Grenztemperatur kommt es aufgrund kinetischer Hemmung der Gleichgewichtseinstellung zu Polarisationserscheinungen an den Elektroden. Folglich weicht die gemessene Potentialdifferenz von dem durch Nernst (Gleichung 3.7) beschriebenen Gleichgewichtswert  $\Delta E_{\text{GG}}$  ab. Für diese Polarisationserscheinung wird häufig die unzureichende Geschwindigkeit der potentialbestimmenden Reaktion verantwortlich gemacht [50, 51].

## II. Ungleichgewichtsmessungen

Befindet sich auf der Messseite anstelle des Sauerstoff/Stickstoff-Gemisches ein reaktionsfähiges Gemisch (Fall II in Abb. 3.1), kann die Elektrode gleichzeitig katalytisch aktiv sein. Grundsätzlich stellt sich in diesem Fall kein Gleichgewicht zwischen der Katalysatorelektrode und der Gasphase ein. Der zu oxidierende Reaktant (z.B. Propan, Propen), kurz der Sauerstoffakzeptor A, wirkt als Sauerstoffseneke. Dem Katalysator wird durch den Sauerstoffakzeptor Sauerstoff entzogen und somit kann sich zwischen dem Sauerstoff im Festkörper ( $O_{\text{Kat}}$ ) und dem Gasphasensauerstoff kein Gleichgewicht einstellen. Der unter Bildung von AO aus dem Festkörper entfernte Sauerstoff wird durch den Gasphasensauerstoff über die Teilschritte Sorption, Dissoziation und Einbau in das Oxidgitter ersetzt. Die Bezeichnung  $O_{\text{Kat}}$  unterscheidet dabei nicht zwischen adsorbiertem und im Gitter eingebauten Sauerstoff. Die Sauerstoffaktivität eines katalytisch aktiven Festkörpers wird folglich nicht durch den Sauerstoffpartialdruck der Gasphase bestimmt, sondern durch die Geschwindigkeiten von Sauerstoffabgabe und Sauerstoffaufnahme:



In Abb. 3.2 ist schematisch der Zusammenhang zwischen der sich im offenen System einstellenden stationären Sauerstoffaktivität und der Geschwindigkeiten der Teilschritte Sauerstoffabgabe und -aufnahme dargestellt. Die Geschwindigkeiten beider Teilreaktionen



**Abb. 3.2:** Schematischer Verlauf der Geschwindigkeiten von Sauerstoffabgabe und Sauerstoffaufnahme in Abhängigkeit von der Sauerstoffaktivität im Festkörper,  $T, p_i = \text{const}$

hängen sowohl von der Gasphasenzusammensetzung als auch von der Sauerstoffaktivität

des Festkörpers ab. Mit steigender Sauerstoffaktivität des Festkörpers steigt das Sauerstoffangebot für den Akzeptor A und somit die Geschwindigkeit der Sauerstoffabgabe  $r_{\text{O}_2}^-$ . Umgekehrt wird bei sinkender Sauerstoffaktivität das treibende Gefälle zwischen dem Gasphasensauerstoff und dem Sauerstoff im Festkörper größer und somit steigt die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme  $r_{\text{O}_2}^+$ . Im stationären Zustand sind die Geschwindigkeiten der beiden Teilschritte gleich groß. Damit ist die stationär stabile Sauerstoffaktivität im Festkörper festgelegt und es lässt sich eine Potentialdifferenz zwischen den Elektroden messen. Verglichen mit den Gleichgewichtsmessungen sind dabei unter Reaktionsbedingungen Messungen bei deutlich tieferen Temperaturen als der unteren Grenztemperatur möglich [52].

Durch formale Anwendung der nur im Gleichgewicht gültigen Nernst-Gleichung (Gleichung 3.7) auf diese im stationären Fall gemessene Potentialdifferenz ergibt sich eine operationelle Definition der Sauerstoffaktivität eines Katalysators unter Betriebsbedingungen. Dazu formulierte Takaishi [53] die sog. „virtuelle Gasphase“. Der Wert von  $a_{\text{O}_2}^2$  entspricht dabei dem virtuellen Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2}^{\text{V}}$  mit dem das Gleichgewicht zwischen dem Wert der Sauerstoffaktivität des Katalysators und der Gasphase bei Abwesenheit der Reaktion erreicht würde.

$$\Delta E = -\frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{a_{\text{O}_2}^2}{p_{\text{O}_2}^{\text{R}}} \right) \quad (3.11)$$

mit:  $a_{\text{O}_2}^2$ : Sauerstoffaktivität am Katalysator im Betriebszustand;  $[a_{\text{O}_2}^2]=\text{bar}$

$p_{\text{O}_2}^{\text{R}}$ : Sauerstoffpartialdruck auf der Referenzseite;  $[p_{\text{O}_2}^{\text{R}}]=\text{bar}$

$\Delta E$ : Potentialdifferenz unter Reaktionsbedingungen;  $[\Delta E]=\text{V}$

Diese im stationären Zustand gemessene Sauerstoffaktivität liegt zwischen zwei Grenzwerten, die durch die Schnittpunkte von  $r_{\text{O}_2}^-$  und  $r_{\text{O}_2}^+$  mit der Abzisse gegeben sind. Diese beiden Schnittpunkte stellen die durch die Thermodynamik gegebenen Grenzfälle dar.

Der Schnittpunkt von  $r_{\text{O}_2}^+$  mit der Abzisse entspricht dem Wert der Sauerstoffaktivität, der sich bei Abwesenheit eines Sauerstoffakzeptors oder vernachlässigbarer katalytischer Aktivität bezüglich Reaktion 3.9 einstellt. Bei Abwesenheit eines Sauerstoffakzeptors kann sich ein Gleichgewicht zwischen dem Sauerstoff in der Gasphase und dem Sauerstoff im Festkörper einstellen (vgl. I. Gleichgewichtsmessungen). Wohingegen bei vernachlässigbarer katalytischer Aktivität bezüglich Reaktion 3.9 von einem sog. „vorgelagerten Gleichgewicht“ der Sauerstoffsorption ausgangen wird. In diesem Fall sind die Zeitkonstanten aller Einzelschritte der Sauerstoffaufnahme sehr viel kleiner als die der Sauerstoffabgabe:  $\tau_{\text{Adsorption}}, \tau_{\text{Dissoziation}}, \tau_{\text{Gittereinbau}} \ll \tau_{\text{Oxidation}}$ . Der Fall, dass  $a_{\text{O}_2}^2 = p_{\text{O}_2}^{\text{R}}$  gilt, trat bisher nur bei der partiellen Oxidation von Methan an Pd und Ag auf [54, 55] sowie bei der CO-

Oxidation an Mo-V-Oxiden [56].

Den unteren Grenzwert für die Sauerstoffaktivität eines Festkörpers stellt der Schnittpunkt von  $r_{\text{O}_2}^-$  mit der Abszisse dar. In diesem Grenzfall wird die Aktivität ebenfalls durch das Gleichgewicht zwischen dem Sauerstoff in der Gasphase und dem Sauerstoff im Festkörper bestimmt. Die Sauerstoffaktivität ist dabei durch das Gleichgewicht im Akzeptorsystem A/AO/O<sub>2</sub> gegeben, d.h. durch den Sauerstoffpartialdruck, der sich im Gleichgewicht zwischen A/AO/O<sub>2</sub> einstellt. Dieser Grenzwert der Sauerstoffaktivität kann bei konstanten  $p_A$  und  $p_{\text{AO}}$  mit Hilfe von thermodynamischen Daten (s. Kapitel 7.2) berechnet werden.

Die Festkörperelektrolytpotentiometrie erlaubt es, den Oxidationszustand eines Katalysators in Abhängigkeit von der Gasphasenzusammensetzung *in-situ* zu beobachten. Mögliche Zusammenhänge zwischen dem Oxidationszustand und den intrinsischen Katalysatoreigenschaften, Aktivität und Selektivität, können mit Hilfe gleichzeitiger kinetischer Messungen erkannt werden. Erstmals angewandt wurde die Festkörperelektrolytpotentiometrie bei Edelmetallkatalysatoren. Vayenas und Saltsburg [57] führten simultane potentiometrische und kinetische Messungen zur SO<sub>2</sub>-Oxidation an Pt-, Au- und Ag-Katalysatoren durch. Da bei der vorliegenden Arbeit ein oxidischer Katalysator verwendet wurde, wird im folgenden nicht auf FEP-Studien an Metallkatalysatoren eingegangen. Eine Übersicht über FEP-Studien an Metallkatalysatoren geben u.a. Metcalfe [58] und Lintz [59].

Bei der Interpretation der nach Gleichung 3.11 berechneten Sauerstoffaktivität müssen bei oxidischen Katalysatoren anders als bei Metallkatalysatoren folgende Punkte beachtet werden. Bei oxidischen Katalysatoren ist die Vielzahl der Sauerstoffspezies im Allgemeinen höher als bei Metallen. An dem oben beschriebenen Redoxzyklus von Sauerstoffaufnahme und -abgabe am Katalysator sind unterschiedliche Sauerstoffspezies beteiligt. Die einzelnen Teilschritte des Redoxzyklus sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. In ihrer Gesamtheit bestimmen sie den Sauerstoffgehalt und damit den Oxidationszustand des Katalysators unter Reaktionsbedingungen. Bei der Sauerstoffabgabe wird zwischen selektiver, partieller Oxidation zu den Wertprodukten und der Oxidation zu CO und CO<sub>2</sub> unterschieden. Die selektive Oxidation findet im Allgemeinen unter Beteiligung von stark gebundenem, selektiv wirkendem Gittersauerstoff statt, während bei der Totaloxidation der unselektiv wirkende, schwächer gebundene, adsorbierte Sauerstoff beteiligt ist. Diese Unterscheidung in selektiven und unselektiven Sauerstoff wird häufig bei oxidischen Festkörper gemacht [61, 62].

Desweiteren findet die potentialbestimmende Reaktion nicht nur an der Drei-Phasen-Grenze (Elektrode/Gas/Elektrolyt), sondern auch an der Zwei-Phase-Grenze (Elektro-

de/Elektrolyt) statt. Oxide weisen im Allgemeinen neben einer guten elektrischen Leitfähigkeit auch eine ionische Leitfähigkeit auf. Das heisst, der Gittersauerstoff kann im Festkörper zur Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt diffundieren und dort in den Elektrolyten übertreten. Damit kann die potentialbestimmende Reaktion bei oxidischen Elektroden über zwei mögliche Reaktionspfade, die sich in Ort und Art der beteiligten Sauerstoffspezies unterscheiden (s. Tabelle 3.1), ablaufen [63]. An der Drei-Phasen-Grenzlinie sind adsorbierte Sauerstoffspezies an den Ladungsübertragungsreaktionen zwischen Elektrode und Elektrolyt beteiligt, wohingegen an der Zwei-Phasen-Grenzlinie Gittersauerstoffionen beteiligt sind. Bei Bestimmung der Sauerstoffaktivität mittels FEP kann zwischen diesen beiden Reaktionen nicht unterschieden werden.

**Tab. 3.1:** Teilschritte der Sauerstoffübertragung und der potentialbestimmenden Reaktion an oxidischen Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen

Teilschritte des Redoxzyklus am Katalysator			
Sauerstoffaufnahme $r_{\text{O}_2}^+$	Adsorption:	$\text{O}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons \text{O}_{2,\text{ad}}$
	Dissoziation:	$\text{O}_{2,\text{ad}}$	$\rightleftharpoons 2\text{O}_{\text{ad}}$
	Gittereinbau:	$2\text{O}_{\text{ad}} + 4e_{\text{Elektrode}}^-$	$\rightleftharpoons 2\text{O}_{\text{Gitter}}^{2-}$
Sauerstoffabgabe $r_{\text{O}_2}^-$	Partielle Ox.:	$2\text{A} + 2\text{O}_{\text{Gitter}}^{2-}$	$\rightleftharpoons 2\text{AO} + 4e_{\text{Elektrode}}^-$
	Totale Ox.:	$\text{A} + x\text{O}_{\text{ad}}$	$\rightleftharpoons y\text{CO}_2, z\text{CO}$
Potentialbestimmende Reaktion			
Dreiphasengrenze	Ladungsübergang:	$2\text{O}_{\text{ad}} + 4e_{\text{Elektrode}}^-$	$\rightleftharpoons 2\text{O}_{\text{Elektrolyt}}^{2-}$
Zweiphasengrenze	Ladungsübergang	$2\text{O}_{\text{Gitter}}^{2-}$	$\rightleftharpoons 2\text{O}_{\text{Elektrolyt}}^{2-}$

Durch die zwei möglichen Reaktionspfade der potentialbestimmenden Reaktion ergeben sich bei der Interpretation der gemessenen Sauerstoffaktivität und damit des Oxidationszustandes Einschränkungen, die eine eindeutige Zuordnung von  $a_{\text{O}_2}^0$  und  $\Delta E$  unmöglich machen. So kann die potentialbestimmende Reaktion in erster Linie an der Drei-Phasen-Grenze stattfinden und ist dort auch im Gleichgewicht, wohingegen der Sauerstoffübergang an der Zwei-Phasen-Grenze nicht im Gleichgewicht ist, da z.B. die Ionenleitfähigkeit des Oxides kleiner ist als die Elektronenleitfähigkeit. In diesem Fall charakterisiert die gemessene Sauerstoffaktivität nur die adsorbierten Sauerstoffspezies und ist nicht repräsentativ für den gesamten Festkörper, insbesondere nicht für den Gittersauerstoff, der für die partielle selektive Oxidation relevant ist. Weiterhin darf die Reoxida-

tion des Katalysators durch den Einbau adsorbierter Sauerstoffspezies in das Oxidgitter nicht kinetisch gehemmt sein, da sich sonst ein Sauerstoffgradient im Festkörper von der adsorbierten Schicht zum Oxidgitter ausbilden kann. Folglich wäre die Sauerstoffaktivität des Oxides in einem solchen Fall nicht homogen. Ein weiteres Problem ergibt sich, wenn an der Drei-Phasen-Grenzlinie weitere potentialbestimmenden Reaktionen wie z.B.  $\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$  ablaufen, da dann Mischpotentiale gemessen werden. Diese erlauben keine eindeutige Zuordnung von  $a_{\text{O}}^2$  und  $\Delta E$ . Deshalb charakterisiert die mit Hilfe der Festkörperelektrolytpotentiometrie bestimmte Sauerstoffaktivität an oxidischen Katalysatoren den Oxidationszustand des Katalysators als Ganzes nur wenn folgende Voraussetzungen gültig sind:

- Die Bruttoreaktionsgleichung der potentialbestimmenden Reaktion wird ausschließlich durch Gleichung 3.1 beschrieben.
- Im stationären Zustand müssen sich der Ladungstransport im Elektrolyten und die Ladungsübertragungsreaktionen an der DPG und ZPG (vgl. Tabelle 3.1) im partiellen Gleichgewicht befinden.
- Es gibt keine Konzentrationsgradienten in der Gasphase sowie zwischen der adsorbierten Schicht und dem Oxidgitter. Voraussetzung für letzteres ist eine hohe Beweglichkeit der verschiedenen Sauerstoffspezies auf der Katalysatoroberfläche und im Oxidgitter.
- Adsorbierte Sauerstoffspezies und Gittersauerstoffspezies befinden sich im partiellen Gleichgewicht. Dies ist der Fall, wenn die Zeitkonstanten der Sauerstoffdissoziation und des Gittereinbaus sehr viel kleiner sind als die Zeitkonstanten der Oxidationsreaktionen:

$$\tau_{\text{Dissoziation}}, \tau_{\text{Gittereinbau}} \ll \tau_{\text{Oxidation}}$$

### III. Ergebnisse

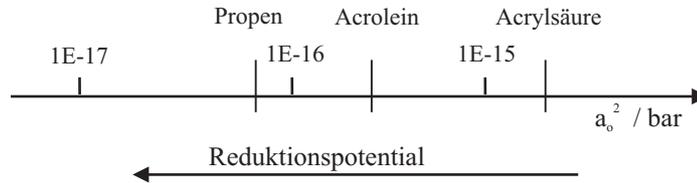
Eine der ersten potentiometrischen Untersuchungen an oxidischen Katalysatoren erfolgte bei der Oxidation von Buten zu Maleinsäureanhydrid [64]. Die Autoren nahmen an, dass die gemessene Sauerstoffaktivität den Katalysator als Ganzes charakterisiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass mit sinkender Sauerstoffaktivität die Selektivität zu MSA abnimmt. Hildenbrand untersuchte die Oxidation von Propen zu Acrolein an Kupferoxidkatalysatoren [60, 4]. Da Acrolein nur an  $\text{Cu}_2\text{O}$  entsteht, war der Phasenübergang zwischen  $\text{CuO}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$  durch einen Wechsel der Produktverteilung erkennbar und konnte mittels simultaner potentiometrischer Messungen bestätigt werden. Hildenbrand konnte damit

zeigen, dass die gemessene Sauerstoffaktivität für den Oxidationszustand des gesamten Festkörpers charakteristisch ist. Bei Untersuchungen zur Reduktion von Stickstoffmonoxid [42] an Vanadium/Titanoxid-Katalysatoren, zeigte sich die höchste katalytische Aktivität, wenn das Vanadium als  $V^{5+}$  vorliegt. Bei den potentiometrischen Messungen ergab sich kein Einfluss des Oxidationszustandes auf die Selektivität der Umsetzung. Im Gegensatz zu den Kupferoxiden wurde bei den Vanadiumoxiden keine sprunghafte Änderung in der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der Sauerstoffaktivität bei dem Phasenübergang von  $V_2O_5$  zu  $V_2O_4$  beobachtet [42, 65]. Dies wurde auf die Existenz weiterer Phasen mit einem intermediären Sauerstoffgehalt wie z.B.  $V_3O_7$  und  $V_6O_{13}$  zurückgeführt.

Barth et al. [66] zeigten, dass bei der partiellen Oxidation von Propen zu Acrolein an  $Fe_2O_3$ - $Sb_2O_4$  eine niedrige Sauerstoffaktivität für den selektiven Verlauf der Oxidation günstig ist. Dazu untersuchten sie den Reaktionsverlauf an einem vorreduzierten bzw. voroxidierten Katalysator. Bei dem vorreduzierten Kontakt betrug die gemessene Potentialdifferenz vor Beginn der Reaktion (reines Propen)  $\Delta E = -400$  mV, d.h. die Sauerstoffaktivität war vor Beginn der Reaktion sehr niedrig und folglich war der Katalysator stark reduziert. Bei Zugabe von Sauerstoff stieg die gemessene Potentialdifferenz auf  $\Delta E = -150$  mV und es entstand vermehrt  $CO_2$ . Die Autoren erklärten dies mit adsorbiertem Sauerstoff, der einerseits die Sauerstoffaktivität erhöht und andererseits für die unselektive Totaloxidation verantwortlich ist. Im weiteren Reaktionsverlauf sinkt die Sauerstoffaktivität auf ihren stationären Wert von entsprechenden  $\Delta E = -200$  mV. Damit verbunden stieg die Selektivität zu Acrolein und die zu  $CO_2$  sank. Dieser positive Zusammenhang zwischen niedriger Aktivität und höherer Selektivität zu Acrolein wurde ebenfalls an dem voroxidierten Katalysator beobachtet.

Bei der partiellen Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure zeigte Estenfelder [6] bei der *in-situ* Charakterisierung von Multikomponentenkatalysatoren, dass sich der Oxidationszustand des Katalysators im Verlauf der Reaktion verändert. Im Wesentlichen liegt der Katalysator in zwei Oxidationszuständen vor. Bei kleinen Acroleinumsätzen ist die Sauerstoffaktivität vergleichsweise gering und wird in erster Linie durch das Acrolein bestimmt. Die geringe Sauerstoffaktivität beschreibt einen vergleichsweise stark reduzierten Zustand des Katalysators. Erreicht der Acroleinumsatz mehr als 70 % so steigt die Sauerstoffaktivität sprunghaft an und bleibt dann konstant. Durch diesen Anstieg der Sauerstoffaktivität wird ein zweiter, schwächer reduzierter Zustand des Katalysators angezeigt. Diese unterschiedlichen Oxidationszustände des Katalysators werden auf die unterschiedlichen Wechselwirkungen des Eduktes Acrolein und des Produktes Acrylsäure mit dem Katalysator zurückgeführt. Dies spiegelte sich bei den reaktionskinetischen Messungen wider, da die Umsetzungsgeschwindigkeit von Acrolein wesentlich höher als die der Acrylsäure ist.

Einen ähnlichen Verlauf der Sauerstoffaktivität beobachtete Köhler bei der partiellen Oxidation von Propen zu Acrolein an Multikomponentenkatalysatoren [67]. Dabei ergab sich für das Reduktionspotential (s. Abb. 3.3) an einem Eisenkobalt/ Wismutwolframat-Katalysator folgende Reihenfolge: Acrylsäure  $\ll$  Acrolein  $\ll$  Propen.



**Abb. 3.3:** Reduktionspotentiale an einem Eisenkobalt/Wismutwolframat-Katalysator (aus [67])

Damit waren bei beiden Arbeiten die Wechselwirkungen des Wertproduktes mit dem Katalysator geringer als die des Edukts. Diese Unterschiede in den Wechselwirkungen könnte die hohe Selektivität von über 90% zu Acrolein bzw. Acrylsäure erklären. Das Edukt reagiert stark mit dem Katalysator, während das Wertprodukt relativ inert ist.

Bei den Arbeiten von Brück, Brust, Köhler und Estenfelder [42, 65, 67, 6] konnte gezeigt werden, dass die Sauerstoffaktivität des Katalysators direkt mit der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit korreliert. Bei Brück und Brust wurde die Geschwindigkeit der Umsetzung von Sauerstoff  $\Delta \dot{n}_{\text{O}_2}$  aus den Umsetzungsgeschwindigkeiten von NO/NO<sub>2</sub> bzw. o-Xylol bestimmt, wohingegen bei Estenfelder und Köhler die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit  $r_{\text{m},\text{O}_2}^-$  aus den kinetischen Koeffizienten berechnet wurde. Im Fall der Reduktion von NO an V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist bei konstantem Sauerstoffpartialdruck  $\Delta \dot{n}_{\text{O}_2}$  direkt proportional zu  $1/\sqrt{a_{\text{O}}^2}$  [42]. Bei der partiellen Oxidation von o-Xylol am selben Katalysator [65] ist  $\Delta \dot{n}_{\text{O}_2}$  proportional zu  $(a_{\text{O}}^2)^{-0,4}$ . Die Autoren deuteten diesen Zusammenhang mit Hilfe des Modells der Sauerstoffübertragung von Wagner und Hauffe bzw. Mars und van Krevelen [3, 68].

Bei der partiellen Oxidation von Propen bzw. Acrolein an Multikomponentenkatalysatoren wurde jeweils folgende Korrelation zwischen der Sauerstoffaktivität, dem Sauerstoffpartialdruck und der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit  $r_{\text{m},\text{O}_2}^-$  gefunden:

$$a_{\text{O}}^2 = f \left\{ \left( \frac{p_{\text{O}_2}}{r_{\text{m},\text{O}_2}^-} \right)^n \right\}$$

mit  $n=2$  für die Propenoxidation [67] und  $n=4$  für die Acroleinoxidation [6].

Bei der CO-Oxidation an  $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$  zeigten Petrolekas und Metcalfe [63], dass je nach Reaktionstemperatur unterschiedliche Zusammenhänge zwischen der Sauerstoffaktivität und der Reaktionsgeschwindigkeit gelten. Bei Erhöhung der Temperatur von 500 °C auf 550 °C wechselte der Reaktionsmechanismus von einem Mars-van-Krevelen Redoxmechanismus zu einem sog. „ionic-redox“ Modell. Den Autoren zufolge spielt bei ersterem nur der Sauerstoff an der Oberfläche des Katalysators eine Rolle und folglich ist die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Gasphasenzusammensetzung abhängig und nicht vom Oxidationszustand des Katalysators. Bei dem sog. „ionic - redox“ Modell ist auch Gittersauerstoff an der Reaktion beteiligt. Ist die Diffusion des Gittersauerstoffs gehemmt, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl von der Gasphasenzusammensetzung als auch von der Sauerstoffaktivität im Katalysator ab. Dabei leiteten die Autoren für den Fall, dass die Reoxidation des Katalysators geschwindigkeitbestimmend ist, einen linearen Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von Sauerstoffpartialdruck zu Reaktionsgeschwindigkeit ( $p_{\text{O}_2}/r$ ) und der Sauerstoffaktivität  $a_{\text{O}}$  her. Falls die Reduktion des Katalysators geschwindigkeitsbestimmend ist, zeigten die Autoren, dass das Verhältnis von Reaktionsgeschwindigkeit zu CO-Partialdruck ( $r/p_{\text{CO}}$ ) von  $(a_{\text{O}}/(1 + \text{konst.} \cdot a_{\text{O}}))$  abhängt.

Die Unterschiede in den oben beschriebenen Modellen verdeutlichen, dass keine allgemeingültige Aussage über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Sauerstoffaktivität möglich ist. Stattdessen muss für jeden Katalysator und jede Reaktion der Zusammenhang zwischen Gasphasenzusammensetzung, Reaktionsgeschwindigkeit und Sauerstoffaktivität experimentell bestimmt werden.

# Kapitel 4

## Experimentelle Vorgehensweise

### 4.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Zur simultanen Bestimmung der Reaktionskinetik und der Sauerstoffaktivität im Katalysator wurde die in Abbildung 4.1 dargestellte Laboranlage verwendet. Die Beschreibung der Versuchsanlage ist in fünf Teile gegliedert:

1. Eduktzuführung
2. Zapfstellenreaktor
3. FEP- Reaktor
4. Analyse
5. Nachverbrennungsreaktor

#### Eduktzuführung

Die Massenströme der Gase (Propan, Propen, Sauerstoff und Stickstoff) wurden mit thermischen Massendurchflussreglern (Bronkhorst, Hi-Tec) eingestellt. Das Wasser wurde flüssig über einen Liqui-Flow (Bronkhorst, Hi-Tec) dosiert und bei 120 °C verdampft. Der Verdampfer bestand aus einem 1 m langen beheizbaren Edelstahlrohr (Winkler, Typ WA 2P 1037/10/001) mit einem Innendurchmesser von 10 mm und wurde mit Edelstahlingen gefüllt, um den Stoffübergang zu verbessern. Der Stickstoffstrom wurde auf 140°C geheizt durch den Verdampfer geführt, um den Wasserdampf leichter dem Reaktor zuzuführen. In der mit Steatitkugeln ( $d_p=2 - 3$  mm) gefüllten Vorheizzone wurden die Gase gemischt und auf 320 °C erhitzt.

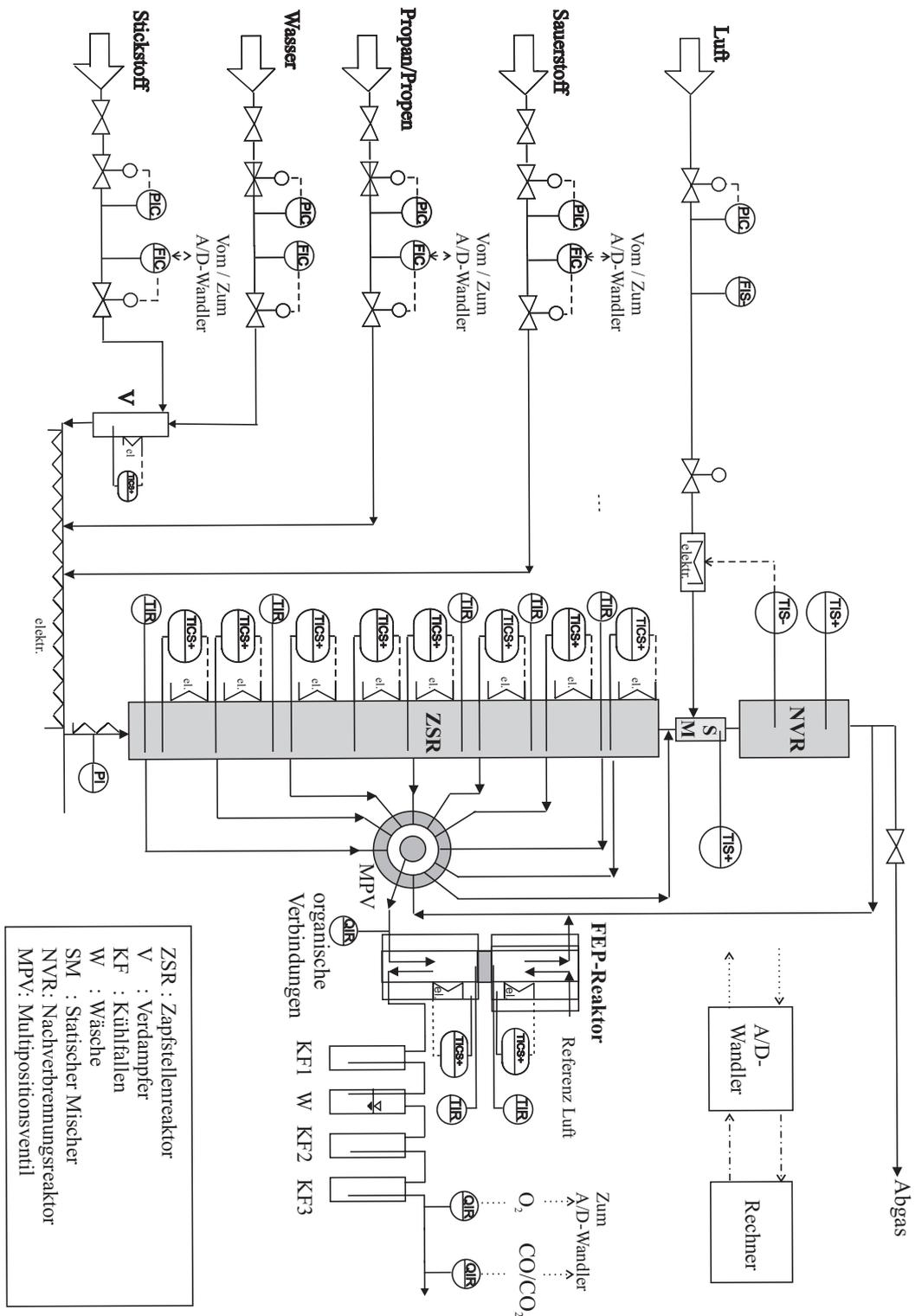


Abb. 4.1: Fließbild der Anlage für kinetische und potentiometrische Messungen

Zapfstellenreaktor

Der für die reaktionskinetischen Messungen verwendete Zapfstellenreaktor bestand aus einem 1500 mm langen Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 15 mm. Der Reaktor war zur Atmosphäre hin offen und wurde isotherm betrieben. Entlang des Reaktors befanden sich in axialer Richtung acht Zapfstellen, an denen nacheinander kontinuierlich ein Teilgasstrom von  $2 \text{ cm}^3/\text{s}$  über ein pneumatisch betriebenes Multipositionsventil (MPV) entnommen und entweder der Analyse oder dem FEP- Reaktor zugeführt werden konnte. Dadurch konnte einerseits das Konzentrationsprofil entlang des Reaktors gemessen und andererseits der Katalysator *in-situ* bezüglich seiner Sauerstoffaktivität unter Betriebsbedingungen charakterisiert werden. Mit der Messanordnung war es möglich, die Änderungen des Oxidationszustandes des Katalysators entlang des Festbettes zu messen. Der Teilgasstrom der nicht angewählten Zapfstellen (insgesamt  $2 \text{ cm}^3/\text{s}$ ) ging in den Nachverbrennungsreaktor. Um ein Auskondensieren der organischen Stoffe und des Wassers zu verhindern, wurden alle Ventile (MPV und Probenschleifenventil) auf  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  und die Analysenleitungen auf  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  geheizt. Die Zuleitung der Gase in den Reaktor wurde auf  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  geheizt.

Mit Hilfe von 9 unabhängig regelbaren Heizkreisen und vier zusätzlichen Thermoelementen war es möglich die Temperatur des Reaktors auf  $\pm 2,5 \text{ }^\circ\text{C}$  genau zu regeln. Aufgrund der Wärmeleitung vom Thermoelement und der Thermoelementführung gab es einen radialen Temperaturgradienten zwischen dem Inneren der Schüttung und der Thermoelementführung. Deshalb musste die Lötstelle der Thermoelemente 2 mm von der ihrer Einführung gegenüber liegenden Wand entfernt sein [39], um die für die Gasströmung charakteristische Temperatur zu messen.

Die Vorgängerarbeiten bei denen dieser Reaktor verwendet wurde ([6, 39, 67]), erforderten unterschiedliche Abstände zwischen den Zapfstellen (siehe Tabelle 4.1). Diese konnten beibehalten werden.

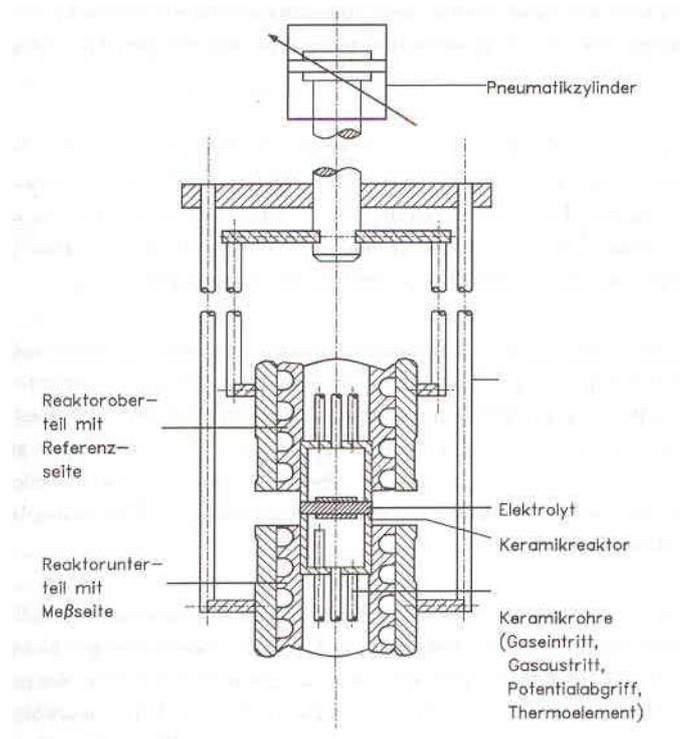
Der Druck im Reaktor wurde mit Hilfe eines Ventiles zwischen Reaktorausgang und Eingang Nachverbrennungsreaktor auf 1,5 bar eingestellt.

**Tab. 4.1:** *Abstände zwischen den Zapfstellen*

Zapfstellen	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8
Abstand /mm	150	150	300	300	300	150	150

### FEP- Reaktor

Der zur potentiometrischen Bestimmung der Sauerstoffaktivität verwendete Reaktor wurde von Oerter [69] auf Basis eines Reaktorkonzeptes von Hildebrand [4] entwickelt. Es handelte sich um einen Spannreaktor. Dieser FEP-Reaktor (vgl. Figur 4.2) wurde neben den Zapfstellenreaktor in die Versuchsanlage integriert. Der Spannreaktor bestand aus



**Abb. 4.2:** Schematische Darstellung des FEP- Reaktors, aus [42]

zwei Halbzellen, wobei der gesamte obere Teil zum Einbau der FEP- Zelle nach oben bewegt werden konnte. Der Elektrolyt wurde fest zwischen den oberen und unteren Reaktorteil eingespannt. Den dafür erforderlichen Anpressdruck von 4 bar (entspricht ca. 350 N) brachte ein Pneumatikzylinder (Festo, Typ DC-35-0050PV-S1) auf. Der Elektrolyt trennte die beiden Reaktorteile gasdicht voneinander und von der Umgebung ab.

In den Boden des unteren Reaktorteiles waren 4 Edelstahlrohre (Durchmesser 1/4“) eingeschweisst. Durch je eines wurde die Potentialabgriffsleitung und das Thermoelement geführt und zwei Rohre dienten der Zu- und Abführung der Reaktanten. Damit die Reaktanten als Freistrahle auf die katalytisch aktive Elektrode trafen, war die Leitung für den Gaseintritt bis in den Reaktor hinein verlängert. Der Reaktor wurde von zwei Halbschalen umhüllt, die mit einer spiralförmigen Nut versehen waren. In dieser Nut befanden sich zwei elektrische Widerstandsheizungen. Zur Regelung der beiden Heizungen befanden sich zwei

Ni/Cr-Ni Thermoelemente als Messglieder in unmittelbarer Nähe der Elektroden (1mm). Zwei weitere Halbschalen umschlossen die gesamte Einheit aus Reaktor, inneren Halbschalen und Heizungen. Zwei Klemmbügel fixierten die Innenhalbschalen und den Reaktor. Über zwei weitere Halterungen wurde der Reaktorunterteil mit dem Apparategestell verschraubt. Die Halterungen für den oberen Reaktorteil waren an dem Pneumatikzylinder befestigt. Dadurch konnte der obere Reaktorteil komplett nach oben und unten bewegt werden. Ansonsten war der Aufbau identisch mit dem des unteren Reaktorteiles.

Als Elektrolyt wurden Scheiben (Durchmesser 30 mm, Dicke 2 mm) aus yttriumstabilisiertem Zirkondioxid verwendet. Damit der Elektrolyt die beiden Elektrodenräume voneinander und von der Umgebung gasdicht abtrennte, mussten die Scheiben bearbeitet werden. Zunächst wurden sie in Königswasser ausgekocht, anschließend mit einer Diamantschleifscheibe plangeschliffen (Körnung 46  $\mu\text{m}$ ) und poliert (Körnung 15  $\mu\text{m}$ ). Des Weiteren befand sich eine Graphitscheibe (Außendurchmesser 40 mm, Innendurchmesser 20 mm) zwischen dem Elektrolyten und dem unteren Reaktorteil.

Der an dem Multipositionsventil kontinuierlich entnommene Teilstrom wurde zunächst über die messseitig angeordnete Katalysatorelektrode geleitet. Die katalytische aktive Masse der Zelle war dabei so klein, dass der Propanumsatz in der Zelle kleiner als 10 % war. Messungen bestätigten dies. Die Referenzseite mit der Platinelektrode war zur Atmosphäre hin offen und befand sich so in Kontakt mit Umgebungsluft. Als Potentialabgriffsleitung diente auf der Referenzseite ein Platindraht (W.C. Heraeus,  $d=0,5$  mm). Da Platin katalytisch aktiv ist, wurde auf der Messseite stattdessen ein Golddraht verwendet (W.C. Heraeus,  $d=0,5$  mm). Die Drähte wurden in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Thermoelementkapillaren (Friatec AG, Degussit A123) durch je eines der Edelstahlrohre geführt. Die Spannung zwischen den beiden Drähten wurde mit einem hochohmigen Voltmeter (Newport, Modell 2003B) abgegriffen und durch einen Schreiber (BBC Goerz Metrawatt, Typ SE 120) aufgezeichnet. Der Innenwiderstand des Voltmeters betrug  $10^9 \Omega$  und damit war eine stromlose Messung von  $\Delta E$  näherungsweise gegeben.

#### Analyse

Der Analysenstrom wurde über ein Probenschleifenventil und zwei 4-2-Wege-Ventile für die reaktionskinetischen Messungen direkt der Analyse zugeführt und für die potentiometrischen Messungen vor der Analyse zusätzlich durch den FEP-Reaktor geführt. Die Probenschleife bestand aus einem 53 cm langen 1/16“ Edelstahlrohr mit einer Wandstärke von 0,14“. Der Inhalt der Probenschleife wurde ca. alle 40 min mit Hilfe eines Trägergasstromes in den Gaschromatographen gespült. Der Gaschromatograph war mit einer

Kapillarsäule und einem FID- Detektor ausgestattet und diente der quantitativen Analyse der organischen Komponenten. Die anorganischen Komponenten wurden kontinuierlich gemessen. Die Bestimmung der CO und CO<sub>2</sub> Konzentration erfolgte mit Hilfe eines IR-Analysators (Rosemount, Typ Binos1) und der Sauerstoffgehalt wurde mit einem magnetomechanisch arbeitenden Analysator (Hartmann&Braun, Typ Magnos3K) bestimmt. Um Verschmutzungen der Messgeräte und mögliche Querempfindlichkeiten auszuschließen, mussten vor der Bestimmung von CO<sub>x</sub> und O<sub>2</sub> das Wasser, das Acrolein und die Acryl- bzw. Essigsäure aus dem Analysenstrom entfernt werden. Dazu durchströmt der Gasstrom nach Verlassen der Probeschleife drei Kühlfallen, die auf -10 °C (Eiswasser mit NaCl) gekühlt waren. Damit konnte die vollständige Kondensation des Wassers und der oben genannten organischen Stoffe sichergestellt werden. Das entstandene Acrolein wurde zusätzlich durch eine Gaswäsche entfernt (2M- Natriumbisulfitlösung).

#### Nachverbrennungsreaktor

Im Anschluss an den Reaktor fand eine Nachverbrennung statt. Mit Hilfe eines zusätzlichen Luftstromes und eines Katalysators wurden alle organischen Komponenten zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O verbrannt. Der zylinderförmige Katalysator (d=6 mm, l=15 mm) bestand aus 0,17 Gew.-% Platin auf Aluminiumoxid. Um eine vollständige Verbrennung zu erreichen, benötigte der Katalysator eine Reaktionstemperatur von min. 380 °C. Deswegen wurde der Luftstrom vor Eintritt in den Nachverbrenner auf diese Temperatur vorgeheizt. Als Luft wurde Druckluft (3 bar) eingesetzt, die vor dem Aufheizen mit Hilfe eines Ölabscheiders gereinigt wurde.

## 4.2 Katalysatoren

In der vorliegenden Arbeit wurde ein MoVTenb-Mischoxid mit der Zusammensetzung Mo<sub>1</sub>V<sub>0,33</sub>Nb<sub>0,17</sub>Te<sub>0,25</sub> benutzt. Dieser Kontakt wurde von einem Industriepartner zur Verfügung gestellt. Dabei wurden Katalysatoren aus zwei unterschiedlichen Herstellungsladungen benutzt. Die Präparation sowohl der Grundmasse als auch des Schalenkontaktes war bei beiden Katalysatoren die gleiche, dennoch zeigten sich Unterschiede in den katalytischen Eigenschaften. Diese Unterschiede sind auf die komplexe Präparation und der damit verbundenen schwierigen Reproduzierbarkeit zurückzuführen. Auf die Unterschiede in den katalytischen Eigenschaften wird in Kapitel 5.2.1 eingegangen.

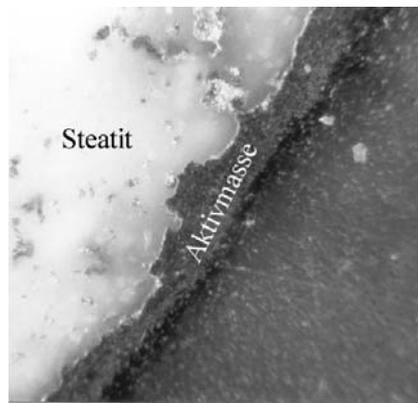
Bei den Katalysatoren handelte sich um zwei Schalenkatalysatoren mit unterschiedlichem Aktivmasseanteil und unterschiedlicher Schalendicke (s. Tabelle 4.2). Als Trägermaterial wurden Steatitkugeln mit einem Durchmesser von 2,5 - 3 mm benutzt. Zur Präparation

**Tab. 4.2:** *Verwendete Katalysatoren*

Katalysator	Aktivmasse /Gew.-%	Schalendicke / $\mu\text{m}$
K1	10	150
K1	20	250
K2	20	250
K2	40	360

der Katalysatorelektrode wurde immer K1-Pulver verwendet.

Bild 4.3 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des Schalenkontaktes.

**Abb. 4.3:** *Lichtmikroskopaufnahme des Katalysators*

### 4.3 Präparation der Festkörperelektrolytzelle

Bei der Präparation der Festkörperelektrolytzelle wurde der Elektrolyt mit einer messseitigen Katalysatorelektrode und einer referenzseitigen Platinelektrode beschichtet. Die Elektroden mussten die folgenden Eigenschaften besitzen:

1. Beide Elektroden müssen eine genügend hohe elektronische Eigenleitung besitzen.
2. Die Elektroden müssen eine ausreichend hohe mechanische Festigkeit und eine gute Haftung auf dem Elektrolyten aufweisen.
3. Da die potentialbestimmende Reaktion an der Drei-Phasen-Grenze (Elektrolyt/Gas/Elektrode) stattfindet, muss die Struktur der Elektroden möglichst porös sein,

um eine ausgedehnte Drei-Phasen-Grenze zu erhalten. Die Zwei-Phasen-Grenze (Elektrolyt/Elektrode) als weiterer Ort der potentialbestimmenden Reaktion ist bei guter Haftung zwangsläufig vorhanden.

4. Um Konzentrationsgradienten in der Katalysatorschicht zu vermeiden, muss bei der Präparation auf eine möglichst dünne Schichtdicke der Katalysatorelektrode geachtet werden. Eng mit der dünnen Schichtdicke der Katalysatorelektrode ist die Forderung nach einer geringen Katalysatormasse, um einen differentiellen Betrieb des FEP-Reaktors zu gewährleisten, verbunden. Deshalb betrug der Durchmesser der Katalysatorelektrode nur 10 mm und nicht wie bei Brück [42] und Oerter [69] 18 bzw. 16 mm.

In den vorangegangenen Arbeiten [42, 4, 69] wurde die im folgende beschriebene Vorgehensweise entwickelt. Für die gute Haftung wurde durch Aufsintern einer Zirkondioxidschicht die Oberfläche des Elektrolyten im Bereich der Elektroden aufgeraut. Dies war erforderlich, da die äußeren Kreisflächen des Elektrolyten gleichzeitig als Dichtfläche dienten (s. Beschreibung des FEP-Reaktors) und durch das Schleifen und Polieren die Oberflächenrauigkeit für eine gute Haftung zu gering war. Zuerst wurden die äußeren Kreisflächen mit einer Kunststoffolie abgeklebt und dann einige Tropfen einer Suspension aus 0,5 g yttriumdotiertem Zirkondioxid, 1,5 g demineralisiertem Wasser und 0,13 g eines nichtionischen Netzmittels ( BASF AG, Lutensol LF711) auf der freien Elektrolytfläche ( $d=10$  mm) verteilt. Nach dem Trocknen bei  $80$  °C wurde die Folie entfernt und das Zirkondioxid 3 Std. bei  $1500$  °C gesintert. Zum Aufrauen der zweiten Seite wurde der Vorgang entsprechend wiederholt.

Für die Präparation der Platin-Elektrode wurde eine kommerziell erhältliche Platinpaste (Demetron GmbH, M8014), bei der Platinpartikel fein in einer Polymerpaste verteilt sind, verwendet. Nach erneutem Abkleben der äußeren Kreisflächen wurde die Paste mit einem Glasstab dünn auf die aufgeraute Kreisfläche aufgetragen und in die noch feuchte Masse ein 7 cm langer Platindraht (W.C. Heraus GmbH,  $d=0,1$  mm) teilweise eingelegt. Bei der anschließenden Temperaturbehandlung (s. Kapitel 7.8) verbrennen bei  $T=800$  °C die organischen Bestandteile der Paste und bei  $1500$  °C wird das Platinpulver auf den Elektrolyten aufgesintert und der Platindraht fixiert. Zur Verbesserung der Haftung des Platindrahtes wurde Platin zweimal aufgetragen und der Sintervorgang wiederholt. Der Platindraht diente zur Verbindung zwischen der Elektrode und der Potentialabgriffsleitung.

Zur Präparation der Katalysatorelektrode wird das gesiebte Katalysatorpulver in eine zuvor hergestellte Paste, die Siliziumdioxid  $\text{SiO}_2$  als mineralischen Binder enthielt, einge-

rührt. Durch diesen Binder war es möglich bei relativ niedrigen Temperaturen zu sintern ( $T=320\text{ °C}$ ). TG/DTA-Messungen zeigten, dass der Katalysator sich erst bei Temperaturen  $T\geq 450\text{ °C}$  verändert.  $\text{SiO}_2$  zeigte in den vorangegangenen Arbeiten keine katalytische Aktivität. Um ein optimales Verhältnis zwischen dem Binder und dem Katalysatoranteil zu erhalten, wird das Katalysatorpulver im Massenverhältnis 1:1 in eine Flüssigkeitsmischung aus 44,5 Gew.-% entmineralisiertem Wasser, 44,5 Gew.-% alkalifreiem  $\text{SiO}_2$ -Sol (Dupont, Ludox AS40, 40 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ ), 9 Gew.-% einer wässrigen Lösung von 5-Sulfo-Salicylsäure-Dihydrat (66 Gew.-%, Fluka, purum p.a.) und 2 Gew.-% eines nichtionischen Tensides (BASF AG, Lutensol LF711) eingerührt. Das Tensid und die Salicylsäure verbesserten die Benetzung der Zirkondioxidoberfläche mit der Suspension. Die Suspension aus Katalysatorpulver und Flüssigkeitslösung musste rasch weiterverarbeitet werden, da sie schnell trocknete. Sie wurde mit einem Glasstab auf die nach dem erneuten Abkleben mit Kunststoffolie freie Elektrolytfläche aufgetragen. Als Verbindungsdraht zwischen der Elektrode und der Potentialabgriffsleitung wurde bei der Katalysatorelektrode ein Golddraht (W.C. Heraus GmbH,  $d=0,1\text{ mm}$ ) anstelle eines Platindrahtes verwendet, da letzterer katalytisch aktiv sein könnte. Nach dem Trocknen der Masse bei Raumtemperatur wurde die Folie entfernt und bei der anschliessenden Temperaturbehandlung (s. Kapitel 7.8) verbrannten das Tensid und die Salicylsäure rückstandsfrei [6]. Auf diese Weise entstand eine mechanisch stabile und poröse Elektrode, die neben dem Katalysator noch ca. 15 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  enthielt. Durch Wiegen vor und nach der Beschichtung (nach dem Sintern) wurde die Katalysatormasse der Zelle bestimmt.

Vor dem Einbringen in die Elektrodenmasse wurden die Drähte zwei Stunden geglüht, damit sie biegsam waren (Platindraht bei  $1500\text{ °C}$ , Golddraht bei  $450\text{ °C}$ ). Nach dem Glühen wurde jeweils ein Ende des Drahtes flach spiralförmig gewickelt, um eine hohe Kontaktfläche zu erreichen. Der Golddraht wurde zusätzlich mit einer Presse geplättet, damit es möglich war eine möglichst dünne Katalysatorelektrode zu erhalten.

## 4.4 Versuchsbedingungen und Versuchsdurchführung

Einen Überblick über die Versuchsbedingungen für die reaktionskinetischen Messungen gibt Tabelle 4.3. Alle Versuche wurden bei 1,5 bar durchgeführt.

### Reaktionskinetische Messungen

Der frische Katalysator wurde wie folgt eingefahren. Zuerst wurde der Reaktor mit Stickstoff gespült und auf  $180\text{ °C}$  aufgeheizt. Nachdem die Temperatur im Reaktor konstant

Tab. 4.3: Versuchsbedingungen

Katalysator	T / °C	$x_{C_3H_8,0}$	$x_{C_3H_6,0}$	$x_{O_2,0}$	$x_{H_2O,0}$
K1 S10	360-420	0,02	-	0,06	0,2
	360	0,02	-	0,04-0,09	0,2
	360	0,02	-	0,06	0-0,5
	310-360	-	0,03	0,09	0,2
	360	-	0,03	0,09	0-0,4
K1 S20	360	0,02	-	0,06	0,2
K2 S20	360-420	0,02	-	0,06	0,2
	360	0,01-0,03	-	0,06	0,2
	360	0,02	-	0,06-0,2	0,2
K2 S40	360-400	0,02	-	0,10	0,2

war, wurde das Wasser dazugegeben. Sobald der Wasservolumenstrom konstant war, wurden Propan und Sauerstoff ( $x_{C_3H_8,0} = 0,02$ ;  $x_{O_2} = 0,06$ ) dazugemischt und der Reaktor auf 360 °C geheizt. Der frische Katalysator wurde mit 50 Vol.-% Wasser im Frischgas für 48 Std. eingefahren. Während und nach der Einlaufphase wurde mit Hilfe eines Steuerprogrammes automatisch eine Messreihe durchgeführt. Dieses Steuerprogramm erfasste einerseits die Daten und andererseits ermöglichte es die automatische Steuerung der Anlage. Das Steuerprogramm steuerte die einzelnen Zapfstellen an und speicherte die Ergebnisse der Gasanalyse. Weiterhin wurden die Temperaturen auf der Mess- und Referenzseite der FEP-Zelle und die Temperatur an den fünf zusätzlichen Thermoelementen erfasst. Bei einem Wechsel der Betriebsbedingungen wurde die Stationarität der Gasphasenzusammensetzung an den einzelnen Zapfstellen innerhalb weniger Minuten erreicht. Zur Überprüfung der Stationarität wurden die Konzentrationen von CO, CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> an einer Zapfstelle gemessen und als stationär angesehen, wenn für jede dieser Komponenten folgende Ungleichung erfüllt war:

$$\left( \frac{\sum_{n=1}^{n+9} (x_{i,n} - \bar{x}_i)^2}{10} \right)^{1/2} < 0,008 \quad (4.1)$$

- mit:  $x_i$ : Molenbruch der Komponente  $i$ ,  $[x_i]=\%$   
 $\bar{x}_i$ : Mittelwert der letzten 10 Messungen,  $[x_i]=\%$   
 $n$ : Zählvariable;  $[n]=1$   
 $i$ : CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>

Diese Ungleichung musste immer erfüllt sein, bevor der Gaschromatograph gestartet wurde, da es eine gewisse Zeit dauerte bis nach einem Umschalten zwischen den einzelnen Zapfstellen die Analysenleitungen und die Kühlfallen gespült waren.

Eine Messreihe enthielt die Daten, die an den acht Zapfstellen zur Bestimmung der Produktverteilung entlang des Reaktors gemessen wurden (s.o.). Die Dauer einer kompletten Messreihe (acht Zapfstellen, 5 Std.) wurde dabei in erste Linie durch die Dauer der GC-Analyse (ca. 30 min) bestimmt.

Der Bilanzfehler bezüglich des Gesamtkohlenstoffes war kleiner  $\pm 5 \%$ . Für alle Reaktionsbedingungen wurden mindesten drei Messreihen durchgeführt und gemittelt. Um die Anzahl der Messpunkte zu erhöhen, wurde bei gleicher Reaktionstemperatur und Gasphasenzusammensetzung in der Regel mindestens zwei verschiedene Volumenströme eingestellt.

Die Reproduzierbarkeit der experimentell bestimmten Produktverteilung wurde anhand von zwei verschiedenen Schüttungen der gleichen Katalysatorscharge überprüft. Die ermittelten Unterschiede lagen im Rahmen der Messgenauigkeit.

#### Potentiometrische Messungen

Nach dem Einbau der FEP-Zelle wurde der Reaktor auf 360 °C aufgeheizt. Dabei wurde der Reaktor nicht durchströmt. Dies konnte mit Hilfe der zwei 4-2-Wege-Ventile realisiert werden.

Obwohl die untere Grenztemperatur 400 °C beträgt, wurden alle potentiometrischen Messungen bei einer Temperatur von 360 °C durchgeführt. Wie in Kapitel 3 ausgeführt wurde, sind unter Betriebsbedingungen Messungen bei  $T < T_{\text{Grenztemperatur}}$  möglich. Bei einer neu eingebauten Zelle wurde ein Reaktionsgemisch mit der Zusammensetzung  $x_{\text{C}_3\text{H}_8}=0,02$ ,  $x_{\text{O}_2}=0,06$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}}=0,5$  so lange über die Zelle geführt, bis die gemessene Potentialdifferenz  $\Delta E$  einen stationären Wert erreicht hatte. Dies war in der Regel nach ca. 24 Std. der Fall. Bei der Bestimmung der Sauerstoffaktivität aus Gleichung 3.11 mit

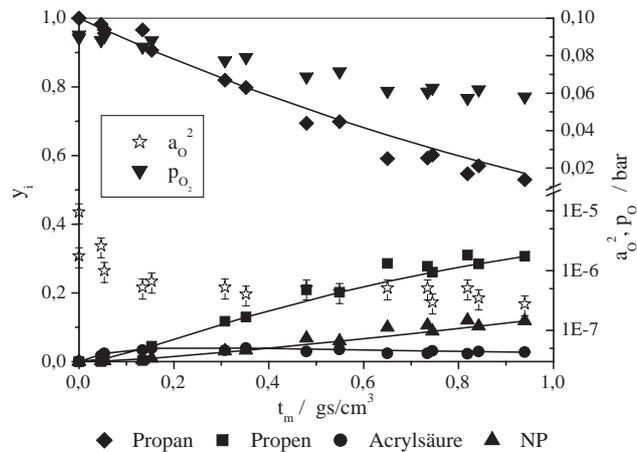
$$a_{\text{O}}^2 = p_{\text{O}_2}^{\text{Ref}} \cdot \exp\left(-\frac{4 \cdot F \cdot \Delta E}{R \cdot T}\right) \quad (4.2)$$

können Fehler in der Messung der Potentialdifferenz  $\Delta E$  signifikante Auswirkungen auf

den abgeleiteten Wert der Sauerstoffaktivität haben. Als maximal möglicher absoluter Fehler wurde für die Potentialdifferenz ein Fehler von  $\pm 5$  mV angenommen. In diesem Wert sind die Unsicherheiten beim Ablesen vom Schreiber und die Ungenauigkeiten, die sich aufgrund kleiner Temperaturunterschiede zwischen Mess- und Referenzseite ergeben, enthalten. Als absoluter Fehler von  $a_{\text{O}_2}^2$  in Abhängigkeit der gemessenen Potentialdifferenz folgt dann:

$$\begin{aligned} \Delta a_{\text{O}_2}^2 &= \left| \frac{\delta a_{\text{O}_2}^2}{\delta \Delta E} \right| \cdot \Delta E \\ &= p_{\text{O}_2}^{\text{Ref}} \cdot \exp\left(-\frac{4 \cdot F \cdot \Delta E}{R \cdot T}\right) \cdot \frac{4 \cdot F}{R \cdot T} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Um die Reproduzierbarkeit der potentiometrischen Messungen zu überprüfen, wurden zwei Zellen bei den gleichen Bedingungen getestet und der Fehler in Abhängigkeit der gemessenen Spannung berechnet. Abb. 4.4 zeigt die Ergebnisse für zwei unterschiedliche Zellen. Dabei sind die berechneten Fehler eingetragen. Es zeigt sich, dass im Rahmen der Messgenauigkeit von  $\pm 5$  mV die Ergebnisse reproduzierbar sind.



**Abb. 4.4:** Sauerstoffaktivität in Abhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung ( $x_{\text{C}_3\text{H}_8,0}=0,02$ ,  $x_{\text{O}_2,0}=0,06$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O},0}=0,2$ ) für zwei verschiedene Zellen

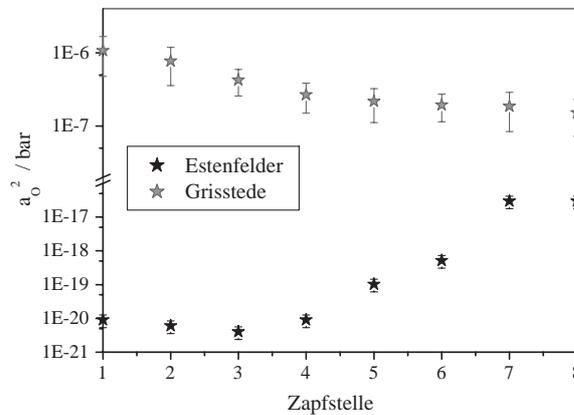
Tabelle 4.4 gibt einen Überblick über die Messungen bei denen zusätzlich zur Kinetik die Sauerstoffaktivität *in-situ* gemessen wurde.

Die gemessenen Potentialdifferenzen lagen in der Regel in der Größenordnung von 160 mV bis 200 mV. Damit lagen sie deutlich niedriger als die von Köhler [67] und Estenfelder [6]

**Tab. 4.4:** *Versuchsbedingungen für die potentiometrischen Messungen*

$X_{C_3H_8,0}$	$X_{O_2,0}$	$X_{H_2O,0}$
0,02;0,03	0,06;0,09	0,2

gemessenen Werte. Bei Estenfelder lag die gemessene Potentialdifferenz zwischen 550 mV und 450 mV, bei Köhler zwischen 500 mV und 400 mV. Da bei den Vorgängerarbeiten in einem größeren Potentialbereich gemessen wurde, haben wie Abb. 4.5 zeigt Schwankungen um  $\pm 5$  mV einen kleineren Einfluss auf die Ergebnisse als es bei der vorliegenden Arbeit der Fall war.

**Abb. 4.5:** *Vergleich der in der vorliegenden Arbeit gemessenen Sauerstoffaktivitäten mit den Ergebnissen von Estenfelder (aus [6])*

## 4.5 Versuchsauswertung und mathematische Modellierung

### 4.5.1 Versuchsauswertung

#### Reaktionskinetische Messungen

Im betrachteten offenen Reaktionssystem wird die chemische Umsetzung durch integrale Größen beschrieben. Diese ergeben sich aus einer Stoffmengenbilanz um den Bilanzraum Reaktoreingang (Index 0)  $\rightarrow$  Zapfstelle  $z$ .

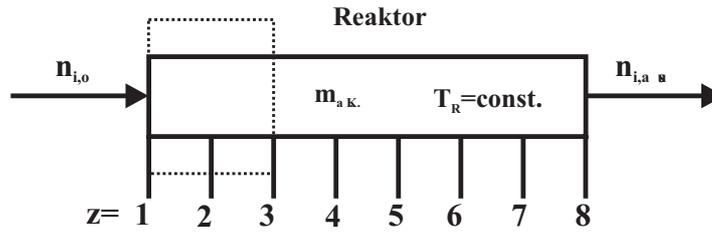


Abb. 4.6: Bilanzraum Zapfstellenreaktor

Die modifizierte Verweilzeit ergibt sich aus dem Quotienten an überströmter katalytisch aktiver Katalysatormasse bis zur Zapfstelle  $z$  und dem Volumenstrom unter Reaktionsbedingungen:

$$t_m = \frac{m_{a,K,z}}{\dot{V}} \quad (4.4)$$

mit:  $m_{a,K}$ : Masse an aktiver Katalysatorkomponente,  $[m_{a,K}] = \text{g}$

$\dot{V}$ : Volumenstrom unter Reaktionsbedingung,  $[\dot{V}] = \text{cm}^3/\text{s}$

Als relatives Konzentrationsmaß werden die normierten Konzentrationen  $y_i$  verwendet:

$$y_i = \frac{\epsilon_i \cdot \dot{n}_i}{\epsilon_{\text{Edukt}} \cdot \dot{n}_{\text{Edukt},0}} \quad (4.5)$$

mit:  $\epsilon$ : Anzahl der Kohlenstoffatome der jeweiligen Spezies,  $[\epsilon] = 1$

$\dot{n}_i$ : Stoffmengenstrom der jeweiligen Spezies,  $[\dot{n}] = \text{mol}/\text{s}$

Die Produkte, wie Essigsäure oder  $\text{CO}_x$ , die im einzelnen nicht von Interesse sind, werden zu einer Pseudo-Spezies Nebenprodukte zusammengefasst und für diese gilt:

$$y_{i,z} = \frac{\sum_{i=1}^n (\epsilon_i \cdot \dot{n}_{i,z})}{\epsilon_{\text{Edukt}} \cdot \dot{n}_{\text{Edukt},0}} \quad (4.6)$$

Im Falle der Produkte ist die normierte Konzentration gleich der Ausbeute  $Y_i$ :

$$Y_i = y_i \quad (4.7)$$

Der Umsatz der zwei Edukte Propan bzw. Propen bis zur Zapfstelle  $z$  ist definiert als:

$$U_{\text{Edukt},z} = U_z = \frac{\dot{n}_{\text{Edukt},0} - \dot{n}_{\text{Edukt},z}}{\dot{n}_{\text{Edukt},0}} = 1 - y_{\text{Edukt},z} \quad (4.8)$$

Die Reaktorselectivität  ${}^R S_{i,z}$  bezüglich eines Produktes  $i$  an der Zapfstelle  $z$  wird berechnet mit:

$${}^R S_{i,z} = \frac{\epsilon_i \cdot \dot{n}_{i,z}}{\dot{n}_{\text{Edukt},0} - \dot{n}_{\text{Edukt},z}} = \frac{Y_{i,z}}{U_z} = \frac{y_{i,z}}{U_z} \quad (4.9)$$

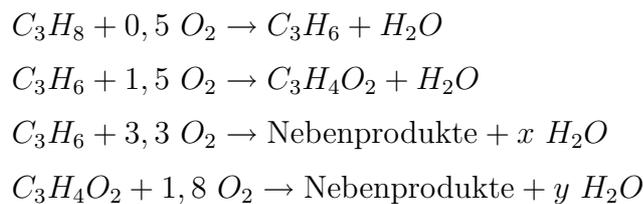
Eine Änderung des Volumenstroms aufgrund von Molzahländerungen kann wegen der hohen Verdünnung vernachlässigt werden. Mit Hilfe der Messdaten des Gaschromatographen und der Spektrometer können die in den Gleichungen 4.5-4.9 definierten Größen berechnet werden (vgl. Kapitel 7.5).

### Potentiometrische Messungen

Jeder an einer Zapfstelle  $z$  vorliegenden Produktverteilung in der Gasphase kann mit Hilfe der Festkörperelektrolytpotentiometrie eine Sauerstoffaktivität an der Katalysatorelektrode zugeordnet werden. Diese Sauerstoffaktivität wird aus der gemessenen Potentialdifferenz mit Hilfe der operationellen Definition nach Gleichung 3.11 berechnet:

$$a_{\text{O}}^2 = p_{\text{O}_2}^{\text{Ref}} \cdot \exp\left(-\frac{4 \cdot F \cdot \Delta E}{R \cdot T}\right) \quad (4.10)$$

Für die Diskussion der potentiometrischen Messungen wird die integrale Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit  $r_{m,\text{O}_2}^-$  am Katalysator wie folgt eingeführt. Sie ergibt sich aus den Reaktionen des Reaktionsnetzes (vgl. Kapitel 5.1):



Die stöchiometrischen Koeffizienten für den Sauerstoff in den Reaktionen von Propen und Acrylsäure zu den Nebenprodukten ergeben sich aus der Zusammensetzung der Pseudo-Spezies Nebenprodukte. Die integrale Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit ergibt sich wie folgt aus den Werten der Reaktionsgeschwindigkeiten der angegebenen Reaktionsgleichungen:

$$r_{m,\text{O}_2}^- = 0,5 \cdot r_{m,\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6} + 1,5 \cdot r_{m,\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2} + 3,3 \cdot r_{m,\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{NP}} + 1,8 \cdot r_{m,\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2 \rightarrow \text{NP}} \quad (4.11)$$

## 4.5.2 Mathematische Modellierung

### Reaktionskinetische Ansätze

Zur mathematischen Beschreibung der experimentellen Ergebnisse der partiellen Oxidationen von Propan und Propen muss für jeden Reaktionspfad ein reaktionskinetischer Ansatz formuliert werden. Dazu wird bei dieser Arbeit die Reaktionsgeschwindigkeit, wie häufig bei heterogenen Reaktionen, auf die Katalysatormasse bezogen:

$$r_{m,ij} = \frac{1}{m_{a.K.}} \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad (4.12)$$

mit:  $\xi$ : Reaktionslaufzahl der Reaktion  $i \rightarrow j$ ,  $[\xi] = \text{mol}$

Zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit gibt es eine Vielzahl an möglichen Ansätzen. Der einfachste Ansatz ist ein Potenzenansatz:

$$r_{m,ij} = k_{m,ij} \cdot c_i^\alpha \cdot c_{O_2}^\beta \quad (4.13)$$

Dabei tritt häufig eine gebrochene Ordnung bezüglich des Eduktes auf ( $\alpha < 1$ ) [70, 39, 72]. Das kann anschaulich mit einer der Reaktion vorgelagerten Adsorption erklärt werden und führt zu folgendem Ausdruck:

$$r_{m,ij} = k_{m,ij} \cdot \frac{c_i}{1 + b \cdot c_i} \cdot c_{O_2}^\beta \quad (4.14)$$

Ebenso kann bei Oxidationsreaktionen der Reaktionsverlauf oft mit Hilfe des Mars-van-Krevelen Mechanismus [68] beschrieben werden. Dabei wird von zwei hintereinanderablaufenden Teilschritten ausgegangen: Oxidation eines Sauerstoffakzeptors (z.B. Propan, Propen) durch den Gittersauerstoff und Reoxidation der reduzierten Stelle durch den Gasphasensauerstoff. Die Geschwindigkeiten der Teilreaktionen werden über Potenzenansätze beschrieben und damit ist die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$r = \frac{k_{ox} \cdot k_{red} \cdot p_{O_2}^n \cdot p_R}{k_{ox} \cdot p_{O_2}^n + k_{red} \cdot p_R} \quad (4.15)$$

Unter der Voraussetzung, dass  $p_{O_2}$  nicht viel größer oder kleiner als  $p_R$  ist, sind zwei Grenzfälle bei diesem Mechanismus möglich: falls  $k_{ox} \gg k_{red}$ , ist die Katalysatoroberfläche oxidiert und die Reaktionsordnung ist eins bezogen auf den Akzeptor und Null bezogen auf den Sauerstoff, falls  $k_{ox} \ll k_{red}$ , ist die Katalysatoroberfläche reduziert und die Reaktionsordnung ist Null bezogen auf den Akzeptor und 0,5 bezogen auf den Sauerstoff. Die Reoxidation ist dann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Der Faktor 0,5 leitet sich

aus der Annahme ab, dass die Dissoziation des  $O_2$ -Moleküls der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Reoxidation ist. Normalerweise variieren die Reaktionsordnungen zwischen 0,5 und 0 bezüglich des Sauerstoffs und zwischen 0 und 1 bezüglich des Akzeptors. Dabei sinkt die Reaktionsordnung bezogen auf Sauerstoff mit steigendem  $k_{ox}$ .

Es ist zu beachten, dass in dem Modell von Mars-van-Krevelen von der Reoxidation des Katalysators durch Gasphasensauerstoff ausgegangen wird. Die Sorption des Sauerstoffs auf der Oberfläche und der Einbau von adsorbiertem Sauerstoff in das Gitter (vgl. Tabelle 3.1) sind bei dem Modell von Mars-van-Krevelen nicht berücksichtigt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden bei der Beschreibung nur die Konzentrationen der kohlenstoffhaltigen Spezies explizit berücksichtigt. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und vom Wassergehalt ist folglich in den Geschwindigkeitskoeffizienten enthalten.

#### Anpassung der kinetischen Parameter

Für die Anpassung der kinetischen Parameter wird durch die Kopplung der Stoffbilanz und der reaktionskinetischen Ansätze ein gekoppeltes Differentialgleichungssystem erhalten. Die Stoffbilanz für eine Komponente  $i$  in einem differentiellen Volumenelement  $dV$  des isotherm betriebenen Zapfstellenreaktors lautet:

$$\frac{\delta c_i}{\delta t} = -div(c_i \cdot \vec{u}_{\text{frei}}) + div(D_{\text{eff}} \cdot grad c_i) + \left( \sum_{ij} \nu_{ij} \cdot r_{m,ij} \right) \cdot \frac{dm_{a.K.}}{dV} \quad (4.16)$$

mit:  $\vec{u}_{\text{frei}}$ : Geschwindigkeitsvektor für das Leerrohr,  $[\vec{u}_{\text{frei}}] = \text{m/s}$

$D_{\text{eff}}$ : effektiver Diffusionskoeffizient der Komponente  $i$ ,  
dieser beinhaltet Dispersion und molekulare Diffusion,  $[D_{\text{eff}}] = \text{m}^2/\text{s}$

$\nu_i$ : stöchiometrischer Koeffizient der Komponente  $i$  in Reaktion  $ij$ ,

Edukte:  $\nu_i < 0$ ,  $[\nu_i] = 1$

Da in einem idealen Strömungsrohr (vgl. Kapitel 7.7) Stofftransport durch Dispersion ausgeschlossen werden kann und es keine radialen Gradienten gibt, vereinfacht sich die Gleichung 4.16 im stationären Zustand bei konstantem Volumenstrom zu:

$$\frac{dc_i}{dt_m} = \sum \nu_{ij} \cdot r_{m,ij} \quad (4.17)$$

Im Folgenden wird das weitere Vorgehen exemplarisch für das in Kapitel 5.1 gezeigte Reaktionsnetz und Ansätze erster Ordnung bezogen auf die kohlenstoffhaltigen Spezies

demonstriert. Aus dem in Abb. 5.3 dargestellten Netz und Gleichung 4.17 ergibt sich folgendes gekoppeltes Differentialgleichungssystem:

$$\frac{dc_0}{dt_m} = -r_{m,01} = -k_{m,01} \cdot c_0 \quad (4.18)$$

$$\frac{dc_1}{dt_m} = +r_{m,01} - r_{m,12} - r_{m,13} = k_{m,01} \cdot c_0 - (k_{m,12} + k_{m,13}) \cdot c_1 \quad (4.19)$$

$$\frac{dc_2}{dt_m} = +r_{m,12} - r_{m,23} = k_{m,12} \cdot c_1 - k_{m,23} \cdot c_2 \quad (4.20)$$

$$\frac{dc_3}{dt_m} = +r_{m,13} + r_{m,23} = k_{m,13} \cdot c_1 + k_{m,23} \cdot c_2 \quad (4.21)$$

Da die Nebenprodukte zu einer Pseudo-Spezies mit 3 C-Atomen zusammengefasst wurden, können die Konzentrationen aller Spezies durch die normierte dimensionslose Konzentration mit

$$y_i = \frac{c_i}{c_{0,0}} \quad (4.22)$$

ersetzt werden und es folgt:

$$\frac{dy_0}{dt_m} = -k_{m,01} \cdot y_0 \quad (4.23)$$

$$\frac{dy_1}{dt_m} = +k_{m,01} \cdot y_0 - (k_{m,12} + k_{m,13}) \cdot y_1 \quad (4.24)$$

$$\frac{dy_2}{dt_m} = +k_{m,12} \cdot y_1 - k_{m,23} \cdot y_2 \quad (4.25)$$

$$\frac{dy_3}{dt_m} = +k_{m,13} \cdot y_1 + k_{m,23} \cdot y_2 \quad (4.26)$$

mit den Randbedingungen:

$$y_{0,0} = 1 \text{ und } y_{1,0} = y_{2,0} = y_{3,0} = 0 \quad (4.27)$$

Eine geschlossene Lösung dieses Differentialgleichungssystem ist analytisch nur für Ansätze erster Ordnung möglich. Für alle anderen Ansätze wird das Differentialgleichungssystem mit Hilfe des Runge-Kutta-Verfahrens 4. Ordnung und unter Angabe von Startwerten für die kinetischen Parameter gelöst [71].

Um die Parameter in diesem Differentialgleichungssystem zu berechnen, wird die Zielfunktion  $\chi^2$  minimiert:

$$\chi^2 = \sum_{t_m} \sum_{i=0}^{i=3} \left( \frac{y_{i,\text{gem}} - y_{i,\text{ber}}}{\sigma} \right)^2 \quad (4.28)$$

Da die Standardabweichung der Messwerte in vielen Fällen nicht bekannt ist, bzw. der Aufwand zur experimentellen Bestimmung der Standardabweichung zu groß ist, wird sie abgeschätzt. Dabei wird angenommen, dass die Standardabweichung sich aus dem Produkt des Messwertes mit seiner relativen Messgenauigkeit und einem unteren Schwellenwert ergibt. Damit wird die Standardabweichungen wie folgt abgeschätzt:

$$\sigma = 0,02 + 0,1 \cdot y_i \quad (4.29)$$

Die Ermittlung der Parameter erfolgt iterativ: Ausgehend von einer Startschätzung werden zunächst die Modellgleichungen integriert. Anschliessend wird die Zielfunktion  $\chi^2$  berechnet und aus der Abweichung zwischen Messwert und Simulation wird schließlich ein besserer Schätzwert für die Parameter berechnet. Mit diesen neuen Schätzwerten wird der gesamte Zyklus bis zur Konvergenz durchlaufen. Mit Hilfe der Kovarianzmatrix werden abschliessend die Standardabweichungen der Geschwindigkeitsparameter berechnet. Zur Lösung dieses Problems wurde in der vorliegenden Arbeit ein in MatLab (The Math-Works, Inc, Version 6.1.0.450, Release 12.1) geschriebenes Programm verwendet.

### Katalysatorparameter

Um den Katalystor hinsichtlich seiner katalytischen Eigenschaften zu charakterisieren, werden folgende Katalysatorckenngrossen gebildet [75]. Durch diese Kenngrössen lässt sich der Einfluss der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen und Edukte besser veranschaulichen.

### Kornselektivität:

Die Kornselektivität kennzeichnet für den Bilanzraum Katalysatorkorn, welcher Bruchteil des Eduktes (Propan bzw. Propen) zu den einzelnen Produkten (Acrylsäure, Acrolein, Nebenprodukte) reagiert. Sie ergibt sich aus der Extrapolation der Reaktorselectivität für  $U \rightarrow 0$ . Diese Grösse ist unabhängig vom Reaktortyp und gibt die maximal für einen gegebenen Katalysator erreichbare Selectivität an. Die Kornselectivität kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen.

$$\begin{aligned}
 {}^K S_{ij} &= \frac{r_{m,ij}}{\sum r_{m,ij}} \\
 \text{für 1.Ordnung : } {}^K S_{ij} &= \frac{k_{m,ij}}{\sum k_{m,ij}}
 \end{aligned}
 \tag{4.30}$$

Stabilität eines (Zwischen-)Produktes:

Der integrale Stabilitätsparameter charakterisiert die Stabilität eines Zwischenproduktes gegen eine Weiterreaktion (z.B. Acrylsäure zu den Nebenprodukten). Sie ist definiert als das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeit zur Geschwindigkeit der Weiterreaktion:

$$\begin{aligned}
 \lambda_j &= \frac{r_{m,\text{Bildung}}}{r_{m,\text{Weiterreaktion}}} \\
 \text{für 1.Ordnung : } \lambda_j &= \frac{k_{m,\text{Bildung}}}{\sum k_{m,\text{Weiterreaktion}}}
 \end{aligned}
 \tag{4.31}$$

Somit bestimmen die beiden Kenngrößen  ${}^K S_{ij}$  und  $\lambda_j$  bei gegebener Temperatur und Verweilzeitverteilung den Verlauf der Selektivität der Propan- bzw. Propenumsetzung als Funktion des Umsatzes.

# Kapitel 5

## Ergebnisse und Diskussion

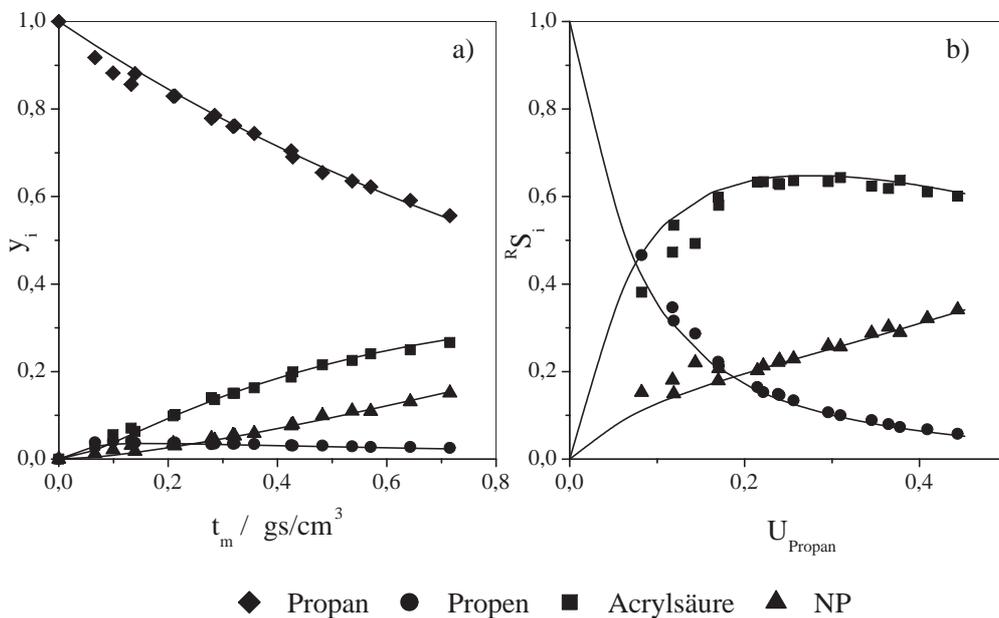
### 5.1 Formalkinetische Beschreibung

Für die technische Auslegung eines Prozesses werden in der Regel einfache formalkinetische Ansätze benötigt, die in der Lage sind, das beobachtete Produktspektrum qualitativ und quantitativ zu beschreiben [72]. Beschreibungen auf Basis eines komplexen molekularen Mechanismus, der die Teilschritte wie Adsorption am Katalysator, Umwandlung in einen Übergangszustand, Reaktion zu den Zwischenprodukten und anschließende Desorption detailliert berücksichtigt [73], sind nicht geeignet zur Auslegung technischer Prozesse. Ziel der vorliegenden Arbeit war somit, die partielle Oxidation von Propan und Propen mit Hilfe eines einfachen Reaktionsnetzes und einfacher Ansätze für die Reaktionsgeschwindigkeiten zu beschreiben.

#### 5.1.1 Partielle Oxidation von Propan

In den Abbildungen 5.1 a) und b) sind typische Ergebnisse für die partielle Oxidation von Propan zu Acrylsäure dargestellt. Bei einer Reaktionstemperatur von 360 °C besteht die Gasmischung am Reaktoreingang aus 2 % Propan, 6 % Sauerstoff und 20 % Wasser in Stickstoff. Es entstehen Propen, Acrylsäure, Essigsäure, CO und CO<sub>2</sub>. Die Konzentration von Acrolein liegt nur knapp über der Nachweisgrenze des Gaschromatographen und die normierte Konzentration von Acrolein erreicht maximal  $y_{\text{Acrolein}}=0,005$ . Somit kann Acrolein bei der quantitativen Beschreibung der partiellen Oxidation von Propan vernachlässigt werden. Aceton wurde nicht detektiert, obwohl in der Literatur häufig von dessen Bildung berichtet wurde [15, 74, 34]. Die Produkte Essigsäure, CO und CO<sub>2</sub> werden zu der Spezies „Nebenprodukte“ (NP) zusammengefasst.

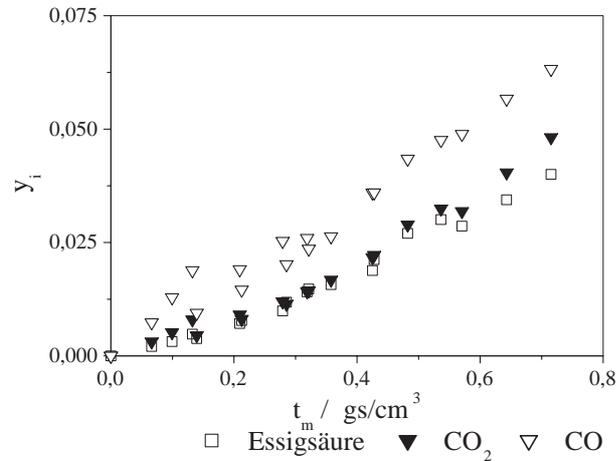
Abb. 5.1 a) zeigt die Verläufe der normierten Konzentrationen von Propan, Propen, Acrylsäure und den Nebenprodukten über der Verweilzeit. Bei diesen Reaktionsbedingungen



**Abb. 5.1:**  $T=360\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $x_{\text{C}_3\text{H}_8,0}=0,02$ ,  $x_{\text{O}_2,0}=0,06$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O},0}=0,2$ ; a) Konzentrationen über Verweilzeit, b) Selektivitäten über Umsatz, Linien mit Modell A berechnet

wird ein Propanumsatz von 44 % erreicht. Der Konzentrationsverlauf von Propen ist typisch für ein Zwischenprodukt. Bei kleiner Verweilzeit ist die Bildungsgeschwindigkeit von Propen höher als die Reaktionsgeschwindigkeiten der Abreaktionen und daher steigt die Konzentration zunächst an. Mit steigender Propenkonzentration erhöhen sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der Abreaktionen von Propen bis die Geschwindigkeiten der Propenbildung und Propenabreaktion gleich sind. Da die Geschwindigkeiten von Bildung und Abreaktionen praktisch gleich sind, bleibt bei hoher Verweilzeit die Propenkonzentration konstant und beträgt ca. 3 Vol.-%. Sobald Propen gebildet ist, entstehen Acrylsäure und die Nebenprodukte. Die Konzentration von Acrylsäure steigt mit der Verweilzeit an und bei einer Verweilzeit von  $0,71\text{ g}\cdot\text{s/cm}^3$  wird eine Ausbeute von  $Y_{\text{Acrylsäure}}=27\text{ }%$  erreicht. Allerdings wird bei diesen Reaktionsbedingungen ein Maximum der Acrylsäureausbeute noch nicht erreicht, dies dürfte erst bei höheren Umsätzen der Fall sein. Die Konzentration der Nebenprodukte steigt fast linear mit der Verweilzeit an. In Abb. 5.2 ist die Zusammensetzung den Nebenprodukte dargestellt.

In erster Linie entstehen CO und  $\text{CO}_2$  wobei der Anteil von CO an  $\text{CO}_x$  bei 40 - 60 % liegt. Der Anteil der Essigsäure an den Nebenprodukten beträgt 20 - 26 %.

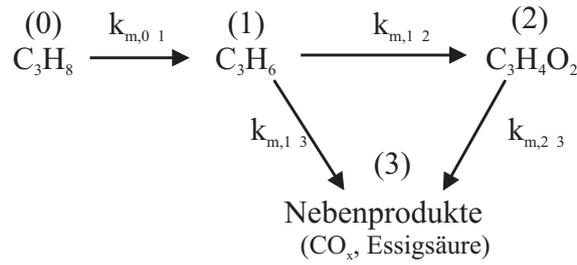


**Abb. 5.2:** Zusammensetzung der Nebenprodukte bei  $T=360 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
 $x_{\text{C}_3\text{H}_8,0}=0,02$ ,  $x_{\text{O}_2,0}=0,06$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O},0}=0,2$

Die Verläufe der Reaktorselectivitäten über dem Propanumsatz (Abb. 5.1 b)) bestätigen, dass Propan das Primärprodukt bei der Propanoxidation ist. Für  $U \rightarrow 0$  entspricht die Reaktorselectivität der Kornselectivität und bezüglich Propan ist diese eins. Die Kornselectivität bezüglich Acrylsäure bzw. den Nebenprodukten ist Null. Die Kornselectivitäten bezüglich Propan bzw. den Nebenprodukten wurde durch Messungen im Bereich  $U \leq 10\%$  bestätigt. Die Reaktorselectivität zu Acrylsäure steigt für kleine Umsätze zunächst rasch an und bleibt ab einem Umsatz von 20 % konstant bei ca. 63 %. In dem gemessenen Umsatzbereich sinkt die Reaktorselectivität zu Acrylsäure nicht ab, dies ist wie später gezeigt wird erst bei Umsätzen  $U \geq 50 \%$  der Fall. Die Selectivitätsverläufe zu Acrylsäure und den Nebenprodukten zeigen einerseits, dass es Folgeprodukte aus Propan sind, und andererseits, dass Acrylsäure zu den Nebenprodukten weiterreagiert. Qualitativ sind die in Abb. 5.1 b) gezeigten Selectivitäten den Ergebnissen von Botella und Luo [74, 15] ähnlich.

Somit ergibt sich für die partielle Oxidation von Propan folgendes Reaktionsnetz (Abb.5.3):

Propan reagiert ausschließlich zu Propen, welches weiterreagiert zu Acrylsäure und den Nebenprodukten. Die Acrylsäure selbst reagiert ebenfalls zu den Nebenprodukten. Da die Produkte CO,  $\text{CO}_2$  und Essigsäure zu einer Pseudo-Spezies Nebenprodukte zusammengefasst werden, stellt das gezeigte Reaktionsnetz eine Vereinfachung der in der Literatur (s. Literaturübersicht, [15, 22, 17]) beschriebenen Netze dar. Da in der Literatur [13, 15] der Reaktionspfad von Acrylsäure zu Essigsäure nicht ausgeschlossen bzw. von Vitry et al. [35] nachgewiesen wurde, scheint diese Vereinfachung gerechtfertigt und wurde von Becker



**Abb. 5.3:** Reaktionsnetz für die partielle Oxidation von Propan

[70] und Recknagel [39] bei der partiellen Oxidation von Propen bzw. Acrolein in ähnlicher Weise angewandt. Für die mathematische Beschreibung wurden für die einzelnen Reaktionspfade die in Tabelle 5.1 dargestellten Geschwindigkeitsansätze eingesetzt. Es werden nur die normierten Konzentrationen der kohlenstoffhaltigen Spezies berücksichtigt (s. Kapitel 4.5) und folglich ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Sauerstoff- bzw. Wasserkonzentration in den Geschwindigkeitskoeffizienten enthalten.

**Tab. 5.1:** Reaktionskinetische Ansätze für die partielle Oxidation von Propan

Modell A	Modell B	Modell C
$r_{m,01} = k_{m,01} \cdot c_0$	$r_{m,01} = \frac{k_{m,01} \cdot c_0}{1+b \cdot c_0}$	$r_{m,01} = \frac{k_{m,01} \cdot c_0}{1+b \cdot c_0}$
$r_{m,12} = k_{m,12} \cdot c_1$	$r_{m,12} = k_{m,12} \cdot c_1$	$r_{m,12} = \frac{k_{m,01} \cdot c_0}{1+b \cdot c_0}$
$r_{m,13} = k_{m,13} \cdot c_1$	$r_{m,13} = k_{m,13} \cdot c_1$	$r_{m,13} = \frac{k_{m,01} \cdot c_0}{1+b \cdot c_0}$
$r_{m,23} = k_{m,23} \cdot c_2$	$r_{m,23} = k_{m,23} \cdot c_2$	$r_{m,23} = k_{m,23} \cdot c_2$
Modell D	Modell E	Modell F
$r_{m,01} = k_{m,01} \cdot c_0^a, a \neq 1$	$r_{m,01} = \frac{k_{m,01} \cdot c_0}{(1+b \cdot c_0)^2}$	$r_{m,01} = \frac{k_{m,01} \cdot c_0}{(1+b \cdot c_0)^3}$
$r_{m,12} = k_{m,12} \cdot c_1^b, b \neq 1$	$r_{m,12} = k_{m,12} \cdot c_1$	$r_{m,12} = k_{m,12} \cdot c_1$
$r_{m,13} = k_{m,13} \cdot c_1^c, c \neq 1$	$r_{m,13} = k_{m,13} \cdot c_1$	$r_{m,13} = k_{m,13} \cdot c_1$
$r_{m,23} = k_{m,23} \cdot c_2^d, d \neq 1$	$r_{m,23} = k_{m,23} \cdot c_2$	$r_{m,23} = k_{m,23} \cdot c_2$

Da qualitativ die Ergebnisse der mathematischen Beschreibung für alle in Tabelle 5.1 genannten Ansätze ähnlich sind, werden Ansätze erster Ordnung für die formalkinetische Beschreibung gewählt. Erstens kann, wie Abb. 5.1 zeigt, mit diesen Ansätzen die partielle Oxidation von Propan gut beschrieben werden, und zweitens ist verglichen mit den

anderen Modellen die Zahl der Parameter am kleinsten. Die Linien in Abb. 5.1 a) und b) repräsentieren die Ergebnisse der mathematischen Beschreibung mit Geschwindigkeitsansätzen erster Ordnung und zeigen die gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der mathematischen Beschreibung und den experimentellen Ergebnissen. Diese Übereinstimmung wird bei Anwendung der Modelle B bis F trotz der zusätzlichen Parameter nicht verbessert. In Tabelle 5.2 sind die angepassten Geschwindigkeitskoeffizienten für Modell A angegeben. Aus der mathematischen Beschreibung ergibt sich folgendes:

**Tab. 5.2:** *Geschwindigkeitskoeffizienten und Katalysator Kenngrößen für Modell A,  $T=360\text{ °C}$ ,  $x_{C_3H_8,0}=0,02$ ,  $x_{O_2,0}=0,06$ ,  $x_{H_2O,0}=0,2$*

$k_{m,01}$ / $g \cdot s/cm^3$	$k_{m,12}$ / $g \cdot s/cm^3$	$k_{m,13}$ / $g \cdot s/cm^3$	$k_{m,23}$ / $g \cdot s/cm^3$	$^k S_{12}$ -	$\lambda_1$ -	$\lambda_2$ -
$0,84 \pm 0,01$	$17 \pm 0,9$	$3,4 \pm 0,5$	$0,75 \pm 0,14$	0,83	0,04	23

- Da  $k_{m,01} \ll k_{m,12} + k_{m,13}$  stellt die oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der partiellen Oxidation von Propan dar.
- Die Kornselektivität zu Acrylsäure bezogen auf Propen ist 83 %. Da dies eine Katalysator Kenngröße ist, sollte dieser Wert auch dann erreicht werden, wenn Propen statt Propan als Edukt eingesetzt wird, vorausgesetzt der Einfluss durch Porendiffusion ist vernachlässigbar.
- Da  $k_{m,12} > k_{m,23}$  ist Acrylsäure relativ stabil ( $\lambda_2 = 23$ ). Bei den Arbeiten von Recknagel und Köhler [39, 67] lag die Stabilität von Acrylsäure allerdings wesentlich höher ( $\lambda_{\text{Acrylsäure}} = 90$  bzw. 160).
- Da  $k_{m,13} > k_{m,23}$  werden für kleine Verweilzeiten die Nebenprodukte in erster Linie aus Propen gebildet, wohingegen für höhere Verweilzeiten und damit steigender Acrylsäurekonzentration die Nebenprodukte in erster Linie aus Acrylsäure gebildet werden.

Zusammenfassend ergibt sich, dass die partielle Oxidation von Propan gut mit dem in Abb. 5.3 gezeigten Reaktionsnetz und reaktionskinetischen Ansätzen erster Ordnung bezogen auf die kohlenstoffhaltigen Spezies beschrieben werden kann. Wie später gezeigt wird, bleiben dieses Netz und die Ansätze erster Ordnung auch gültig für  $360\text{ °C} \leq T$

$\leq 420$  °C,  $0,01 \leq x_{\text{C}_3\text{H}_8,0} \leq 0,03$ ,  $0,06 \leq x_{\text{O}_2,0} \leq 0,20$  und  $0,0 \leq x_{\text{H}_2\text{O},0} \leq 0,5$ . In Abbildung 5.4 sind die jeweils berechneten Werte für die normierten Konzentrationen über den gemessenen Werten für alle Reaktionsbedingungen aufgetragen. Für Propan und die Nebenprodukte liegen die Abweichung innerhalb von 10 %. Das gleiche gilt für die Acrylsäure für  $y_{\text{Acrylsäure}} \geq 0,15$ . Nur für Propan ist der Fehler in der Berechnung mit +30 % größer als bei den anderen Spezies. Dies lässt sich mit den im Vergleich zu den anderen Komponenten kleinen normierten Konzentration von Propan erklären. Damit zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der mathematischen Beschreibung (Modell A) und den experimentellen Werten.

### 5.1.2 Partielle Oxidation von Propen

Da Propen das Primärprodukt bei der partiellen Oxidation von Propan ist, wurde es als Edukt eingesetzt, um den Reaktionsverlauf genauer zu untersuchen. Es stellt sich vor allem die Frage, ob Propen wirklich direkt zu Acrylsäure reagiert oder möglicherweise über Zwischenprodukte wie beispielsweise Acrolein, dessen Konzentration bei der partiellen Oxidation von Propan vernachlässigt werden konnte. Abb. 5.5 a) und b) zeigen die Ergebnisse der reaktionskinetischen Messung bei  $T=360$  °C und einer Eduktzusammensetzung von 3 % Propen, 9 % Sauerstoff und 20 % Wasser in Stickstoff. Bei dem Wechsel von Propan auf Propen dauerte es ca. 72 Std. bis das Konzentrationsprofil stabil war. Im Verlauf dieser 72 Std. ist die katalytische Aktivität des Kontaktes gesunken. Bei der partiellen Oxidation ist Propen reaktiver im Vergleich mit Propan. In der gleichen Verweilzeit wird bei der partiellen Oxidation von Propen ein Umsatz von  $U=96$  % erreicht, wohingegen bei der Oxidation von Propan nur ein Umsatz von  $U=38$  % erreicht wird. Bei der partiellen Oxidation von Propen entstehen Acrylsäure, CO, CO<sub>2</sub>, Essigsäure und im Gegensatz zu der partiellen Oxidation von Propan war Acrolein nicht mehr vernachlässigbar. Wie bei der partiellen Oxidation von Propan konnte kein Aceton detektiert werden. Da bei einer Reaktionstemperatur von 360 °C der gemessene Propenumsatz zwischen 40 und 96 % lag, wurden Messungen bei niedrigeren Temperaturen ( $T=330$  °C, 310 °C) durchgeführt, um in einem Bereich kleinerer Umsätze zu messen und damit die Kornselektivitäten besser bestimmen zu können. Bei den niedrigen Temperaturen liegt der Propenumsatz zwischen 10 und 80 % und es konnten höhere Acroleinkonzentrationen bis  $y_{\text{Acrolein,max}}=0,1$  gemessen werden. Da die Kornselektivität bezüglich Acrylsäure ungleich null ist, bestätigt sich die direkte Reaktion von Propen zu Acrylsäure. Die Reaktorselektivität bei  $T=360$  °C beträgt bei  $40 \% \leq U \leq 80 \%$  ca. 70 % und liegt damit 7 % höher als bei der Propanoxidation. Ab Umsätzen von  $U \geq 80 \%$  sinkt die Reaktorselektivität zu Acrylsäure. Bei der

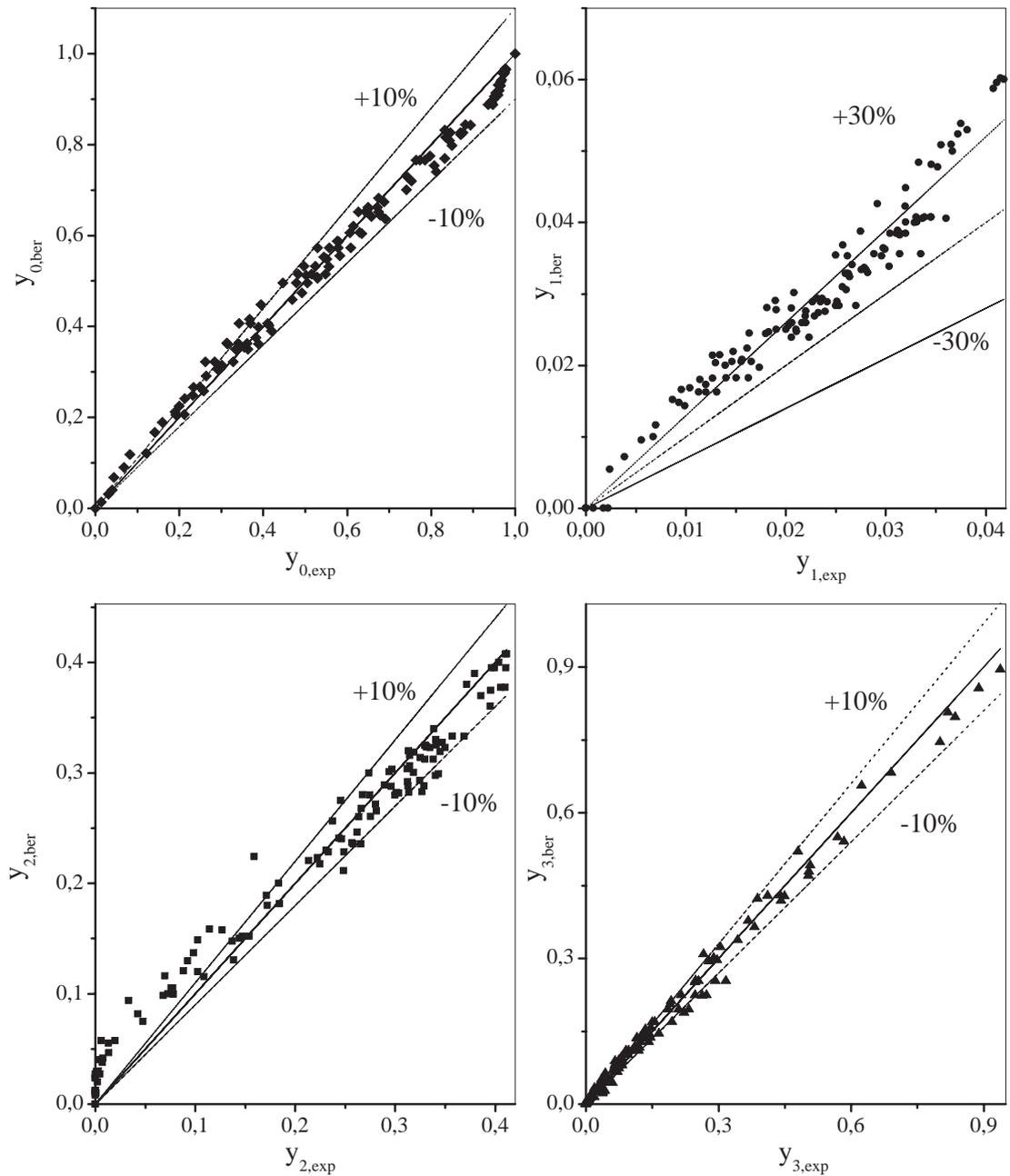
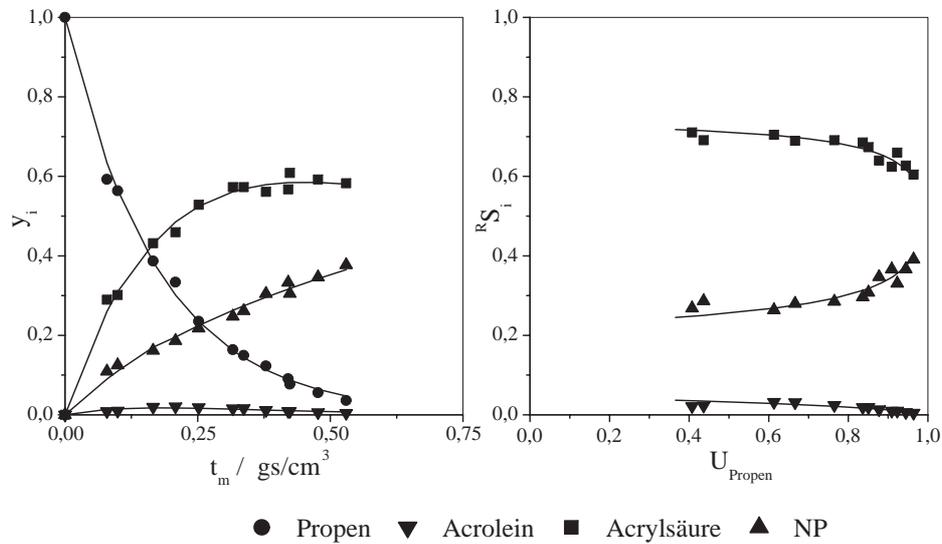


Abb. 5.4: Paritätsdiagramme für Propan, Propen, Acrylsäure und Nebenprodukte für alle Reaktionsbedingungen



**Abb. 5.5:**  $T=360\text{ °C}$ ,  $x_{C_3H_6,0}=0,03$ ,  $x_{O_2,0}=0,09$ ,  $x_{H_2O,0}=0,2$ ; a) Konzentrationen über Verweilzeit, b) Selektivitäten über Umsatz, Linien mit Modell berechnet

Reaktionstemperatur von  $T=360\text{ °C}$  kann bei der partiellen Oxidation von Propen durch den höheren Umsatz und die höhere Selektivität in der gleichen Verweilzeit eine höhere Acrylsäureausbeute von  $Y_{\text{Acrylsäure}}=60\%$  erreicht werden als bei der partiellen Oxidation von Propan mit  $Y_{\text{Acrylsäure}}=22\%$ . Der Konzentrationsverlauf von Acrolein ist qualitativ ähnlich wie der bei der partiellen Oxidation von Propan beschriebene Konzentrationsverlauf von Propen. Somit reagiert Propen nicht nur direkt zu Acrylsäure sondern auch über das Zwischenprodukt Acrolein. Die Produkte CO, CO<sub>2</sub> und Essigsäure werden wie bei der Propanoxidation zu der Pseudospezies Nebenprodukte zusammengefasst und die Zusammensetzung ist ähnlich wie bei der partiellen Oxidation von Propan.

Damit ergibt sich für die partielle Oxidation von Propen folgendes Reaktionsnetz (Abb. 5.6): Propen reagiert über Acrolein zu Acrylsäure und direkt zu den Nebenprodukten und zu Acrylsäure. Acrylsäure reagiert in einer Folgereaktion weiter zu den Nebenprodukten. Die mathematische Beschreibung hat gezeigt, dass der Pfad von Acrolein zu den Nebenprodukten vernachlässigt werden kann. Für die Reaktionsgeschwindigkeiten werden wie bei der partiellen Oxidation von Propan Ansätze erster Ordnung angenommen. Die Linien in Abb. 5.5 repräsentieren die Ergebnisse der mathematischen Beschreibung und zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen und den berechneten Werten. In Tabelle 5.3 sind die angepassten Geschwindigkeitskoeffizienten angegeben.

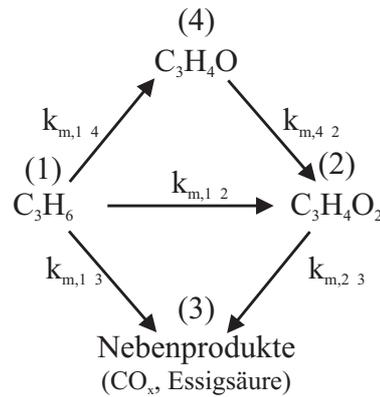


Abb. 5.6: Reaktionsnetz für die partielle Oxidation von Propen

Tab. 5.3: Geschwindigkeitskoeffizienten für K1,  $T=360\text{ °C}$ ,  $x_{C_3H_6,0}=0,03$ ,  
 $x_{O_2,0}=0,09$ ,  $x_{H_2O,0}=0,2$

$k_{m,12}$ /g · s/cm <sup>3</sup>	$k_{m,13}$ / g · s/cm <sup>3</sup>	$k_{m,14}$ / g · s/cm <sup>3</sup>	$k_{m,42}$ / g · s/cm <sup>3</sup>	$k_{m,23}$ /g · s/cm <sup>3</sup>	$^k S_{12}$ -	$^k S_{13}$ -	$\lambda_4$ -
4,2±0,1	1,3±0,1	0,2±0,1	3,2±3,5	0,55±0,08	0,74	0,22	0,06

Aus den Koeffizienten können die in Tabelle 5.3 angegebenen Katalysator Kenngrößen berechnet werden. Die Kornselektivität bezüglich Acrylsäure beträgt dabei  $^k S_{12} = 74\%$  und entspricht den in der Literatur üblicherweise erreichten Werten [74, 15, 16]. Allerdings liegt sie unterhalb des in Tabelle 5.2 berechneten Wertes. Da Acrylsäure sowohl direkt aus Propen und als auch über das Zwischenprodukt Acrolein gebildet wird, kann die Stabilität für Acrylsäure nicht berechnet werden. Bei einem Vergleich der Abbildungen 5.1 b) und 5.5 b) zeigt sich, dass die Reaktorselektivität zu Acrylsäure bei der partiellen Oxidation von Propen über einen größeren Umsatzbereich als bei der partiellen Oxidation von Propan konstant ist. Dies scheint erstaunlich, da erwartungsgemäss die Stabilität gleich sein sollte. Grundsätzlich zeigt sich, dass eine gute Beschreibung der partiellen Oxidation von Propen mit dem in Abb. 5.6 gezeigten Netz und Ansätzen erster Ordnung bezogen auf die Kohlenwasserstoffe möglich ist.

### 5.1.3 Vergleich zwischen der Propan- und Propenoxidation

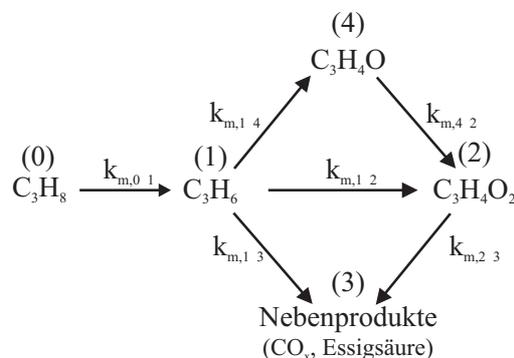
Da Propen das Primärprodukt bei der partiellen Oxidation von Propan ist, wurde es als Edukt eingesetzt, um den Reaktionsverlauf genauer zu untersuchen. Ziel war dabei, die bei der partiellen Oxidation von Propen gewonnenen Werte auf die Ergebnisse der partiellen

Oxidation von Propan zu übertragen. Die berechneten Koeffizienten für die Pfade Propen  $\rightarrow$  Acrylsäure und Propen  $\rightarrow$  Nebenprodukte zeigen jedoch deutliche Unterschiede.  $k_{m,12}$  ist bei der Propanoxidation um den Faktor vier größer als bei der Propenoxidation und  $k_{m,13}$  unterscheidet sich um den Faktor 2,7. Auch die Kornselektivitäten zu Acrylsäure bezogen auf Propen sind unterschiedlich. Folglich lassen sich die Ergebnisse aus der Propenoxidation nicht direkt in das Reaktionsnetz der Propanoxidation übertragen. Da eine Hemmung durch Propen eine Erklärung für den Unterschied in den abgeleiteten Geschwindigkeitskoeffizienten sein könnte, wurden die Ansätze erster Ordnung für die Reaktionen von Propen durch folgenden Ansatz ersetzt:

$$r_{m,1i} = \frac{k_{m,1i} \cdot c_1}{1 + b \cdot c_1}$$

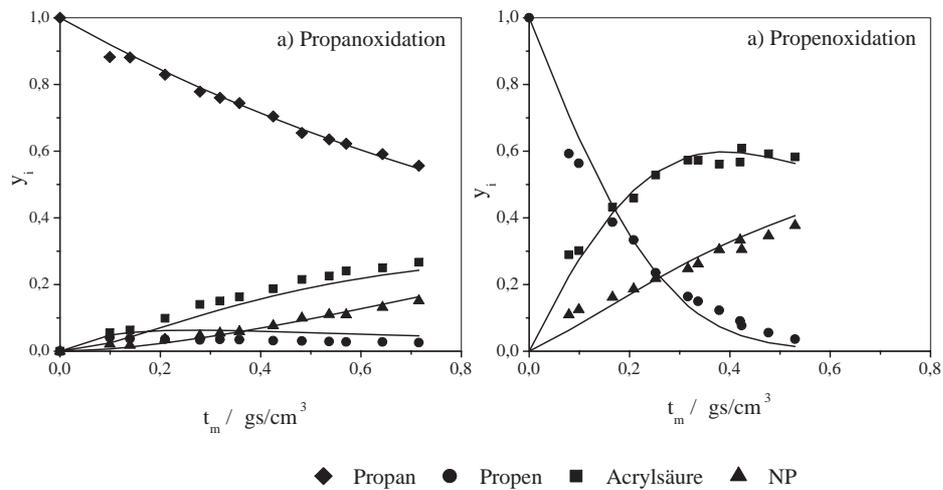
Eine solche Hemmung durch Propen wurde beispielsweise bei der Arbeit von Becker [70] zur partiellen Oxidation von Propen zu Acrolein beobachtet. Um für beide Reaktionen die gleichen Geschwindigkeitskoeffizienten zu berechnen, wurden für die mathematische Berechnung die Ergebnisse der Propan- und Propenoxidation gleichzeitig angepasst. Dazu wurde das in Abb. 5.7 dargestellte Netz benutzt.

Die Ergebnisse dieser simultanen Anpassung sind in Abb. 5.8 und Tabelle 5.4 dargestellt.



**Abb. 5.7:** Reaktionsnetz für die simultane Anpassung für die partielle Oxidation von Propan und Propen

Bei der Anpassung zeigt sich, dass der Pfad von Acrolein zu Acrylsäure vernachlässigt werden kann ( $k_{m,42} = 3 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{s}/\text{cm}^3$ ). Acrolein ist damit ein Folgeprodukt der Propenoxidation und kein Zwischenprodukt mehr. Bei einem Vergleich zwischen den berechneten (Linien) und den experimentellen Ergebnissen (Symbole) sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Vor allem die Acrylsäurebildung wird mit diesem Ansatz ungenau beschrieben. Auch die berechneten Kornselektivität bezüglich Acrylsäure liegt deutlich unter den Werten für die Propan- bzw. Propenoxidation. Somit kann eine Hemmung durch Propen nicht



**Abb. 5.8:** Ergebnisse für die parallele Anpassung bei  $T=360^\circ\text{C}$  mit  
 a)  $x_{\text{C}_3\text{H}_8,0}=0,02$ ,  $x_{\text{O}_2,0}=0,06$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O},0}=0,2$ ; b)  $x_{\text{C}_3\text{H}_6,0}=0,03$ ,  
 $x_{\text{O}_2,0}=0,09$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O},0}=0,2$

die Erklärung für die zuvor genannten Unterschiede in den Geschwindigkeitskoeffizienten sein, die bei der Reaktion von Propan bzw. Propen abgeleitet wurden.

Eine andere Erklärung für diese Diskrepanz könnte eine Veränderung des Katalysators

**Tab. 5.4:** Kinetische Koeffizienten berechnet bei der simultanen Anpassung der Propan- und Propenoxidation

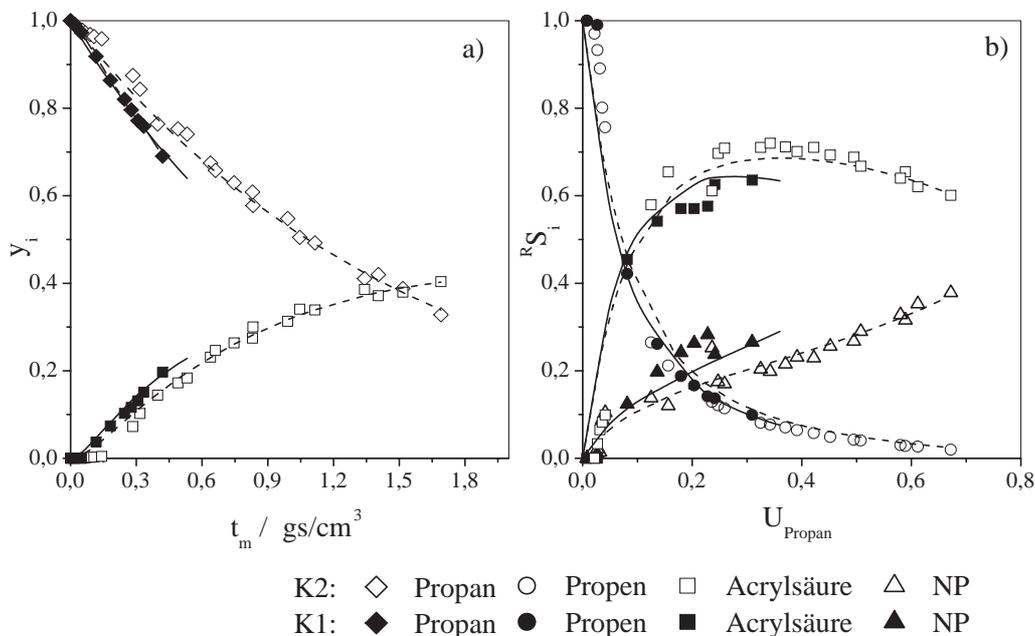
$k_{m,01}$	$k_{m,12}$	$k_{m,13}$	$k_{m,14}$	$k_{m,23}$	b'	$K_{S_{12}}$
/g · s/cm <sup>3</sup>	-	-				
0,84±0,04	9,3±1,1	2,2±0,4	1,9±0,17	0,92±0,17	2,3±0,47	0,69

sein. Wie erwähnt sinkt die Aktivität des Kontaktes während der ersten 72 Std. nach einem Wechsel von Propan zu Propen. Dies scheint erstaunlich, da bei der partiellen Oxidation von Propan Propen entsteht und somit Propen an dem Kontakt schon reagiert hat. Bei einem erneuten Wechsel von Propen zu Propan ist das Konzentrationsprofil zwar sofort stabil, verglichen mit den Ergebnissen des frischen Kontaktes wird aber eine niedrigere Aktivität bei gleicher Selektivität erreicht. Dies deutet auf eine irreversible Änderung des Katalysators hin und kann eine Erklärung für die Unterschiede in den Geschwindigkeitskoeffizienten sein.

## 5.2 Reaktionskinetische Untersuchungen

In den folgenden Abschnitten wird auf den Einfluss der Gasphasenzusammensetzung und der Temperatur auf die Reaktionskinetik eingegangen. Als Katalysatoren wurden zwei unterschiedliche Herstellungsladungen verwendet, die die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung haben und auf die gleiche Art und Weise präpariert wurden: K1 und K2 (s. Kapitel 4.2, Seite 38). Tabelle 4.3 auf S. 42 gibt einen Überblick über die unterschiedlichen Versuchsbedingungen.

### 5.2.1 Einfluss des Katalysators



**Abb. 5.9:** Vergleich der zwei Katalysatoren für  $T=360\text{ °C}$ ,  $x_{\text{C}_3\text{H}_8,0}=0,02$ ,  $x_{\text{O}_2,0}=0,06$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O},0}=0,2$ , a) Konzentrationen über Verweilzeit, b) Selektivitäten über Umsatz

Die zwei Kontakte unterscheiden sich, wie Abbildung 5.9 zeigt, in ihren katalytischen Eigenschaften. Als Vergleich wurden beide Katalysatoren bei  $T=360\text{ °C}$  und mit einer Gasphasenzusammensetzung von 2 Vol.-% Propan, 6 Vol.-% Sauerstoff und 20 Vol.-% Wasser in Stickstoff untersucht. Wie in Abbildung 5.9 zu sehen, ist der Kontakt K1 zwar aktiver aber weniger selektiv zu Acrylsäure als der Kontakt K2. Insgesamt unterscheidet

sich die gemessene Selektivität zu Acrylsäure bei einem Umsatz von 30 % um 6 %. Dieser Unterschied ist reproduzierbar und ist nicht von den Einfahrbedingungen abhängig. In Tabelle 5.5 sind die Geschwindigkeitskoeffizienten für beide Katalysatoren angegeben. Die Geschwindigkeitskoeffizienten für den Kontakt K1 sind alle größer als bei dem weniger aktiven Kontakt K2. Bei den Katalysatorparametern fällt auf, dass die Stabilität der Acrylsäure für den Kontakt K2 höher ist, wohingegen die berechnete Kornselektivität zu Acrylsäure aus Propen für beide Kontakte ungefähr gleich ist. Die höhere Stabilität der Acrylsäure kann den Unterschied in den Reaktorselectivitäten erklären. Ein Einfluss des inneren Stofftransportes kann nicht die Erklärung für die Unterschiede in den Selektivitäten sein. Zum einen wurden mit einer kleineren Schalendicke ( $150\mu\text{m}$  statt  $250\mu\text{m}$ ) für K1 die gleichen Konzentrationsverläufe wie in Abb. 5.9 gemessen und zum anderen ließen die Abschätzungen mit Hilfe der Weisz-Zahl keinen Einfluss der Porendiffusion (vgl. Kapitel 7.10) erkennen.

**Tab. 5.5:** Vergleich der Geschwindigkeitskoeffizienten und Katalysator Kenngrößen für  $T=360\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $x_{\text{C}_3\text{H}_8,0}=0,02$ ,  $x_{\text{O}_2,0}=0,06$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O},0}=0,2$

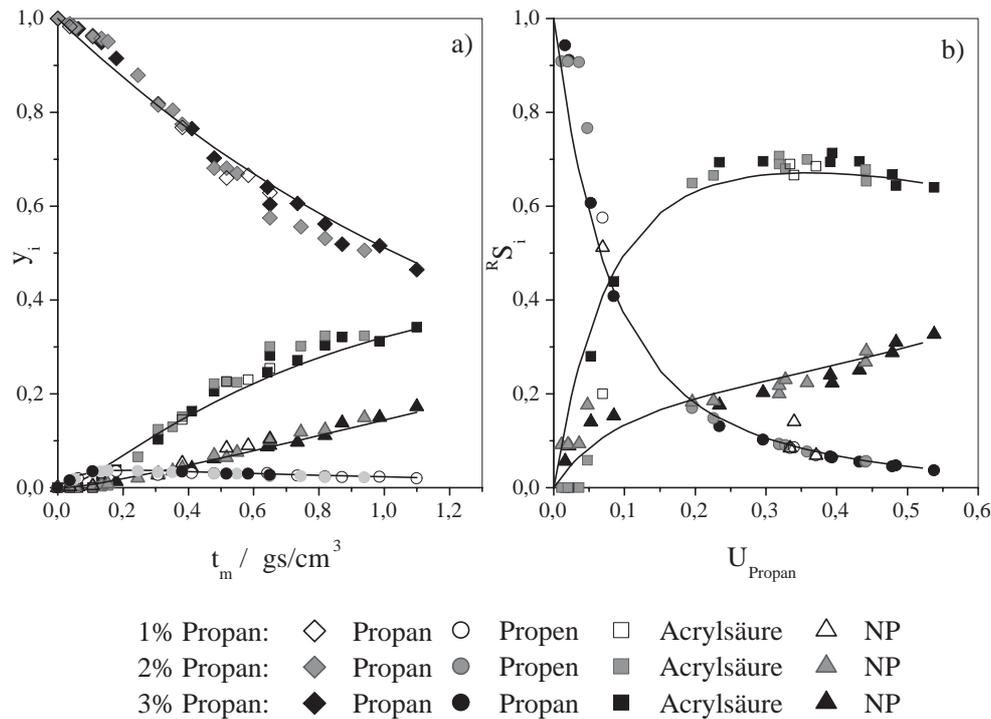
	$k_{\text{m},01}$ / $\text{g} \cdot \text{s}/\text{cm}^3$	$k_{\text{m},12}$ / $\text{g} \cdot \text{s}/\text{cm}^3$	$k_{\text{m},13}$ / $\text{g} \cdot \text{s}/\text{cm}^3$	$k_{\text{m},23}$ / $\text{g} \cdot \text{s}/\text{cm}^3$	${}^k S_{12}$ -	$\lambda_2$ -
K1	$0,84 \pm 0,01$	$17 \pm 0,9$	$3,4 \pm 0,5$	$0,75 \pm 0,14$	0,83	23
K2	$0,67 \pm 0,02$	$11 \pm 1$	$2,5 \pm 0,4$	$0,31 \pm 0,06$	0,81	35

### 5.2.2 Einfluss von Propan

Bei Reaktionen erster Ordnung beeinflusst die Eingangskonzentration des Eduktes den Umsatz nicht, da  $U = 1 - \exp(k_{\text{m},01} \cdot t_{\text{m}})$ . Um den Ansatz erster Ordnung zu überprüfen, wurde bei  $T=360\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $x_{\text{O}_2,0}=0,09$  und  $x_{\text{H}_2\text{O},0}=0,2$  der Eingangsmolenbruch von Propan zwischen  $0,01 \leq x_{\text{C}_3\text{H}_8,0} \leq 0,03$  variiert. Für die Messungen wurde der Kontakt K2 benutzt. In Abbildung 5.10 sind die Ergebnisse für drei unterschiedliche Eingangsmolenbrüche von Propan dargestellt. In den Arbeiten zur partiellen Oxidation von Acrolein und Propen wurde jeweils ein hemmender Einfluss des Eduktes festgestellt [67, 39, 6]. Dies war, wie Abb. 5.10 zeigt, bei der vorliegenden Arbeit nicht der Fall. Die Linien in Abb. 5.10 wurden mit den in der zweiten Zeile in Tabelle 5.5 angegebenen Koeffizienten berechnet. Es zeigt sich, dass der Einfluss der Propankonzentration zu vernachlässigen ist und damit scheint die Annahme erster Ordnung bezogen auf Propan gerechtfertigt zu sein. In der vorliegenden Arbeit ergab sich somit die gleiche Reaktionsordnung bezogen

auf Propan wie bei Novakova et al. [34]. Die Zusammensetzung der Nebenprodukte bleibt bei Änderung des Propananteiles konstant.

Der Einfluss der Propenkonzentration bei der partiellen Oxidation von Propen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht untersucht.



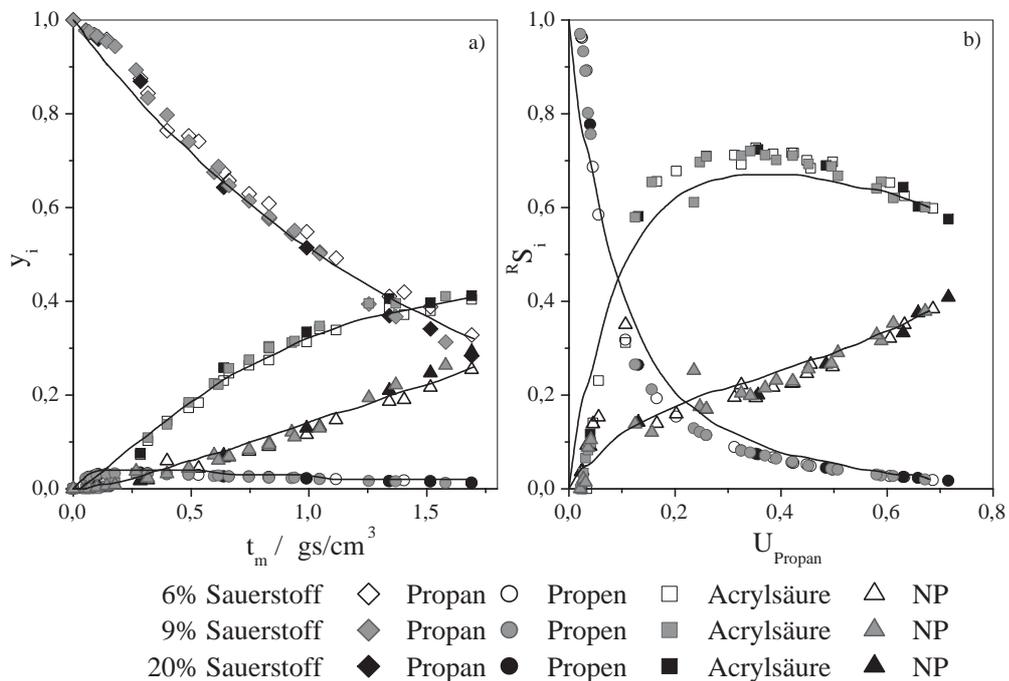
**Abb. 5.10:** Einfluss von  $x_{\text{C}_3\text{H}_8,0}$  bei  $T=360^\circ\text{C}$ ,  $x_{\text{O}_2,0}=0,06$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O},0}=0,2$ , K2, a) Konzentrationen über Verweilzeit, b) Selektivität über Umsatz

### 5.2.3 Einfluss von Sauerstoff

Um den Einfluss des Eingangsmolenbruchs von Sauerstoff bei der partiellen Oxidation von Propan zu quantifizieren, wurde bei einer Reaktionstemperatur von  $T=360^\circ\text{C}$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O},0}=0,2$  und  $x_{\text{C}_3\text{H}_8,0}=0,02$  an dem Kontakt K2 der Sauerstoffmolenbruch zwischen  $x_{\text{O}_2,0}=0,06$  und  $x_{\text{O}_2,0}=0,2$  variiert. In Abbildung 5.11 sind die Ergebnisse dargestellt. Die Linien wurden mit den für K2 in Tabelle 5.5 angegebenen Koeffizienten berechnet. An dem Kontakt K1 wurde bei der gleichen Reaktionstemperatur das Verhältnis von  $2 \leq x_{\text{O}_2,0}/x_{\text{C}_3\text{H}_8,0} \leq 4$  variiert. Qualitativ ist das Ergebnis für beide Kontakte gleich: Der Einfluss des Sauerstoffeingangsmolenbruchs auf die Kinetik ist vernachlässigbar. Der Sauerstoffanteil hat

bei dieser Reaktionstemperatur keinen Einfluss auf die Aktivität, auf die Selektivität zu Acrylsäure und auf die Zusammensetzung der Nebenprodukte. Da der Einfluss des Sauerstoffanteiles für beide Kontakte im untersuchten Bereich von  $0,04 \leq x_{O_2,0} \leq 0,2$  auf die Aktivität und damit auf die Reaktionsgeschwindigkeit vernachlässigbar ist, ist die Reaktionsordnung bezogen auf Sauerstoff null. Folglich stellt gemäß dem Mechanismus von Mars-van-Krevelen die Reoxidation des Katalysators nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar.

Dies entspricht den Ergebnissen von Vitry et al. [36], die zeigten, dass die Aktivierung



**Abb. 5.11:** Einfluss von  $x_{O_2,0}$  bei  $T=360$  °C,  $x_{C_3H_8,0}=0,02$ ,  $x_{H_2O,0}=0,2$ ,  $K2$   
 a) Konzentrationen über Verweilzeit, b) Selektivität über Umsatz

des Alkans und nicht die Reoxidation des Katalysators der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Novakova et al. [34] stellten allerdings eine Reaktionsordnung von 0,26 bezogen auf Sauerstoff für die Reaktion von Propan zu Propen bei der Oxidation von Propan an MoVSbNb-Katalysatoren fest. Die Autoren begründeten diese gebrochene Ordnung mit der Annahme, dass bei der oxidativen Dehydrierung von Propan die Sauerstoffaktivierung und Reoxidation des Katalysators den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt und nicht die Aktivierung des Alkans.

Der Einfluss des Sauerstoffgehaltes bei der partiellen Oxidation von Propen wurde in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht. In den Arbeiten von Köhler et al. [76] und Becker [70] zur partiellen Oxidation von Propen zu Acrolein wurden zwei Bereiche gefunden: Unterhalb eines Verhältnisses von Sauerstoff zu Propen von 1,5 [76] bzw. 3 [70] beschleunigt eine Erhöhung des Sauerstoffanteiles am Reaktoreingang die Umsetzung von Propen, oberhalb dieser Grenzwerte ist der Einfluss vernachlässigbar. Becker beobachtete einen negativen Einfluss der Eingangskonzentration von Sauerstoff auf die Reaktorselectivität bezüglich Acrylsäure. Bei der partiellen Oxidation von Propen zu Acrolein stellten Redlingshöfer et al. [77] eine Abhängigkeit der Reaktionsordnung bezüglich Sauerstoff von der Temperatur fest. Bei einer Temperatur oberhalb 360 °C wechselte die Reaktionsordnung für die Bildung von Acrolein von größer null auf null. Da in der vorliegenden Arbeit der Einfluss der Sauerstoffes nur bei einer Temperatur untersucht wurde, ist es sinnvoll, in nachfolgenden Arbeiten den Einfluss des Sauerstoffs bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen.

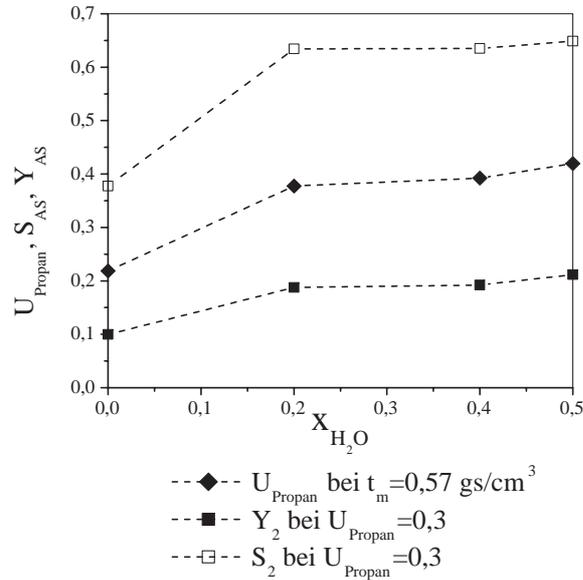
#### 5.2.4 Einfluss von Wasserdampf

Um Reaktorselectivitäten bezüglich Acrylsäure von über 69 % zu erreichen, war es notwendig den Katalysator mit 50 Vol.-% Wasserdampf im Eduktgasgemisch für 24 Std. einzufahren. Die maximal erreichbare Reaktorselectivität bezüglich Acrylsäure betrug nur ca. 40 %, wenn der Katalysator mit 10 Vol.-% Wasserdampf statt 50 Vol.-% Wasserdampf eingefahren wurde.

Um den Einfluss des Wasserdampfes auf die Reaktionskinetik zu untersuchen, wurde der Wasseranteil am Reaktoreingang bei der partiellen Oxidation von Propan und Propen variiert. Dazu wurde bei der partiellen Oxidation von Propan der Wasseranteil am Reaktoreingang zwischen 0 Vol.-% und 50 Vol.-% bei konstanter Temperatur und konstantem  $x_{C_3H_8,0}$  und  $x_{O_2,0}$  variiert ( $T=360$  °C,  $x_{C_3H_8,0}=0,02$ ,  $x_{O_2,0}=0,06$ ). Bei der partiellen Oxidation von Propen lag der Wassereingangsmolenbruch zwischen 0 Vol.-% und 40 Vol.-%, bei konstanter Temperatur und konstantem Sauerstoff- und Propenmolenbruch ( $T=360$  °C,  $x_{C_3H_6,0}=0,03$ ,  $x_{O_2,0}=0,09$ ). Die Messungen wurden mit dem Kontakt K1 durchgeführt.

##### Partielle Oxidation von Propan

Abbildung 5.12 zeigt den Einfluss des Wassermolenbruches auf den Umsatz, die Selectivität zu Acrylsäure und die Ausbeute an Acrylsäure bei der partiellen Oxidation von Propan an K1. Der Umsatz wird bei einer Verweilzeit von  $t_m=0,57$  g · s/cm<sup>3</sup> und die Ausbeute bzw. Selectivität bei einem Umsatz von ca. 30 % verglichen.



**Abb. 5.12:** Einfluss von  $x_{\text{H}_2\text{O},0}$  auf Umsatz, Ausbeute und Selektivität zu Acrylsäure, K1

Der Wasserdampf hat sowohl auf die Aktivität als auch auf die Selektivität zu Acrylsäure einen positiven Einfluss. Bei einer Erhöhung des Wasseranteiles von 0 Vol.-% auf 20 Vol.-% steigen die Ausbeute an Acrylsäure, die Selektivität zu Acrylsäure und der Umsatz stark an. So steigt bei gleicher Verweilzeit der Umsatz von 22 % auf 38 % an und die Selektivität bezüglich Acrylsäure erhöht sich von 38 % auf 63 %. Dieser positive Einfluss des Wasseranteiles auf die Selektivität führt bei einem Umsatz von 30 % zu einer Erhöhung der Acrylsäureausbeute von 11 % auf 19 %. Eine Erhöhung des Wasseranteiles über 20 % hat wenig Einfluss auf die drei Größen. Weiterhin ändert sich die Zusammensetzung der Nebenprodukte in Abhängigkeit des Wassermolenbruches am Reaktoreingang. Bei 0 Vol.-% Wasserdampf beträgt der Anteil von Essigsäure an den Nebenprodukten maximal 5 % statt wie in Abb. 5.2 dargestellt 20 % - 26 % bei 20 Vol.-% Wasserdampf am Reaktoreingang. Damit zeigte sich in dieser Arbeit der gleiche Einfluss des Wasserdampfes auf die Selektivitäten zu den Säuren wie bei Novakova et al. [34] bei der Oxidation von Propan an MoVSbNb-Mischoxiden.

Die Erhöhung der Aktivität und Selektivität mit steigendem Wassereingangsmolenbruch zeigt sich in den in Tabelle 5.6 dargestellten angepassten Geschwindigkeitskoeffizienten.

Bei 20 Vol.-% Wasserdampf sind die Geschwindigkeitskoeffizienten für  $k_{m,01}$  und  $k_{m,12}$  mehr als doppelt bzw. mehr als vierfach so groß wie bei 0 Vol.-%. Der Einfluss auf die

**Tab. 5.6:** Einfluss von  $x_{H_2O,0}$  auf die Geschwindigkeitskoeffizienten bei der partiellen Oxidation von Propan,  $T=360\text{ °C}$ ,  $x_{C_3H_8,0}=0,02$ ,  $x_{O_2,0}=0,06$

$x_{H_2O,0}$	$k_{m,01}$ / g · s/cm <sup>3</sup>	$k_{m,12}$ / g · s/cm <sup>3</sup>	$k_{m,13}$ / g · s/cm <sup>3</sup>	$k_{m,23}$ / g · s/cm <sup>3</sup>	$^k S_{12}$ -	$\lambda_2$ -
-						
0,0	0,40±0,04	4,3±2,6	4,3±2,7	0,34±2,4	0,5	13
0,2	0,84±0,01	17±0,9	3,4±0,5	0,75±0,14	0,83	23
0,4	0,87±0,04	17±3,3	4,5±2,0	0,61±0,42	0,79	28
0,5	0,96±0,05	19±3,8	4,8±2,1	0,60±0,39	0,80	32

Geschwindigkeitskoeffizienten der Nebenproduktbildung ist vernachlässigbar. Dadurch erhöht sich mit der Zugabe von 20 Vol.-% Wasserdampf besonders die Stabilität der Acrylsäure und dies ist eine Erklärung für die höhere Reaktorselektivität. Eine weitere Erhöhung des Wasseranteiles auf 50 Vol.-% bewirkt einen zusätzlichen Anstieg von  $k_{m,01}$  und  $k_{m,12}$  und damit auch der Stabilität.

Bei der partiellen Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure beobachteten Recknagel [39] und Estenfelder [6] einen ähnlichen Einfluss des Wasserdampfes auf die Aktivität. Bei Zugabe von 5 Vol.-% Wasserdampf ( $x_{Acrolein,0}=0,04$ ,  $x_{O_2,0}=0,11$ ) stieg die Umsetzungsgeschwindigkeit des Acroleins um mehr als das doppelte an, wohingegen der Einfluss auf die Konsekutivreaktion von Acrolein und die Folgereaktion von Acrylsäure zu den Nebenprodukten vernachlässigbar war. Dies führte zu einer Erhöhung der Stabilität der Acrylsäure und damit zu einer Erhöhung der maximalen Acrylsäureausbeute. Eine weitere Erhöhung auf 10 Vol.-% hatte keinen Einfluss auf die Geschwindigkeitskoeffizienten.

### Partielle Oxidation von Propen

Bei der partiellen Oxidation von Propen im Rahmen dieser Arbeit zeigte sich, wie in Tabelle 5.7 dargestellt, der gleiche Zusammenhang zwischen Wasseranteil am Reaktoreingang und Aktivität wie bei der partiellen Oxidation von Propan. Der Geschwindigkeitskoeffizient für die Umsetzung von Propen zu Acrylsäure steigt bei einer Erhöhung von 0 Vol.-% auf 20 Vol.-% an. Auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Propen zu den Nebenprodukten ( $k_{m,13}$ ) hat eine Erhöhung des Wasseranteiles keinen Einfluss, aber die Geschwindigkeitskonstante für die Weiterreaktion der Acrylsäure zu den Nebenprodukten ( $k_{m,23}$ ) sinkt mit steigendem Wassergehalt. Dadurch steigen sowohl die Kornselektivität

als auch die Reaktorselectivität bezüglich Acrylsäure. Bei den restlichen Geschwindigkeitskoeffizienten ( $k_{m,14}$ ,  $k_{m,42}$ ) ist aufgrund des relativ großen Fehlers keine Aussage über den Einfluss des Wassergehaltes möglich. Der Einfluss einer zusätzlichen Erhöhung auf 40 Vol.-% ist vernachlässigbar. Wie bei der Propanoxidation ändert sich die Zusammensetzung der Nebenprodukte. Bei 0 Vol.-% Wasserdampf bestehen die Nebenprodukte zu ca. 90% aus  $\text{CO}_x$  während bei 20 Vol.-% und 40 Vol.-% der Anteil der Essigsäure auf ungefähr 30 % steigt. Die Ausbeute an Acrolein steigt ebenfalls mit Erhöhung des Wasseranteiles von 0 Vol.-% auf 20 Vol.-%.

Köhler et al. stellten bei der partiellen Oxidation von Propen zu Acrolein keinen Einfluss bei einer Erhöhung des Wasseranteiles am Reaktoreingang von 0 Vol.-% auf 18 Vol.-% ( $x_{\text{C}_3\text{H}_6,0}=0,06$ ,  $x_{\text{O}_2,0}=0,11$ ) auf die Reaktionskinetik fest [76].

**Tab. 5.7:** Einfluss von  $x_{\text{H}_2\text{O},0}$  auf die Geschwindigkeitskoeffizienten bei der partiellen Oxidation von Propen,  $T=360$  °C,  $x_{\text{C}_3\text{H}_6,0}=0,03$ ,  $x_{\text{O}_2,0}=0,09$

$x_{\text{H}_2\text{O},0}$	$k_{m,12}$	$k_{m,13}$	$k_{m,14}$	$k_{m,42}$	$k_{m,23}$	$^k S_{12}$
-	/ g · s/cm <sup>3</sup>	-				
0,0	1,4±0,2	1,6±0,1	0,11±0,17	0,0±0,21	6,6±14	0,45
0,2	4,2±0,1	1,3±0,1	0,2±0,1	3,2±3,5	0,55±0,08	0,74
0,4	4,5±0,4	1,3±0,1	0,52±0,39	0,62±0,0,1	0,11±11	0,70

Zusammenfassend ergibt sich, dass Wasserdampf die partielle Oxidation von Propan bzw. Propen auf zwei Arten beeinflusst:

1. Bei gleichen Reaktionsbedingungen zeigt der Katalysator, der mit  $x_{\text{H}_2\text{O},0}=0,1$  eingefahren wurde ungefähr die gleiche Aktivität, aber eine um etwa 15 % niedrigere Selektivität zu Acrylsäure als der Katalysator, der mit  $x_{\text{H}_2\text{O},0}=0,5$  eingefahren wurde.
2. Unter Betriebsbedingungen führt ein Absenken von  $x_{\text{H}_2\text{O},0} \geq 0,2$  auf  $x_{\text{H}_2\text{O},0}=0,0$  zu einer niedrigeren Aktivität und Selektivität zu Acrylsäure. Bei anschließender Erhöhung auf  $x_{\text{H}_2\text{O},0}=0,2$  wurden die gleichen Werte wie vor dem Absenken des Wassergehaltes erreicht.

zu 1):

Wasserdampf scheint direkt für die Bildung der selektiven Phase notwendig zu sein. Novakova et al. [34] beobachteten bei MoVSbNb-Kontakten Unterschiede in der Phasenzusammensetzung je nach Einfahrbedingungen. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine röntgendiffraktrometrischen Untersuchungen durchgeführt wurden, lassen sich Kontakte, die mit 50 Vol.-% bzw. 10 Vol.-% eingefahren wurden, bezüglich ihrer Phasenzusammensetzung nicht vergleichen.

zu 2) :

Der positive Einfluss von Wasserdampf auf Aktivität und Selektivität kann mit einer Erhöhung der Desorptionsgeschwindigkeit von Acrylsäure [78] und Stabilisierung der selektiven Phasen begründet werden [34]. Recknagel [39] beobachtete bei der partiellen Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure eine Relaxationszeit von 1 Std. bei einer Reduzierung von  $x_{\text{H}_2\text{O},0}=0,05$  auf  $x_{\text{H}_2\text{O},0}=0,0$  bis ein stationärer Zustand erreicht wurde. Daraus schlussfolgerte er, dass der positive Einfluss von Wasserdampf auf die Aktivität und Selektivität auf eine Reaktion des Festkörpers zurückzuführen ist. Eine solche Reaktion des Katalysators kann bei der vorliegenden Arbeit nicht ausgeschlossen werden und kann eine Erklärung für den positiven Einfluss von Wasserdampf sein.

Da durch die Zufuhr von Wasserdampf die Wärmekapazität des Gasgemisches erhöht wird und damit zu einer Verbesserung der Wärmeabfuhr am Katalysatorkorn führt, könnte der positive Effekt bezüglich der Selektivität zu Acrylsäure ebenso durch das Vermindern einer möglichen Katalysatorüberhitzung erklärt werden. Dies kann aber ausgeschlossen werden, da die Aktivität ebenfalls steigt und diese im Falle einer Verminderung der Kornüberhitzung sinken müsste. Ebenso kann der Einfluss des Wasserdampfes auf die Reoxidationsgeschwindigkeit des Katalysators ausgeschlossen werden, da wie oben gezeigt wird, die Reaktionsordnung bezogen auf Sauerstoff null ist und somit die Reoxidation nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion darstellt.

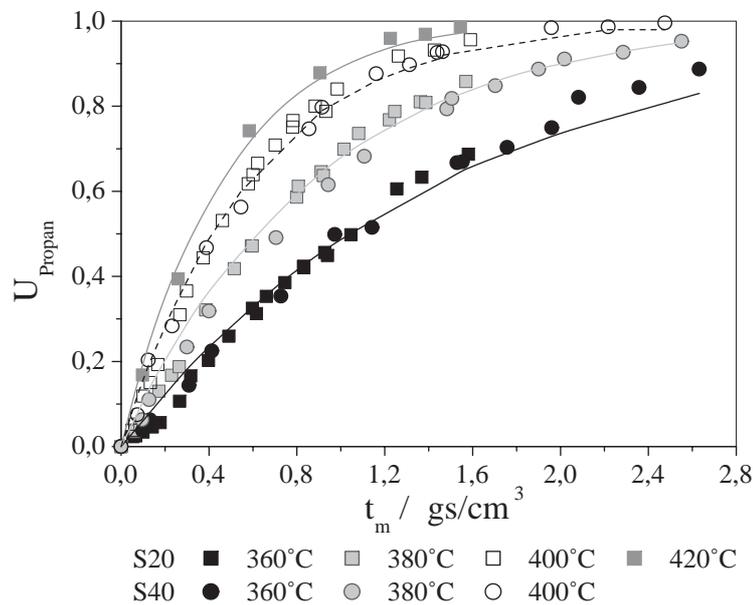
### 5.2.5 Einfluss der Temperatur und der Schalendicke

Der Einfluss der Temperatur ( $360\text{ °C} \leq T \leq 420\text{ °C}$ ) bei der partiellen Oxidation von Propan wurde sowohl an K1 mit 10 Gew.-% (=S10) als auch an K2 (20 Gew.-% (=S20) bzw. 40 Gew.-% (=S40) Aktivmasse) untersucht. Mit diesen Messungen waren somit gleichzeitig Aussagen über den Einfluss der Schalendicke möglich (s. Tabelle 4.3). Bei der partiellen Oxidation von Propen wurde an dem Kontakt K1 (10 Gew.-% Aktivmasse) die Temperatur zwischen  $310\text{ °C} \leq T \leq 360\text{ °C}$  variiert.

## Partielle Oxidation von Propan

Wie Abb. 5.13 zeigt, steigt mit Erhöhung der Temperatur wie erwartet die Aktivität. Gleichzeitig aber sinkt die Selektivität bezüglich Acrylsäure und damit steigt der Anteil der Nebenprodukte. Zudem verschiebt sich die Zusammensetzung der Nebenprodukte: Mit steigender Temperatur wird mehr  $\text{CO}_x$  statt Essigsäure gebildet. Auf die Selektivität zu Propan hat eine Erhöhung der Temperatur keinen Einfluss.

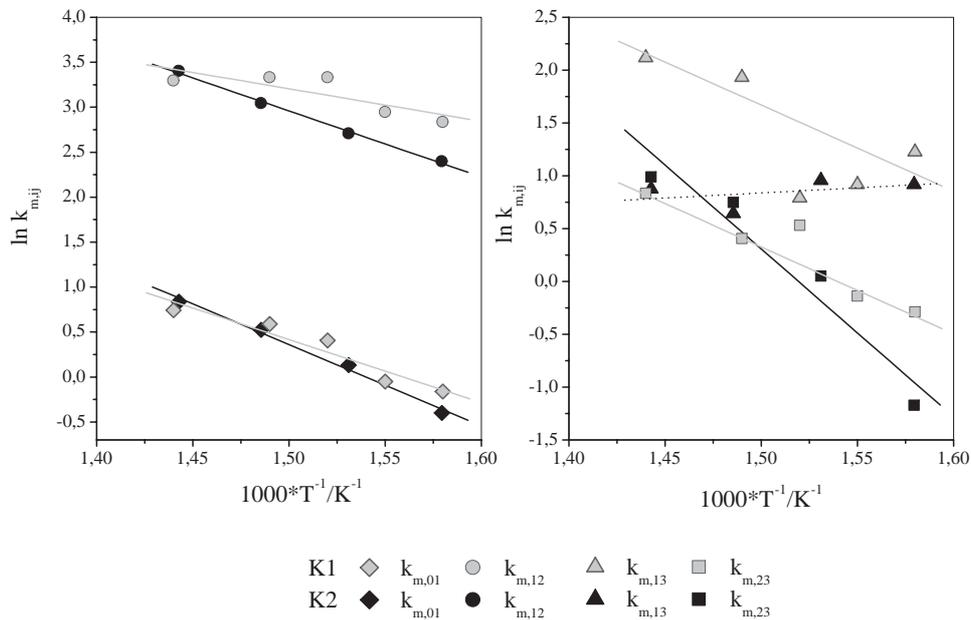
Die Abhängigkeiten der mit der mathematischen Anpassung bestimmten Reaktionsge-



**Abb. 5.13:** Umsatzverläufe in Abhängigkeit der Temperatur für  $x_{\text{C}_3\text{H}_8,0}=0,02$ ,  $x_{\text{O}_2,0}=0,09$  (S20) bzw.  $0,1$  (S40),  $x_{\text{H}_2\text{O},0}=0,2$  für K2 S20 bzw. S40

schwindigkeiten von der Temperatur folgen, wie Abb. 5.14 zeigt, der Beziehung nach Arrhenius. Allerdings ist die Aktivierungsenergie bei K2 für  $k_{m,13}$  leicht negativ. Wie Abb. 5.14 zeigt, ist die Temperaturabhängigkeit der Koeffizienten bei der partiellen Oxidation von Propan für die beiden verwendeten Katalysatoren unterschiedlich und damit ergeben sich unterschiedliche Aktivierungsenergien (s. Tabelle 5.8 auf S. 76).

Die Aktivierungsenergien bei K1 liegen zwischen 31 kJ/mol und 71 kJ/mol und bei K2 zwischen 61 kJ/mol und 132 kJ/mol. Die niedrigste Aktivierungsenergie ergab sich für

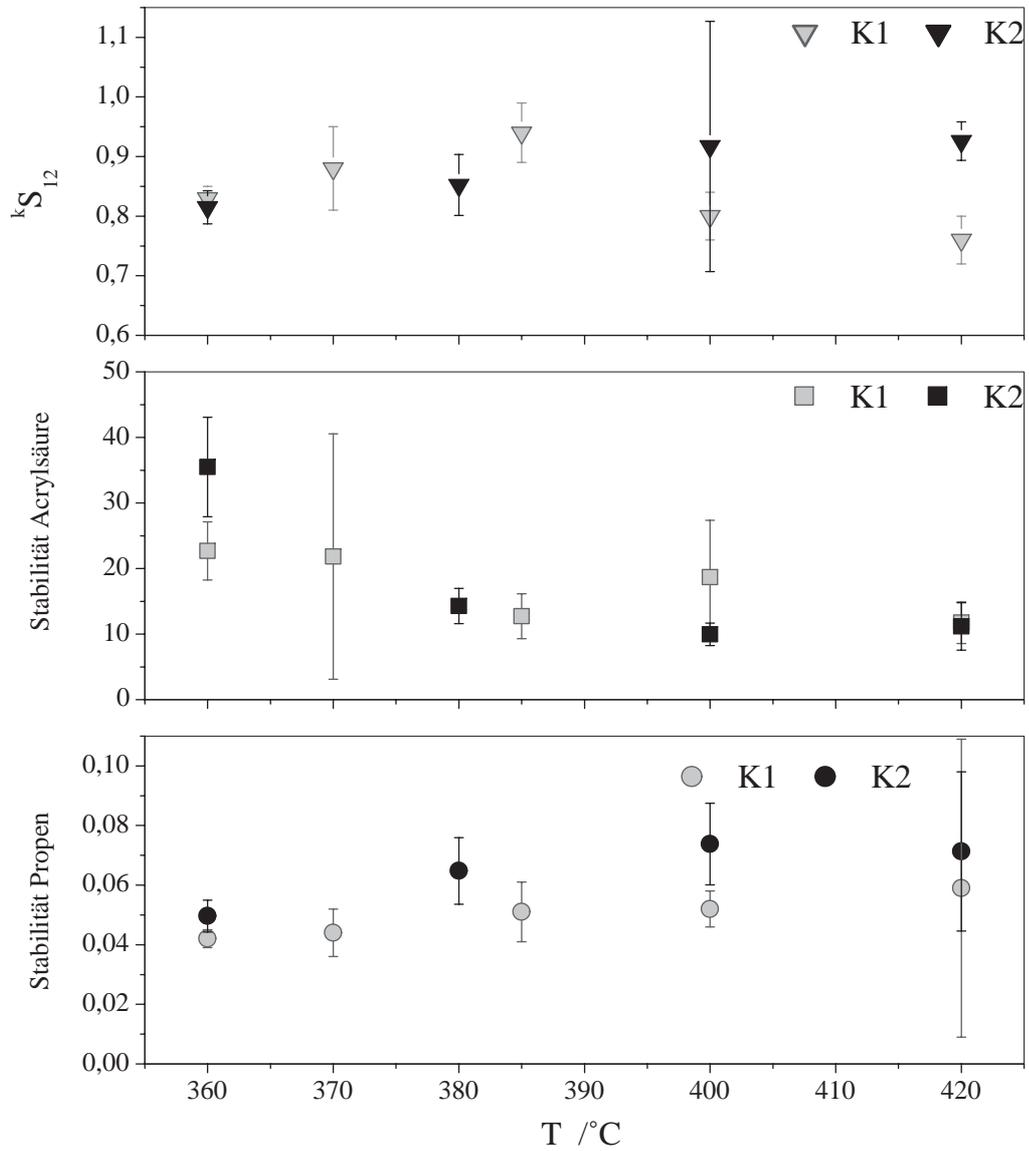


**Abb. 5.14:** Arrheniusdiagramm für K1 und K2 für die Oxidation von Propan,  $x_{C_3H_8,0}=0,02$ ,  $x_{O_2,0}=0,06$  (K1) bzw.  $0,09$  (K2),  $x_{H_2O,0}=0,2$

die Reaktion von Propen zu Acrylsäure und die höchsten Aktivierungsenergien wurden für die Bildung der Nebenprodukte berechnet. Novakova et al. [34] ermittelten bei der partiellen Oxidation von Propan an MoVSbNb-Mischoxiden ähnliche Werte für die Aktivierungsenergien. Sie betrachteten dabei die Schritte von Propan zu Propen und von Propen zu Acrylsäure, Essigsäure, CO bzw. CO<sub>2</sub>.

Die Standardabweichung für den Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_{m,13}$  ist bei beiden Katalysatoren relativ groß bezogen auf seinen eigentlichen Wert. Folglich ergibt sich ein großer Fehler für die Aktivierungsenergie der Reaktion von Propen zu den Nebenprodukten, der keine sinnvolle Aussage erlaubt. So ist die berechnete Aktivierungsenergie für die Reaktion von Propen zu den Nebenprodukten für K2 negativ, aber die Standardabweichung ist so groß, dass der berechnete Wert nicht relevant ist. Um derartige Fehler zu minimieren, sind weitere Messungen notwendig.

In Abbildung 5.15 ist die Abhängigkeit der Katalysatorparameter  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  und  ${}^kS_{12}$  von der Temperatur dargestellt. Es ergeben sich durch die große Standardabweichung von  $k_{m,13}$  relativ große Fehler, dennoch zeigt sich, dass die Stabilität von Acrylsäure mit steigender Temperatur sinkt. Das heisst, einerseits wird die maximale Acrylsäureausbeute durch die höhere Aktivität in einer kürzeren Verweilzeit erreicht, aber andererseits sinkt



**Abb. 5.15:** Abhängigkeit der Katalysatorparameter von der Temperatur,  $x_{\text{C}_3\text{H}_8,0} = 0,02$ ,  $x_{\text{O}_2,0} = 0,06$  (K1) bzw.  $0,09$  (K2),  $x_{\text{H}_2\text{O},0} = 0,2$

die maximale Ausbeute durch die niedrigere Selektivität. Bei den anderen Parametern ist aufgrund der hohen Fehler keine eindeutige Aussage über den Einfluss der Temperatur möglich.

**Tab. 5.8:** Aktivierungsenergien für K1 und K2 für die partielle Oxidation von Propan,  $x_{\text{C}_3\text{H}_8,0}=0,02$ ,  $x_{\text{O}_2,0}=0,06$  (K1) bzw.  $0,09$  (K2),  $x_{\text{H}_2\text{O},0}=0,2$

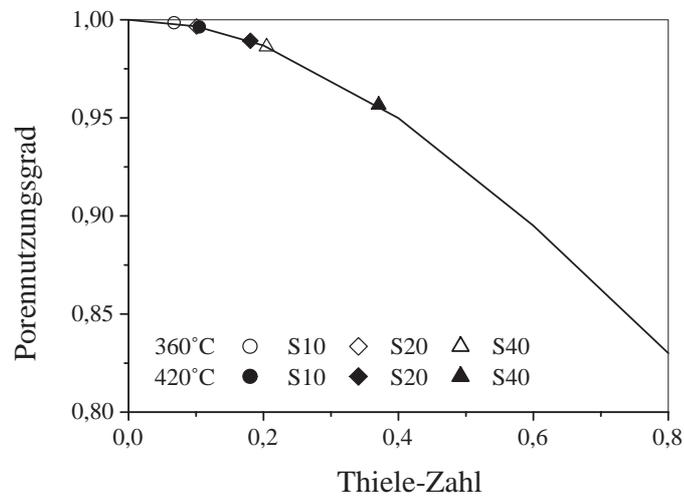
	$E_A/\text{kJ/mol}$	$E_A/\text{kJ/mol}$	$E_A/\text{kJ/mol}$	$E_A/\text{kJ/mol}$
Kat	Propan-Propen	Propen-Acrylsäure	Propen-NP	Acrylsäure-NP
K1	$59\pm 1$	$31\pm 1$	$71\pm 21$	$61\pm 5$
K2	$75\pm 2$	$61\pm 14$	$(-24\pm 73)$	$132\pm 6$

In Abbildung 5.13 sind die Ergebnisse für den Schalenkontakt K2 mit 20 Gew.-% (entspricht einer Schalendicke von  $250\ \mu\text{m}$ ) und 40 Gew.-% (entspricht einer Schalendicke von  $360\ \mu\text{m}$ ) zusammen dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass bis zu einer Temperatur von  $400\ \text{°C}$  die Schalendicke keinen Einfluss auf die Aktivität hat. Die Schalendicke hat ebenfalls keinen Einfluss auf die Kornselektivität zu Propen und auf die Reaktorselectivität zu Acrylsäure. Bei einem Einfluss der Porendiffusion müsste die Kornselektivität zu Propen mit Erhöhung der Schalendicke und Temperatur sinken [75]. Ebenfalls kein Einfluss der Schalendicke zeigte sich bei Messungen mit dem Kontakt K1 mit einer Schalendicke von  $150\ \mu\text{m}$  bzw.  $250\ \mu\text{m}$ . In Abbildung 5.16 ist die Abhängigkeit des Porennutzungsgrads von der Thiele-Zahl (s. Kapitel 7.6.3) für unterschiedliche Schalendicken und Temperaturen dargestellt. Es zeigt sich, dass für Temperaturen bis  $420\ \text{°C}$  der Porennutzungsgrad  $\eta \geq 95\ \%$  ist. Somit zeigen sowohl die experimentellen Ergebnisse als auch die Abschätzungen mit Hilfe der Weisz-Zahl (s. S. 124), dass der Einfluss der Porendiffusion auf die Kinetik vernachlässigbar ist.

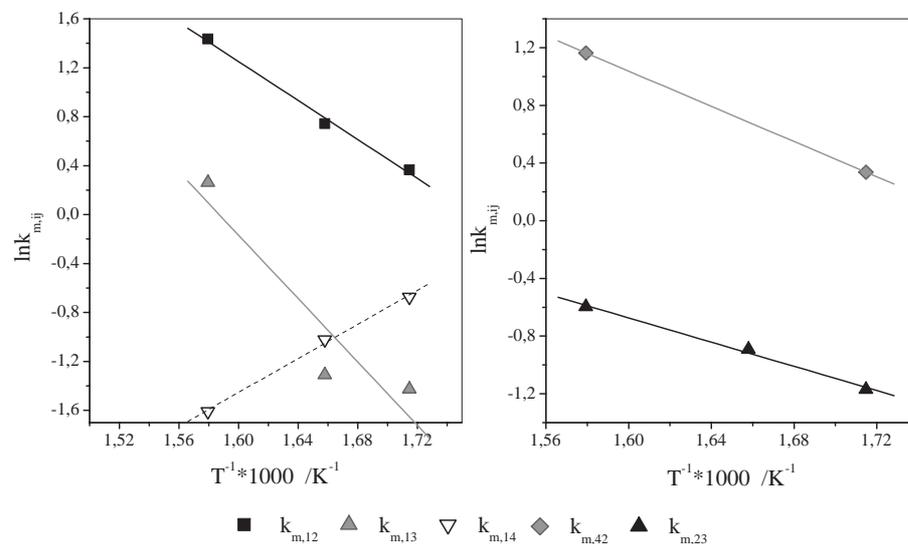
### Partielle Oxidation von Propen

Die Abhängigkeiten der mit der mathematischen Anpassung bestimmten Geschwindigkeitskoeffizienten von der Temperatur folgen wie Abb. 5.17 zeigt der Beziehung nach Arrhenius. Allerdings ergibt sich für  $k_{m,14}$  eine negative Aktivierungsenergie.

Die Aktivierungsenergien für die Reaktion von Propen zu Acrolein ( $k_{m,14}$ ) und Acrolein zu Acrylsäure ( $k_{m,42}$ ) lassen sich nicht genau angeben. Die Fehler für die kinetischen Parameter sind zu groß und dies führt zu einer großen Ungenauigkeit bei der Berechnung der Aktivierungsenergien. Bei Temperaturen von  $T \geq 330\ \text{°C}$  ist die Acroleinkonzentration



**Abb. 5.16:** Porennutzungsgrad in Abhängigkeit von der Thiele-Zahl für unterschiedliche Temperaturen,  $x_{\text{C}_3\text{H}_8,0}=0,02$ ,  $x_{\text{O}_2,0}=0,1$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O},0}=0,2$  für K2 mit 20 bzw. 40 Gew.-%



**Abb. 5.17:** Arrhenius-Diagramm für die partielle Oxidation von Propen (K1),  $x_{\text{C}_3\text{H}_6,0}=0,03$ ,  $x_{\text{O}_2,0}=0,09$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O},0}=0,2$

$y_{\text{Acrolein}} \leq 0,02$  und damit ist eine genaue Bestimmung der Geschwindigkeitsparameter für die Bildung und Weiterreaktion von Acrolein nicht möglich. Es wurde auch keine Verbesserung erzielt, wenn der Pfad von Acrolein zu den Nebenprodukten berücksichtigt wurde.

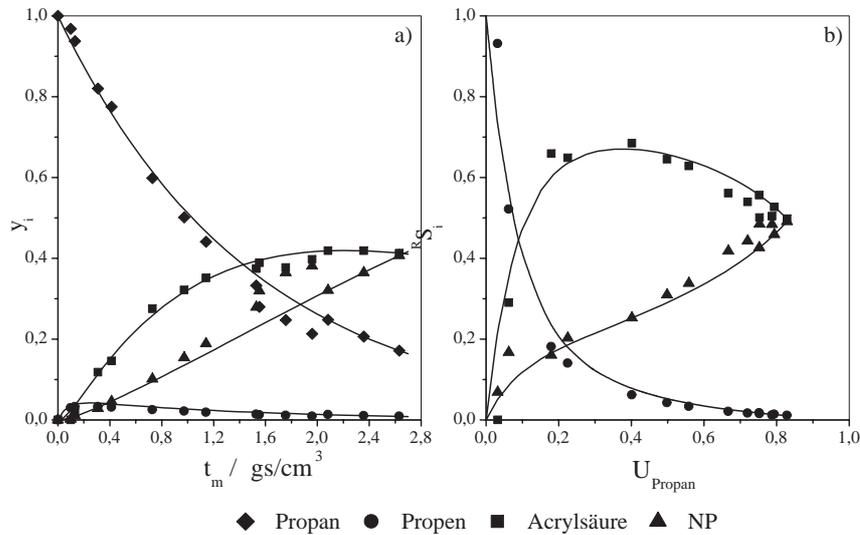
Die berechneten Aktivierungsenergien (vgl. Tabelle 5.9) liegen zwischen 35 kJ/mol und 108 kJ/mol. Im Gegensatz zu Becker [70] konnten in dieser Arbeit für die Umsetzung von Propen nicht zwei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung beobachtet werden. Bei Becker sank die Aktivierungsenergie ab einer Temperatur von ca. 350 °C von 135 kJ/mol auf 50 kJ/mol. Er führte dies auf den Einfluss von Stofftransportvorgängen zurück. Bei der vorliegenden Arbeit kann ein Einfluss der Porendiffusion für den Temperaturbereich  $310 \text{ °C} \leq T \leq 360 \text{ °C}$  und eine Schalendicke von 150  $\mu\text{m}$  ausgeschlossen werden. Die Abschätzungen des Porennutzungsgrades mit Hilfe der Weisz-Zahl (vgl. Kapitel 7.6.3) ergaben Porennutzungsgrade von  $\eta > 95 \%$  und bestätigten, dass der Einfluss der Porendiffusion vernachlässigbar ist. Für Schalendicken von 250  $\mu\text{m}$  bzw. 360  $\mu\text{m}$  wäre nur für letztere ein Einfluss der Porendiffusion auf die Aktivität ab einer Temperatur von 330 °C zu erwarten ( $\eta \leq 95 \%$ ).

**Tab. 5.9:** Aktivierungsenergien für die partielle Oxidation von Propen (K1),  
 $x_{\text{C}_3\text{H}_6,0} = 0,03$ ,  $x_{\text{O}_2,0} = 0,09$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O},0} = 0,2$

$E_A/\text{kJ/mol}$	$E_A/\text{kJ/mol}$	$E_A/\text{kJ/mol}$	$E_A/\text{kJ/mol}$	$E_A/\text{kJ/mol}$
Propen-Acrylsäure	Propen-NP	Propen-Acrolein	Acrolein-Acrylsäure	Acrylsäure-NP
$66 \pm 1$	$108 \pm 1$	$(-58 \pm 38)$	$51 \pm 155$	$35 \pm 6$

### Fazit

Die partiellen Oxidationen von Propan und Propen an dem untersuchten Mehrkomponentenkontakt lassen sich mit Hilfe einfacher Reaktionsnetze und Geschwindigkeitsgleichungen 1. Ordnung bezogen auf die kohlenstoffhaltigen Spezies mit hinreichender Genauigkeit beschreiben. Zur formalen Wiedergabe des Reaktionsgeschehens genügen Reaktionsnetze, die wesentlich einfacher sind als die auf mechanistischen Überlegungen bestehenden Vorschläge in der Literatur. Dabei stehen die vereinfachten Netze nicht im Widerspruch mit den mechanistischen Ansätzen. Bei der partiellen Oxidation von Propan stellt die Aktivierung des Alkans und nicht die Reoxidation des Katalysators den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Die Versuche mit Propen als Edukt bestätigen, dass dies wesentlich reaktiver als Propan ist. Weiterhin zeigte sich, dass Acrylsäure direkt aus Propen gebildet wird. Acrylsäure entsteht gleichzeitig aus Acrolein, das als



**Abb. 5.18:**  $T=360^\circ\text{C}$ ,  $x_{\text{C}_3\text{H}_8,0}=0,02$ ,  $x_{\text{O}_2,0}=0,09$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O},0}=0,2$ ,  $K2\ S40$ , a) Konzentrationen über Verweilzeit, b) Selektivitäten über Umsatz

Zwischenprodukt bei der partiellen Oxidation von Propen gebildet wird.

Die bei der Untersuchung der Propenoxidation ermittelten kinetischen Koeffizienten können bei der formalen Beschreibung der Propanoxidation nicht benutzt werden, da die Anpassung unterschiedliche Werte ergibt. Dies beruht zumindest teilweise auf der irreversiblen Veränderung des oxidischen Katalysators in Gegenwart relativ hoher Propenkonzentrationen.

Die Zugabe von Wasserdampf hat bei beiden Reaktionen einen positiven Einfluss auf die Aktivität des Katalysators und die selektive Bildung von Acrylsäure. In beiden Fällen kann die Temperaturabhängigkeit der kinetischen Koeffizienten im Rahmen der Messgenauigkeit mit Hilfe der Arrhenius-Beziehung beschrieben werden. Bei der Untersuchung konnten Stoff- und Wärmetransporteinflüsse vernachlässigt werden.

Für nachfolgende Arbeiten wäre es interessant, zusätzlich Acrolein als Edukt einzusetzen, um das Reaktionsnetz zu überprüfen und seine Reaktivität mit der von Propen zu vergleichen. Ausserdem sollte die Stabilität der Acrylsäure experimentell bestimmt werden.

Am Katalysator K2 wurden bei  $360^\circ\text{C}$  mit 40 Gew.-% Aktivmasse Reaktorselectivitäten zu Acrylsäure von 70% im Bereich von Propanumsätzen zwischen 25 % und 50 % gemessen. Ab einem Umsatz von 50 % sinkt die Reaktorselectivität zu Acrylsäure auf einen Wert von 50 % bei einem Umsatz von 83 % (s. Abb. 5.18). Die in der vorliegen-

den Arbeit gemessene maximale Acrylsäureausbeute beträgt 42 %. Dieser Wert ist zwar geringer als der in der Patentliteratur [8] genannte bislang günstigste Wert. Verglichen mit den in Tabelle 2.1 auf S. 10 zusammengestellten Literaturangaben sind diese Werte jedoch vorteilhaft.

## 5.3 Potentiometrische Messungen

Die prinzipielle Eignung der oxidischen Katalysatorelektrode wurde mit Hilfe von Gleichgewichtsmessungen überprüft, bei denen die Mess- und Referenzseite mit Stickstoff/ Sauerstoffmischungen gespült wurden (vgl. Kapitel 7.3). Für die untere Grenztemperatur ergab sich ein Wert von 400 °C. Bei T=484 °C änderte sich bei Variation von  $x_{O_2}$  ( $0,01 \leq x_{O_2} \leq 0,21$ ) auf der Messeite im Laufe der Messungen die Katalysatorzusammensetzung, was durch einen Farbwechsel angezeigt wurde. Die zunächst schwarze Elektrode war nach den Messungen grün. Diese Veränderung konnte durch simultane TG/ DTA-Messungen bestätigt werden (vgl. Kapitel 7.4). Trotzdem zeigte die Messzelle die im Gleichgewicht zu erwartenden Werte, denn diese sind von der Natur der Messelektrode unabhängig. Damit bleibt die Katalysatorelektrode trotz der beobachteten Veränderung weiterhin funktionsfähig und genügt den in Kapitel 3 beschriebenen Anforderungen.

Alle potentiometrischen Messungen wurden bei T=360 °C durchgeführt. Dabei traten im Rahmen der vorliegenden Arbeit Probleme auf, die sich in den Vorgängerarbeiten von Estenfelder [6] und Köhler [67] nicht zeigten. Im Folgenden wird zunächst auf diese experimentellen Probleme eingegangen und anschließend werden die Ergebnisse der potentiometrischen Messungen vorgestellt und diskutiert. Aufgrund des zeitlich begrenzten Rahmens der vorliegenden Arbeit und der unten genannten experimentellen Schwierigkeiten können diese nur als Ergebnisse orientierender Messungen betrachtet werden.

### 5.3.1 Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Sauerstoffaktivität

Bei der Bestimmung der Sauerstoffaktivität war ca. jede dritte der präparierten Zellen zur Bestimmung der Sauerstoffaktivität in-situ nicht geeignet. Zum Einfahren der Zellen wurde der Teilstrom der ersten Zapfstelle ( $x_{O_2} = 0,06$ ,  $x_{C_3H_8} = 0,02$ ,  $x_{H_2O} = 0,2$ ) für 24 Std. über die Elektrode geleitet. Die nach dieser Einlaufphase gemessene stationäre Potentialdifferenz lag in der Regel zwischen 140 - 150 mV. Bei jeder dritten Zelle jedoch lag sie nach der Einlaufphase bei 30 - 80 mV und damit deutlich unter dem normalerweise gemessenen Wert, aber auch oberhalb der im Gleichgewicht zu erwartenden Potentialdifferenz von 11,6 mV (s. Kapitel 7.3). Die Durchführung von Gleichgewichtsmessungen mit einer solchen Zelle zeigte, dass die Zelle an sich für die potentiometrischen Messungen geeignet war. Damit konnte eine schlechte Haftung der Elektroden bzw. des Drahtes auf dem Elektrolyten oder eine zu geringe Porosität der Elektroden als Grund für diese niedrige

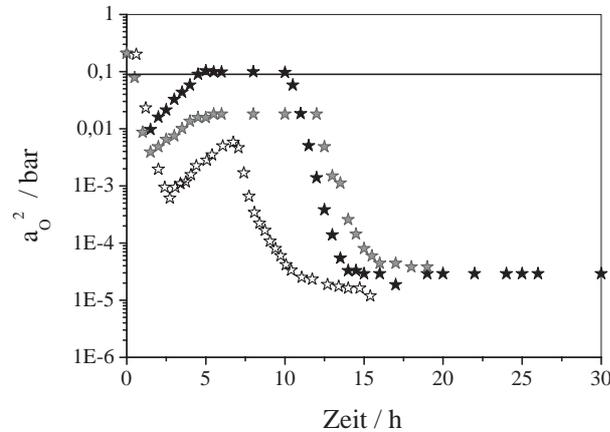
Potentialdifferenz ausgeschlossen werden. Anscheinend hatte sich der Katalysator durch das Sintern der Elektrode verändert, obgleich die TG/DTA-Messungen keinen Hinweis auf derartige Veränderungen bei  $T \leq 320 \text{ }^\circ\text{C}$  geben konnten.

Ein weiteres Problem zeigte sich bei einigen Zellen im Verlauf der Messungen: Die Potentialdifferenz sank während der potentiometrischen Messungen zum Einfluss der Gasphasenzusammensetzung ( $a_{\text{O}_2}^2$  über der Verweilzeit) kontinuierlich auf einen Wert von 50 - 80 mV und blieb dann konstant. Sobald der Wert nach dem Absinken konstant war, hatte eine Änderung der Gasphasenzusammensetzung keinen Einfluss mehr. Die mit einer solchen Zellen durchgeführten Gleichgewichtsmessungen zeigten wiederum, dass die Zelle an sich für potentiometrische Messungen geeignet war.

Der Grund für beide Phänomene kann nur bei dem Katalysator selbst liegen. Er reagiert sehr stark auf äußere Einflüsse. So verringert sich zum Beispiel die Selektivität zu Acrylsäure, wenn der Katalysator bei hohen Temperaturen für mehrere Stunden mit Stickstoff gespült wird. Ebenso wird der Katalysator bei Temperaturen über  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  zerstört. Somit könnten Temperaturüberhitzungen in der Katalysatorelektrode den Katalysator so in seiner Struktur verändern, dass er katalytisch nicht mehr aktiv ist. Eine Möglichkeit zur Überprüfung wäre, die Katalysatormasse der Elektrode so weit zu erhöhen, dass der Umsatz an der Katalysatorelektrode größer als 10 % wird. Mit Hilfe dieser Umsatzmessungen wäre es möglich Änderungen der katalytischen Aktivität der Elektrode zu beobachten. Die Katalysatormasse sollte dabei über eine Erhöhung des Elektrodendurchmessers erhöht werden, um weiterhin dünne Schichtdicken der Elektrode gewährleisten zu können. Derartige Messungen konnten aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden.

### 5.3.2 Einlaufverhalten der Zellen

Für das Einfahren der Zelle wurde bei  $T=360 \text{ }^\circ\text{C}$  ein Gemisch aus 2 % Propan, 6 % Sauerstoff und 50 % Wasser über die Katalysatorelektrode geführt. In Abb. 5.19 ist die Sauerstoffaktivität über der Zeit während des Einlaufvorganges für drei verschiedene Zellen aufgetragen. Nach ca. 24 Std. wird eine stationäre Sauerstoffaktivität erreicht. Bei allen Zellen zeigte sich qualitativ der gleiche Verlauf: zu Beginn fällt die Sauerstoffaktivität zunächst ab, steigt dann innerhalb weniger Stunden an, erreicht teilweise den Gleichgewichtswert ( $=p_{\text{O}_2}=0,09 \text{ bar}$ ; waagrechte Linie) und fällt dann steil auf einen stationären Wert von  $10^{-5} \text{ bar}$  ab. Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, wird der FEP-Reaktor zunächst aufgeheizt, ohne dass Gas durchströmt. Damit befindet sich die Katalysatorelektrode zu Beginn in Luft. Sobald die Temperatur im FEP-Reaktor konstant ist, wird die erste Zapfstelle über die Katalysatorelektrode geleitet und die Sauerstoffaktivität sinkt. Interessant

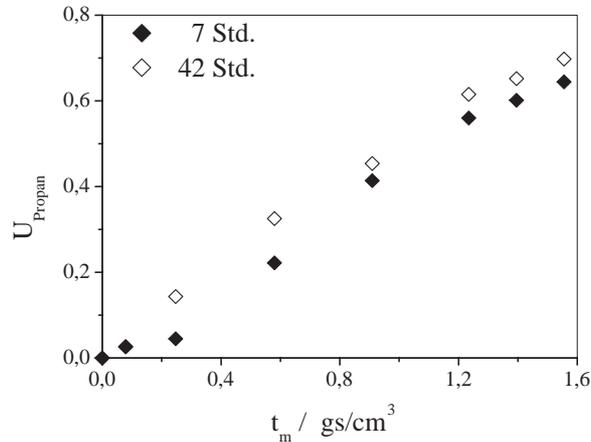


**Abb. 5.19:** Sauerstoffaktivität während des Einlaufvorganges in Abhängigkeit der Zeit,  $T=360\text{ °C}$ ,  $x_{C_3H_8}=0,02$ ,  $x_{O_2}=0,06$ ,  $x_{H_2O}=0,5$

ist der Anstieg der Sauerstoffaktivität für  $3\text{ Std.} \leq t \leq 10\text{ Std.}$ : Da die Katalysatorelektrode in Kontakt mit dem Reaktionsgemisch ist, sollte erwartungsgemäß die Sauerstoffaktivität durch die Reaktion von Propan mit dem Katalysator auf ihren stationären Wert sinken und nicht wieder ansteigen. Erst für  $t > 10\text{ Std.}$  sinkt die Sauerstoffaktivität auf den stationären Wert.

Durch den Anstieg scheint die Sauerstoffaktivität des Katalysators zu Beginn in Richtung Gleichgewicht ( $a_O^2 = p_{O_2}$ ) zu laufen. Wie in Kapitel 3 beschrieben entspricht der Schnittpunkt von  $r_{m,O_2}^+$  mit der Abzisse dem Wert der Sauerstoffaktivität, die sich bei Abwesenheit eines Sauerstoffakzeptors (wie es bei den Gleichgewichtsmessungen der Fall ist) oder vernachlässigbarer katalytischer Aktivität bezüglich der Kapitel 3 angegebenen Reaktion 3.9 (s. S. 25) einstellt. Dies könnte den Verlauf der Sauerstoffaktivität erklären: Die katalytische Aktivität des Katalysators ist zu Beginn sehr gering, da sich die aktive Phase erst während des Einlaufvorganges bildet. Sobald diese Phase vorhanden ist, steigt die katalytische Aktivität des Katalysators und die Sauerstoffaktivität sinkt. Dafür spricht wie Abb. 5.20 zeigt, dass der Kontakt während des Einfahrens im Zapfstellenreaktor aktiver wird. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit waren keine röntgendiffraktrometrischen Messungen möglich, um die Struktur des frischen und des mit 50 % Wasserdampf eingefahrenen Kontaktes zu untersuchen. Novakova et al. [37] beobachteten allerdings bei MoVSbNb-Kontakten eine Änderung der Katalysatorstruktur durch das Einfahren mit Wasser. Dies spricht dafür, dass sich die aktive Phase während des Einfahrens mit Wasserdampf bildet. Dafür spricht ebenfalls, dass bei Novakova et al. [37] die mit Wasserdampf

eingefahrenen Kontakte aktiver und selektiver bezüglich Acrylsäure waren als die Kontakte, die ohne Wasserdampf eingefahren wurden.

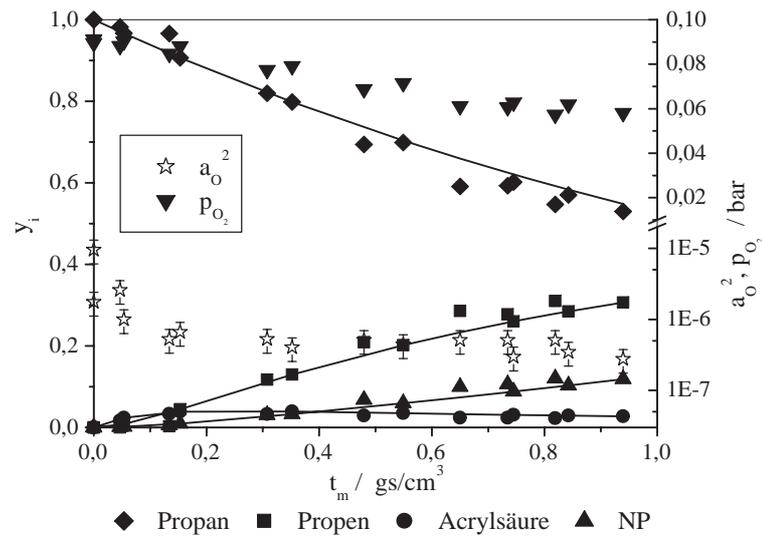


**Abb. 5.20:** Umsatz gegen Verweilzeit nach 7 bzw. 42 Std.,  $T=360\text{ }^\circ\text{C}$ ,  
 $x_{\text{C}_3\text{H}_8,0}=0,02$ ,  $x_{\text{O}_2,0}=0,06$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O},0}=0,5$

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für diesen Verlauf der Sauerstoffaktivität während des Einfahrens liefern Barth et al. [66]. Die Autoren beobachteten das Einlaufen in den stationären Zustand der Sauerstoffaktivität bei der partiellen Oxidation von Propan an  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_2$ -Katalysatoren. Zu Beginn der Reaktion über einer vorreduzierten Zelle stieg die Sauerstoffaktivität zunächst innerhalb weniger Minuten an und fiel dann innerhalb von 100 min. auf ihren stationären Wert ab. Diesen Verlauf erklärten die Autoren mit adsorbiertem Sauerstoff, der in das Gitter eingebaut wird. Zu Beginn der Reaktion steigt der Sauerstoffbelegungsgrad der Oberfläche und damit steigt die gemessene Aktivität. Im Laufe der Reaktion wird dieser Oberflächensauerstoff als Gittersauerstoff in den Katalysator eingebaut und die Aktivität sinkt.

Dieser Einbau von Oberflächensauerstoff in das Gitter des Oxides könnte auch den in Abb. 5.19 dargestellten Verlauf erklären: Zunächst steigt der Belegungsgrad von Sauerstoff an der Oberfläche des Katalysators an und es gibt ein vorgelagertes Gleichgewicht zwischen adsorbiertem Sauerstoff und Gasphasensauerstoff. Durch die Reaktion von Propan wird der Katalysator reduziert und die Reoxidation durch den Einbau des adsorbierten Sauerstoffs beginnt. Wenn die Zeitkonstante des Gittereinbaus kleiner ist als die Zeitkonstante der Sauerstoffsorption, kann sich dann kein Gleichgewicht mehr zwischen dem Gasphasensauerstoff und dem adsorbiertem Sauerstoff einstellen. Damit sinkt die Sauerstoffaktivität des Katalysators bis schließlich der stationäre Zustand erreicht wird.

### 5.3.3 Typischer Verlauf der Sauerstoffaktivität in Abhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung



**Abb. 5.21:** Produktverteilung und Sauerstoffaktivität im Katalysator,  $T=360\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $x_{C_3H_8}=0,02$ ,  $x_{O_2}=0,06$ ,  $x_{H_2O}=0,2$

Zur Bestimmung der Sauerstoffaktivität in Abhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung wurde nacheinander der an den einzelnen Zapfstellen entnommene Teilgasstrom über die Katalysatorelektrode geführt. In Abb. 5.21 sind die aus den potentiometrischen Messungen berechnete Sauerstoffaktivität  $a_{O_2}$  sowie der Sauerstoffpartialdruck (rechte Koordinate) als Funktion der modifizierten Verweilzeit aufgetragen. Die jeweilige Gasphasenzusammensetzung über der Katalysatorelektrode wird wie bei den kinetischen Messungen in Form der normierten Konzentrationen der kohlenstoffhaltigen Spezies aufgetragen (linke Koordinate). Die kinetischen und potentiometrischen Messungen wurden jeweils bei  $T=360\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Der höchste Wert der Sauerstoffaktivität ( $10^{-5}$  bar) stellt sich am Reaktoreingang bei Kontakt des Katalysators mit der Eduktmischung ein. Sobald Propen entsteht, sinkt die Sauerstoffaktivität um eine Größenordnung ab. Ab einem Umsatz von  $U \geq 20\%$  ( $t_m = 0,3 \text{ g} \cdot \text{s/cm}^3$ ) verändert sich die Sauerstoffaktivität kaum und bleibt relativ konstant bei  $3 \cdot 10^{-7}$  bar. Die Werte zeigen an, dass der sich stationär einstellende Sauerstoff-

gehalt des Katalysators im Kontakt mit dem Eduktgas, das als einzigen Sauerstoffakzeptor Propan enthält, relativ hoch ist. Sobald Propen als weiterer Sauerstoffakzeptor entsteht, sinkt der Sauerstoffgehalt des Kontaktes - der Kontakt liegt somit stärker reduziert vor als am Reaktoreingang.

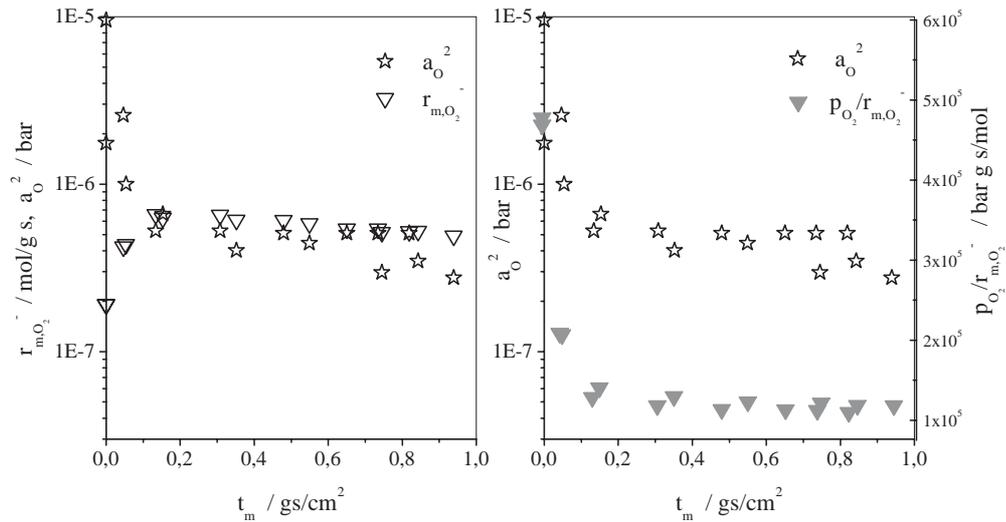
In den reaktionskinetischen Messungen zeigte sich, dass der Sauerstoffpartialdruck keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat und damit die Reaktionsordnung bezogen auf Sauerstoff null ist. Dies bedeutet allerdings nicht, dass der Sauerstoff des Gitters im Gleichgewicht mit dem Gasphasensauerstoff ist. Wie Abb. 5.21 zeigt liegen alle Werte für die Sauerstoffaktivität deutlich unter dem Wert des Gleichgewichtes ( $=p_{O_2}$ ). Sprunghafte Änderungen der Sauerstoffaktivität, wie sie Hildenbrand im Falle der Propenoxidation an CuO/Cu<sub>2</sub>O-Oxiden beobachtete, traten hier nicht auf. Wie bei Estenfelder [6] und Köhler [67] ändert sich die Sauerstoffaktivität stetig entlang des Reaktors. Estenfelder begründete dies mit der Vielzahl an Oxiden unterschiedlicher Zusammensetzung und der Ausbildung von Mischoxiden, die in einem Multikomponentenkatalysator möglich sind. Durch diese unterschiedlichen Oxide kommt es bei einem Phasenübergang nicht zu einer sprunghaften Änderung des Oxidationszustandes und somit nicht zu einer sprunghaften Änderung der Reaktionsgeschwindigkeiten. Da in dieser Arbeit ebenfalls ein Multikomponentenkatalysator verwendet wurde, ist auch hier eine Vielzahl von Oxiden mit unterschiedlicher Stöchiometrie auf Basis von Molybdän, Vanadium, Niob und Tellur [74] denkbar. Somit ist auch bei einem Phasenübergang ein stetiger Verlauf der Sauerstoffaktivität möglich. Die Berechnung der Sauerstoffgrenzaktivitäten, bei denen zwei Phasen thermodynamisch stabil koexistieren, ist für diesen Katalysator nicht möglich. Dazu müssten die Stöchiometrie der einzelnen Phasen und die freien Bildungsenthalpien der Phasen bekannt sein.

Wie oben beschrieben legen die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit und der Sauerstoffpartialdruck den stationären Wert der Sauerstoffaktivität fest. Die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit kann für das verwendete Reaktionsnetz und für Ansätze erster Ordnung nach Gleichung 5.1 berechnet werden (vgl. Kapitel 4.5 auf S. 45). Der Beitrag der Reaktion von CO zu CO<sub>2</sub> ist dabei nicht berücksichtigt, da Reaktionen innerhalb der Pseudospesies "Nebenprodukt," im Reaktionsnetz nicht berücksichtigt werden. Allerdings war bei Estenfelder [6] und Köhler [67] der Beitrag der Reaktion von CO zu CO<sub>2</sub> zu der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit vernachlässigbar und es wird angenommen, dass in der vorliegenden Arbeit diese Reaktion für die Berechnung von  $r_{m,O_2}^-$  ebenfalls vernachlässigbar ist.

$$\begin{aligned} r_{m,O_2}^- &= 0,5 \cdot r_{m,01} + 1,5 \cdot r_{m,12} + 3,3 \cdot r_{m,13} + 1,8 \cdot r_{m,23} \\ &= 0,5 \cdot k_{m,01} \cdot c_0 + 1,5 \cdot k_{m,12} \cdot c_1 + 3,3 \cdot k_{m,13} \cdot c_1 + 1,8 \cdot k_{m,23} \cdot c_2 \end{aligned} \quad (5.1)$$

Prinzipiell ist zu erwarten ist, dass die Sauerstoffaktivität mit steigender Sauerstoff-

verbrauchsgeschwindigkeit ab- und mit steigendem Sauerstoffpartialdruck zunimmt. In Abb. 5.22 ist jeweils der Verlauf der Sauerstoffaktivität über der Verweilzeit und die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit (a) bzw. der Quotient aus Sauerstoffpartialdruck und Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit (b) aufgetragen. In Abb. 5.22 a) wird der Zusammen-

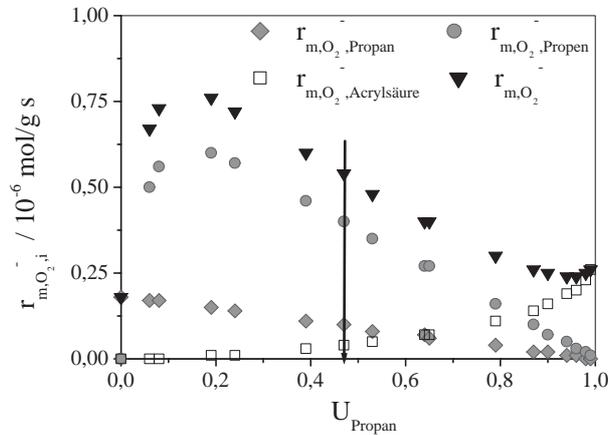


**Abb. 5.22:** a)  $a_O^2$  und  $r_{m,O_2}^-$ , b)  $a_O^2$  und  $p_{O_2}/r_{m,O_2}^-$  über der Verweilzeit bei  $360^\circ\text{C}$ ,  $x_{C_3H_8,0}=0,02$ ,  $x_{O_2,0}=0,06$ ,  $x_{H_2O,0}=0,2$

hang zwischen  $r_{m,O_2}^-$  und der Sauerstoffaktivität deutlich: Am Reaktoreingang ist  $r_{m,O_2}^-$  am kleinsten und steigt mit steigender Verweilzeit an bis sie bei  $t_m = 0,3 \text{ g} \cdot \text{s}/\text{cm}^3$  ein Maximum durchläuft und dann langsam sinkt. Die Sauerstoffaktivität verhält sich dazu spiegelbildlich, d.h. wenn  $r_{m,O_2}^-$  klein ist, ist  $a_O^2$  groß und wenn  $r_{m,O_2}^-$  das Maximum durchläuft, wird  $a_O^2$  minimal. In Abb. 5.22 b) wird durch den parallelen Verlauf von  $a_O^2$  und  $p_{O_2}/r_{m,O_2}^-$  deutlich, dass beide Größen korrelieren.

Wie Gleichung 5.1 zeigt, hängt die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit von den Geschwindigkeitskonstanten der Einzelreaktionen des Reaktionsnetzes und von den Konzentrationen der jeweiligen Sauerstoffakzeptoren ab. Dadurch trägt jeder Sauerstoffakzeptor in unterschiedlicher Weise zu  $r_{m,O_2}^-$  bei. Dieser Beitrag ändert sich je nach Reaktionsbedingung und Verweilzeit bzw. Umsatz. Um diese unterschiedlichen Beiträge zu  $r_{m,O_2}^-$  aufzuzeigen, sind in Abb. 5.23 der Verlauf der einzelnen Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeiten  $r_{m,O_2,i}^-$  und die Summe aller Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeiten  $r_{m,O_2}^-$  in Abhängigkeit von dem Propanumsatz aufgetragen. Die Werte wurden nach Gleichung 5.1 berechnet und umfassen den gesamten Umsatzbereich im Gegensatz zu den experimentellen Daten

von Abb. 5.21, da in den Messungen nur ein Propanumsatz von 45 % (senkrechter Pfeil) erreicht worden ist.



**Abb. 5.23:** Verlauf der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit: Summe und für die jeweiligen Sauerstoffakzeptoren über dem Propanumsatz bei  $T=360\text{ °C}$ ,  $x_{C_3H_8,0}=0,02$ ,  $x_{O_2,0}=0,06$ ,  $x_{H_2O,0}=0,2$

Obwohl die Konzentration von Propan am kleinsten ist, ist die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit für die Summe der Reaktionen von Propan (Propan  $\rightarrow$  Acrylsäure, Propan  $\rightarrow$  NP) für Umsätze  $U \leq 80\%$  am größten. Bis zu einem Umsatz von  $U=40\%$  wird die integrale Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit  $r_{m,O_2}$  in erster Linie durch die Geschwindigkeit der Reaktionen von Propan und Propanan bestimmt. Der Beitrag zur Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit durch Acrylsäure ist bis  $U=40\%$  vernachlässigbar und erreicht erst ab einem Propanumsatz von  $U=80\%$  den Sauerstoffverbrauch durch Propan.

Damit zeigt sich, dass Propan dem Katalysator unter Bildung von Acrylsäure und den Nebenprodukten am stärksten Sauerstoff entziehen kann. Wie bei den reaktionskinetischen Messungen ausgeführt, steigt für kleine Verweilzeiten die Propankonzentration zunächst an und wird dann für höhere Verweilzeiten konstant. Wie in Abb 5.21 zu sehen, sinkt die Sauerstoffaktivität für kleine Verweilzeiten bzw. steigende Propankonzentration und bleibt, sobald die Propankonzentrationen ihren konstanten Wert erreicht hat, ebenfalls konstant. Folglich ist für die sich einstellende stationäre Sauerstoffaktivität unter Betriebsbedingungen die Konzentration bzw. der Partialdruck von Propan ausschlaggebend. Damit scheinen die Wechselwirkungen Propan $\rightarrow$ Katalysator stärker zu sein als die Wechselwirkungen Propan $\rightarrow$ Katalysator.

Über die Wechselwirkungen Acrylsäure $\rightarrow$ Katalysator ist keine Aussage möglich, da keine

potentiometrischen Messungen für  $U \geq 80$  % durchgeführt werden konnten. Erst in diesem Bereich wäre, wie Abb. 5.23 zeigt, die stationär gemessene Sauerstoffaktivität in erster Linie auf die Wechselwirkungen des Katalysators mit der Acrylsäure zurückzuführen. Um Umsätze von  $U \geq 80$  % zu realisieren ist für den Zapfstellenreaktor für eine Reaktionstemperatur von  $T = 360$  °C eine Verweilzeit von  $t_m \geq 2,8 \text{ g} \cdot \text{s}/\text{cm}^3$  erforderlich. Dies war in der vorliegenden Versuchsanordnung nicht möglich.

Köhler [67] bestimmte an einem Multikomponentenkontakt aus Eisenkobaltmolybdat/Wismutwolframat die in Kapitel 3 beschriebene Reihenfolge für die gemessene stationäre Sauerstoffaktivität für die einzelnen Komponenten: Acrylsäure  $\gg$  Acrolein  $\gg$  Propen. Er leitete daraus die operationelle Definition eines Reduktionspotentials der einzelnen Komponenten ab (s. Kapitel 3, S. 31). Er untersuchte weiterhin die beiden einzelnen Phasen Eisenkobaltmolybdat und Wismutwolframat getrennt. Dabei erhielt er für beide Einzelphasen einen ähnlichen Verlauf der Sauerstoffaktivität wie in der vorliegenden Arbeit: Am Reaktoreingang mit Propen als einzigen Sauerstoffakzeptor war die Sauerstoffaktivität am höchsten und sobald Acrolein entstanden war, sank die Aktivität ab. Somit erhielt Köhler für die Einzelphasen einen anderen Verlauf für das Reduktionspotential als für den Gesamtkontakt: Propen  $\ll$  Acrylsäure  $\ll$  Acrolein.

Bei Estenfelder [6] stieg die Sauerstoffaktivität für hohe Acroleinumsätze stark an und blieb dann bei konstanter Acrylsäurekonzentration konstant. Er führte dies auf die geringeren Wechselwirkungen von Acrylsäure verglichen mit denen des Edukts Acrolein zurück. Durch diese geringen Wechselwirkungen war die Stabilität der Acrylsäure sehr hoch ( $\lambda_{\text{Acrylsäure}} \geq 62$ ). Diese Ergebnisse veranschaulichen, warum in der vorliegenden Arbeit keine Voraussagen für den Oxidationszustand des Katalysators für Umsätze  $U \geq 80$  % möglich sind. Die Sauerstoffaktivität könnte ähnlich wie bei Eisenkobaltmolybdat bzw. Wismutwolframat aufgrund der stärkeren Wechselwirkungen von Acrylsäure verglichen mit denen von Propen sinken oder ähnlich wie bei der partiellen Oxidation von Acrolein aufgrund der geringeren Wechselwirkungen von Acrylsäure steigen. Da im vorliegenden Fall die Stabilität der Acrylsäure höher als die von Propen und die oxidative Dehydrierung von Propan der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, scheint für das Reduktionspotential folgende Reihenfolge wahrscheinlich: Propen  $>$  Acrylsäure  $>$  Propan.

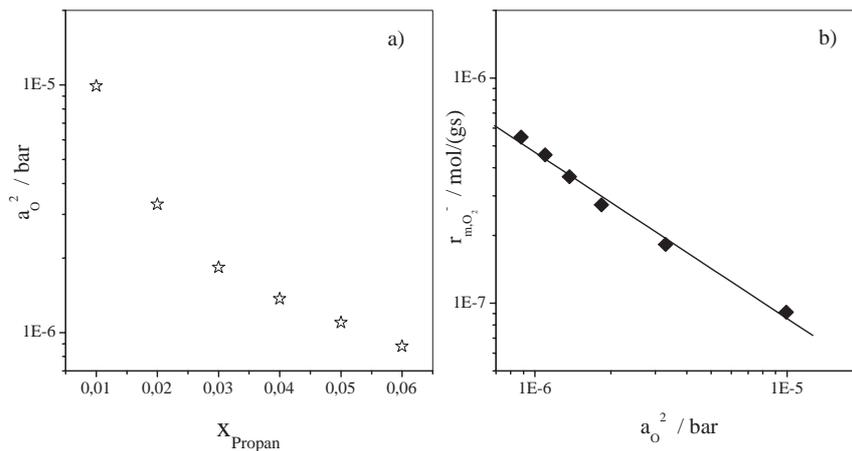
Zusammenfassend ergibt sich für den Verlauf der Sauerstoffaktivität in Abhängigkeit der Verweilzeit folgendes: Für  $t_m = 0$  ist nur Propan als Sauerstoffakzeptor vorhanden und die sich einstellende stationäre Sauerstoffaktivität wird nur durch die Wechselwirkungen Propan  $\rightarrow$  Katalysator festgelegt. Die Sauerstoffaktivität ist für  $t_m = 0$  am höchsten. Sobald Propen gebildet ist, sinkt die Sauerstoffaktivität, da sich wie Abb. 5.23 veranschaulicht,

die Sauerstoffabgabegeschwindigkeit  $r_{m,O_2}^-$  stark erhöht. Für  $t_m > 0$  ist der Partialdruck von Propan für die sich einstellende Sauerstoffaktivität ausschlaggebend. Da die Änderung der Propankonzentration für  $t_m \geq 0,3 \text{ g} \cdot \text{s}/\text{cm}^3$  vernachlässigbar ist, wird ein konstanter Wert der Sauerstoffaktivität erreicht. Bei Estenfelder [6] und Köhler [67] war die Sauerstoffaktivität für Umsätze  $U \geq 90 \%$  konstant und dies wurde ebenfalls mit der dann konstanten Konzentration des Wertproduktes erklärt.

### 5.3.4 Der Parameter $p_{O_2}/r_{m,O_2}^-$

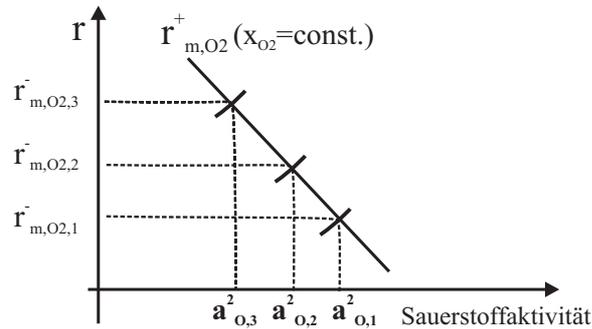
Aus Abb. 5.22 b) ist zu erkennen, dass der Wert der Sauerstoffaktivität und der Quotient aus Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit und Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2}/r_{m,O_2}^-$  korrelieren. Deshalb wurde in einer Reihe von Messungen der Einfluss dieses Parameters untersucht. Zunächst wurde bei konstantem Sauerstoff- und Wassermolenbruch der Propanmolenbruch schrittweise zwischen  $0,01 \leq x_{C_3H_8} \leq 0,06$  erhöht. Dazu wurde jeweils der Teilstrom aus der ersten Zapfstelle durch den FEP-Reaktor geleitet.

In Abb. 5.24 a) ist der Verlauf der Sauerstoffaktivität über dem Propanmolenbruch aufgetragen und in Abb. 5.24 b) der Verlauf der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit über der gemessenen Sauerstoffaktivität. Die Veränderung der Sauerstoffaktivität ist durch den konstanten Sauerstoffpartialdruck alleine auf die Variation des Propanmolenbruchs, bzw.  $r_{m,O_2}^-$  zurückzuführen.



**Abb. 5.24:** a) Sauerstoffaktivität als Funktion des Propanmolenbruchs, b) Sauerstoffabgabegeschwindigkeit als Funktion der Sauerstoffaktivität;  $T=360^\circ\text{C}$ ,  $x_{O_2}=0,06$ ,  $x_{H_2O}=0,2$

Im gesamten untersuchten Bereich  $0,01 \leq x_{C_3H_8} \leq 0,06$  nimmt die Sauerstoffaktivität, da sich die Sauerstoffabgabegeschwindigkeit erhöht, wie erwartet ab. In Abb. 5.24 b) ist bei doppeltlogarithmischer Auftragung ein linearer Zusammenhang zwischen  $r_{m,O_2}^-$  und  $a_O^2$  zu erkennen. Dieser lineare Zusammenhang zwischen diesen Größen zeigte sich auch bei Brust [65] und Brück [42]. Die Autoren begründeten dies mit dem Modell nach Wagner und Hauffe [3] bzw. mit dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus [68]. In diesen Modellen werden partielle Oxidationen in zwei Teilschritte zerlegt: Reduktion des Katalysators durch einen Sauerstoffakzeptor in der Gasphase, Oxidation des reduzierten Kontaktes durch Gasphasensauerstoff. Im stationären Zustand sind, wie in Kapitel 3 ausgeführt, die Geschwindigkeiten der Teilreaktionen gleich groß und legen den stationären Wert der Sauerstoffaktivität des Katalysators fest. Dabei hängt  $r_{m,O_2}^+$  nur vom Sauerstoffgehalt des Katalysators und dem Sauerstoffpartialdruck ab. Bei konstantem Sauerstoffpartialdruck wird  $r_{m,O_2}^+$  folglich nur vom Sauerstoffgehalt des Katalysators bestimmt. Ist dies der Fall, so müssen für unterschiedliche  $r_{m,O_2}^-$  die Schnittpunkte mit  $r_{m,O_2}^+$ , wie in Abb. 5.25 schematisch dargestellt, der Linie folgen, die den Zusammenhang zwischen  $r_{m,O_2}^+$  und dem Sauerstoffgehalt des Katalysators beschreibt. Wie in Abb. 5.24 zu erkennen, zeigt sich ex-

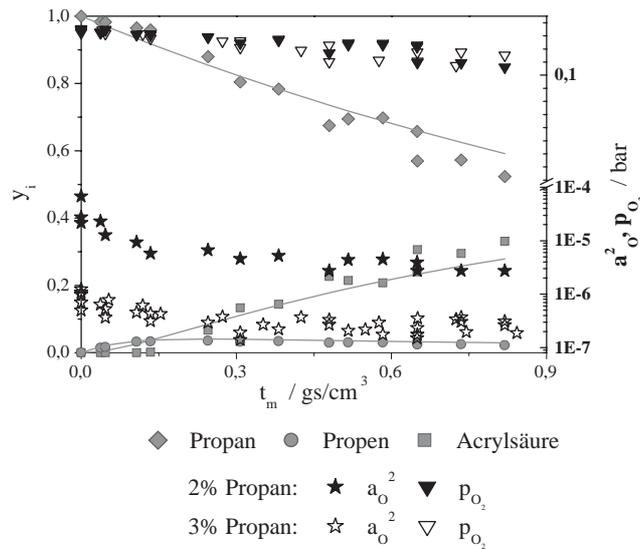


**Abb. 5.25:** Schematischer Verlauf von  $r_{m,O_2}^+$  und  $r_{m,O_2}^-$  als Funktion der Sauerstoffaktivität, dargestellt für verschiedene Molenbrüche eines Sauerstoffakzeptors;  $T, p = \text{const.}$

perimentell der gleiche Befund. Alle Messpunkte liegen auf einer Geraden. Diese legt die stationären Betriebspunkte des Katalysators fest, die sich bei konstantem Sauerstoffpartialdruck einstellen. Für die vorliegende Arbeit ist  $r_{m,O_2}^+$  proportional zu  $(a_O^2)^{-0,7}$ . Ob es sich wie bei Brück [42] und Brust [65] um eine charakteristische Katalysatorkennlinie handelt, kann in Anbetracht der wenigen Messpunkte nicht eindeutig beantwortet werden. Dazu sind weitere Messungen notwendig, bei denen der Propanmolenbruch bei verschiedenen konstanten Sauerstoffmolenbrüchen variiert wird.

Weiterhin wurde für zwei verschiedene Propaneingangsmolenbrüche bei gleichem Sauer-

stoffeingangsmolenbruch der Verlauf der Sauerstoffaktivität entlang des Zapfstellenreaktors gemessen (Abb. 5.26). Da die Reaktionen erster Ordnung sind, sind der Propanumsatz und damit die Gaszusammensetzung  $y_i$  unabhängig vom Eingangsmolenbruch. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist auch für den Sauerstoffpartialdruck kein Unterschied für die beiden Messreihen erkennbar. Die Sauerstoffaktivität, die sich bei  $x_{C_3H_8,0}=0,03$  einstellt,



**Abb. 5.26:** Verlauf der Sauerstoffaktivität für  $x_{C_3H_8,0}=0,02$  bzw.  $0,03$ ,  
 $T=360$  °C,  $x_{O_2,0}=0,09$ ,  $x_{H_2O,0}=0,2$

ist ungefähr eine Größenordnung niedriger als der Wert bei  $x_{C_3H_8,0}=0,02$ . Dabei ist zu beachten, dass zwar die normierten Konzentrationen in beiden Fällen gleich sind, die Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen aber linear von den absoluten Konzentrationen abhängen. Für  $t_m=0$  beruht somit, wie zuvor Abb. 5.25 veranschaulicht, der Unterschied in der Sauerstoffaktivität auf den unterschiedlichen Eingangskonzentrationen von Propan (3 % Propan:  $c_{C_3H_8,0} = 0,86$  mol/m<sup>3</sup>, 2 % Propan:  $c_{C_3H_8,0} = 0,57$  mol/m<sup>3</sup>).

Für  $t_m > 0$  ist für die sich einstellende Sauerstoffaktivität die Konzentration von Propen ausschlaggebend. Für  $x_{C_3H_8,0}=0,03$  ist die Konzentration des gebildeten Propen höher als diejenige für  $x_{C_3H_8,0}=0,02$  und damit die sich einstellende Sauerstoffaktivität niedriger. Für beide Messreihen wird die Sauerstoffaktivität konstant, sobald die Propenkonzentration konstant ist. Da  $r_{m,O_2}^-$  für höhere Propenkonzentrationen größer ist, ist auch für den Bereich in dem die Propenkonzentration der jeweiligen Messreihe konstant ist, die Sauerstoffaktivität für  $x_{C_3H_8,0}=0,03$  niedriger als für  $x_{C_3H_8,0}=0,02$ . Damit werden die zu-

vor besprochenen Ergebnisse bestätigt.

Wie in den vorherigen Abschnitten beschrieben, sinkt die Sauerstoffaktivität sobald Propan bei der partiellen Oxidation von Propan entsteht. Um die unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Propan bzw. Propen und dem Katalysator zu untersuchen, wurde der Teilstrom der ersten Zapfstelle über die Katalysatorelektrode geleitet und die Gaszusammensetzung von 2 % Propan auf 2 % Propen geändert (6 % Sauerstoff, 20 % Wasser). Da die Zusammensetzung der Nebenprodukte für beide partiellen Oxidationen gleich sind, sind die stöchiometrischen Koeffizienten für die Nebenproduktbildung gleich und damit berechnet sich die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit für die partielle Oxidation von Propen wie folgt:

$$\begin{aligned} r_{m, O_2, C_3H_6}^- &= 0,5 \cdot r_{m,14} + 1,5 \cdot r_{m,12} + 3,3 \cdot r_{m,13} \\ &= (0,5 \cdot k_{m,14} + 1,5 \cdot k_{m,12} + 3,3 \cdot k_{m,13}) \cdot c_1 \end{aligned} \quad (5.2)$$

In Tabelle 5.10 sind die Sauerstoffsverbrauchsgeschwindigkeiten und die gemessenen Sauerstoffaktivitäten für die zwei unterschiedlichen Reaktionsmischungen dargestellt. Die be-

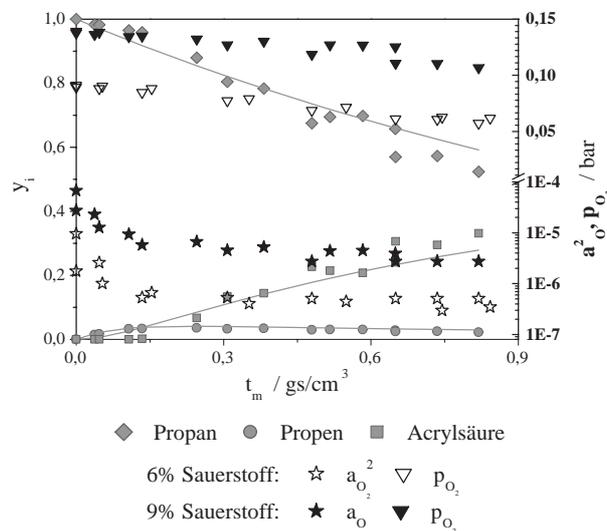
**Tab. 5.10:** *Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeiten und Sauerstoffaktivität für die Edukte Propan bzw. Propen,  $T=360$  °C,  $x_{Edukte}=0,02$ ,  $x_{O_2}=0,06$ ,  $x_{H_2O}=0,2$*

$x_{C_3H_8}$	$x_{C_3H_6}$	$r_{m, O_2, i}^- \cdot 10^6 /$ $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$a_{O_2}^2 /$ bar
0,02	0	0,19	$3 \cdot 10^{-6}$
0	0,02	6,2	$5 \cdot 10^{-9}$

rechnete Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit für Propen ist ca. 30 mal größer als die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit durch Propan. Der Sauerstoffpartialdruck ist für beide Messreihen gleich. Da die Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit durch Propen größer ist als diejenige durch Propan, verschiebt sich der Schnittpunkt von  $r_{m, O_2}^-$  mit  $r_{m, O_2}^+$  zu niedrigeren Sauerstoffaktivitäten und folglich sinkt die gemessene Sauerstoffaktivität nach dem Wechsel von Propan und Propen. Der Unterschied der gemessenen Sauerstoffaktivität beträgt dabei drei Größenordnungen ( $a_{O_2}^2$  für Propan:  $3 \cdot 10^{-6}$  bar,  $a_{O_2}^2$  für Propen:  $5 \cdot 10^{-9}$  bar). Da die Konzentration des während der partiellen Oxidation von Propan gebildeten Propens (vgl. Abb. 5.21) kleiner ist als  $x_{C_3H_6}=0,02$ , ist die in Tabelle 5.10 aufgeführte Sauerstoffaktivität mit  $a_{O_2}^2 = 10^{-9}$  bar kleiner als die bei der partiellen Oxidation von Propan in Abhängigkeit der Verweilzeit (vgl. Abb. 5.21) gemessene Sauerstoffaktivität.

Die aufgeführten Werte der Sauerstoffaktivität bestätigen die in Abb. 5.21 dargestellten Ergebnisse: Die Wechselwirkungen zwischen dem Kontakt und Propen sind stärker als diejenigen zwischen dem Kontakt und Propan. Propen kann dem Katalysator effizienter Sauerstoff unter Bildung von Acrolein, Acrylsäure und den Nebenprodukten entziehen als Propan unter der Bildung von Propen.

Zur Untersuchung des Einflusses des Sauerstoffpartialdruckes wurde für zwei unterschiedliche Sauerstoffeingangskonzentrationen bei gleichem  $x_{C_3H_8,0}$  der Verlauf der Sauerstoffaktivität in Abhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung gemessen (Abb. 5.27). In die-



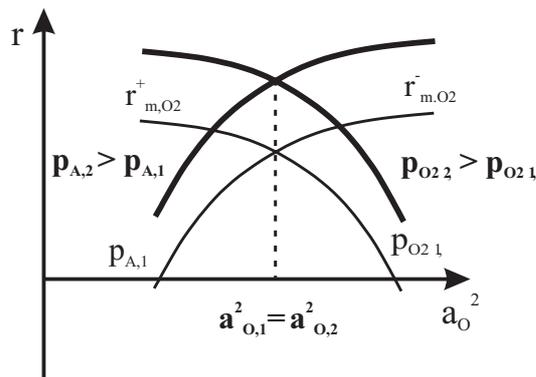
**Abb. 5.27:** Verlauf der Sauerstoffaktivität für  $x_{O_2,0}=0,06$  bzw.  $0,09$ ,  
 $T=360$  °C,  $x_{C_3H_8,0}=0,02$ ,  $x_{H_2O,0}=0,2$

sem Fall sind für beide Messreihen die Konzentrationen der Sauerstoffakzeptoren gleich, d.h. der Unterschied in der Sauerstoffaktivität ist auf den Unterschied in den Sauerstoffpartialdrücken zurückzuführen. Die höhere Sauerstoffaktivität wurde für den höheren Sauerstoffpartialdruck gemessen. Für beide Messungen liegen die Werte immer deutlich unter dem Gleichgewichtswert mit  $a_{O_2}^2 = p_{O_2}$ . Bei der Arbeit von Köhler zur partiellen Oxidation von Propen zeigte sich der gleiche Zusammenhang: Der Geschwindigkeitsparameter der Propenumsetzung für  $x_{C_3H_6,0}=0,06$  blieb ab einem Sauerstoffeingangsmolenbruch von  $x_{O_2,0}=0,09$  konstant [76] und trotzdem erhöhte sich die Sauerstoffaktivität für höhere Sauerstoffmolenbrüche [67]. Bei der Oxidation von CO an Kupfermolybdat wurde dieser Zusammenhang ebenfalls beobachtet [56].

Bislang wurden die Konzentrationen des Sauerstoffakzeptors und damit  $r_{m,O_2}^-$  oder der Sauerstoffpartialdruck und damit  $r_{m,O_2}^+$  getrennt variiert. Der Einfluss eines konstanten Propan-Sauerstoffverhältnisses

$$\left( \frac{x_{C_3H_8,0}}{x_{O_2,0}} = \frac{2}{6} = \frac{3}{9} \right)$$

bei Änderung beider Konzentrationen kann durch einen Vergleich der Ergebnisse aus den Abbildungen 5.26 und 5.27 ermittelt werden: Dabei zeigt sich, dass die sich einstellende Sauerstoffaktivität in beiden Fällen im Rahmen der Messgenauigkeit gleich groß ist, d.h. wenn sich beide Geschwindigkeiten um den gleichen Faktor (in diesem Fall: 1,5) vergrößern, wird die gleiche stationäre Sauerstoffaktivität gemessen. In der aus Kapitel 3 bekannten schematischen Darstellung bedeutet dies eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei einem konstantem Wert der Sauerstoffaktivität. Abb.5.28 veranschaulicht diesen Zusammenhang.



**Abb. 5.28:** Schematischer Verlauf der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit als Funktion der Sauerstoffaktivität im Festkörper für verschiedene  $p_{O_2}$  und  $p_A$  für  $T, p = \text{const.}$

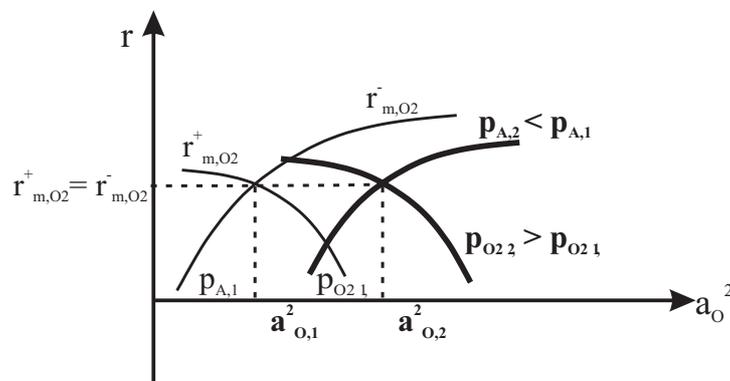
Dabei wird angenommen dass die Ordnung von  $r_{m,O_2}^+$  bezüglich  $p_{O_2}$  und  $r_{m,O_2}^-$  bezüglich  $p_A$  jeweils positiv ist. Die Darstellung unterstreicht nochmals, dass bei der Betrachtung von  $a_O^2$  stets beide Einflussgrößen, Sauerstoffpartialdruck und Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit, berücksichtigt werden müssen. Estenfelder [6] und Köhler [67] fanden für die Sauerstoffaktivität eine Korrelation der folgenden Form:

$$a_O^2 = f \left\{ \left( \frac{p_{O_2}}{r_{m,O_2}^-} \right)^n \right\}$$

Eine Korrelation für  $p_{O_2}/r_{m,O_2}^-$  und  $a_O^2$  ist wie Abb. 5.22 verdeutlicht für die vorliegende Arbeit ebenfalls zu erwarten. Aber im Moment kann diese Korrelation nicht quantifiziert werden. Da die Sauerstoffaktivität für  $U \geq 20\%$  relativ konstant bleibt, gibt es für jede Messreihe in diesem Bereich nur einen Messpunkt. Damit wurden in dieser Arbeit zu wenige Messpunkte bestimmt, um eine eindeutige Korrelation zu finden. Ein weiterer Faktor ist der relativ große experimentell bedingte Fehler bei der Bestimmung der Sauerstoffaktivität (s. Kapitel 4.4). Um diesen Einfluss bei der Bestimmung der Korrelation zu minimieren sind mehr Messpunkte notwendig als es in der vorliegenden Arbeit gibt. Weiterhin sind Messungen für den Umsatzbereich  $U \geq 80\%$  notwendig.

### Fazit

An dieser Stelle stellt sich die Frage, ob die Ergebnisse der simultanen kinetischen und potentiometrischen Messungen in sich widerspruchsfrei sind. Wie passt die in Abb. 5.27 gezeigte Variation der Sauerstoffaktivität bei Erhöhung der Sauerstoffpartialdruckes zur Beobachtung, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nullter Ordnung bezüglich Sauerstoff ist. Diese Konstanz der Reaktionsgeschwindigkeit trotz Änderung der Sauerstoffaktivität ist schon von Estenfelder [6] diskutiert worden (s. Abb. 5.29). In diesem Zusammenhang ist



**Abb. 5.29:** Schematischer Verlauf der Sauerstoffverbrauchsgeschwindigkeit als Funktion der Sauerstoffaktivität im Festkörper für verschiedene  $p_{O_2}$  und  $p_A$  für  $T, p = \text{const.}$ , aus [6]

daran zu erinnern, dass die Sauerstoffaktivität kein Konzentrationsmaß ist, die Geschwindigkeit einer heterogen katalysierten Reaktion aber von den Konzentrationen der reagierenden Spezies an der Katalysatoroberfläche abhängt. In dem Fall, dass diese Oberfläche mit Sauerstoff aus der Gasphase im Gleichgewicht steht, wird bei einer Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes in der Gasphase um eine Größenordnung die Sauerstoffaktivität

um den gleichen Wert zunehmen. Dies gilt auch im Fall eines hohen Bedeckungsgrades der Oberfläche, denn es gilt:

$$p_{\text{O}_2} \equiv a_{\text{O}}^2 \quad (5.3)$$

Andererseits wird aber die Sauerstoffaufnahme, hier die Sorptionsgeschwindigkeit, praktisch nicht mehr zunehmen, da die Sorptionskapazität schon erreicht ist.

Im gleichen Maße kann im vorliegenden Fall der Wert der Sauerstoffaktivität bei konstantem Wert der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes zunehmen, da die Geschwindigkeit des Sauerstoffverbrauchs bestimmend ist, die durch den Sauerstoffdruck nicht beeinflusst wird.

Wie eingangs des Kapitels erwähnt, konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur orientierende Messungen durchgeführt werden. Dies bedeutet, dass nicht alle Möglichkeiten der Festkörperelektrolytpotentiometrie bei der Katalystorcharakterisierung und -entwicklung ausgenutzt werden konnten.

Für eine hohe Acrylsäureausbeute muss die Totaloxidation des Zwischenproduktes Propen gegenüber der partiellen Oxidation zu Acrylsäure zurückgedrängt und die Weiterreaktion von Acrylsäure muss unterdrückt werden. Zwar sind mit Hilfe der FEP keine Aussagen über die Selektivität zu Acrylsäure bezogen auf Propen möglich, aber die Stabilität der Acrylsäure kann beurteilt werden. Estenfelder und Lintz [79] folgerten aus den Ergebnissen der potentiometrischen Messungen zur partiellen Oxidation von Acrolein an Mo-V-Oxiden, dass für eine hohe Stabilität des Wertproduktes die Wechselwirkungen der Acrylsäure mit dem Katalysator gering sein und damit sollte für das Reduktionspotential folgender Verlauf gelten: Propan  $\ll$  Acrylsäure  $\ll$  Propen bzw. Acrylsäure  $\ll$  Propan  $\ll$  Propen. Damit ergibt sich eine Möglichkeit zum Vergleich unterschiedlicher Katalysatoren. Dazu wird im Zapfstellenreaktor eine Schüttung des in der vorliegenden Arbeit verwendeten MoVTeNb-Mischoxides belassen und die Katalysatorelektrode aus dem zu untersuchenden Katalysator präpariert. Mit Hilfe der gemessenen Profile der Sauerstoffaktivität können die Katalysatoren im Hinblick auf ihre Wechselwirkungen mit Acrylsäure verglichen werden. Beispielsweise kann wie bei Brust [65] der Einfluss von Promotoren wie Palladium oder Nickel untersucht werden.

Weiterhin sind mit der Festkörperelektrolytpotentiometrie Untersuchungen zum Phasensynergismus bei MoVTeNb-Mischoxiden möglich. Wie Untersuchungen zur Phasenzusammensetzung der MoVTeNb-Mischoxide zeigten, handelt es sich bei diesem Katalysator um eine Mischung aus zwei Phasen: M1 und M2 [32]. Diese Phasen lassen sich separat herstellen. Allerdings ist nur die Phase M1 aktiv und selektiv bei der partiellen Oxidation von Propan zu Acrylsäure. Die Phase M2 ist bei der partiellen Oxidation von Propan inaktiv. Trotzdem erhöht sich die Selektivität zu Acrylsäure wenn die beiden Phasen gemischt

werden [31].

Estenfelder [6] und Köhler [67] konnten mit Hilfe der Festkörperelektrolytpotentiometrie synergistische Effekte zwischen den einzelnen Katalysatorphasen bei der partiellen Oxidation von Acrolein und Propen an Mischoxiden beobachten. Bei der partiellen Oxidation von Propen bestand der Katalysator aus Eisenkobaltmolybdat und Wismutwolframat. Der Acroleinkontakt bestand aus Mo-V-Oxid und Kupfermolybdat. Das synergistische Verhalten lässt sich durch eine Sauerstoffübertragung von der sauerstoffreichen Phase (Kupfermolybdat bzw. Eisenkobaltmolybdat) zur sauerstoffarmen Phase (Mo-V-Oxid bzw. Wismutwolframat) erklären. Eine Phase ist somit der Sauerstoffdonator und die andere Phase der Sauerstoffakzeptor an dem die partielle Oxidation abläuft. Das Mischen zwei solcher Phasen wirkt sich positiv auf die Selektivität zu dem Wertprodukt aus. Ob es sich bei MoVTenNb-Kontakten um den gleichen Synergismus wie bei den Kontakten zur Propen- und Acroleinoxidation handelt, kann mittels der Festkörperelektrolytpotentiometrie untersucht werden.

Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Ergebnisse stellen somit nur einen Anfang dar. Es konnte aber gezeigt werden, dass auch im Fall der partiellen Oxidation von Propan an MoVTenNb-Mischoxiden die Festkörperelektrolytpotentiometrie prinzipiell und mit Gewinn angewandt werden kann.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die partielle einstufige Oxidation von Propan zu Acrylsäure an einem  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,33}\text{Nb}_{0,17}\text{Te}_{0,25}\text{O}_x$ -Mischoxid in Form von Schalenkontakten untersucht. Als Versuchsanlage wurde ein isothermer Festbettreaktor benutzt. Um das Konzentrationsprofil im Reaktor ( $l=1,5$  m,  $d=15$  mm) zu messen, befanden sich entlang des Reaktors acht Zapfstellen zur Probennahme. Es zeigte sich, dass sich die Reaktion mit Hilfe eines einfachen Reaktionsnetzes und Ansätzen erster Ordnung bezogen auf die kohlenstoffhaltigen Komponenten beschreiben lässt. Das Primärprodukt bei der partiellen Oxidation von Propan ist Propen. Dies reagiert direkt zu Acrylsäure und den Nebenprodukten (= Essigsäure, CO,  $\text{CO}_2$ ). Die Acrylsäure reagiert ebenfalls weiter zu den Nebenprodukten. Die Bildung von Acrolein konnte für die quantitative Beschreibung vernachlässigt werden. Für die reaktionskinetischen Messungen wurden die Temperatur und die Eingangsmolenbrüche von Propan, Sauerstoff und Wasser variiert. Da die Reaktionsordnung bezogen auf Propan eins und bezogen auf Sauerstoff null ist, stellt die Aktivierung des Alkans und nicht die Reoxidation des Katalysators den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion dar. Der Wasseranteil im Frischgas hat einen positiven Einfluss auf die Aktivität und die Acrylsäureausbeute. Der Temperatureinfluss kann mit Hilfe der Arrhenius-Beziehung beschrieben werden. Der Einfluss von Stofftransportvorgängen kann für den untersuchten Temperaturbereich und die verwendeten Schalendicken zwischen 150 - 360  $\mu\text{m}$  vernachlässigt werden. Folglich sind die berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten als intrinsische Koeffizienten zu betrachten.

Zur genaueren Untersuchung des Reaktionsnetzes wurde zusätzlich Propen als Edukt eingesetzt. Diese Reaktion kann ebenfalls durch ein einfaches Reaktionsnetz und Ansätze erster Ordnung bezogen auf die organischen Verbindungen beschrieben werden. Propen ist wesentlich reaktiver als Propan. In der gleichen Verweilzeit wurden Propenumsätze von  $U=90$  % erreicht, wohingegen der Propanumsatz nur  $U=30$  % betrug. Dabei reagiert Pro-

pen direkt und über das Zwischenprodukt Acrolein zu Acrylsäure. Propen und Acrylsäure reagieren beide zu den Nebenprodukten, die die gleichen wie bei der partiellen Oxidation von Propan waren. Der Pfad von Acrolein zu den Nebenprodukten war vernachlässigbar. Die Temperaturabhängigkeit kann mit Hilfe der Arrhenius-Beziehung beschrieben werden. Der Einfluss des Sauerstoff- bzw. Propeneingangsmolenbruches wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht untersucht. Bei Variation des Wassereingangsmolenbruches wurde ebenfalls ein positiver Einfluss auf die Geschwindigkeit der Propenumsetzung und die Selektivität zu Acrylsäure festgestellt.

Die Ergebnisse der Propenoxidation sind nicht für die Propanoxidation übertragbar. Die kinetischen Koeffizienten für die Bildung der Acrylsäure aus Propen unterscheiden sich. Desweiteren benötigt der Katalysator nach einem Wechsel von Propan auf Propen eine Einlaufphase von 72 Std. bis stationäre Werte gemessen werden können. Diese Veränderung des Katalysators sollte die Ursache für den Unterschied in den reaktionskinetischen Parametern sein. Auch durch eine Berücksichtigung einer Hemmung durch Propen und simultane Anpassung der Ergebnisse konnten die experimentellen Ergebnisse der zwei partiellen Oxidationen mit den gleichen Parametern nicht hinreichend genau beschrieben werden.

Zusätzlich zu den kinetischen Messungen wurde die von Wagner [5] vorgeschlagene Methode der Festkörperpotentiometrie (FEP) zur *in-situ* Charakterisierung des Katalysators unter Betriebsbedingungen angewandt. Bei der Festkörperelektrolytpotentiometrie fungiert der Katalysator als Elektrode in einer galvanischen Festkörperkette mit einem sauerstoffleitenden Elektrolyten:



Als Elektrolyt wurde in der vorliegenden Arbeit yttriumdotiertes Zirkondioxid verwendet. Die Referenzseite bestand aus einer Platinelektrode und wurde mit Luft gespült.

Zur Messung der Sauerstoffaktivität war parallel zu dem Zapfstellenreaktor ein FEP-Reaktor eingebaut. Mit dieser Messanordnung war es möglich, den an den einzelnen Zapfstellen entnommenen Teilstrom über die Katalysatorelektrode zu leiten. Aus der gemessenen Potentialdifferenz kann die operationell definierte Sauerstoffaktivität berechnet werden. Da diese ein Maß für den Oxidationszustand des Katalysators unter Reaktionsbedingungen ist, konnte so ein für den Katalysator charakteristisches Profil des Oxidationszustandes entlang des Reaktors gemessen werden. Die potentiometrischen Messungen wurden für einen Propanumsatz  $U \leq 45\%$  durchgeführt. In diesem Umsatzbereich sind die Wechselwirkungen zwischen Propan bzw. Propen mit dem Katalysator für die sich

einstellende Sauerstoffaktivität ausschlaggebend. Messungen bei höheren Propanumsätzen, bei denen die Sauerstoffaktivität in erster Linie auf die Wechselwirkungen zwischen Acrylsäure und dem Katalysator zurückzuführen sind, waren aus Zeitgründen nicht mehr möglich.

Die Sauerstoffaktivität ist am Reaktoreingang bzw. für den Sauerstoffakzeptor Propan am höchsten. Sobald Propen gebildet ist, sind die Wechselwirkungen Propen→Katalysator für die sich einstellende Sauerstoffaktivität ausschlaggebend und diese sinkt. Erreicht die Propenkonzentration einen konstanten Wert, wird die Sauerstoffaktivität ebenfalls konstant. Bei der Variation der Eingangsmolenbrüche von Propan und Sauerstoff zeigte sich qualitativ der gleiche Verlauf der Sauerstoffaktivität. Allerdings war die Sauerstoffaktivität für den höheren Propaneingangsmolenbruch im ganzen Reaktor kleiner und für den höheren Sauerstoffpartialdruck größer.

Der Vergleich der Sauerstoffaktivität für  $x_{C_3H_8}=0,02$  und  $x_{C_3H_6}=0,02$  bestätigte, dass Propen dem Katalysator stärker Sauerstoff entziehen kann als Propan. Damit ist das Reduktionspotential von Propen höher als das Reduktionspotential von Propan. Weiterhin wurde der Einfluss des Propanmolenbruches bei konstantem Sauerstoff- und Wassermolenbruch untersucht. Mit steigendem Propanmolenbruch sank die Sauerstoffaktivität. Dabei zeigte sich folgender Zusammenhang zwischen der Sauerstoffaufnahme- und der Sauerstoffaktivität:  $r_{m,O_2}^+$  ist proportional zu  $(a_O^2)^{-0,7}$ .

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit bei der einstufigen partiellen Oxidation von Propan maximal erreichte Acrylsäureausbeute betrug 42 % und liegt in dem Bereich der höchsten bisher veröffentlichten Ausbeuten von 42 - 48 % [9, 8]. Die maximal erreichten Selektivitäten liegen bei ca. 70 %. Dieses Verfahren ist deswegen interessant, weil es eine Alternative zu der zweistufigen industriellen Acrylsäureherstellung mit Propen als Edukt sein kann. Bei dem zweistufigen Verfahren werden Selektivitäten bezüglich Acrolein bzw. Acrylsäure von über 90 % und Acrylsäureausbeuten von über 90 % bezogen auf Propen erreicht. Ob ein Umstellen der Acrylsäureproduktion auf die einstufige Propanoxidation sinnvoll ist, hängt von mehreren Faktoren ab. Erstens ist die Reproduzierbarkeit bei der Herstellung der MoVTenNb-Mischoxide momentan nicht gewährleistet. Zweitens wäre bei dem Einsatz der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Kontakte eine Rückführung von Propan notwendig. Durch diese Rückführung werden auch Propen und  $CO_x$  in den Reaktor zurückgeführt. Ob und wie dies den Reaktionsverlauf beeinflusst, kann momentan nicht beantwortet werden. Da bei der einstufigen Propanoxidation niedrigere Acrylsäureausbeuten erreicht werden und durch die Rückführung das Verfahren aufwendiger als die zweistufige Propanoxidation wäre, ist der Unterschied in den Rohstoffpreisen entscheidend für eine Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Um die Ausbeute an Acrylsäure bei der

einstufigen Oxidation zu erhöhen, sind zwei Punkte zu beachten: Die Parallelreaktion von Propen zu den Nebenprodukten muss zurückgedrängt und die Stabilität der Acrylsäure muss erhöht werden. Bei dem Kontakt, der im zweistufigen Verfahren für die Propenoxidation verwendet wird, beträgt die Kornselektivität bezüglich der Nebenproduktbildung nur 1-2 %. Damit könnte eine Katalysatorschüttung aus einer Mischung der beiden Kontakte zu einer höheren Selektivität bezüglich Acrylsäure führen, da das gebildete Propen an beiden Kontakten reagieren kann. Um die Stabilität der Acrylsäure zu erhöhen, müssen die Säure-Base- und die Redoxeeigenschaften des Kontaktes dahingehend verändert werden, dass die Wechselwirkungen zwischen der Acrylsäure und dem Kontakt gering sind. Da geringe Wechselwirkungen mit einer hohen Sauerstoffaktivität des Katalysators zusammenhängen, bietet die FEP eine Möglichkeit unterschiedliche Kontakte bezüglich der Stabilität der Acrylsäure zu vergleichen.

# Kapitel 7

## Anhang

### 7.1 Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten

**Tab. 7.1:** *Geschwindigkeitskoeffizienten in Abhängigkeit der Temperatur für die partielle Oxidation von Propan,  $x_{C_3H_8,0}=0,02$ ,  $x_{O_2}=0,06$ ,  $x_{H_2O}=0,2$*

Kat	T / °C	$k_{m,01}$ / g · s/cm <sup>3</sup>	$k_{m,12}$ / g · s/cm <sup>3</sup>	$k_{m,13}$ / g · s/cm <sup>3</sup>	$k_{m,23}$ / g · s/cm <sup>3</sup>	$^k S_{12}$ -	$\lambda_2$ -
K1	360	0,85±0,01	17±1	3,4±0,5	0,75±0,14	0,83	23
-	370	0,95±0,03	19±2	2,5±1,6	0,87±9,74	0,88	22
-	385	1,5±0,04	28±2	1,7±1,7	2,2±0,57	0,94	13
-	400	1,8±0,05	28±2	7±2	1,5±0,6	0,80	19
-	420	2,1±0,05	27±2	8±2	2,3±0,6	0,76	12
K2	360	0,67±0,02	11±1	2,5±0,4	0,31±0,06	0,81	35
-	380	1,1±0,03	15±2	2,6±1	1,1±0,1	0,85	14
-	400	1,7±0,05	21±3	1,9±1,2	2,1±0,2	0,92	9
-	420	2,3Y0,1	30±9	2,4±3,0	2,7±0,3	0,93	11

**Tab. 7.2:** Geschwindigkeitskoeffizienten und Katalysatorparameter in Abhängigkeit der Temperatur für die partielle Oxidation von Propen (K1),  $x_{C_3H_6,0}=0,03$ ,  $x_{O_2}=0,09$ ,  $x_{H_2O}=0,2$

T / °C	$k_{m,12}$ / g · s/cm <sup>3</sup>	$k_{m,13}$ / g · s/cm <sup>3</sup>	$k_{m,14}$ / g · s/cm <sup>3</sup>	$k_{m,42}$ / g · s/cm <sup>3</sup>	$k_{m23}$ / g · s/cm <sup>3</sup>	$^k S_{12}$ -
310	1,4±0,03	0,24±0,02	0,51±0,03	1,4±0,3	0,31±0,07	0,65
330	2,1±0,03	0,27±0,03	0,36±0,16	0±0,54	0,41±0,07	0,76
360	4,1±0,1	1,3±0,1	0,2±0,1	3,2±3,5	0,55±0,08	0,72

## 7.2 Thermodynamisch vorgegebene Grenzen der Sauerstoffaktivität

Die gemessene Sauerstoffaktivität liegt zwischen den durch die Thermodynamik vorgegebenen Grenzen. Die obere Grenze von  $a_{O,oben}^2$  wird durch den Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase vorgegeben:

$$a_{O,oben}^{*2} = p_{O_2} \quad (7.1)$$

mit:  $a_{O,oben}^{*2}$ : obere Grenze der Sauerstoffaktivität für das Gleichgewicht  
zwischen der Gasphase und dem Katalysator

Der untere Grenzwert von  $a_O^2$  entspricht dem Sauerstoffpartialdruck, der sich einstellen würde, wenn die sauerstoffverbrauchende Reaktion im Gleichgewicht wäre:



Sie kann bei bekannten Partialdrücken von  $p_A$ ,  $p_{AO}$ ,  $p_{H_2O}$  mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten  $K_p(T)$  [49] der Reaktion 7.2 berechnet werden:

$$a_{O,unten}^{*2} = p_{O_2}^*(7.2) = \frac{p_{AO} \cdot p_{H_2O}}{p_A \cdot K_p} \quad (7.3)$$

mit:  $a_{O,unten}^{*2}$ : untere Grenze der Sauerstoffaktivität für das Gleichgewicht  
im Akzeptorsystem A/AO/O<sub>2</sub>, [ $a_{O,unten}^{*2}$ ]=bar

$K_p$ : Gleichgewichtskonstante für Reaktion 7.2, [ $K_p$ ]=bar <sup>$\sum \nu_i$</sup>

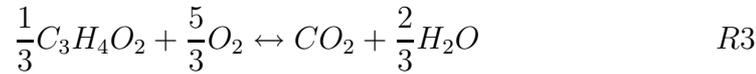
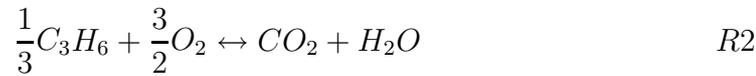
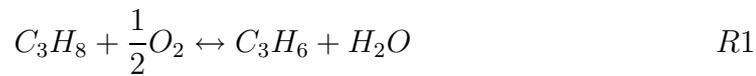
Die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  berechnet sich mit Hilfe thermodynamischer Daten wie folgt:

$$\sum_i \nu_i \cdot \Delta G_i^0 = \Delta_R G^0 = -R \cdot T \cdot \ln(K_p) \quad (7.4)$$

mit:  $\Delta G_i^0$ : molare Bildungsenthalpie des Stoffe i,  $[\Delta G_i^0]=\text{kJ/mol}$

$\Delta_R G^0$ : molare Reaktionsenthalpie der Reaktion 7.2,  $[\Delta_R G^0]=\text{kJ/mol}$

In der vorliegenden Arbeit wurden die unteren Grenze der Sauerstoffaktivität für die folgenden Reaktionen berechnet.



Die Partialdrücke zur Berechnung wurden aus einer Messung bei  $T=360\text{ °C}$  entnommen. Die molaren Reaktionsenthalpien wurden aus der Literatur entnommen [85].

**Tab. 7.3:** Gleichgewichts-Sauerstoffdruck für  $t_m = 0,84\text{ g} \cdot \text{s}/\text{cm}^3$ ,  $x_{C_3H_8,0} = 0,02$ ,  $x_{O_2,0} = 0,06$ ,  $x_{H_2O,0} = 0,2$ ,  $T = 360\text{ °C}$

Partialdrücke				
$p_{C_3H_8}$	$p_{C_3H_6}$	$p_{C_3H_4O_2}$	$p_{CO_2}$	$p_{H_2O}$
/bar	/bar	/bar	/bar	/bar
0,0185	0,0008	0,0126	0,0427	0,316
Ergebnis für $T=360\text{ °C}$				
Größe	R1	R2	R3	
$\Delta_R G^0/\text{kJ/mol}$	-142	-644	-547	
$\Delta_R G/\text{kJ/mol}$	-235	-841	-779	
$K_p$	$3 \cdot 10^{19}$	$2 \cdot 10^{69}$	$2 \cdot 10^{64}$	
$a_{O_2,unten}^{*2}$ /bar	$2 \cdot 10^{-43}$	$2 \cdot 10^{-47}$	$5 \cdot 10^{-66}$	

In Tabelle 7.3 sind die Ergebnisse für  $a_{O_2,unten}^{*2}$  angegeben. Die in dieser Arbeit gemessenen

Sauerstoffaktivitäten liegen somit stets innerhalb der durch die Thermodynamik vorgegebenen Grenzen.

Die unteren Grenzen der Sauerstoffaktivität zeigen, dass im thermodynamischen Gleichgewicht für das Akzeptorsystem Acrylsäure/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> die niedrigste Sauerstoffaktivität erreicht wird, d.h. bezogen auf das Reduktionspotential der kohlenstoffhaltigen Spezies ist für die Reaktionen R1 - R3 das der Acrylsäure größer als das von Propan und Propen. Damit ergibt sich bezogen auf das thermodynamische Gleichgewicht für dieses Reaktionssystem folgende Reihenfolge: Propan $\ll$ Propen $\ll$ Acrylsäure.

### 7.3 Gleichgewichtsmessungen

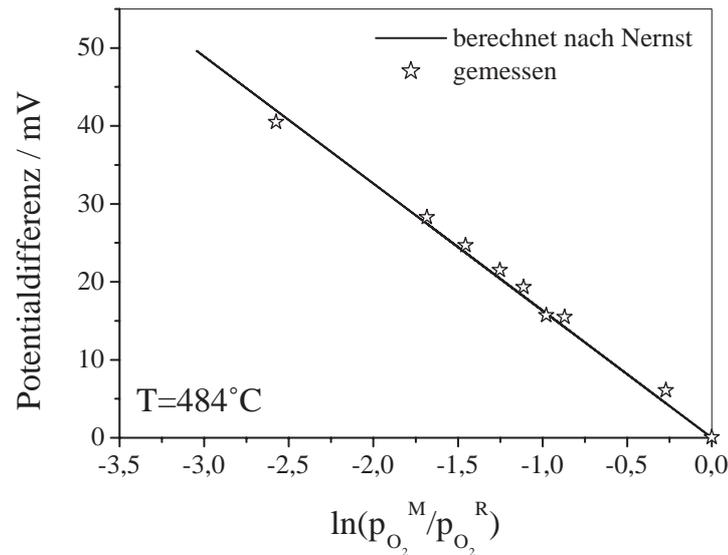


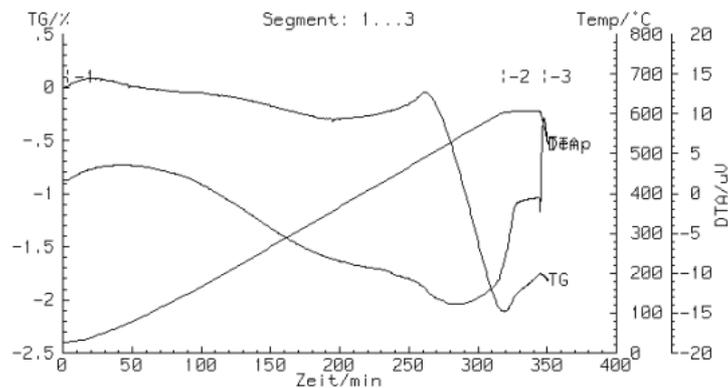
Abb. 7.1: Gleichgewichtsmessungen für  $T=484^\circ\text{C}$

Bei diesen Messungen wurde die prinzipielle Eignung der FEP-Zellen für potentiometrische Messungen überprüft. Dazu wurden beide Seiten der FEP-Zelle bei konstanter Temperatur mit Mischungen aus Sauerstoff und Stickstoff gespült. Die Referenzseite wird mit synthetischer Luft gespült während auf der Messseite der Sauerstoffmolenbruch ( $0,01 \leq x_{O_2} \leq 0,21$ ) variiert wurde. Die sich im Gleichgewicht einstellende Potentialdifferenz kann nach Gleichung 3.7 berechnet werden. Zur Ermittlung der unteren Grenztemperatur wurde die Temperatur bei  $p_{O_2}^M, p_{O_2}^R = \text{const.}$  ab  $250^\circ\text{C}$  schrittweise erhöht bis sich ab  $T_{\text{Grenz}} = 400^\circ\text{C}$  die nach Gleichung 3.7 berechneten Wert einstellen.

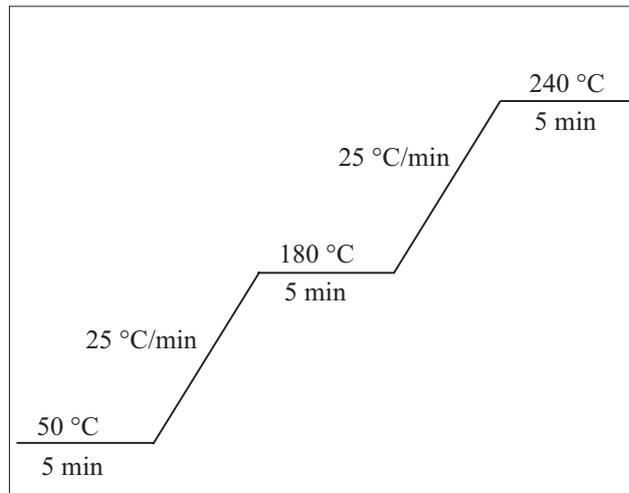
Abb. 7.1 zeigt, dass die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den nach Nernst berechneten Werten sehr gut ist. Damit ist die Katalysatorelektrode für potentiometrische Messungen geeignet.

## 7.4 Thermogravimetrie (TG) und Differenzthermoanalyse (DTA)

Bei diesen Messungen wurde eine zuvor für 24 h bei 120 °C ausgeheizte Katalysatorprobe mit einer Heizrate von 2 °C/min in Luft aufgeheizt. Die Masse der zu charakterisierenden Pulverprobe sowie die Temperatur der sich in einem Keramiktiegel befindlichen Probe wurden gemessen. In Abb. 7.2 sind die relative Massenänderung der Probe, die Temperatur und die Temperaturdifferenz in  $\mu\text{V}$  als Funktion der Zeit aufgetragen. Im Verlauf der TG-Kurve erkennt man ab 260 min bzw. einer Temperatur von 480 °C einen starken Abfall der Masse der Katalysatorproben und bei der DTA-Kurve einen breiten Peak, der auf eine exotherme Reaktion schliessen läßt. Damit muss ab einer Temperatur von 480 °C mit einer irreversiblen Änderung des Katalysators gerechnet werden .



**Abb. 7.2:** DTA- und TG-Kurve für den Kat PA-319 bei Aufheizung in Luft



**Abb. 7.3:** Temperaturprogramm zur Trennung der organischen Komponenten

## 7.5 Gasanalyse

### Zur Auswertung der Konzentrationen der anorganischen Substanzen

Das Infrarotspektrometer zur Analyse von CO<sub>2</sub> und CO (Rosemount, Typ Binos1) und das Magnos (Hartmann&Braun, Typ Magnos3K) zur Analyse von O<sub>2</sub> messen die Konzentrationen der jeweiligen Komponenten und diese sind proportional zum Molenbruch, den das Messgerät ausgibt:

$$x_i = c_i \cdot \frac{R \cdot T_A}{p_A} \quad (7.5)$$

mit:  $c_i$ : gemessenen Konzentration,  $[c_i]=\text{mol}/\text{m}^3$

$T_A$ : Analysentemperatur im Messgerät,  $[T]=\text{K}$

$p_A$  Analysendruck im Messgerät,  $[p]=\text{Pa}$

### Zur Auswertung der Konzentration der organischen Substanzen

Um die Konzentrationen der organischen Komponenten Propan, Propen, Acrolein, Acryl- und Essigsäure zu bestimmen, wurde durch eine Probenschleife konstante Stoffmengen in einen Gaschromatographen gespült. Die Betriebsbedingungen des Gaschromatographen und das Temperaturprogramm für die Trennung sind in Tabelle 7.4 und Abbildung 7.3 dargestellt:

**Tab. 7.4:** *Betriebsbedingungen des Gaschromatographen*

<b>Gaschromatograph HP 5890 A</b>	
1 Kapillarsäule	CP-Porabond Q (fused silica) Länge: 25 m Aussendurchmesser: 0,70 mm Innendurchmesser: 0.53 mm Filmdicke: 10 $\mu m$
Detektor:	Flammenionisationsdetektor
Injektor-, Detektortemperatur:	220 °C, 230 °C
Säulenvordruck:	135 psi
<b>Gase</b>	
Trägergas:	Stickstoff (5.0) 150 ml/min
Splitverhältnis:	1/200
Gasdurchsatz Detektor:	Wasserstoff (3.0): 30 ml/min Synthetische Luft: 250 ml/min Stickstoff (5.0): 30 ml/min

Mit Hilfe eines Integrators wurde der zeitliche Verlauf des vom Detektor erzeugten Signals integriert. Die so zu einer Retentionszeit bestimmte Peakfläche  $F_i$  ist proportional zur injizierten Stoffmenge  $n_i$ :

$$F_i = f_i \cdot n_i \quad (7.6)$$

mit:  $F_i$ : Peakfläche

$n_i$ : injizierte Stoffmenge

$f_i$ : Proportionalitätsfaktor

Der Proportionalitätsfaktor  $f_i$  gibt die Empfindlichkeit des Detektors bezüglich der Spezies  $i$  an. In dieser Arbeit wurde der relative Proportionalitätsfaktor bezogen auf des Edukte benutzt:

$$q_i = \frac{f_{Edukt}}{f_i} = \frac{F_{Edukt} \cdot n_i}{F_i \cdot n_{Edukt}} \quad (7.7)$$

Der relative Proportionalitätsfaktor von Propen und Propan wurde mittels der Ackmann Korrelation bestimmt [80]:

$$q_{Propen} = \frac{f_{Propan}}{f_{Propen}} = \frac{300}{278} = 1,08 \quad (7.8)$$

Zur Bestimmung der relativen Proportionalitätsfaktoren der bei Umgebungstemperatur flüssigen Substanzen Acrolein, Acryl- und Essigsäure wurden wässrige Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen, die alle drei Substanzen enthielten, manuell in den Gaschromatographen eingespritzt ( $1\mu l$ ). Wählt man Acrylsäure als Bezugssubstanz, entsprechen die Verhältnisse der Peakflächen den Verhältnissen der Proportionalitätsfaktoren:

$$\frac{F_i}{F_{Acrylsäure}} = \frac{f_i}{f_{Acrylsäure}} \quad (7.9)$$

Mit Hilfe der Kohlenstoffbilanz für Messungen an dem Zapfstellenreaktor lassen sich Gleichung 7.8 und 7.7 verknüpfen, so dass alle gemessenen Substanzen mit Propan bzw. Propen als Bezugsgröße ausgewertet werden können. Dies ist möglich da es sonst keine weiteren organischen Produkte gibt. Die Werte für die Proportionalitätsfaktoren bezogen auf Propan bzw. Propen sind in Tabelle 7.5 angegeben.

Tab. 7.5: Korrekturfaktoren

Substanz	Propan	Propen	Acrolein	Acrylsäure	Essigsäure
$q_i = f_{\text{Propan}}/f_i$	1	1,08	1,13	1,54	1,97
$q_i = f_{\text{Propen}}/f_i$	0,93	1	1,05	1,43	1,82

### Zur Bestimmung der normierten Konzentrationen

Für die Auswertung der Messdaten des Gaschromatographen und der Spektrometer werden folgende Voraussetzung angenommen.

- Der Volumenstrom durch den Reaktor ist konstant, da die Stoffmengenänderung vernachlässigbar ist
- Da die Stoffmenge als konstant angenommen werden kann, gilt:  $\dot{n}_{\text{ges}} = \dot{n}_{\text{Edukt},0}$
- Wasser, Acrolein, Acryl- und Essigsäure kondensieren vollständig vor der Analyse von CO<sub>2</sub>, CO und O<sub>2</sub> aus

Die dimensionslose normierte Konzentration  $y_{i,z}$  einer kohlenstoffhaltigen Spezies  $i$  an der Zapfstelle  $z$  ist definiert als die Menge an Kohlenstoff in der Spezies  $i$  bezogen auf die in den Reaktor in Form von Propan bzw. Propen eintretende Menge an Kohlenstoff:

$$y_i = \frac{\epsilon_i \cdot \dot{n}_i}{\epsilon_{\text{Edukt}} \cdot \dot{n}_{\text{Edukt},0}} \quad (7.10)$$

$$= \frac{\epsilon_i \cdot x_i}{\epsilon_{\text{Edukt}} \cdot x_{\text{Edukt},0}} \quad (7.11)$$

mit:  $\epsilon$ : Anzahl der Kohlenstoffatome der jeweiligen Spezies,  $[\epsilon]=1$

$\dot{n}$ : Stoffmengenstrom der jeweiligen Spezies,  $[\dot{n}]=\text{mol/s}$

Aufgrund der Kohlenstoffbilanz gilt:

$$\sum_{i=0}^{i=4} y_i = 1 \quad (7.12)$$

Bei der Auswertung der Messdaten muss berücksichtigt werden, dass die gemessenen Konzentrationen von O<sub>2</sub>, CO und CO<sub>2</sub> nicht den Konzentrationen im Reaktor entsprechen, da vor deren Analyse das Wasser, Acrolein, Acryl- und Essigsäure auskondensiert werden und somit die gemessenen Konzentrationen höher als die im Reaktor sind. Deswegen

müssen die gemessenen Molenbrüche (Gleichung 7.5) durch Multiplikation mit einem Korrekturfaktor K1 wie folgt korrigiert werden:

$$K1 = 1 - (x_{H_2O,z} - x_{C_3H_4O_2,z} - x_{C_3H_4O,z} + x_{C_2H_4O,z}) \quad (7.13)$$

und damit

$$x_{i,z} = K1 \cdot x_{i,gemessen} \quad (7.14)$$

mit: i: CO,CO<sub>2</sub>,O<sub>2</sub>  
 x<sub>i,R</sub>: Molenbruch der Komponente i an  
 der Zapfstelle z im Reaktor

Der Wasseranteil wird über eine Wasserstoffbilanz berechnet:

$$x_{H_2O,z} = x_{H_2O,0} + 4 \cdot x_{C_3H_8,0} - (4 \cdot x_{C_3H_8,z} + 3 \cdot x_{C_3H_6,z} + 2 \cdot x_{C_3H_4O_2,z} + 2 \cdot x_{C_3H_4O,z} + 2 \cdot x_{C_2H_4O,z}) \quad (7.15)$$

Nach Gleichung 7.11 können aus den korrigierten Molenbrüchen die normierten Konzentrationen von CO<sub>2</sub> und CO berechnet werden.

Die Molenbrüche und normierten Konzentrationen der organischen Komponenten können über Gleichung 7.6 und 7.11 berechnet werden:

$$y_{i,z} = q_i \cdot \frac{\epsilon_i \cdot F_{i,z}}{\epsilon_{Edukt} \cdot F_{Edukt,0}} \quad (7.16)$$

Mit den so berechneten normierten Konzentrationen kann die Kohlenstoffbilanz 7.12 überprüft werden. Nach Überprüfung der Kohlenstoffbilanz werden die gaschromatographisch bestimmten Werte mit Hilfe der Kohlenstoffbilanz durch Multiplikation mit einem Korrekturfaktor K2 geglättet:

$$K2 = \frac{1 - y_{CO_2,z} - y_{CO,z}}{\sum y_{organisch}} \quad (7.17)$$

Mit den so geglätteten normierten Konzentrationen der organischen Komponenten werden erneut der Wassermolenbruch und der Korrekturfaktor K2 berechnet. Dies erfordert in der Regel eine Iteration da Wassermolenbruch, K1 und K2 voneinander abhängen.

## 7.6 Abschätzung der Temperaturerhöhung und der Transporteinflüsse

### Berechnung von $\beta$ und $\alpha_{\text{au\ss}en}$

Wegen der hohen Verdünnung in Stickstoff, wurden für die Gasphase vereinfachend die Stoffkonstanten von Stickstoff genommen. Die Zahlenwert der Stoffeigenschaften wurden dem VDI-Wärmeatlas entnommen [82].

Für den Zusammenhang zwischen Wärme- und Stofftransport gilt [81]:

$$\beta = \frac{\alpha_{\text{au\ss}en} \cdot \text{Le}^{-2/3}}{\rho_{N_2} \cdot c_{p,N_2}} \quad (7.18)$$

mit:

$$\text{Le} = \frac{\kappa_{N_2}}{D_{\text{Edukt},N_2}} \quad (7.19)$$

$$= \frac{\lambda_{N_2}}{\rho_{N_2} \cdot c_{p,N_2} \cdot D_{\text{Edukt},N_2}} \quad (7.20)$$

mit:	Le:	Lewiszahl, [Le]=1
	$\rho_{N_2}$ :	Dichte von Stickstoff, [ $\rho$ ]=kg/m <sup>3</sup>
	$c_{p,N_2}$ :	Wärmekapazität von Stickstoff, [ $c_p$ ]=kJ/kg · K
	$\lambda_{N_2}$ :	Wärmeleitfähigkeit von Stickstoff, [ $\lambda$ ]=W/(m · K)
	$\kappa_{N_2}$ :	Temperaturleitfähigkeit von Stickstoff, [ $\kappa$ ]=cm <sup>2</sup> /s
	$D_{\text{Edukt},N_2}$ :	binärer Diffusionskoeffizient des Eduktes in Stickstoff, [D]=cm <sup>2</sup> /s

Der binäre Diffusionskoeffizient der Edukte Propan und Propen in Stickstoff berechnet sich nach einer im VDI-Wärmeatlas [82] angegebenen Korrelation nach Fuller, Schettler und Giddings:

$$D_{\text{Edukt},N_2} = \frac{10 - 3 \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^{1,75} \cdot \left(\frac{M_{\text{Edukt}} + M_{N_2}}{M_{\text{Edukt}} \cdot M_{N_2}}\right)^{0,5} \cdot 1,013}{\frac{p}{\text{bar}} \cdot \left(\omega_{\text{Edukt}}^{1/3} + \omega_{N_2}^{1/3}\right)} \quad (7.21)$$

mit:	$M_i$ :	Molmasse, [M]=g/mol
	$\omega_{\text{Edukt}}$ :	Diffusionsvolumen, [ $\omega$ ]=-

Katalysatorschüttung im Zapfstellenreaktor

Der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha_{\text{au\ss}en}$  für eine Kugelschüttung berechnet sich nach dem VDI-Wärmeatlas [82] wie folgt:

$$\alpha_{\text{au\ss}en} = Nu_{\text{au\ss}en} \cdot \frac{\lambda_{N_2}}{d_k} \quad (7.22)$$

$\lambda_{N_2}$ : Wärmeleitfähigkeit von Stickstoff,  $[\lambda]=\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$

$d_k$ : Kugeldurchmesser des Katalysators,  $[d_k]=\text{mm}$

Die Nusselt-Zahl für eine Schüttung  $Nu_{\text{Schüttung}}$  folgt unter Berücksichtigung der Porosität einer regellosen Kugelschüttung  $\Psi$  aus der Nusselt-Zahl für einen Einzelkörper  $Nu_{\text{EK}}$ :

$$Nu_{\text{Schüttung}} = (1 + 1,5 \cdot (1 - \Psi)) \cdot Nu_{\text{EK}} \quad (7.23)$$

$$Nu_{\text{EK}} = Nu_{\text{min}} + \sqrt{Nu_{\text{lam}}^2 + Nu_{\text{turb}}^2} \quad (7.24)$$

$$Nu_{\text{min}}(\text{Kugel}) = 2 \quad (7.25)$$

$$Nu_{\text{lam}} = 0.664 \cdot Pr^{1/3} \cdot Re^{1/2} \quad (7.26)$$

$$Nu_{\text{turb}} = \frac{0.037 \cdot Pr \cdot Re^{4/5}}{1 + 2,443 \cdot (Pr^{2/3} - 1) \cdot Re^{-0,1}} \quad (7.27)$$

Die Reynoldszahl  $Re$  in einer durchströmten Schüttung wird mit Hilfe der Leerrohrgeschwindigkeit  $\bar{u}_{\text{frei}}$  definiert:

$$Re = \frac{\bar{u}_{\text{frei}} \cdot d_k}{\nu_{N_2} \cdot \Psi} \quad (7.28)$$

$$\bar{u}_{\text{frei}} = \frac{\dot{V}}{A_{\text{Reaktor}}} \quad (7.29)$$

Die Prandtl-Zahl  $Pr$  ergibt sich aus der dynamischen Viskosität  $\nu$  und der Temperaturleitfähigkeit  $\kappa$  von Stickstoff:

$$Pr = \frac{\nu_{N_2}}{\kappa_{N_2}} \quad (7.30)$$

mit:  $A_{\text{Reaktor}}$ : Querschnittsfläche des Reaktors,  $[A]=\text{cm}^2$

$\nu_{N_2}$ : dyn. Viskosität von Stickstoff,  $[\nu_{N_2}]=\text{cm}^2/\text{s}$

$\kappa_{N_2}$ : Temperaturleitfähigkeit von Stickstoff,  $[\kappa]=\text{cm}^2/\text{s}$

$d_k$ : Kugeldurchmesser des Katalysators,  $[d_k]=\text{mm}$

FEP-Zelle

Für die Berechnung des Wärmeübertragungskoeffizienten gemäß:

$$\alpha_{\text{außen}} = \text{Nu} \cdot \frac{\lambda_{\text{N}_2}}{l} \quad (7.31)$$

wird eine von Martin [83] vorgeschlagene Berechnungsformel verwendet:

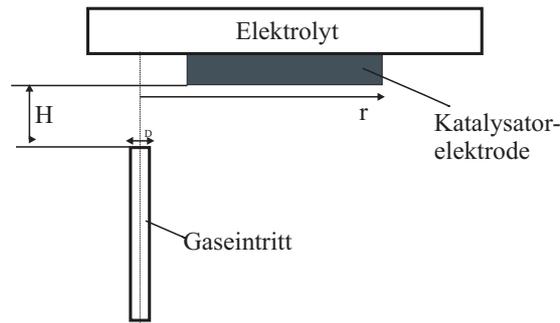


Abb. 7.4: Schematische Darstellung der FEP-Sondengeometrie

$$\text{Nu} = \text{Pr}^{0,42} \cdot F(\text{Re}) \cdot G \left( \frac{r}{\phi_D}, \frac{H}{\phi_D} \right) \quad (7.32)$$

$$F(\text{Re}) = 2 \cdot \left( \text{Re} \left( 1 + \frac{\text{Re}^{0,55}}{200} \right) \right)^{1/2} \quad (7.33)$$

$$\text{Re} = \frac{u \cdot l}{\nu_{\text{N}_2}} = \frac{\dot{V} \cdot l}{A_{\text{Rohr}} \cdot \nu_{\text{N}_2}} \quad (7.34)$$

$$G = \frac{\Phi_D}{r} \cdot \frac{1 - 1,1 \cdot \phi_D/r}{1 + 0,1 \cdot (H/\phi_D - 6) \cdot \phi_D/r} \quad (7.35)$$

mit:  $H=10$  mm

$r=12$  mm

$l=\Phi_D=4$  mm

Die Ergebnisse für die Wärmeübergangskoeffizienten sind in Tabelle 7.6 angegeben.

### 7.6.1 Abschätzung der maximalen Temperaturerhöhung am Katalysator

Bei exothermen Reaktionen kann es aufgrund der frei werdenden Reaktionswärme zur Ausbildung von zwei Temperaturgradienten kommen: innerhalb der Katalysatorschicht

und zwischen der Katalysatoroberfläche und der umgebenden Gasphase. Zur Abschätzung der Temperaturerhöhung des Katalysators ( $T_{a.K.}$ ) gegenüber der Gasphase ( $T_g$ ) wird der Temperaturunterschied zwischen Katalysatoroberfläche und Gasphase berechnet. Dieser folgt aus einer Bilanz um ein differentielles Volumenelement der Katalysatorschicht im stationären Zustand:

$$\begin{aligned} T_{a.K.} - T_g &= \frac{-\Delta_R H \cdot r_m \cdot m_{a.K.}}{A_{geo} \cdot \alpha_{au\beta en}} \\ &= \frac{-\Delta_R H \cdot k_{m,ij} \cdot c_i \cdot m_{a.K.}}{A_{geo} \cdot \alpha_{au\beta en}} \end{aligned} \quad (7.36)$$

Dieser Ausdruck gilt sowohl für eine Katalysatorkugel in der Schüttung als auch für die FEP-Elektrode. Die Abschätzung der Temperaturerhöhung wird für den ungünstigsten Fall berechnet, d.h. für die Reaktionen mit der höchsten Reaktionsgeschwindigkeit bzw. mit der größten Reaktionswärme.

Der Temperaturgradient in der Katalysatorschicht kann vernachlässigt werden, wenn die Biotzahl  $Bi$  (Gleichung 7.37) sehr viel kleiner eins ist.

$$Bi = \frac{\alpha_{au\beta en}}{\lambda_{Kat}} \cdot l \quad (7.37)$$

Bei der Oxidation von Propan ist die größte Temperaturerhöhung durch die Reaktionen von Propen zu Acrylsäure und zu den Nebenprodukten gegeben. Abgeschätzt wurde die Temperaturerhöhung für eine Reaktionstemperatur von 420 °C ( $x_{C_3H_6,0}=0,03$ ,  $x_{O_2,0}=0,09$ ,  $x_{H_2O,0}=0,2$ ). Es wurde eine Gesamtreaktionsenthalpie für die Umsetzung zu Acrylsäure und den Nebenprodukten berechnet. Dabei wurde angenommen, dass Propen zu 70 % zu Acrylsäure und zu 30 % zu den Nebenprodukten reagiert.

$$\Delta_R H_{Propen} = 0,7 \cdot \Delta_R H_{Acrylsäure} + 0,3 \cdot \Delta_R H_{NP} \quad (7.38)$$

Für die Berechnung des Temperaturunterschiedes zwischen Katalysatorelektrode und Gasphase wurde der Wert der gesamten messseitigen freien Oberfläche des Elektrolyten ( $d=24$  mm) eingesetzt. Dies ist gerechtfertigt, da aufgrund von  $Bi < 1$  zwischen der Katalysatorelektrode und dem Elektrolyten ein Temperatúrausgleich stattfinden kann:

$$Bi = \frac{\alpha_{au\beta en}}{\lambda_{Elektrolyt}} \cdot \frac{d}{2} = 0,13 \quad (7.39)$$

Die Temperaturüberhitzung bei der Oxidation von Propen wurde bei  $T=360$  °C ( $x_{C_3H_6,0}=0,03$ ,  $x_{O_2,0}=0,09$ ,  $x_{H_2O,0}=0,2$ ) abgeschätzt. Für die Berechnung der Reaktionsenthalpie nach Gleichung 7.38 wurde die Reaktion von Propen zu Acrolein vernachlässigt,

da bei  $T=360\text{ °C}$  die Konzentration von Acrolein sehr gering ist.

Eine Übersicht über die Stoffdaten und die Ergebnisse geben Tabelle 7.6 und Tabelle 7.7. Da der maximale Temperaturunterschied  $\Delta T < 2\text{ °C}$  ist und die Biot-Zahl für das Korn und die Zelle ebenfalls kleiner eins sind, ist der Einfluss der Kornüberhitzung auf die Kinetik vernachlässigbar.

### 7.6.2 Äußerer Stofftransport

Um den Konzentrationsgradienten vom Innern der Gasphase  $c_i$  zu der Phasengrenze Katalysator/Gasphase  $\bar{c}_i$ , abzuschätzen, wird eine Bilanz im stationären Zustand um das Katalysatorkorn aufgestellt. Im stationären Zustand ist die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung des Edukte gleich der Geschwindigkeit des Transportes vom inneren der Gasphase an die Phasengrenze bzw. Katalysatoroberfläche.

$$k_{m,ij} \cdot m_{a.K.} \cdot c_i = \beta \cdot A_{geo} \cdot (c_i - \bar{c}_i) \quad (7.40)$$

- mit  $k_{m,ij}$  :Aktivitätsparameter,  $k_{m,ij} = [\text{cm}^3/(\text{g} \cdot \text{s})]$   
 $m_{a.K.}$  :aktive Masse eines Katalysatorkorn,  $m_{a.K.} = [\text{g}]$   
 $c_i$  :Konzentration von i im Kern der Gasphase,  $c_i = [\text{mol}/\text{m}^3]$   
 $\bar{c}_i$  :Konzentration von i an der Katalysatoroberfläche,  $\bar{c}_i = [\text{mol}/\text{m}^3]$   
 $\beta$  :Stoffübergangskoeffizient,  $\beta = [\text{cm}/\text{s}]$   
 $A_{geo}$  :geometrische Oberfläche eines Korns,  $A_{geo} = [\text{cm}^2]$

Der Stoffübergangskoeffizient berechnet sich über Gleichung 7.18 aus dem Wärmeübergangskoeffizienten.

Durch Umstellen von Gleichung 7.40 kann der relative Konzentrationsgradient, der ein Maß für den Einfluß des äußeren Stofftransportes darstellt, berechnet werden.

$$\frac{c_i - \bar{c}_i}{c_i} = \frac{\Delta c_i}{c_i} = \frac{m_{a.K.}}{A_{geo}} \cdot \frac{k_{m,ij}}{\beta} \quad (7.41)$$

Ist das Verhältnis deutlich kleiner eins, so ist der Einfluß des äußeren Stofftransportes vernachlässigbar. Abgeschätzt wurde der Einfluss des äußeren Stofftransportes für die Reaktionen der jeweiligen Edukte bei der Oxidation von Propan und Propen bei  $420\text{ °C}$  bzw.  $360\text{ °C}$ . Tabelle 7.9 zeigt die Ergebnisse für die Abschätzungen des Einflusses des äußeren Stoffübergangs. Der Einfluss ist vernachlässigbar.

Tab. 7.6: Stoffdaten zur Abschätzung des Wärmetransporteinflusses

Beschreibung	Größe	Einheit	Wert
Reaktortemperatur	T	K	693
mittlere Kornmasse S10	$m_{a.K.}$	g	0,0048
Schalendicke Korn S10	l	$\mu\text{m}$	150
mittlere Kornmasse S40	$m_{a.K.}$	g	0,024
Schalendicke Korn S40	l	$\mu\text{m}$	360
mittlere Elektrodenmasse	$m_{a.K.}$	g	0,06
Schichtdicke Elektrode	l	$\mu\text{m}$	80
geo. Oberfläche S40	$A_{\text{geo}}$	$\text{cm}^2$	0,79
geo. Oberfläche Elektrode	$A_{\text{geo}}$	$\text{cm}^2$	4,52
Porosität der Schüttung	$\epsilon$	-	0,4
Wärmeleitfähigkeit $\text{N}_2$ bei $360^\circ\text{C}$ [82]	$\lambda_{\text{N}_2}$	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{s})$	0,045
Wärmeleitfähigkeit $\text{N}_2$ bei $420^\circ\text{C}$ [82]	$\lambda_{\text{N}_2}$	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{s})$	0,048
Wärmeleitfähigkeit Katalysator [84]	$\lambda_{a.K.}$	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	0,25
Wärmeleitfähigkeit Elektrolyt [82]	$\lambda_{a.K.}$	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	2
Reaktionsenthalpie	$\Delta_{\text{R}}H_{\text{Propen}}$	$\text{kJ}/\text{mol}$	-995
Volumenstrom (NTP)	$\dot{V}$	$\text{ml}/\text{s}$	25
Leerrohrgeschwindigkeit	u	$\text{m}/\text{s}$	0,61
Reynolds-Zahl	Re	-	56
Prandl-Zahl	Pr	-	2,2
Nusselt-Zahl	Nu	-	16
Wärmeübergangskoeffizient ZSR	$\alpha_{\text{außen}}$	$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$	257
Wärmeübergangskoeffizient ZSR	$\alpha_{\text{außen}}$	$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$	22
Geschwindigkeitskoeffizient Propanox.	$k_{m,1} = k_{m,13} + k_{m,12}$	$\text{cm}^3/(\text{g} \cdot \text{s})$	35
Geschwindigkeitskoeffizient Propenox.	$k_{m,1} = k_{m,12} + k_{m,13}$	$\text{cm}^3/(\text{g} \cdot \text{s})$	5,5
Konzentration Propen (Propanox.)	$c_{1,\text{max}}$	$\text{mol}/\text{cm}^3$	0,03
Konzentration Propen (Propenox)	$c_{1,0}$	$\text{mol}/\text{cm}^3$	0,86

**Tab. 7.7:** Ergebnisse zur Abschätzung der Kornüberhitzung für die Oxidation von Propan,  $T=420\text{ °C}$  und Propen,  $T=360\text{ °C}$

	Biot	$\Delta T$ für	
		Propanox.	Propenox.
ZSR	0,4	1 °C	2 °C
FEP	0,04	3 °C	-

### 7.6.3 Innerer Stofftransport

Zur Abschätzung des Einflusses des inneren Stofftransportes auf das Reaktionsgeschehen kann die Weisz-Zahl herangezogen werden [86]. Für eine Reaktion erster Ordnung gilt bei vernachlässigbarem äußerem Stofftransport:

$$Wz = \frac{L_D^2}{D_{\text{eff}}} \cdot \frac{r_{m,01}}{\bar{c}_{\text{Propan}}} \cdot \frac{m_{\text{a.K.}}}{V_{\text{a.K.}}} = \frac{L_D^2}{D_{\text{eff}}} \cdot k_{m,ij} \cdot \frac{m_{\text{Kat}}}{V_{\text{Kat}}} = \varphi \cdot \tanh \varphi \quad (7.42)$$

mit  $L_D$  : charakteristische Diffusionslänge,  $L_D = [\text{m}]$

$D_{\text{eff}}$  : effektiver Diffusionskoeffizient,  $D_{\text{eff}} = [\text{m}^2/\text{s}]$

$V_{\text{Kat}}$  : Katalysatorvolumen,  $V = [\text{m}^3]$

$\bar{c}_{\text{Propan}}$  : Propankonzentration an der Katalysatoroberfläche,  $\bar{c}_{\text{Propan}} = [\text{mol}/\text{m}^3]$

$r_{m,12}$  : beobachtete Propanverbrauchsgeschwindigkeit,  $r_{m,12} = [\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{s})]$

$\varphi$  : Thiele-Modus,  $[\varphi]=1$

Das Katalysatorvolumen kann durch das Produkt aus geometrischer Oberfläche und Schichtdicke, die gerade der charakteristischen Diffusionslänge entspricht, ersetzt werden. Damit gilt für die Weisz- Zahl:

$$Wz = \frac{L_D \cdot m_{\text{a.K.}}}{D_{\text{eff}} \cdot A_{\text{geo}}} \cdot k_{m,01} \quad (7.43)$$

Mit Gleichung 7.42 kann der Thiele-Modus berechnet werden. Der Thiele-Modus charakterisiert das Zusammenspiel aus Reaktion und Diffusion im Katalysatorkorn. Für Thiele-Werte kleiner etwa 0,5 bilden sich nur geringe Konzentrationsgradienten im Korn und der Einfluß des inneren Stofftransportes auf die Kinetik kann vernachlässigt werden.

Der Porennutzungsgrad, der definiert ist als der Quotient aus tatsächlicher Umsetzungsgeschwindigkeit und maximal möglicher Geschwindigkeit ohne Stofftransporteinfluß, läßt sich aus dem Thiele-Modus wie folgt berechnen:

Tab. 7.8: Stoffdaten zur Abschätzung der Stofftransporteinflüsse

Beschreibung	Größe	Einheit	Wert
mittlere Kornmasse S10	$m_{a.K.}$	g	0,0048
mittlere Kornmasse S40	$m_{a.K.}$	g	0,024
mittlere Elektrodenmasse	$m_{a.K.}$	g	0,06
geo. Oberfläche S40	$A_{geo}$	cm <sup>2</sup>	0,79
geo. Oberfläche Elektrode	$A_{geo}$	cm <sup>2</sup>	4,52
Wärmekapazität Stickstoff [82]	$c_{p,N_2}$	kJ/kg · K)	1,1
Temperaturleitfähigkeit N <sub>2</sub> bei 360°C[82]	$\lambda_{N_2}$	W/(m · s)	0,6
Temperaturleitfähigkeit N <sub>2</sub> bei 420°C[82]	$\lambda_{N_2}$	W/(m · s)	0,8
Dichte N <sub>2</sub> bei 360°C[82]	$\rho_{N_2}$	kg/m <sup>3</sup>	0,80
Dichte N <sub>2</sub> bei 420°C[82]	$\rho_{N_2}$	kg/m <sup>3</sup>	0,72
Diffusionskoeffizient Propan	$D_{12}$	cm <sup>2</sup> /s	0,35
Diffusionskoeffizient Propen	$D_{12}$	cm <sup>2</sup> /s	0,36
Lewis-Zahl (Propan)	Le	-	1,7
Lewis-Zahl (Propen)	Le	-	2,2
Stoffübergangskoeffizient Propan ZSR	$\beta$	cm/s	19
Stoffübergangskoeffizient Propan FEP	$\beta$	cm/s	1,9
Stoffübergangskoeffizient Propen ZSR	$\beta$	cm/s	16
Stoffübergangskoeffizient Propen FEP	$\beta$	cm/s	1,6
Geschwindigkeitskoeffizient Propanox.	$k_{m,01}$	cm <sup>3</sup> /(g · s)	2,3
Geschwindigkeitskoeffizient Propenox.	$k_{m,1} = k_{m,12} + k_{m,13}$	cm <sup>3</sup> /(g · s)	5,5
Konzentration Propan	$c_{0,0}$	mol/cm <sup>3</sup>	0,86
Konzentration Propen (Propenox.)	$c_{1,0}$	mol/cm <sup>3</sup>	0,86

**Tab. 7.9:** Ergebnisse zur Abschätzung des äußeren Stofftransports für die Oxidation von Propan,  $T=420\text{ °C}$  und Propen,  $T=360\text{ °C}$

	$\Delta c_i/c_i$ für	
	Propanox.	Propenox.
ZSR	0,004	0,01
FEP	0,02	0,04

$$\eta = \frac{r_{\text{exp,m}}}{r_{\text{max}}} = \frac{\tanh\varphi}{\varphi} \quad (7.44)$$

#### Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten

Zur Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten wird der Labyrinthfaktor und die Porosität des Katalysator berücksichtigt:

$$D_{\text{eff,Propan}} = D_{\text{P,Propan}} \cdot \chi \cdot \epsilon_{\text{Kat}} \quad (7.45)$$

mit  $D_{\text{P,Propan}}$  : Porendiffusionskoeffizient,  $D_{\text{P,Propan}} = [\text{cm}^2/\text{s}]$

$\epsilon_{\text{Kat}} = 0,3$  : Porosität des Katalysators (aus Quecksilberporoimetrie)

$\chi = 0,3$  : Labyrinthfaktor (geschätzt)

Der Labyrinthfaktor  $\chi$  bewegt sich im allgemeinen zwischen 0,1 und 0,5. Aus dem binären Diffusionskoeffizient und dem Knudsen- Diffusionskoeffizienten wird der Porendiffusionskoeffizient wie folgt berechnet:

$$D_{\text{Pore,i}} = \left( \frac{1}{D_{\text{Kn,i}}} + \frac{1}{D_{\text{i,Stickstoff}}} \right)^{-1} \quad (7.46)$$

Der Knudsen- Diffusionskoeffizienten für eine zylindrische Einzelpore wird mit Hilfe der kinetischen Gastheorie berechnet:

$$\frac{D_{\text{Kn,i}}}{\text{cm}^2/\text{s}} = 9700 \cdot (r/\text{cm}) \cdot \sqrt{\frac{\text{T/K}}{M_i/(\text{g} \cdot \text{mol})}} \quad (7.47)$$

mit  $r=0,15\mu\text{m}$  : kleinster Porenradius (aus Quecksilberporosimetrie)

#### Berechnung der Thiele-Zahl und des Porennutzungsgrades für die Schalenkontakte

Es wurden für alle drei Schalenkontakte (S10, S20 und S40) die Weisz-Zahl, die Thiele-Zahl und der Porennutzungsgrad berechnet. Die charakteristischen Längen wurden mit

Hilfe eines Lichtmikroskops bestimmt. Der Einfluss der Porendiffusion wurde bei der partiellen Oxidation von Propan für die Reaktion von Propan zu Propen ( $k_{m,01}$ ) und bei der partiellen Oxidation von Propen für die Reaktion von Propen zu Acrylsäure und zu den Nebenprodukten ( $k_{m,1} = k_{m,12} + k_{m,13}$ ) abgeschätzt. Tabelle 7.10 - Tabelle 7.11 geben einen Überblick über die Ergebnisse. Für die partielle Oxidation von Propan ist bis zu einer Temperatur von 420 °C und einer Schalendicke von 360  $\mu\text{m}$  kein Einfluss der Porendiffusion zu erwarten. Für die partielle Oxidation von Propen ist bis zu einer Schalendicke von 250  $\mu\text{m}$  und einer Temperatur von 360 °C kein Einfluss des inneren Stofftransportes zu erwarten. Für höhere Schalendicken ist ein Einfluss zu erwarten. Da in der vorliegenden Arbeit ein Schalenkontakt mit 10 Gew.-% verwendet wurde, liegt kein Einfluss der Porendiffusion vor.

### Berechnung der Thiele-Zahl und des Porennutzungsgrades für die Katalysatorelektrode

Die Diffusionskoeffizienten sind für die FEP- Zelle die gleichen wie in 7.10. Das Volumen des Katalysators entspricht dem Volumen der Katalysatorelektrode. Damit erhält man die in Tabelle 7.12 dargestellten Ergebnisse.

**Tab. 7.10:** Berechnung zum Einfluß des inneren Stofftransportes (Schalenkontakt)

(Für die Reaktion von Propan zu Propen bei der Oxidation von Propan)

Beschreibung	Größe	Einheit	Wert
Reaktortemperatur	T	K	693
kleinster Porenradius	r	$\mu\text{m}$	0,15
binärer Diffusionskoeffizient	$D_{\text{Propan,Stickstoff}}$	$\text{cm}^2/\text{s}$	0,35
Knudsendiffusionskoeffizient	$D_{\text{Kn,Propan}}$	$\text{cm}^2/\text{s}$	0,56
Porendiffusionskoeffizient	$D_{\text{Pore,Propan}}$	$\text{cm}^2/\text{s}$	0,22
Labyrinthfaktor	$\chi$	—	0,25
Porosität der Katalysatorschicht	$\epsilon_{\text{Kat}}$	—	0,3
effektiver Diffusionskoeffizient	$D_{\text{eff,Propan}}$	$\text{cm}^2/\text{s}$	0,018
charakteristische Länge (S10)	$L_D$	$\mu\text{m}$	150
charakteristische Länge (S20)	$L_D$	$\mu\text{m}$	250
charakteristische Länge (S40)	$L_D$	$\mu\text{m}$	360
charakteristische Länge Elektrode	$L_D$	$\mu\text{m}$	80
mittlere Kornmasse S10	$m_{\text{a.K.}}$	g	0,0048
mittlere Kornmasse S20	$m_{\text{a.K.}}$	g	0,0087
mittlere Kornmasse S40	$m_{\text{a.K.}}$	g	0,024
mittlere Elektrodenmasse	$m_{\text{a.K.}}$	g	0,06
Aktivitätsparameter	$k_{\text{m},01}$	$\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{s}$	2,3
Weiszahl (S10)	$Wz$	—	0,011
Thiele-Zahl (S10)	$\varphi$	—	0,11
Porennutzungsgrad (S10)	$\theta$	—	1
Weiszahl (S20)	$Wz$	—	0,032
Thiele-Zahl (S20)	$\varphi$	—	0,18
Porennutzungsgrad (S20)	$\theta$	—	0,99
Weiszahl (S40)	$Wz$	—	0,120
Thiele-Zahl (S40)	$\varphi$	—	0,35
Porennutzungsgrad (S40)	$\theta$	—	0,96

Tab. 7.11: Berechnung zum Einfluß des inneren Stofftransportes (Schalenkontakt)

(Für die Abreaktion von Propen bei der Oxidation von Propen)

Beschreibung	Größe	Einheit	Wert
Reaktortemperatur	T	K	663
kleinster Porenradius	r	$\mu\text{m}$	0,15
binärer Diffusionskoeffizient	$D_{\text{Propen,Stickstoff}}$	$\text{cm}^2/\text{s}$	0,31
Knusendiffusionskoeffizient	$D_{\text{Kn,Propen}}$	$\text{cm}^2/\text{s}$	0,56
Porendiffusionskoeffizient	$D_{\text{Pore,Propen}}$	$\text{cm}^2/\text{s}$	0,19
Labyrinthfaktor	$\chi$	—	0,25
Porosität der Katalysatorschicht	$\epsilon_{\text{Kat}}$	—	0,3
effektiver Diffusionskoeffizient	$D_{\text{eff,Propen}}$	$\text{cm}^2/\text{s}$	0,016
charakteristische Länge (S10)	$L_D$	$\mu\text{m}$	150
charakteristische Länge (S20)	$L_D$	$\mu\text{m}$	250
charakteristische Länge (S40)	$L_D$	$\mu\text{m}$	360
mittlere Kornmasse S10	$m_{\text{a.K.}}$	g	0,0048
mittlere Kornmasse S20	$m_{\text{a.K.}}$	g	0,0087
mittlere Kornmasse S40	$m_{\text{a.K.}}$	g	0,024
Aktivitätsparameter	$k_{\text{m},1} = k_{\text{m},12} + k_{\text{m},13}$	$\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{s}$	5,5
Weiszahl (S10)	$Wz$	—	0,034
Thiele-Zahl (S10)	$\varphi$	—	0,18
Porennutzungsgrad (S10)	$\theta$	—	0,98
Weiszahl (20)	$Wz$	—	0,09
Thiele-Zahl (S20)	$\varphi$	—	0,31
Porennutzungsgrad (S20)	$\theta$	—	0,97
Weiszahl (S40)	$Wz$	—	0,35
Thiele-Zahl (S40)	$\varphi$	—	0,74
Porennutzungsgrad (S40)	$\theta$	—	0,85

**Tab. 7.12:** Berechnung zum Einfluß des inneren Stofftransportes (Elektrode)

(Für die Reaktion von Propan zu Propen bei der Oxidation von Propan)

Beschreibung	Größe	Einheit	Wert
Temperatur FEP-Reaktor	T	K	693
charakteristische Länge	$L_D$	$\mu\text{m}$	80
mittlere Elektrodenmasse	$m_{\text{a.K.}}$	g	0,06
Aktivitätsparameter	$k_{\text{m},01}$	$\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{s}$	2,3
Weiszahl	$Wz$	—	0,0034
Thiele-Zahl	$\varphi$	—	0,058

## 7.7 Reaktormodell

Zur mathematischen Beschreibung der experimentell erhaltenen Konzentrationen wurde der Zapfstellenreaktor als ideales Strömungsrohr betrachtet. Die folgende Abschätzung zeigt, ob diese Annahme gerechtfertigt ist.

Um den Einfluss der axialen Dispersion auf das Verweilzeitverhalten des Reaktors abzuschätzen, wird die Bodensteinzahl berechnet [84]:

$$Bo = \frac{\tau_{\text{ax.Dis}}}{\tau_{\text{Reaktor}}} = \frac{L^2/D_{\text{ax}}}{L/u_{\text{frei}}} = \frac{u_{\text{frei}} \cdot L}{D_{\text{ax}}} \quad (7.48)$$

mit: L: Länge der Katalysatorschüttung, [L]=m

$D_{\text{ax}}$ : axialer Dispersionskoeffizient, [ $D_{\text{ax}}$ ]= $\text{m}^2/\text{s}$

$u_{\text{frei}}$ : Strömungsgeschwindigkeit, [ $u_{\text{frei}}$ ]=m/s

Für  $Bo > 100$  kann der Einfluss der axialen Dispersion vernachlässigt werden. Um den axialen Dispersionskoeffizienten bestimmen zu können, wird die Peclet-Zahl verwendet. Für Gasströmungen durch ein Festbett berechnet sie sich für  $0,08 < Re < 400$  und  $0,28 < Sc < 2,2$  wie folgt:

$$Pe_{\text{ax}} = \frac{u_{\text{frei}} \cdot d_p}{D_{\text{ax}}} \quad (7.49)$$

Damit folgt für die Bodensteinzahl:

$$Bo = Pe_{\text{ax}} \cdot \frac{L}{d_p} \quad (7.50)$$

mit:

$$\frac{1}{Pe_{ax}} = \frac{0,3}{Re_p \cdot Sc} + \frac{0,5}{1 + 3,8/(Re_p \cdot Sc)} \quad (7.51)$$

$$Re = \frac{u_{frei} \cdot d_p}{\nu} \quad (7.52)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{12}} \quad (7.53)$$

mit:  $d_p$ : Partikeldurchmesser,  $[d_p]=m$

$\nu$ : kinematische Viskosität des Gases,  $[\nu]=m^2/s$

$D_{12}$ : binärer Diffusionskoeffizient (Propan in Stickstoff),  $[D_{12}]=m^2/s$

Tabelle 7.13 gibt einen Überblick über die Ergebnisse. Abgeschätzt wurde die Bodenstein-Zahl für die ungünstigsten Verhältnisse. Das Kriterium  $Bo > 100$  ist erfüllt und die An-

**Tab. 7.13:** Berechnung der Bodensteinzahl

$d_p$	$\dot{V}(420^\circ C)$	Re	Sc	Pe	Bo
mm	$m^3/s$	-	-	-	-
3	$1,3 \cdot 10^{-4}$	93	1,9	2	1018

nahme eines idealen Strömungsrohrs ist gerechtfertigt.

## 7.8 Temperaturprogramme zur Präparation der Zelle

### Pt-Referenzelektrode

**Tab. 7.14:** empirisch ermitteltes Temperaturprogramm zur Präparation der Pt-Referenzelektrode [4]

Zeit / min	Aufheizgeschwindigkeit / °C/min	Temperatur / °C
0	-	25
420	0.9	400
30	-	400
180	2.2	800
60	-	800
Abkühlen auf Raumtemperatur		

### Katalysatorelektrode

**Tab. 7.15:** empirisch ermitteltes Temperaturprogramm zur Präparation der Katalysatorelektrode [6]

Zeit / min	Aufheizgeschwindigkeit / °C/min	Temperatur / °C
0	-	25
320	0.92	320
60	-	320
Abkühlen auf Raumtemperatur		

## 7.9 Symbolverzeichnis

$A_{\text{geo}}$	geometrische Oberfläche	$\text{m}^2$
$a_{\text{O}}^2$	Sauerstoffaktivität	bar
$b$	Hemmungsfaktor	$\text{m}^3/\text{mol}$
$Bi$	Biot-Zahl	1
$c_i$	Konzentration der Spezies $i$	$\text{mol}/\text{m}^3$
$d$	Durchmesser	$\text{m}$
$D_{\text{ax}}$	axialer Dispersionskoeffizient	$\text{m}^2/\text{s}$
$D_{i,j}$	Diffusionskoeffizient für Spezies $i$ in $j$	$\text{m}^2/\text{s}$
$\Delta E$	Potentialdifferenz	V
$F$	Faradaykonstante; $F=96494$	$(\text{A} \cdot \text{s})/\text{mol}$
$F_i$	Peakfläche der Spezies $i$	1
$\Delta_{\text{R}}G$	freie Reaktionsenthalpie	$\text{J}/\text{mol}$
$\Delta_{\text{R}}H$	Reaktionsenthalpie	$\text{J}/\text{mol}$
$k_{\text{m},ij}$	massenspezifische Reaktionsgeschwindigkeits- konstante für die Reaktion von Spezies $i$ zu $j$	$\text{cm}^3/(\text{g} \cdot \text{s})$
$l$	charakteristische Länge, Schalendicke	$\text{m}$
$Le$	Lewiszahl	1
$m_{\text{a.K.}}$	Masse aktiver Komponente	g
$M_i$	Molekularmasse der Spezies $i$	$\text{g}/\text{mol}$
$M, R$	Mess-, Referenzseite	
$n$	Reaktionsordnung	1
$\dot{n}_i$	Stoffmengenstrom der Spezies $i$	$\text{mol}/\text{s}$
$Nu$	Nusseltzahl	1
$p_i$	Partialdruck der Spezies $i$	bar
$p$	Druck im Reaktor	bar
$Pe_{\text{ax}}$	axiale Pecletzahl	1
$Pr$	Prandtlzahl	1

$q_i$	auf Propan/Propen bezogener Korrekturfaktor	1
$r$	Radius	m
$r_{m,ij}$	massenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit für die Reaktion von Spezies i zu j	mol/(g · s)
$r_{m,O_2}^-$	massenspezifische Sauerstoffverbrauchs- geschwindigkeit	mol/(g · s)
$R$	universelle Gaskonstante, $R=8,314$	J/(mol · K)
$Re$	Reynoldszahl	1
$^K S_i$	Kornselektivität bezüglich Spezies i	1
$^R S_i$	Reaktorselektivität bezüglich Spezies i	1
$Sc$	Schmidtzahl	1
$Sh$	Sherwoodzahl	1
S20, S40	Schalenkontakt mit 20 bzw. 40 Gew.-% Aktivmasse	
$t_m$	modifizierte Verweilzeit	(g · s)/cm <sup>3</sup>
$T$	Temperatur	K
$\bar{u}_{frei}$	Gasgeschwindigkeit im Leerrohr	m/s
$U$	Umsatz	1
$V_{Kat}$	Katalysatorvolumen	m <sup>3</sup>
$\dot{V}$	Volumenstrom	m <sup>3</sup> /s
$Wz$	Weiszzahl	1
$x_i$	Molenbruch der Spezies i im Inneren der Gasphase	1
$y_i$	Anteil am Gesamtkohlenstoff der Spezies i im Innern der Gasphase	1
$Y_i$	Ausbeute an Spezies i	1
$z$	Zapfstellennummer	1

---

$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient	W/(m · s)
$\beta$	Stoffübergangskoeffizient	m/s
$\chi$	Labyrinthfaktor	1
$\epsilon_{\text{Kat}}$	Porosität	1
$\Phi$	Thiele-Zahl	1
$\kappa$	Temperaturleitfähigkeit	m <sup>2</sup> /s
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	W/(m · K)
$\lambda_i$	Stabilitätsparameter der Spezies i	1
$\mu_i$	chemisches Potential	J/mol
$\nu$	kinematische Viskosität	m <sup>2</sup> /s
$\nu_i$	stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i	1
$\Psi$	Leerraumanteil	1



# Literaturverzeichnis

- [1] WEISSERMEL K., ARPE H.-J.: Industrielle organische Chemie, 5.Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (1998)
- [2] OHARA, T., SATO, T., SHIMIZU, N., PRESCHER, G., SCHWIND, H., WEIBERG, O., MARTEN, K.: Ullmanns Encyclopedia: Industrial Organic Chemicals, Volume 1, 1. Auflage, Wiley -VCH, (1999), 223ff
- [3] WAGNER, C., HAUFFE, K.: Untersuchungen über den stationären Zustand von Katalysatoren bei heterogenen Reaktionen I, Zeitschrift für Elektrochemie 44, (1938), 172-178
- [4] HILDENBRAND, H.H.: Potentiometrische Bestimmung der Sauerstoffaktivität in Kupferoxid-Katalysatoren im Betriebszustand, Dissertation Universität Karlsruhe (TH), (1991)
- [5] WAGNER, C.: Adsorbed atomic species as intermediates in heterogenous catalysis, Advanced Catalysis 21, (1970), 323-381
- [6] ESTENFELDER, M.: In-situ Charakterisierung von oxidischen Katalysatoren bei partiellen Oxidationen, Dissertation Universität Karlsruhe (TH), (1998)
- [7] LIN, M.M.: Selective oxidation of propane to acrylic acid with molecular oxygen, Applied Catalysis A:General 207, (2001), 1-16,
- [8] USHIKUBO, T., NAKAMURA, H., KOYASU, Y.: Method for producing unsaturated carboxylic acids, Mitsubishi Chemical Corporation, EP 608 838, (1994)
- [9] LIN, M.M.: Complex metal - oxide catalysts for selective oxidation of propane and derivatives, Part I und II, Applied Catalysis A: General 250, (2003), 287-303 und 305-318
- [10] KERLER, B., MARTIN, A., BAERNS, M.:  $\text{VO}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  katalysierte Partialoxidation von Propan zu Acrylsäure, Chemie-Ingenieur-Technik (74), (2002), 285-289

- [11] QUANDT, T.: Untersuchung von VPO- Katalysatoren für die partielle Oxidation von Propan zu Acrylsäure, Dissertation, Ruhr- Universität Bochum, (1999)
- [12] WATANABE H., KOYASU Y.: New Synthesis route for Mo-V-Nb-Te mixed oxides catalysts for propane ammoxidation, Applied Catalysis, 194-195, (2000), 479-485
- [13] LIN, M., DESAI, T.B., KAISER, F.K., KLUGHERZ, P.D.: Reaction pathway in the selective oxidation of propane over a mixed metal oxide, Catalysis Today 61, (2000), 223-229
- [14] LIN, M., LINSEN, M.W.: A process for preparing a multi-metal oxide catalyst, Rohm and Haas, EP 096 2253, (1999)
- [15] LUO, L., LABINGER, J.A., DAVIS, M.E.: Comparison of reaction pathways for the partial oxidation of propane over vanadyl ion-exchanged zeolite Beta and  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$ , Journal of Catalysis 200, (2001), 222-231
- [16] BOTELLA, P., LOPEZ NIETO, J.M., SOLSANA, B.: Preparation, characterisation, and catalytic behaviour of a new TeVMoO crystalline phase, Catalysis Letters, Vol.78, (1-2), (2002), 383-387
- [17] LOPEZ NIETO J.M., BOTELLA, P., SOLSANA, B., OLOVER, J.M.: The selective oxidation of propane on Mo-V-Te-Nb-O catalysts: The influence of Te- precursor, Catalysis Today 81, (2003), 87-94
- [18] AL- SAEDI, J.M., GULIANTS, V.V., GUERRERO-PEREZ, O., BANARES, M.A.: Bulk structure and catalytic properties of mixed Mo-V-Sb-Nb oxides for selective propane oxidation to acrylic acid, Journal of Catalysis 215, (2003), 108- 115
- [19] BOTELLA, P., ET AL.: The preparation, characterisation and catalytic behaviour of MoVTeNbO catalysts prepared by hydrothermal synthesis, Journal of Catalysis 209, (2002), 445-455
- [20] BORGMEIER, F., TENTEN, A., HIBST, H., MÜLLER-ENGEL, K.J., UNVERRICHT, S., COX, G.: Method for producing acrylic acid by the heterogeneously catalysed gas- phase oxidation of propane, WO 02 06199 A2, BASF AG, (2002)
- [21] VEDRINE, J.C., NOVAKOVA, E.K., DEROUANE, E.G.: Recent developments in the selective oxidation of propane to acrylic and acetic acid, Catalysis Today 81, (2003), 247-262

- [22] NOVAKOVA, E.K., VEDRINE, J.C., DEROUANE, E.G.: Propane oxidation on Mo-V-Sb-Nb mixed oxide catalysts, 2. Influence of catalyst activation methods on the reaction mechanism, *Journal of Catalysis* 211, (2002), 235-243
- [23] AL- SAEDI, J.N., GULIANTS, V.V: High- throughput experimentation in multi-component bulk mixed metal oxides: Mo-V-Sb-Nb-O system for selective oxidation of propane to acrylic acid, *Applied Catalysis A: General* 237, (2002), 111-120
- [24] CHATURVEDI, S., DOMINIQUE, H.N., HEFFNER, M.D., VICKEREY, E.M., SONG, R.: Promoted multi-metal catalyst, Rohm und Haas Company, EP 1 192 987 A1, (2002)
- [25] GRASELLI, R.K.: Genesis of site isolation and phase cooperation in selective oxidation catalysis, *Topics in Catalysis* 15(2-4), (2001), 93-101
- [26] MORO-OKA, Y, UEDA, W.: Partial oxidation and ammoxidation of propane: Catalysts and processes, *Catalysis: a review of recent literature* 11 (1994), 223-245
- [27] KARIM, K., BHAT, Y., ZAHEER, S., NAFISAH, A. : Catalysts for catalytic oxidation of propane to acrylic acid, methods of making and using the same, *Saudi Basics*, WO 00 29 106, (2000)
- [28] USHIKUBO, T., OSHIMA, K., KAYOU, A., HATANO, M.: Ammoxidation of propane over Mo-V-Nb-Te mixed oxide catalysts, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 112 (Spillover and Migration of Surface Species on Catalysts), (1997), 473-480
- [29] MILLET, J.M.M, ROUSSEL, H., PIGAMO, A., DUBOIS, J.L., JUMAS, J.C.: Characterisation of tellurium in MoVTeNbO catalysts for propane oxidation or ammoxidation, *Applied Catalysis A: General* 232, (2002), 77-92
- [30] AOUINE, M., DUBOIS, J.L., MILLET, J.M.M.: Crystal chemistry and phase composition of the MoVTeNb catalyst for the ammoxidation of propane, *Chem. Comm.* (2001), 226-234
- [31] BACA, M., PIGAMO, A., DUBOIS, J.L., MILLET, J.M.M: Propane oxidation on MoVTeNb mixed oxide catalysts: study of the phase composition of active and selective catalysts, *Topics in Catalysis* Vol.23 (1-4), (2003), 39-46
- [32] GRASELLI, R.K., BURRINGTON, J.D., BUTTREY, D.J., DESANTO, P., LUGMAIR, C.G., VOLPE, A.F., WEINGAND, T.: Multifunctionality of active centers in (ammo)oxidation catalysts: from Bi – Mo – O<sub>x</sub> to Mo – V – Nb – (Te, Sb) – O<sub>x</sub>, *Topics in Catalysis* 23(1-4), 5-22, (2003)

- [33] BOGAN, L.E., JR., BORS, D.A., CAVALCANTI, F.A.P., CLARK, M.B., JR., GAFFNEY, A.M., HAN, S.: Single crystalline phase catalyst, Rohm und Haas Company, EP 125 4719 A2, (2002)
- [34] NOVAKOVA, E.K., VEDRINE, J.C., DEROUANE, E.G.: Propane oxidation on Mo-V-Sb-Nb mixed oxide catalysts, 1. Kinetic and Mechanistic Studies, Journal of Catalysis 211, (2002), 226-234
- [35] VITRY, D., MORIKAWA, Y., DUBOIS, J.L., UEDA, W.: Mo-V-Te-(Nb)-O mixed oxides prepared by hydrothermal synthesis for catalytic selective oxidations of propane and propene to acrylic acid, Applied Catalysis A: 251, (2003), 411-424
- [36] VITRY, D., MORIKAWA, Y., DUBOIS, J.L., UEDA, W.: Propane selective oxidation over monophasic Mo-V-Te-O catalysts prepared by hydrothermal method, Topics in Catalysis 23 (1-4), (2003), 47-53
- [37] NOVAKOVA, E.K., VÉDRINE, J.C., DEROUANE, E.G.: Effect of water on the partial oxidation of propane to acrylic and acetic acids on Mo-V-Sb-Nb mixed oxides, Catalysis Letters Vol.83, (3-4), (2002), 177-182
- [38] ERENBURG, E.M., ANDRUSHKEVICH, T.V., BIBIN, V.I.: Kinetics of the oxidation of acrolein on a vanadium- molybdenum catalyst, Kinet.Katal 20(3), (1979), 680
- [39] RECKNAGEL, R.: Kinetik der katalytischen Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure, Chemische Technik 46(6), (1994), 324-331
- [40] WEIMER, C., STEIN, B., GAUBE, J.: The role of adsorption in the oxidation of  $\alpha, \beta$ - unsaturated aldehydes on Mo-V-oxide catalysts, Studies of Surface Science in Catalysis 110, (1997), 393ff
- [41] VÉDRINE, J.C., MILLET, J.M.M., VOLTA, J.C.: Molecular description of active sites in oxidation reactions: Acid-base and redox properties, and role of water, Catalysis Today 32, (1996), 115- 123
- [42] BRÜCK, J.: In-Situ Charakterisierung von Vanadium/Titanoxid - Katalysatoren bei der katalytischen Reduktion von Stickstoffmonoxid, Dissertation Universität Karlsruhe (TH), (1995)
- [43] WAGNER, C.: Die Stabilität von Metallen und Metalloxiden als Katalysatoren in  $H_2 - O_2$ -Gemischen, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 74, (1970), 401-409

- [44] ISAACS, H.S.: Zirconia Fuel Cells and Electrolyzers, Science and Technology of Zirconia, Advances in Ceramics, The Amer.Ceram.Soc., Columbus/Ohio 3, (1981), 406-418
- [45] LOGOTHETIS, E.M.: ZrO<sub>2</sub> oxygen sensors in automotive applications, Science and Technology of Zirconia, Advances in Ceramics, The Amer.Ceram.Soc., Columbus/Ohio 3, (1981), 388-405
- [46] SUBBARAO, E.C.: Zirconia- An Overview, Science and Technology of Zirconia, Advances in Ceramics, The Amer.Ceram.Soc, Columbus/Ohio 3, (1981), 1-24
- [47] RICKERT, H.: Electrochemistry of Solids, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1982)
- [48] BDAWAL, S.P.S., SWAIN, M.V.: ZrO<sub>2</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Electrical conductivity of some fully and partially stabilized single grains, J.Mater.Sci.Lett. 4, (1987), 487-489
- [49] ATKINS, P.W.: Physikalische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1987
- [50] HÄFELE, E., LINTZ, H.-G.: Elektrodencharakterisierung und Grenztemperatur bei der elektrochemischen Messung der Sauerstoffaktivität an Platin, Solid State Ionics 23, (1987), 235-239
- [51] REINHARDT, G., WIEMHÖFER H.-D., GÖPEL, W.: Electrode reactions of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO electrodes on stabilized zirconia with oxygen and nitrogen oxides NO and NO<sub>2</sub>, Ionics 1, (1995) , 32
- [52] BRÜCK, J., LINTZ, H.-G., VALENTIN, G.: The low temperature limit of the application of solid electrolyte potentiometry in heterogenous catalysis, Solid State Ionics 112, (1998), 75-78
- [53] TAKAISHI, T.: The ionic adsorption of gases on semiconductors und their catalytic activities II: the law of the virtual gas atmosphere and its application, Zeitschrift für Naturforschung, 11a, (1956), 297-306
- [54] SEIMANIDES, S., STOUKIDES, M.: Solid electrolyte aided study of methane oxidation on polycrystalline silver, Journal of Catalysis 88, (1984), 490-498
- [55] SEIMANIDES, S., STOUKIDES, M.: Catalytic oxidation of methane on polycrystalline palladium supported on stabilized zirconia, Journal of Catalysis 98, (1986), 540-549

- [56] ESTENFELDER, M., LINTZ, H.-G.: Oxygen transfer in mixed oxides in the case of CO oxidation over oxides containing Cu, Mo and V, *Catalysis Letters* 57, (1999), 71-75
- [57] VAYENAS, C.G., SALTSBURG, H.M.: Chemistry at catalytic surfaces: the SO<sub>2</sub> oxidation on noble metals, *Journal of Catalysis* 57, (1979), 296-314
- [58] METCALFE, I.S.: Stabilized-zirconia solid electrolyte membranes in catalysis, *Catalysis Today* 20, (1994), 283-294
- [59] LINTZ, H.-G., VAYENAS, C.G. Solid-Ion conductors in heterogenous catalysis, *Angewandte Chemie, Int.Ed.* 28, (1989), 708-715
- [60] HILDENBRAND, H.H., LINTZ, H.-G.: Phasenzusammensetzung und Sauerstoffaktivität oxidischer Katalysatoren im Betriebszustand, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 95(10), (1991), 1191-1196
- [61] WEISMANTEL, L., EMIG, G.: Kinetik und Simulation der zweistufigen Reaktionsführung bei der Oxidation von Isobuttersäure an Heteropolysäurekatalysatoren, *Chemie-Ingenieur-Technik* 68(6), (1995), 721-723
- [62] HABER, J.: Mechanism of heterogenous catalytic oxidation, *Catalytic oxidation: principles and applications*, Edited by Sheldon, R.A., Van Santen, R.A., World Scientific, Singapore, *Selective oxidation of hydrocarbons*, (1995) 17-51
- [63] PETROLEKAS, P.D., METCALFE, I.S.: Solid electrolyte potentiometric study of La(Sr)MnO<sub>3</sub> catalyst during carbon monoxide oxidation, *Journal of Catalysis* 152, (1995), 147-163
- [64] BRECKNER, E.M., SUNDARESAN, S., BENZIGER, J.B.; Solid electrolyte potentiometry study of butene over vanadium phosphate catalysts, *Applied Catalysis* 30, (1987), 277-301
- [65] BRUST, M.: *In-Situ* Charakterisierung von Vanadium/Titanoxid - Katalysatoren bei der partiellen Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid, *Dissertation Universität Karlsruhe (TH)*, (1999)
- [66] BARTH, D., SAHIBZADA, M., MANTZAVINOS, D., METCALFE, I.S.: Solid electrolyte sensor for studying the behaviour of a partial oxidation catalyst, *Solid State Ionics* 136-137, (2000), 621-627

- [67] KÖHLER, M.: Synergismus oxidischer Katalysatorkomponenten bei der Acrylsäuresynthese, Dissertation Universität Karlsruhe (TH), (2001)
- [68] MARS, P., VAN KREVELEN, D.W.: Oxidation carried out by means of vanadium oxide catalysts, Spec. Suppl. to Chem.Eng.Sce. 3, (1954), 41-54
- [69] OERTER, M.: Katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid durch Ammoniak an Platin bei gleichzeitiger potentiometrischer Bestimmung der Sauerstoffaktivität am Katalysator im Betriebszustand, Dissertation Universität Karlsruhe (TH), (1994)
- [70] BECKER, D.: Optimierung von Schalenkatalysatoren für die partielle Oxidation von Propen zu Acrolein, Dissertation Universität Karlsruhe (TH), (1989)
- [71] SCRATON, R.E.: Basic numerical methods, Edward Arnold Ltd., London, (1984)
- [72] LINTZ, H.-G., QUAST, A.: Partielle Oxidation im Integralreaktor: Möglichkeiten der mathematischen Beschreibung, Chemie-Ingenieur-Technik, 71 (1+2), (1999), 126-131
- [73] GRASELLI, R.K.: Advances and trends in selective oxidation and ammoxidation catalysts, Catalysis Today 49, (1999), 141-153
- [74] BOTELLA, P. ET AL.: Selective oxidation of propane to acrylic acid on MoV-TeNb mixed oxides catalysts prepared by hydrothermal synthesis, Catalysis Letters, Vol.74, (3-4), (2001), 149-154
- [75] KOTTER, M., RIEKERT, L.: Effect of the topographic distribution of the active component on the activity and selectivity of impregnation catalysts: Part 1: Effect of the accessibility of the active component in activity and selectivity, Verfahrenstechnik 17(12), (1983), 639-649
- [76] GRISSTEDE, I., KÖHLER, LINTZ, H.-G., SCHWARZER, H.-C.: The influence of the gas phase composition the catalytic partial oxidation of propene, Proceedings of the DGMK-Conference, „Creating Value from Light Olefins-Production and Conversion“, Hamburg, Germany, (2001), 159-166
- [77] REDLINGSHÖFER, H., FISCHER, A., WECKBECKER, C., HUTHMACHER, K., EMIG, G.: Kinetic modeling of the heterogeneously catalysed oxidation of propene to acrolein in a catalytic wall reactor, Industrial&Engineering Chemistry Research 42(22), (2003), 5482-5488

- 
- [78] SALEH-ALHAMED, Y.A., HUDGINS, R.R., SILVESTON, P.L.: Investigation of catalytic mechanisms for selective propene oxidation in the presence of steam, *Applied Catalysis A: General* 127, (1995) , 177-199
- [79] ESTENFELDER, M., LINTZ, H.-G.: Simultaneous determination of reaction kinetics and oxygen activity in single-phase oxidic catalysts and their mixture during partial oxidations, *Journal of Catalysis* 209, (2002), 177-185
- [80] ACKMANN, R.G.: Fundamental groups in the response of flame ionization detectors to aliphatic hydrocarbons, *Journal of Gaschromatographie* 2,(1964), 173-179
- [81] SCHLÜNDER, E.-U.: Einführung in die Stoffübertragung, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, (1984)
- [82] VDI-WÄRMEATLAS: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, VDI-Verlag, GmbH, 6.Auflage, (1991)
- [83] MARTIN, H.:Heat Exchanger Design Book, Hemisphere Publishing Corporation, (1983)
- [84] BAERNS, M., HOFMANN, H., RENKEN, A.:Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der Chemie, Band 1, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 3. Auflage (1999)
- [85] D'ANS,LAX: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer Verlag, 1964, Band 2, Organische Verbindungen
- [86] WEISZ, P.B.: Diffusivity of porous particles, *Z. phys. Chem. N.F.* 1, (1957)