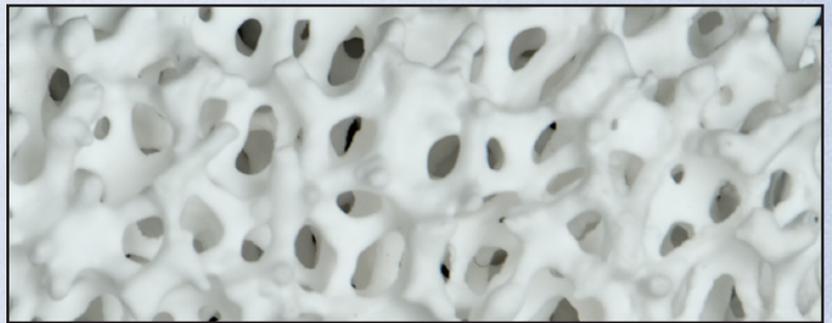


Anika Ritter

# Partielle Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid

Keramische Schwämme als  
alternative Trägerstrukturen



universitätsverlag karlsruhe



Anika Ritter

## **Partielle Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid**

Keramische Schwämme als alternative Trägerstrukturen



# Partielle Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid

Keramische Schwämme als alternative Trägerstrukturen

von  
Anika Ritter



---

universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)

Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2008

## Impressum

Universitätsverlag Karlsruhe  
c/o Universitätsbibliothek  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe  
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz  
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2008  
Print on Demand

ISBN: 978-3-86644-270-2





# **Partielle Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid: keramische Schwämme als alternative Trägerstrukturen**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

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

genehmigte  
DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Anika Ritter

aus Seeheim-Jugenheim

Referent:	Prof. Dr. B. Kraushaar-Czarnetzki
Korreferent:	Prof. Dr. T. Turek (TU Clausthal)
Tag der mündlichen Prüfung:	11. Juli 2008



---

# Danke

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2003 bis 2007 am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH).

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki für die Möglichkeit zur Promotion und für die Überlassung des Themas. Ihre motivierende Unterstützung hat wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. Thomas Turek danke ich sehr für die freundliche Übernahme des Korreferats und die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Besonders möchte ich mich bei Herrn Dr.-Ing. Andreas Reitzmann für die wissenschaftliche Betreuung und die gute Zusammenarbeit bedanken. Seine konstruktiven Ratschläge sowie die ständige Bereitschaft zur Diskussion haben wesentlich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Bei Herrn Prof. Dr. Hans-Günther Lintz möchte ich mich für seine Unterstützung und Hilfsbereitschaft zur Fertigstellung des Manuskripts bedanken.

Für die sehr gute Zusammenarbeit möchte ich Herrn Dipl.-Ing. Björn Schimmöller, Herrn Dr. Heiko Schulz und Herrn Prof. Dr. Sortis E. Pratinis von der ETH-Zürich danken.

Ebenfalls danken möchte ich Frau Dipl.-Ing. Paula Maria Pias Peleteiro, Herrn Dipl.-Ing. Björn Schimmöller, Herrn Dipl.-Ing. Roman Tschentscher und Herrn Dipl.-Ing. Markus Menges die durch ihre Diplom- und Studienarbeiten wichtige Beiträge zu dieser Arbeit geliefert haben.

## **Danksagung**

---

Bei allen Mitarbeitern am Institut für Chemische Verfahrenstechnik möchte ich mich ganz herzlich für die Unterstützung und die gute Zusammenarbeit bedanken. Die angenehme und freundliche Atmosphäre hat mir bei so mancher schwierigen Phase im Rahmen dieser Arbeit sehr geholfen.

Meinem Mann Thilo möchte ich ganz besonders herzlich für seine große Unterstützung, seine guten Nerven und die stets vermittelte Ruhe und Kraft danken.

Zu guter Letzt gilt ebenfalls ein besonders herzlicher Dank meinen Eltern und meinem Bruder die mir dies ermöglicht haben und immer an mich geglaubt haben.

# Inhaltsverzeichnis

---

---

<b>1.</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Grundlagen .....</b>	<b>5</b>
2.1	Keramische Schwämme als Katalysatorträger .....	5
2.1.1	Druckverlust.....	7
2.1.2	Wärmetransport .....	9
2.1.3	Stoffübertragung in keramischen Schwämmen .....	10
2.1.4	Strömung und Dispersion in keramischen Schwämmen .....	11
2.1.5	Einsatz von keramischen Schwämmen.....	12
2.2	Partielle Oxidation von o-Xylol zu PSA .....	14
2.2.1	Katalysatoren .....	14
2.2.2	Reaktionskinetik .....	21
2.2.3	Konzepte zur Reaktionsführung .....	24
<b>3.</b>	<b>Reaktorsimulation .....</b>	<b>27</b>
3.1	Modelle .....	27
3.1.1	Eindimensionales Modell .....	28
3.1.2	Zweidimensionales Modell.....	34
3.1.3	Kinetik .....	37
3.2	Ergebnisse und Diskussion .....	41
3.2.1	Eindimensionale Simulation: Fallstudien .....	41
3.2.2	Zweidimensionale Simulation .....	50
3.3	Fazit der Simulation.....	54
<b>4.</b>	<b>Experimentelle Vorgehensweise .....</b>	<b>55</b>
4.1	Präparation der Katalysatoren .....	55
4.1.1	Präparation der reinen Aktivkomponente.....	56
4.1.2	Herstellung von Katalysatoren durch Tauchbeschichtung der Träger mit FSP Partikeln .....	58
4.1.3	Direktbeschichtung von Trägern durch FSP.....	59
4.2	Beschreibung der Versuchsanordnung .....	60
4.3	Durchführung und Auswertung der Versuche.....	66
<b>5.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>69</b>
5.1	Untersuchung des V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> -Katalysators.....	69

5.1.1	Splitpartikel aus konventionellem Katalysator .....	69
5.1.2	Splitpartikel aus der Flammensprühpyrolyse .....	72
5.1.3	Vergleich der Splitpartikel aus der Flammensprühpyrolyse und aus konventionellem Katalysator .....	76
5.2	Voruntersuchungen an katalysatorbeschichteten Schwämmen .....	82
5.2.1	Strömungseinflüsse .....	82
5.2.2	Einfluss der Schwammstruktur .....	87
5.2.3	Bypasseffekt .....	88
5.2.4	Einfluss des Materials .....	92
5.3	Untersuchung des FSP-Katalysators geträgert auf Schwämmen .....	94
5.3.1	Vergleich von unterschiedlich beschichteten Schwämmen .....	94
5.3.2	Mit FSP direkt beschichtete Schwämme .....	101
5.4	Vergleich zwischen Kugeln und Schwämmen als Träger .....	115
5.4.1	Raum-Zeit-Ausbeute an beschichteten Kugeln und Schwämmen .....	120
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>125</b>
<b>7.</b>	<b>Summary .....</b>	<b>131</b>
<b>8.</b>	<b>Literaturübersicht .....</b>	<b>137</b>
	<b>Anhang .....</b>	<b>153</b>
Teil A –	Experimenteller Teil .....	153
A.1	Eigenschaften verwendeter Materialien .....	153
A.2	Abschätzungen zum Reaktor und zur Kinetik .....	154
A.2.1	Berechnung der Bodensteinzahl .....	154
A.2.2	Mears-Kriterium .....	155
A.2.3	Äußerer Stofftransport .....	156
A.2.4	Innerer Stofftransport .....	158
A.3	Herstellung/Untersuchung/Charakterisierung der Katalysatoren .....	163
A.3.1	Temperaturprogramme zur Katalysatorkalzinierung .....	163
A.3.2	Versuchsbedingungen .....	163
A.3.3	Verwendete Katalysatoren .....	165
A.3.4	Nebenprodukte .....	169
A.3.5	Morphologie der FSP-Schicht .....	177
A.3.6	Porositäten .....	177
A.4	Analytik .....	181
A.4.1	Gasanalyse .....	181
A.4.2	Ex-situ Charakterisierung der Katalysatoren .....	184

---

Teil B – Reaktorsimulation .....	187
B.1 Radiale Wärmeleitfähigkeiten .....	187
B.2 Ruhewärmeleitfähigkeit der Schwämme .....	187
Teil C – Verwendete Formelzeichen .....	189
C.1 Lateinische Formelzeichen .....	189
C.2 Griechische Formelzeichen .....	192
C.3 Abkürzungsverzeichnis .....	193



# Kapitel 1

## Einleitung

---

In der chemischen Industrie kommt den partiellen Gasphasenoxidationen von Kohlenwasserstoffen eine große Bedeutung in der Produktion von Grundstoffen zu. Sie bilden die Grundlage für die Herstellung von Polymeren, Weichmachern und Farbstoffen. Einige bekannte Beispiele sind die Oxidationen von Ethen zu Ethylenoxid, von Propen zu Acrolein und Acrylsäure, von Butan zu Maleinsäureanhydrid und nicht zuletzt von ortho-Xylol (o-Xylol) zu Phthalsäureanhydrid (PSA).

Bei diesen Prozessen handelt es sich um exotherme Reaktionen mit hoher Wärmetönung.

In der vorliegenden Arbeit wird die partielle Oxidation von o-Xylol zu PSA untersucht. Die Reaktionsenthalpie von o-Xylol zu PSA beträgt ungefähr 1100 kJ/mol. Die Reaktion läuft vornehmlich in einem Temperaturbereich von 350-390 °C ab. Zur Abführung des hohen Wärmestroms wird diese Reaktion in Rohrbündelreaktoren durchgeführt. Großtechnische Anlagen enthalten mehr als 25000 Rohre ( $d_{\text{Rohr}} \sim 20 - 25$  mm,  $l_{\text{Rohr}} \leq 4,5$  m [1]), die durch eine Salzschnmelze von außen gekühlt werden [2].

Dennoch bildet sich ein axiales und radiales Temperaturprofil innerhalb des Katalysatorbetts im Einzelrohr aus [3]. Studien belegen, dass dieses Temperaturprofil bzw. eine schlechte Wärmeabfuhr die PSA-Selektivität beeinträchtigen [4, 5]. Zusätzlich werden die erzielbare Raum-Zeit-Ausbeute von PSA und die Lebensdauer des Katalysators limitiert [6, 7]. Simulationsrechnungen zeigen, dass bei diesem Prozess eine Gefahr des „Reaktordurchgehens“ besteht, wenn die Prozessbedingungen minimal schwanken [3, 4, 6, 8].

In einigen Studien wurde bereits untersucht, wie die Betriebsweise eines Reaktors für die PSA-Synthese verbessert werden kann. Ziel dieser Untersuchungen sind die verbesserte Temperaturkontrolle, die Realisierung höherer Gesamtvolumenströme, gesteigerte Selektivitäten zu PSA sowie ein geringerer Druckverlust über dem Katalysatorbett, was insgesamt zu einer Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) an PSA führt.

Eine Vielzahl der Studien setzt vor allem bei der Weiterentwicklung des Katalysatorsystems an. Bisher werden großtechnisch so genannte Schalenkatalysatoren eingesetzt. Diese bestehen aus kugel- oder ringförmigen, inerten Trägern, auf denen der eigentliche, für die Reaktion aktive und selektive Katalysator (Aktivkomponente), in Form einer dünnen Schicht (0,1-0,2 mm) aufgebracht ist.

In einem Ansatz zur Leistungssteigerung von PSA-Reaktoren wird das Katalysatorbett strukturiert aufgebaut, indem die Aktivität und Menge der Aktivkomponente auf dem Träger über die Länge des Reaktors variiert wird. Dabei sollen lokale Temperaturspitzen reduziert und die RZA erhöht werden [9, 10, 11]. Der Einsatz verschiedener Trägerstrukturen stellt eine weitere Möglichkeit dar, um eine gleichmäßigere Temperaturverteilung und einen geringeren Druckverlust im Katalysatorbett zu erhalten [12, 13, 14].

Keramische Schwämme als Katalysatorträger sind geeignet, ein gleichmäßigeres Temperaturprofil und einen geringeren Druckverlust zu realisieren. Die Arbeiten von Richardson et al., die sich mit der Charakterisierung fester Schwämme hinsichtlich der fluiddynamischen Eigenschaften und der Stoff- und Wärmeübertragungscharakteristika beschäftigen, unterstreichen das Potential derartiger Materialien als Katalysatorträger in stark exothermen Oxidationen [15]. Aufgrund der durchgehenden Feststoffphase ist die Wärmeleitung in Schwämmen gegenüber Festkörperschüttungen verbessert [16]. Auch ist nachgewiesen, dass der Druckverlust über einer Schwammpackung geringer ist als über Festbetten aus Kugeln (6 mm Kugeln) [17, 18, 19].

Der Einsatz keramischer Schwämme in der partiellen Oxidation von o-Xylol zu PSA erfordert eine Beschichtung der keramischen Struktur mit der entsprechenden Aktivkomponente. Die Aktivkomponente für die PSA-Synthese setzt sich aus Vanadiumpentoxid ( $V_2O_5$ ) und Titandioxid ( $TiO_2$ ), dem Promotoren zugesetzt sein können, zusammen. Hergestellt wird diese Aktivkomponente meist durch Imprägnierung des Titandioxids mit Vanadiumpentoxid. Großtechnisch wird zur Beschichtung eine Suspension aus der aktiven Komponente auf heiße Träger aufgesprüht.

Eine alternative Herstellung von  $V_2O_5/TiO_2$ -Katalysatoren liefert die Flammensprühpyrolyse (FSP). Dabei wird eine flüssige Ausgangslösung durch eine Kapillare in eine Flamme dosiert und in feine Tröpfchen dispergiert, die dann zu  $V_2O_5/TiO_2$ -Metalloxiden verbrennen. Stark et al. [20] zeigten, dass durch die Flammensprühpyrolyse die Produktion von  $V_2O_5/TiO_2$  Mischoxid - Nanopartikeln mit einem gewünschten Vanadiumgehalt möglich ist. Im Gegensatz zu Katalysatoren, die über die Flüssigphase hergestellt werden, besitzen die so hergestellten Agglomerate eine hohe spezifische Oberfläche und eine offene Porenstruktur.

---

Durch einen geeigneten Versuchsaufbau wird es möglich, die keramischen Schwämme im Abgasstrom der Flamme zu platzieren und die entstehenden  $V_2O_5/TiO_2$  Mischoxid – Nanopartikel direkt auf der Schwammstruktur abzuscheiden.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Abschätzung des Potentials keramischer Schwämme als Katalysatorträger. Die dafür notwendigen Untersuchungen wurden mittels der partiellen Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid durchgeführt. Dabei lässt sich die Arbeit in zwei Untersuchungskomplexe unterteilen.

Im ersten Teil wurde ein rein theoretischer Vergleich von Festbettreaktoren mit Kugeln und Schwammpackungen für einen großtechnischen Maßstab durchgeführt. Mit der Software Matlab wurde dazu sowohl ein eindimensionales, als auch ein zweidimensionales Modell erstellt. Die Ergebnisse des Festbettreaktors wurden im eindimensionalen Modell als Referenz eingesetzt um das Potential der Schwämme über Fallstudien weiter abzuschätzen. Die Simulationen zeigten einen deutlichen Trend, dass Schwämme unter bestimmten Voraussetzungen durchaus für den Einsatz als Katalysatorträger geeignet sind und zu einer Verbesserung des reaktionstechnischen Verhaltens führen können.

Im zweiten Teil wurden experimentelle Untersuchungen mit keramischen Schwämmen in der partiellen Oxidation von o-Xylol durchgeführt.

Es stellte sich die Aufgabe, einerseits einen geeigneten Katalysator zu verwenden und andererseits den Schwamm möglichst einfach und reproduzierbar mit diesem Katalysator zu beladen. Die Katalysatoren wurden durch das Verfahren der Flammensprühpyrolyse (FSP) und durch ein Imprägnierungsverfahren nach einer konventionellen Rezeptur hergestellt. Zuerst wurden die Katalysatoren als Vollkontakte in Form von Splitpartikeln eingesetzt und miteinander verglichen.

In der Literatur ist der Einsatz von Schwämmen als Katalysatorträger in der PSA-Synthese bisher noch nicht bekannt. Daher wurden zuerst Untersuchungen durchgeführt, die Rückschlüsse auf die Strömung in Schwämmen zulassen und den Einfluss von Schwammmaterial und Porendichte (ppi-Zahl) auf die Reaktion abklären. Dann erst wurde der neuartige FSP-Katalysator auf Schwämmen hinsichtlich des reaktionskinetischen Verhaltens und möglichen Verbesserungspotentialen näher analysiert.

Für den experimentellen Vergleich verschiedener Trägerstrukturen wurden Kugeln und Schwämme auf die gleiche Weise mit  $V_2O_5/TiO_2$  Mischoxid - Nanopartikeln beschichtet und reaktionstechnisch untersucht.

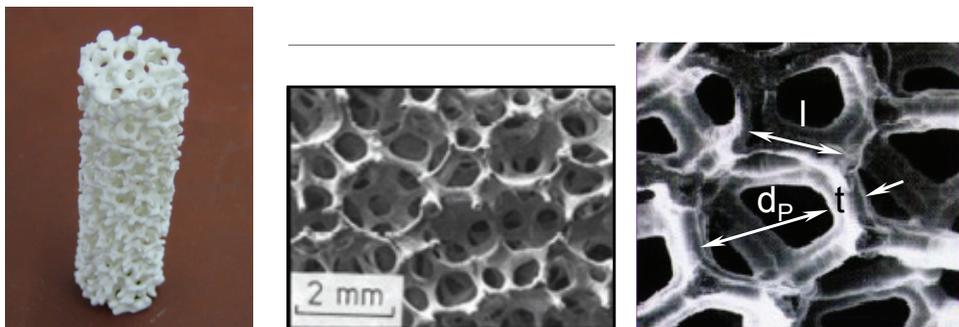


# Kapitel 2

## Grundlagen

### 2.1 Keramische Schwämme als Katalysatorträger

Keramische Schwämme bieten ein breites Anwendungsspektrum im Bereich der Verfahrenstechnik. Vor allem besitzen die Schwämme viel versprechende Eigenschaften für den Einsatz als katalytische Packungen in Festbettreaktoren [15]. Schwämme sind monolithische, starre, regellose Netzstrukturen aus verbundenen Stegen, die von einer kontinuierlichen Hohlraumphase in alle Raumrichtungen durchdrungen werden (Abb.2.1-1). Die Stege besitzen die Form von triangularen Prismen. Jeweils vier Stege treffen sich in einem Knoten. Durchschnittlich begrenzen fünf Stege ein Fenster. Jeweils zwei Zellen kommunizieren durch ein Fenster. Zellen sind polyedrische Räume von denen jeweils drei an einen gemeinsamen Steg grenzen.



**Abb. 2.1-1:** Keramische Schwammstruktur:  $l$  = Steglänge;  $t$  = Stegdicke;  $d_p$  = Fensterdurchmesser

Ein gängiges Maß zur Beschreibung der Schwammstruktur ist die ppi-Zahl. Sie gibt die Anzahl der Poren pro Längeneinheit (Inch) an. Die Problematik, die hier auftritt ist, dass in dieser Größe nicht zwischen Fenstern und Zellen unterschieden wird und diese somit sehr ungenau ist. Zudem bezieht sich die ppi-Zahl nicht auf den keramischen Schwamm, sondern auf das Polymertemplat, aus dem er hergestellt wurde. Übliche ppi-Zahlen keramischer Schwämme liegen zwischen 5 und 100 ppi. Die hier verwendeten Schwämme der Firma Hi-Tech Ceramics werden durch die so genannte Replikmethode hergestellt. Dabei wird ein Polymerschwamm mit einer

Keramiksuspension beschichtet. Nach der Beschichtung wird das Polymertemplat durch Verbrennen entfernt und anschließend der Keramikgrünkörper durch Hochtemperaturesintern gefestigt. Die Zusammensetzung der Keramiksuspension sowie die Sinter Temperatur bestimmen die Element- und Phasenzusammensetzung der Keramik. Die Eigenschaften des keramischen Schwammes, wie beispielsweise Wärmeleitfähigkeit, Härte, Thermoschockbeständigkeit oder auch maximale Betriebstemperatur lassen sich durch die Materialauswahl einstellen [21].

Der Leerraumanteil  $\varepsilon_{\text{Packung}}$  stellt ebenfalls eine wichtige Größe zur Beschreibung der Schwammstruktur dar und ergibt sich aus Stegdurchmesser, Fenster- und Zellgröße. Der Leerraumanteil ist die Porosität der Schwammstruktur. Die Werte liegen üblicherweise zwischen 75 und 90 %. Darüber hinaus kann eine Gesamtporosität  $\varepsilon_{\text{ges}}$  definiert werden, in die zusätzlich zum Leerraumanteil, die Porosität des keramischen Materials und der Steghohlräume, die sich durch das Abbrennen des Polymertemplats ergeben, eingehen (Anhang Tab. A.1-2).

Eine weitere wichtige Größe stellt die volumenspezifische Oberfläche dar sie ist ein direktes Maß für das Potential des Schwammes im Einsatz als Katalysatorträger.

Für eine grobe Abschätzung der geometrischen Oberfläche bezogen auf das Bettvolumen (volumenspezifische Oberfläche) stehen mehrere Modelle in der Literatur, wie zum Beispiel das Modell des hydraulischen Durchmessers nach Richardson [17] zur Verfügung (Gl. 2.1-1).

$$S_V = \frac{4\varepsilon_{\text{Packung}}}{d_h} \quad 2.1-1$$

mit  $S_V$  volumenspezifische Oberfläche in  $\text{m}^{-1}$   
 $\varepsilon_{\text{Packung}}$  Leerraumanteil  
 $d_h$  hydraulischer Durchmesser in m

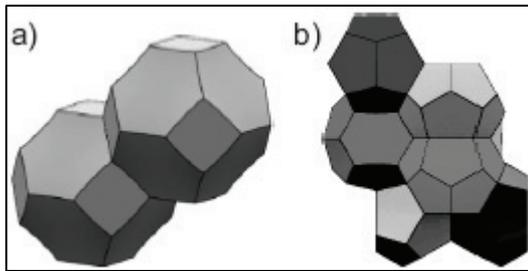
Der von Richardson verwendete hydraulische Durchmesser wurde zur Berechnung der volumenspezifischen Oberfläche dem mikroskopisch ermittelten Fensterdurchmesser gleichgesetzt (Anhang Tab. A.1-2).

Zur Beschreibung der Schwämme können bestimmte regelmäßige Gitter deren Struktur vereinfacht darstellen. Eine Beschreibung könnte durch eine Packung aus gekappten Oktaeder nach Kelvin [22] (Tetrakaidekahedron Modell) oder durch die Weaire-Phelan-Packung [23] erfolgen (Abb. 2.1-2).

Basierend auf dem so genannten Tetrakaidekahedron Modell kann die geometrische Oberfläche bezogen auf das Reaktorvolumen durch Gleichung 2.1-2 wiedergegeben werden [21].

$$S_V = \frac{4,82}{d_F + t} \sqrt{(1 - \varepsilon_{Packung})} \quad 2.1-2$$

mit  $d_F$  Fensterdurchmesser in m  
 $t$  Stegdicke in m



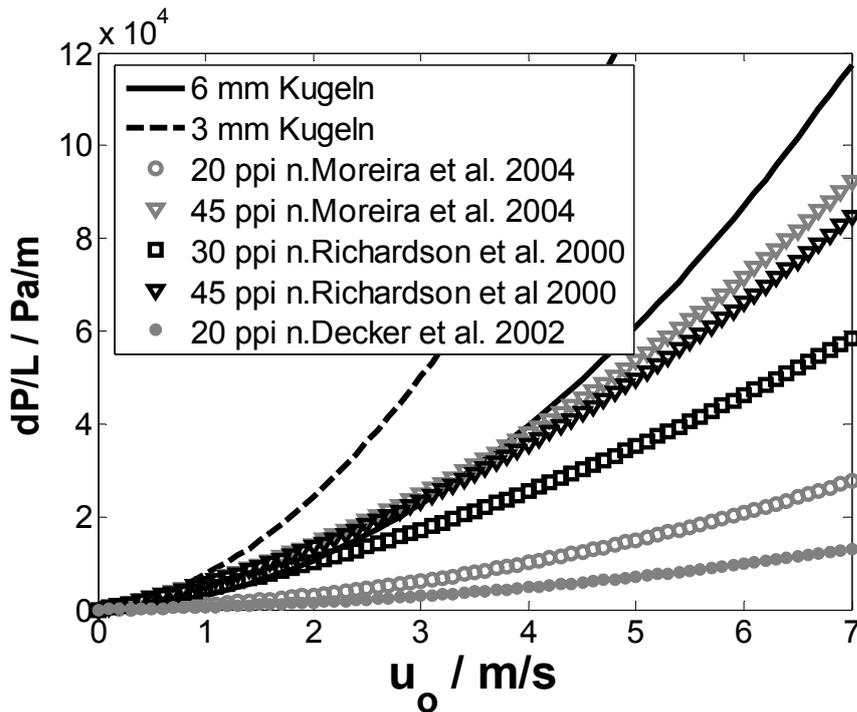
**Abb. 2.1-2:** a) Kelvin-Packung (Tetrikaidekahedron Modell) aus gekappten Oktaedern, b) Waire-Phelan-Packung

Darüber hinaus kann die geometrische Oberfläche durch kernspintomographische Methoden ermittelt werden. In [24] wird eine kernspintomographischen (MRI) Auswertung der geometrischen Oberfläche von Aluminiumoxid Schwämmen verschiedener ppi-Zahlen vorgestellt.

Eine allgemein gültige Beschreibung der geometrischen Oberfläche von Schwämmen unterschiedlicher Eigenschaften ist nach dem jetzigen Stand der Technik allerdings noch nicht möglich.

### 2.1.1 Druckverlust

Ein Vorteil von Schwämmen als Katalysatorträger im Vergleich zu konventionellen Schalenkontakten, wie zum Beispiel Kugeln oder Hohlzylindern, ist der geringere Druckverlust. Eine Vielzahl an Untersuchungen zeigten, dass ein mit Schwämmen strukturierter Reaktor [17, 18, 19, 25] einen geringeren Druckverlust aufweist als beispielsweise ein Reaktor, der mit Kugeln gefüllt ist (Abb. 2.1-3).



**Abb.: 2.1-3:** Druckverlust über Kugelpackungen (Kugeln  $d=3$  und  $6$  mm) und über Schwammpackungen bestimmt von Moreira et al. [18], Decker et al. [19] und Richardson et al. [17]. Kugeln mit einem Durchmesser von  $6$  mm entsprechen industriellen Maßstäben. Kugeln mit  $3$  mm Durchmesser besitzen eine vergleichbare volumenspezifische Oberfläche ( $S_v$ ) wie  $20$  ppi Schwämme.

Zur Darstellung der Korrelationen von Moreira et al. [18] und Richardson et al. [17] wurden bei der entsprechenden ppi-Zahl die Schwammeigenschaften, wie Leerraumanteil und Porendurchmesser, aus den jeweiligen Untersuchungen eingesetzt. Bei Decker et al. [19] wurden die für die Korrelation gültigen Werte ( $\varepsilon=0,81$ ) eines untersuchten  $20$  ppi Cordierit Schwammes für obige Darstellung verwendet.

Die Grundlage der Korrelation zur Bestimmung des Druckverlustes für Schwämme bildet hier die Forchheimer Gleichung [26], die sich aus dem viskosen und dem Trägheitsanteil des Druckverlustbeiwertes zusammensetzt (Gl. 2.1-3).

$$-\frac{dp}{dx} = \frac{\eta}{k_1} u_0 + \frac{\rho_F}{k_2} u_0^2 \quad 2.1-3$$

mit  $p$  Druck in Pa  
 $x$  Länge in m  
 $\eta$  dynamische Viskosität in Pa·s  
 $k_1/k_2$  Permeabilitätskonstanten  
 $\rho_F$  Fluidichte in  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$   
 $u_0$  Leerrohrgeschwindigkeit in  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

Die Permeabilitätskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  hängen von den Strukturmerkmalen der Schwämme ab.

In Abb. 2.1-3 wird deutlich, dass bei gleicher ppi-Zahl der Schwammpackung, sich der Druckverlust abhängig vom Autor ändert. Trotz gleicher ppi-Zahl ist es denkbar, dass die Schwämme unterschiedliche Eigenschaften, wie z.B. bezüglich der Stegdicke und des Fensterdurchmessers besitzen. Wenn diese strukturellen Eigenschaften nicht ausreichend verstanden werden, hat das unterschiedliche Korrelationen zur Folge.

Eine allgemein gültige Korrelation für den Druckverlust existiert noch nicht, da die strukturellen und textuellen Eigenschaften bis jetzt noch ungenügend erfasst sind.

### **2.1.2 Wärmetransport**

Der Wärmetransport in Schwämmen wurde bisher nur in wenigen experimentellen Arbeiten untersucht. Die ermittelten Korrelationen sind nicht allgemein gültig und beschränken sich auf die jeweils eingesetzten Schwämme und deren Eigenschaften. Zusätzlich sind die Korrelationen abhängig von den gewählten Messbedingungen. Die existierenden Modelle für die Konvektion von der Schwammoberfläche zum Fluid, für die Ruhewärmeleitfähigkeit und für effektive Wärmeübertragungsgrößen sind in [27, 28] zusammengefasst. Die Konvektion von der Schwammoberfläche zum Fluid wird von Schlegel et al. [29], Giani et al. [30] und Younis und Viskanata [31] für jeweils verschiedene Materialien und Geometrien beschrieben. Von Fu et al. [16] und Bhattacharya [32] wurde ein Modell für die Ruhewärmeleitfähigkeit entwickelt und experimentell überprüft. Effektive Wärmeleitfähigkeiten wurden von Richardson [33] eindimensional und von Peng et al. [34] und Decker et al. [19, 35] zweidimensional beschrieben.

In festen Schwämmen können theoretisch Strömungsablösungen und Wirbelbildungen auftreten. Der hohe Leerraumanteil und die tortuose Struktur begünstigen radiale Vermischungen über den kompletten Schwammquerschnitt. Dadurch können Stoff- und Wärmeaustausch von der Oberfläche des Schwammes zum Fluid verbessert werden. Im Vergleich zu Wabenkörpern werden höhere Stoffübergangs- [30] und konvektive Wärmeübergangskoeffizienten [29] ermittelt. Auch die Wärmeleitung ist bei Schwämmen aufgrund der durchgehenden Feststoffphase im Vergleich zu Formkörperschüttungen [16] (Kugelschüttung) verbessert. Bei höheren Temperaturen ab ca. 600 °C wird der Wärmetransport durch die hochporöse Struktur mittels Wärmestrahlung gesteigert [33]. Die effektive Wärmeleitfähigkeit nimmt durch die Strahlung mit steigender Porosität des Schwammes zu [36].

Es kann angenommen werden, dass der Wärmetransport in einem Reaktor mit Schwammstruktur gegenüber einem mit Kugeln, Hohlzylindern oder Wabenkörpern gefüllten verbessert werden kann.

### 2.1.3 Stoffübertragung in keramischen Schwämmen

Die Stoffübertragung zwischen Oberfläche des Schwammes und Gasphase, für die die Sherwood-Zahl ein Maß darstellt, wurde bisher kaum untersucht. Die Sherwoodzahl ist direkt proportional zum Stoffübergangskoeffizienten (Gl. 2.1-4).

$$Sh = \beta \frac{d_c}{D_{12}} \quad 2.1-4$$

mit  $\beta$  Stoffübergangskoeffizient in  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$   
 $d_c$  charakteristische Länge in m  
 $D_{12}$  binärer Diffusionskoeffizient in  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$

Die Korrelation für die Sherwood-Zahl (Sh) von Richardson et al. [33] wurde anhand eines 30 ppi keramischen Schwammes bestimmt, während Giani et al. [30] Metallschwämme im Bereich von 5 bis 15 ppi untersuchte. Beide Arbeitsgruppen wendeten für die Ermittlung des Stoffübergangskoeffizienten die Oxidation von Kohlenmonoxid an beschichteten Schwämmen im stoffübergangskontrollierten Bereich an. Dennoch unterscheiden sich die Ergebnisse der Korrelationen von Richardson et al. [33] und Giani et al. [30] um einen Faktor von 1,5 bis 2.

**Tab. 2.1-1:** Definition der Reynoldszahl über verschiedene charakteristische Längen

Korrelation	Charakteristische Länge	Literatur
$Re_h = \frac{u_0 \cdot d_h}{\varepsilon \cdot \nu}$	Hydraulischer Durchmesser	$d_h = \frac{4 \cdot \varepsilon}{S_v}$ [29]
$Re_{Sv} = \frac{u_0 \cdot d_s}{\nu}$	Kehrwert der volumenspezifischen Oberfläche	$d_s = \frac{1}{S_v}$ [33, 34]
$Re_p = \frac{u_0 \cdot d_p}{\nu}$	Porendurchmesser $d_p$	[31, 37, 38]
$Re_t = \frac{u_0 \cdot d_t}{\nu}$	Stegdurchmesser	[30]
		$d_t = d_p \left[ \frac{4}{3 \cdot \pi} \cdot (1 - \varepsilon) \right]^{\frac{1}{2}}$

mit  $u_0$  Leerrohrgeschwindigkeit in  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

$\nu$	kinematische Viskosität in $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$S_v$	volumenspezifische Oberfläche in $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$

Die Wahl der charakteristischen Länge in der Sherwoodzahl und auch in der Reynoldszahl stellt oft ein Problem dar. In Tab. 2.1-1 sind verschiedene Definitionen aus der Literatur für die Reynoldszahl  $Re$  zusammengestellt.

Abhängig von der gewählten charakteristischen Länge variiert die Reynoldszahl bei gleichen Schwammeigenschaften. Beim Einsatz von Korrelationen für den Stoffübergang und den Wärmeübergang ist daher immer die Wahl der charakteristischen Länge zu berücksichtigen.

Ein Vergleich des Stoffübergangs an Schwämme und Feststoffpartikeln gelang den Autoren in [25]. Sie zeigten, dass bei jeweils vergleichbarer volumenspezifischer Oberfläche der Stoffübergang an Kugeln besser ist als an Schwämmen. Wird der Druckverlust mit in die Betrachtung eingeschlossen, ergibt sich bei einer Schwammpackung ein besserer Kompromiss zwischen Stofftransport und Druckverlust als bei Partikelschüttungen.

Zusätzlich geht aus [25] hervor, dass mit steigender ppi-Zahl der Schwämme die Sherwoodzahl abnimmt. Der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  ist mit der volumenspezifischen Oberfläche als charakteristische Länge bei 20 und 45 ppi Schwämmen nahezu identisch.

### **2.1.4 Strömung und Dispersion in keramischen Schwämmen**

Die Strömung in keramischen Schwämmen (10, 20, 30 ppi) wurde von Hall et al. [38] durch LDA (Laserdoppler-Anemometrie) experimentell untersucht. Die axialen und radialen Strömungsgeschwindigkeiten sowie der Turbulenzgrad wurden mit Hilfe eines Luftstroms durch die porösen Schwämme gemessen. Der Turbulenzgrad ist definiert als die quadratische Geschwindigkeitsabweichung von der lokalen mittleren Geschwindigkeit. Die Messungen wurden im Reynoldszahlenbereich  $Re_p$  von 10-200 durchgeführt. Eine vollständig ausgebildete Turbulenz, bei der der Turbulenzgrad nicht mehr mit der Strömungsgeschwindigkeit zunimmt, liegt bei Reynoldszahlen  $Re_p$  über 150 vor. Der Turbulenzgrad nimmt mit steigender ppi-Zahl ab. Je größer also die Poren sind (10ppi), desto turbulenter ist die Strömung.

Die radiale Dispersion in keramischen Schwämmen wurde ebenfalls vereinzelt im Experiment [37, 39, 40] untersucht. Die Messungen erfolgten in einem Bereich der Reynoldszahlen  $Re_p$  von 10-1000. Der radiale normalisierte Dispersionskoeffizient  $D_{rad}/u_0d_p$  steigt mit der Reynoldszahl  $Re_p$  an [39] und nimmt ab  $Re_p$  300 bis 400 einen

konstanten Wert an. Der konstante Wert liegt mit einem 50 ppi Schwamm bei 0,16 und damit höher als bei einem 10 ppi Schwamm, der einen Wert von 0,12 aufweist [40]. Der Dispersionskoeffizient  $D_{rad}$ , der von Pereira et al. [37], Benz et al. [40] und Hackert et al [39] bestimmt wurde, ist ebenfalls über der Reynoldszahl  $Re_p$  dargestellt. Wird aus  $Re_p$  die entsprechende Leerrohrgeschwindigkeit  $u_0$  ermittelt, zeigt sich, dass bei gleicher Leerrohrgeschwindigkeit der radiale Dispersionskoeffizient  $D_{rad}$  mit abnehmender ppi-Zahl zunimmt.

Experimentelle Untersuchungen zur axialen Dispersion in Schwämmen sind bisher nicht bekannt.

### 2.1.5 Einsatz von keramischen Schwämmen

Bisher wurden Schwämme nur in der Forschung verwendet. Einen umfassenden Überblick über die Studien an keramischen Schwämmen als Katalysatorträger bietet der Übersichtsartikel von Reitzmann et al. [27]. In Tab. 2.1-2 ist eine Auswahl von erfolgreich untersuchten Anwendungsmöglichkeiten zusammengefasst.

**Tab. 2.1-2:** Beispiele für den Einsatz von keramischen Schwämmen in der Reaktionstechnik

Einsatzgebiet	Nutzen durch die Schwammstruktur
Katalytische Verbrennung	Durch den <u>guten Wärmetransport</u> in Schwämmen wird eine <u>stabilere</u> und schadstoffärmere <u>Verbrennung</u> möglich.
Abgaskatalyse – Katalytische Rußfilter [41] (NO <sub>x</sub> und VOC-Entfernung)	Schwämme weisen einen <u>geringen Druckverlust</u> auf, besitzen eine radiale Gasdurchlässigkeit und sind als Tiefenfilter einsetzbar.
Partielle Oxidation von Methan zu Synthesegas [42].	<u>Bessere Ausbeute</u> mit Schwämmen durch einen intensiveren Austausch von Wärme und Stoff. Außerdem wirken sich der geringere Druckverlust und die <u>hohe thermische Stabilität</u> der Schwämme positiv aus.
Ammoxidation von Methan zu HCN [43, 44]	Schwämme liefern Umsätze und Ausbeuten im gleichen Bereich wie mit kommerziellen Pt-Rh-Netzkatalysatoren erzielt werden. Zusatz von Rh entfällt und die Pt-Menge kann bei Schwämmen reduziert werden. Folglich kann eine <u>kostengünstigere Packung</u> realisiert werden.

---

Oxidative Dehydrierung von Ethan zu Ethylen [45]	Für diese Reaktion besitzen die Schwämme ein <u>optimales Verhältnis</u> von Leerraumanteil zur Oberfläche. Zudem weisen sie bessere Wärme- und Stofftransporteigenschaften auf als Wabenkörper.
Keramische Schwämme als Absorber in Solarreaktoren [27]	Mit den Schwämmen wird eine <u>bessere Temperaturverteilung</u> erzielt und die <u>Absorption</u> der Strahlung erfolgt <u>effizienter</u> und <u>gleichmäßiger</u> .
Reformierung von Methan zu Synthesegas [46]	Keramische Schwämme sorgen für eine <u>effiziente Wärmeeinkopplung</u> und einen <u>geringeren Druckverlust</u> . Die Reaktionsgeschwindigkeit ist um das 10 fache höher als mit Pellets, da durch die große volumenspezifische Oberfläche der Schwämme, mit einer dünneren Katalysatorschicht, einen Einfluss des inneren Stofftransport auf die Reaktion vermieden werden kann.

---

Tab. 2.1-2 zeigt, dass der Einsatz von keramischen Schwämmen in vielen reaktionstechnischen Anwendungen interessant ist. Die Schwammstrukturen vereinen die positiven Eigenschaften bezüglich Druckverlust, Durchmischung, Stoff- und Wärmetransport von Wabenkörpern und Partikelschüttungen.

Daher kann angenommen werden, dass die mit Schwämmen strukturierten Reaktoren ein hohes Potential für die Anwendung in einer stark exothermen Reaktion, wie der partiellen Oxidation von o-Xylol, aufweisen.

## 2.2 Partielle Oxidation von o-Xylol zu PSA

Phthalsäureanhydrid (PSA), 2-Benzofuran-1,3-dion, wird überwiegend in der industriellen Gasphasenoxidation von o-Xylol oder Naphthalin produziert. PSA ist ein wichtiges organisches Zwischenprodukt zur Herstellung von Phthalatweichmachern, Alkyd- und Polyesterharzen und zahlreichen Lacken und Farbstoffen [47].

Der weltweite Bedarf liegt bei etwa 4 Millionen Tonnen pro Jahr (1997). Früher wurde PSA fast ausschließlich aus Naphthalin auf Basis von Steinkohleteer hergestellt. Die Verknappung und Verteuerung des Naphthalins aufgrund des stetig steigenden Bedarfes an PSA führte dazu, dass ab 1960 die industrielle Produktion schrittweise auf o-Xylol umgestellt wurde. Heute wird PSA zu 90 % aus o-Xylol hergestellt [48]. O-Xylol wird durch Reformieren und Cracken von Erdöl gewonnen und steht daher bisher in ausreichender Menge zur Verfügung [47].

Die Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid wird industriell in Rohrbündelreaktoren durchgeführt. Die nebeneinander angeordneten, mehr als 25000 Rohre mit einer Länge von 3-3,5 m und einem Durchmesser von 25 mm [48, 49] werden durch eine Salzschnmelze von außen gekühlt [2]. Die Eingangsbeladung an o-Xylol beträgt 80-120 g pro Kubikmeter Luft bei Normbedingungen [9].

Als Katalysatoren werden kugel- oder ringförmige Träger mit einer Schicht aus Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ), Vanadiumpentoxid ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) und Promotoren eingesetzt. Die Schicht der  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -Aktivkomponente setzt sich in Regel aus 1-30 Gew. % Vanadiumpentoxid, 70-99 Gew. % Titandioxid und 0-3 Gew. % Promotoren zusammen [9]. Um eine Hemmung der Reaktion durch den Stofftransport in der Aktivkomponentenschicht auszuschließen, liegt die Dicke der Schicht zwischen 0,1 und 0,2 mm. Bei Reaktionstemperaturen zwischen 350 und 390 °C werden PSA-Selektivitäten von 60-80 % und Raum-Zeit-Ausbeuten von 30-40  $\text{kg}_{\text{PSA}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$  erzielt [3, 50, 51, 52].

### 2.2.1 Katalysatoren

#### *Zusammensetzung der Aktivkomponente*

Die Aktivkomponente, bestehend aus  $\text{V}_2\text{O}_5$  und einem oxidischen Träger, ist als Katalysator auf einem inerten Formkörper aufgebracht. Der am häufigsten verwendete oxidische Träger ist  $\text{TiO}_2$ . In der Literatur gibt es eine Vielzahl von Erklärungen für die hervorragenden katalytischen Eigenschaften des Vanadium/Titandioxid-Katalysators in der partiellen Oxidation von o-Xylol. Wainwright und Forster [53] zeigen als wichtigen Punkt die Sauerstoffverfügbarkeit auf der Katalysatoroberfläche,

die die Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität bestimmt, auf. Mit einer hohen Sauerstoffkapazität und leicht abspaltbarem Sauerstoff auf der Oberfläche wird die Reaktion zu Phthalsäureanhydrid begünstigt. Im Vergleich zu  $\text{SiO}_2$  geträgertem Vanadium ist das Titandioxidgitter besser in der Lage, Sauerstoff für die Kohlenwasserstoff-Oxidation zu übertragen [54]. Es wird vermutet, dass das Titandioxid selber Sauerstoff liefert oder die Diffusion des Sauerstoffs durch das Gitter und dadurch die Reoxidation der reduzierten Katalysatoroberfläche durch das Titandioxid beschleunigt wird. Auch andere Autoren [55, 56] bestätigen, dass Vanadium auf  $\text{TiO}_2$  ein anderes Verhalten aufweist als Vanadium geträgert auf  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Titandioxid kommt in drei Kristallmodifikationen vor. Für die partielle Oxidation von o-Xylol kommen die Modifikationen Rutil und Anatas in Frage. In der Literatur [57, 58] wurde gezeigt, dass mit Anatas als oxidischen Träger eine höhere Aktivität und Selektivität erzielt wird. Diese Unterschiede der  $\text{TiO}_2$ -Modifikationen in der katalytischen Umsetzung werden hauptsächlich auf Verunreinigungen im  $\text{TiO}_2$  zurückgeführt, denn in kommerziellem Rutil ist Silizium, in Anatas sind Kalium und Phosphor typische Begleitstoffe [51].

Anatas ist thermisch weniger stabil und geht bei Temperaturen oberhalb ca.  $575\text{ °C}$  [59] in Rutil über. Vanadium katalysiert diese Umwandlung [60].

#### *Herstellungsverfahren des $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -Katalysators*

In der Literatur werden eine Vielzahl unterschiedlicher Herstellungsmethoden des Katalysators vorgestellt. Die jeweilige Methode beeinflusst stark die Morphologie, Struktur und kinetischen Eigenschaften des Katalysators [61]. Die Aktivkomponente wird für Untersuchungen im Labormaßstab durch Imprägnierung, Fällung [61, 62, 63, 64] oder auch durch das so genannte „grafting“-Verfahren, bei dem es zur Interaktion zwischen der in Lösung befindlichen vanadiumhaltigen Substanzen und den OH-Gruppen auf der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche kommt [55, 65], hergestellt. Eine weitere Technik kann das Mischen der zwei festen Oxid-Phasen mit einer nachfolgenden Temperaturbehandlung [58, 66, 67] sein.

Industriell werden die Schalenkontaktkatalysatoren meist durch Aufsprühen einer Vanadium-Titandioxid-Suspension auf  $450\text{ °C}$  heiße Träger erzeugt [68, 10].

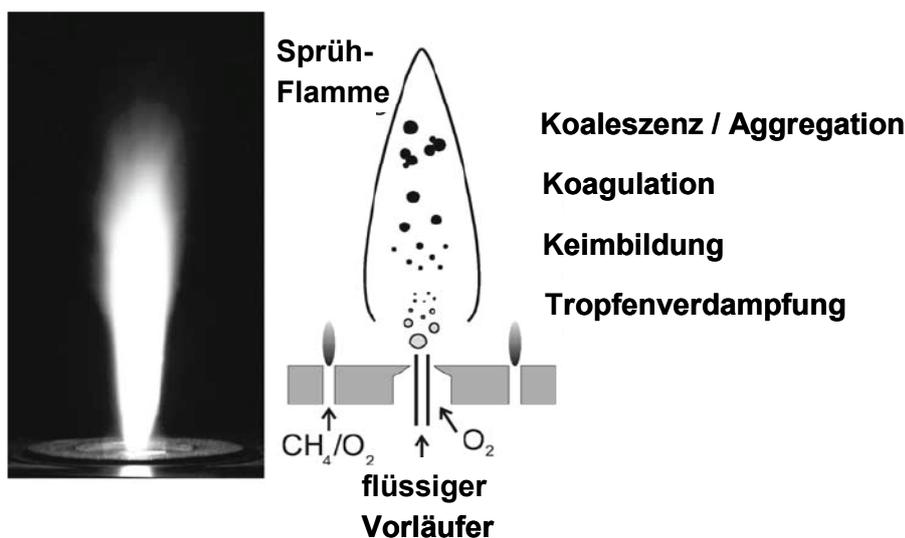
Die am häufigsten für Untersuchungen verwendeten Katalysatoren werden durch Imprägnierung hergestellt. Diese Katalysatoren werden vor dem Einsatz in der Reaktion kalziniert. Nach Saleh et al. [59] liegt die optimale Kalzinierungstemperatur zwischen  $350\text{ °C}$  und  $575\text{ °C}$ . In diesem Temperaturbereich bildet sich eine komplette

Monoschicht aus Oberflächenvanadium aus, die mit der Titandioxidoberfläche in der Modifikation Anatas und dem kristallinen  $V_2O_5$  in Verbindung steht.

Eine alternative Herstellmethode von  $V_2O_5/TiO_2$ -Katalysatoren ist das im Zuge dieser Arbeit entwickelte Verfahren der Flammensprühpyrolyse (FSP).

### Flammensprühpyrolyse

Bei der Flammensprühpyrolyse wird eine organische Ausgangslösung mit Hilfe einer Kapillare in eine Flamme dosiert und dann in feine Tröpfchen dispergiert. Diese werden entzündet; die metallorganischen Precursoren verbrennen zu Metalloxiden. Zunächst entwickeln sich aus diesen Oxiden ein gasförmiges Cluster [69, 70, 71]. Der Übersättigungsgrad ist sehr hoch und führt zu einer kollisionsbedingten Keimbildung und zu anschließendem Partikelwachstum [69, 71]. Durch Koagulation und Koaleszenz entstehen die fertigen Partikeln [69, 71] (Abb. 2.2-1).



**Abb. 2.2-1:** Skizze einer typischen Flammensprühpyrolyse-Einheit: Darstellung der Partikelentstehung in den verschiedenen Flammzonen [72].

Im Falle der Herstellung von  $V_2O_5/TiO_2$ -Partikel werden aufgrund der großen Phasengleichgewichtsunterschiede von Vanadium (Schmelzpunkt:  $690\text{ }^\circ\text{C}$ , Siedepunkt:  $1750\text{ }^\circ\text{C}$ ) und Titandioxid (Schmelzpunkt:  $1850\text{ }^\circ\text{C}$ , Siedepunkt:  $2500\text{ }^\circ\text{C}$ ) zuerst die Titandioxid-Partikel geformt. Durch das Bilden von Keimen, das Koagulieren und Sintern entstehen am Ende der heißen Zone im oberen Ende der Flamme Agglomerate aus Nanopartikeln. Die Vanadium-Moleküle werden auf der Oberfläche des Titandioxids (unter Bildung unterschiedlicher Vanadium-Spezies) abgeschieden. Dieser Prozess wird als Folgekoagulation bezeichnet; die Komponenten kondensieren nacheinander abhängig vom Siedepunkt [69,73].

Die Flammensprühpyrolyse ermöglicht also die Produktion von  $V_2O_5/TiO_2$ -Mischoxid - Nanopartikeln, die einen hohen Anteil  $TiO_2$  in der Anatas- Modifikation enthalten. Bei Stark et al. [74] wurde der Vanadiumgehalt zwischen 0 und 10 Gew. % variiert. Das Material wies eine hohe Vanadiumdispersion auf der Oberfläche der Titan-Nanopartikeln auf. Die spezifische Oberfläche kann in einem Bereich von 23 bis 120  $m^2g^{-1}$  [74] eingestellt werden, indem die Produktionsrate von 4 bis 200  $g\cdot h^{-1}$  [20] variiert wird. Die durch Flammensprühpyrolyse hergestellten Agglomerate besitzen eine hohe spezifische Oberfläche und eine offene Porenstruktur. Diese offene Porenstruktur könnte für solche Reaktionen förderlich sein, die sonst durch internen Stofftransport gehemmt sind [72].

Zum Einsatz der  $V_2O_5/TiO_2$ -Mischoxid-Nanopartikeln in der Katalyse ist es notwendig, diese auf einer Trägeroberfläche zu immobilisieren. Die direkte Beschichtung von Oberflächen und Mikroreaktoren mit FSP-Partikeln wurde von Thybo et al. [75] und Johannessen et al. [76] vorgestellt. Dabei wurden gleichmäßige, poröse und homogene Beschichtungen ohne Risse realisiert. Mädler et al. [77] untersuchten die direkte Beschichtung gekühlter flacher Oberflächen mit FSP-Pt/SnO<sub>2</sub>-Partikel. Dabei berechneten sie für die abgeschiedene Schicht eine Porosität von 98 %.

Die direkte Beschichtung von Schwämmen ist vergleichbar mit einer Tiefen- und Kuchenfiltration [78]. Die Abscheidung der Partikel auf der Schwammoberfläche erfolgt durch die Trägheit der Partikel und durch die Brownsche Diffusion. Zusätzlich dienen z.B. die Stege der Schwämme als Hindernisse, die die Partikel abfangen. Die Abscheidung der Partikel wird also durch gravimetrische, elektrische oder thermophoresische Felder begünstigt [77, 78, 79, 80]. Mädler et al. [77] modellierte die direkte Abscheidung der FSP-Partikel auf flachen Oberflächen. Dabei wurden die gravimetrischen und elektrischen Effekte vernachlässigt, da die Geschwindigkeit der Partikelabsetzung sehr klein und die Wahrscheinlichkeit der Partikelaufladung sehr gering war [77].

Die auf dem Schwamm abgeschiedenen Partikeln bilden eine hochporöse, nicht gleichmäßige Schicht. Die Schicht besteht aus Agglomeraten, die wie eine Kette aus Partikeln aufgebaut sind. Die Agglomerate wirken sehr effektiv als Partikelfänger und erhöhen dadurch die Filtrations-Effizienz [78].

#### *Eigenschaften von $V_2O_5/TiO_2$ -Katalysatoren*

Wachs et al. [62] untersuchten die Funktionsweise des Vanadiums auf der Oberfläche des Titandioxids anhand von Katalysatoren, die durch Imprägnierung hergestellt wurden. Zwei Arten von Vanadium liegen in aktiven  $V_2O_5/TiO_2$  – Katalysatoren vor. Hierbei handelt es sich um kristallines  $V_2O_5$  und nichtkristalline Vanadiumoxide auf

der Oberfläche des Anatas, wobei die letzteren für die partielle Oxidation von o-Xylol eine höhere Aktivität und Selektivität zeigen. Kleine Mengen kristallinen  $V_2O_5$  beeinträchtigen die katalytischen Eigenschaften kaum, da die Oberfläche und damit die Aktivität sehr gering sind.

Wünschenswert ist, dass sich die Katalysatorstruktur in Form von  $V_2O_5$  Komponenten über die Oberfläche des  $TiO_2$  Korns ausbreiten um eine mehr oder weniger zusammenhängende so genannte Monoschicht zu bilden, da sonst die freien Titandioxid-Plätze zu einer Totaloxidation der Reaktionsprodukte führen [62].

Die wesentliche Besonderheit dieser Monoschicht ist, dass sie reaktive Vanadyl – Gruppen ( $VO_x$ ) besitzt, die direkte Wechselwirkungen mit der Titandioxid-Oberfläche eingehen. Möglicherweise kann sich während der Reaktion zum einen der Oxidationszustand des V-Atoms und zum anderen die Anzahl und Natur der Gruppe, die mit dem V-Atom verbunden ist ändern [81, 60].

Die Beschreibung der theoretischen Monoschicht, wie sie oft in der Literatur zu finden ist, impliziert eine homogene Verteilung des Vanadiums und wird allgemein aus dem Platzbedarf von  $VO_{2,5}$  Einheiten berechnet [51]. Nach Bond [65] wird eine Monolage mit 0,145 Gew. %  $V_2O_5$  pro  $m^2 \cdot g^{-1}$  spezifischer Oberfläche des Titandioxids ausgebildet. Kommt also ein Titandioxid mit einer Oberfläche von  $10 m^2 g^{-1}$  zum Einsatz, reichen 1,5 Gew. %  $V_2O_5$  aus, um eine Monoschicht auszubilden.

Die Ausbreitung des Vanadiums („spreading“) hängt von der Dispersion der Vanadiumphase und dem Vorhandensein von Verunreinigungen ab. Kalium, verwendet als Zusatz bei Keramiken, erleichtert möglicherweise die Verteilung des Vanadiums auf der Oberfläche [51].

Für die Struktur der  $V_2O_5/TiO_2$ -Katalysatoren wurden aufgrund von Untersuchungen der Katalysatoroberfläche verschiedene Modelle vorgeschlagen. Nach Wachs et al. [62] wird zuerst die komplette Oberfläche des  $TiO_2$  mit einer Monoschicht aus Oberflächenvanadium belegt. Bei einer weiteren Erhöhung der Vanadiummenge über die Monoschicht hinaus werden  $V_2O_5$ -Kristalle gebildet. Für aus Flüssigphasen hergestellte Katalysatoren verfeinerte Bond [81] das Modell von Wachs et al. [62] dahingehend, dass Vanadiumoxidsäulen gebildet werden. Die Vanadiumoxidsäulen können auch vor Ausbildung einer Monolage entstehen, sie bauen sich aus mehreren Schichten  $V_2O_5$  auf. Inwieweit der Vanadium-Gehalt auf das kinetische Verhalten einen Einfluss hat, wurde unter anderem von Wachs et al. [62] und Cavani et al. [82] untersucht. Wachs et al. [62] stellten fest, dass bis zu einer Belegung der Monolage von 100%, die Aktivität und die Selektivität bei 60 % Umsatz bezüglich der Oxidationsprodukte, die hauptsächlich aus PSA bestehen, zunimmt. Mit 1 bis 7 Gew. %  $V_2O_5$  und einer Belegung der Monolage von über 100 % werden Selektivität und Aktivität kaum vom Vanadiumgehalt beeinflusst. Wird allerdings die Menge bis zu 21

Gew. %  $V_2O_5$  erhöht, nehmen Aktivität und Selektivität zu den Oxidationsprodukten und damit zu PSA, deutlich ab.

Nach Cavani et al. [82] nimmt die Aktivität mit steigendem Vanadiumgehalt ab 3 Gew. %  $V_2O_5$  kontinuierlich ab, bzw. die Reaktionstemperatur muss erhöht werden, um den gleichen Umsatz zu erzielen. Bei einem Umsatz von 60 % nimmt die PSA-Selektivität zuerst mit steigendem Vanadiumgehalt ab, bevor sie an Katalysatoren mit 5 bis 15 Gew. %  $V_2O_5$  wieder leicht zunimmt. Der Katalysator mit einem Vanadium-Gehalt von 7 Gew. % nimmt hier eine Sonderstellung ein, indem er eine 10 bis 15 % höhere Selektivität zu PSA im Vergleich zu den Katalysatoren mit 10 und 5 Gew. %  $V_2O_5$  aufweist.

Dass die in der Literatur [62, 82] untersuchten Katalysatoren Unterschiede im katalytischen Verhalten aufweisen, kann unter anderem auf Abweichungen in der effektiven  $TiO_2$ -Oberfläche zurückgeführt werden. Bei Wachs et al. [62] wurde ein  $TiO_2$  verwendet, das eine Oberfläche von  $8-9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  aufweist und bereits mit 1,9 Gew. %  $V_2O_5$  eine vollständigen Monolage ausgebildet. Dagegen liegt bei Cavani [82] et al. durch die spezifische Oberfläche von  $22,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  erst eine komplette Belegung der Monolage ab 3,4 Gew. %  $V_2O_5$  vor.

### Vanadiumspezies

Die Menge an Vanadium ist allerdings nicht der entscheidende Faktor für die katalytischen Eigenschaften von  $V_2O_5/TiO_2$ . Vielmehr beeinflussen die Vanadium-Spezies, die auf der Titandioxidoberfläche vorhanden sind, die Leistungsfähigkeit des Katalysators. Grzybowska-Swierkosz [51] fasst die Untersuchungen verschiedener Autoren dahingehend zusammen, dass in Abhängigkeit vom Vanadium-Gehalt der  $TiO_2$ -Träger in der Anatas-Modifikation verschiedene  $(VO_x)_n$  Spezies, enthält (Abb. 2.2-2).

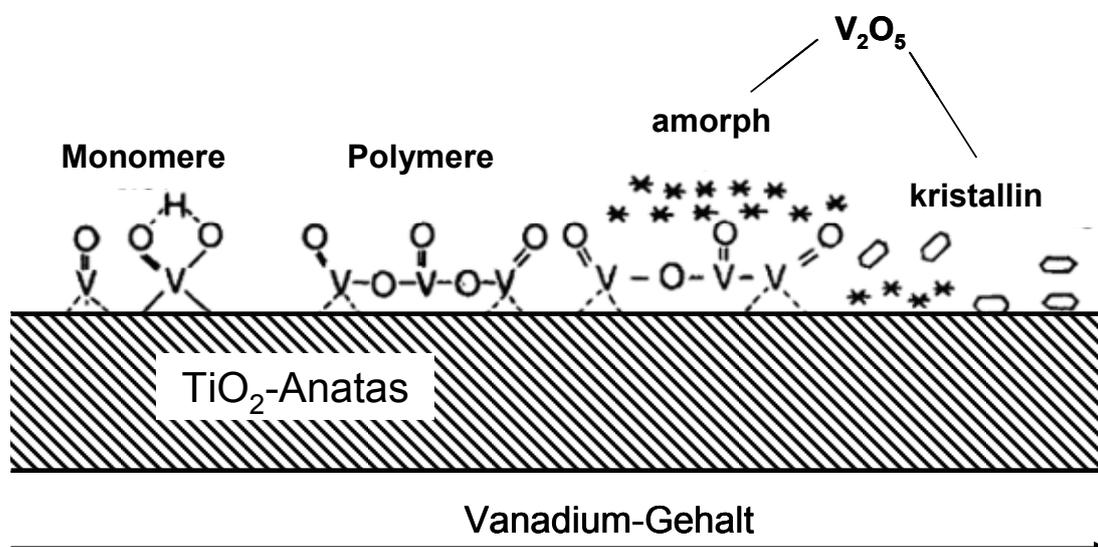


Abb. 2.2-2: Verschiedene Vanadium-Spezies auf der Oberfläche des  $TiO_2$  (Anatas)[51]

Bei sehr geringen Vanadiumgehalten, etwa bei 10 % einer Monoschicht, liegen nur monomere Spezies in der isolierten Form vor. Mit steigendem Vanadiumgehalt entstehen neue Vanadyl-Formen. Ab 20 % einer Monoschicht werden polymere Spezies gebildet. So genannte „bulk“-Spezies, die eine amorphe oder kristalline Struktur aufweisen, werden ab einer vollständigen Monoschicht vermehrt festgestellt [51].

Abhängig von den jeweiligen Spezies sind für eine Bedeckung der Oberfläche, 2,3, 7,5 oder 10 Vanadiumatome pro Quadratnanometer für monomere, polymere oder „bulk“-Vanadium-Spezies nötig [65, 83].

Nahezu alle Autoren, die in [51] aufgeführt sind, sind sich einig, dass die Spezies der Monoschicht die aktiven Zentren des Katalysators darstellen. Bond [81] fügt noch hinzu, dass bei industriellen Katalysatoren, die meist eine Beladung von 2-8 Gew. %  $V_2O_5$  aufweisen, der deutliche Überschuss gegenüber der Monoschichtbeladung als Sauerstoffspeicher dient.

Der Einfluss der Vanadium-Spezies auf die Selektivität zu PSA wird bisher noch nicht vollständig verstanden. Cavani et al. [82] fanden nur heraus, dass die Selektivität durch die Anwesenheit verschiedener Vanadium-Spezies beeinflusst wird. Alle Vanadium-Spezies der Monolage sind am Mechanismus der o-Xylol Oxidation beteiligt.  $V^{IV}$  ist für die Aktivität verantwortlich, während die Spezies  $V^V$  die Folgereaktion und somit die Selektivität zu PSA beeinflussen [61]. Das Selektivitätsverhalten ist auch nach Centi [60] eine Funktion des Oxidationszustandes des Vanadium-Ions und der Modifikationen des Vanadiums, die während der Reaktion entstehen.

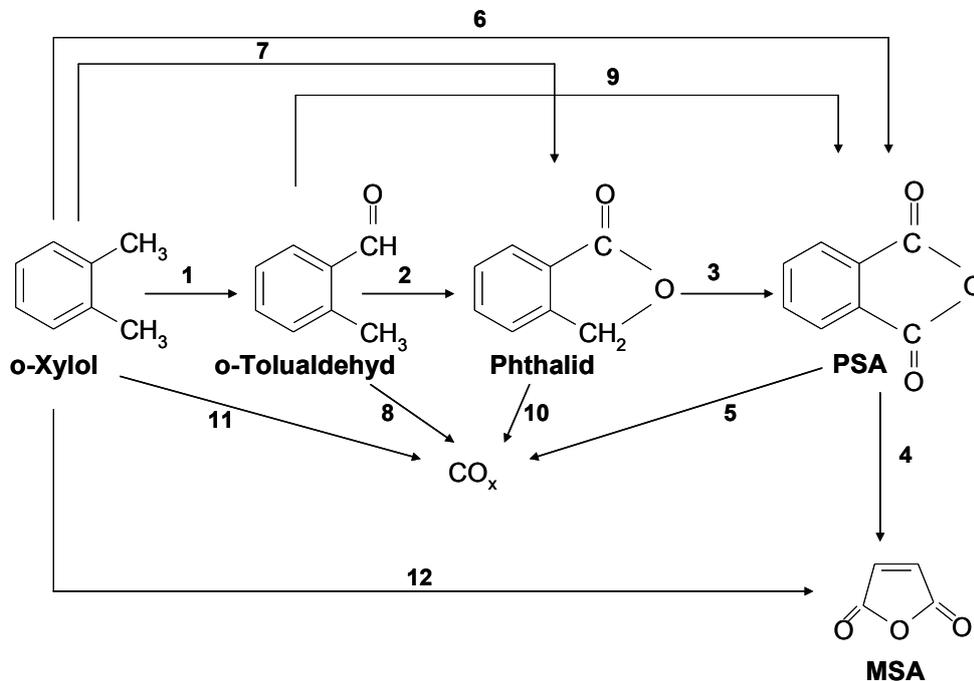
#### *Promotierung des $V_2O_5/TiO_2$ -Katalysators*

Die katalytischen Eigenschaften von  $V_2O_5/TiO_2$  können im Weiteren durch die Zugabe von Promotoren beeinflusst werden. Die gemeinsame Zugabe von Antimon und Cäsium unterstützt die Verteilung des Vanadiums auf der Titandioxid-Oberfläche. Dadurch entsteht ein höherer Anteil isolierter Vanadiumspezies, wodurch die Aktivität erhöht wird [82]. Die Autoren von [84] konnten eine verbesserte Selektivität bezüglich PSA mit Kalium als Promotor zeigen. Allgemein sollen Alkalimetalloxide als Aktivität-vermindernde und Selektivität-fördernde Promotoren wirken, während Phosphorpentoxid die Aktivität des Katalysators erhöht und die Selektivität reduziert [10].

Die Wirkungsweise der Promotierungen ist allerdings noch nicht abschließend geklärt. Bond [81] ist sogar der Meinung, dass die Zugabe von Promotoren nur eine geringe Verbesserung der katalytischen Eigenschaften bewirkt.

### 2.2.2 Reaktionskinetik

In der Literatur existiert eine Vielzahl kinetischer Studien, die das Reaktionsnetz der partiellen Oxidation von o-Xylol beschreiben.



**Abb. 2.2-3:** Reaktionsnetz für die partielle Oxidation von o-Xylol an  $V_2O_5/TiO_2$  – Katalysatoren, vorgeschlagen von verschiedenen Autoren

**Tab. 2.2-1:** Aufstellung des Reaktionsnetzes nach verschiedenen Autoren

Autoren	Reaktionspfade											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Herten & Froment [85]	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	
Vanhove & Blanchard [86]	X	X	X		X			X	X	X	X	
Calderbank [87]	X	X	X		X	X						X
Wainwright & Hoffmann [54]	X	X	X					X				X
Skrzypek [88]	X	X	X		X	X			X		X	X
Papageorgiou [52]	X	X	X						X			X
Dias [89]	X	X	X		X	X	X	X		X	X	
Li [90]	X	X	X		X	X		X		X	X	
Saleh & Wachs [91]	X	X	X	X					X		X	

In Abb. 2.2-3 wird deutlich, dass sich das Reaktionsnetz aus Parallel- und Folgereaktionen zusammensetzt. Kinetische Untersuchungen wurden in isothermen [54, 85, 87, 52, 89, 90, 91] beziehungsweise nicht-isothermen Festbettreaktoren [88] durchgeführt. Aufgrund experimenteller Ergebnisse bei verschiedenen Bedingungen

(Katalysatorzusammensetzung, Reaktionstemperatur, Umsatzbereich und Reaktortyp), wurden unterschiedliche Reaktionsnetze vorgeschlagen. Diese Reaktionsnetze der verschiedenen Autoren sind in Abb. 2.2-3 und Tab. 2.2-1 zusammengefasst.

Alle Autoren sind sich einig, dass die Umsetzung von o-Xylol über die Zwischenprodukte Tolualdehyd (TA) und Phthalid (PA) erfolgt. Einige postulierten auch den direkten Reaktionspfad von o-Xylol zu PSA [85, 87, 88, 89, 90]. Maleinsäureanhydrid (MSA) wurde nur in vereinzelten Studien aus der Parallelreaktion von o-Xylol [88] und als Folgeprodukt aus PSA [91] gefunden.

Zur Beschreibung des Reaktionsablaufes an der Katalysatoroberfläche wird häufig das Redox-Modell von Mars-von-Krevelen verwendet [92]. Demnach bewirkt der Gittersauerstoff aus dem Katalysator die selektive Oxidation [85, 87, 54]. Des Weiteren wurde von Shelstad, Downie und Graydon [93] ein stationäres Adsorptionsmodell (SSAM) für die Gasphasenoxidation von Naphthalin vorgeschlagen. Nach diesem Modell findet die Reaktion zwischen den Kohlenwasserstoffmolekülen und chemisorbierten Sauerstoffmolekülen statt. Der Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit ist allerdings in beiden Modellen gleich. Es wird vermutet, dass der Gittersauerstoff einen höheren Beitrag zur Oxidation der Kohlenwasserstoffe leistet als der chemisorbierte Sauerstoff [53].

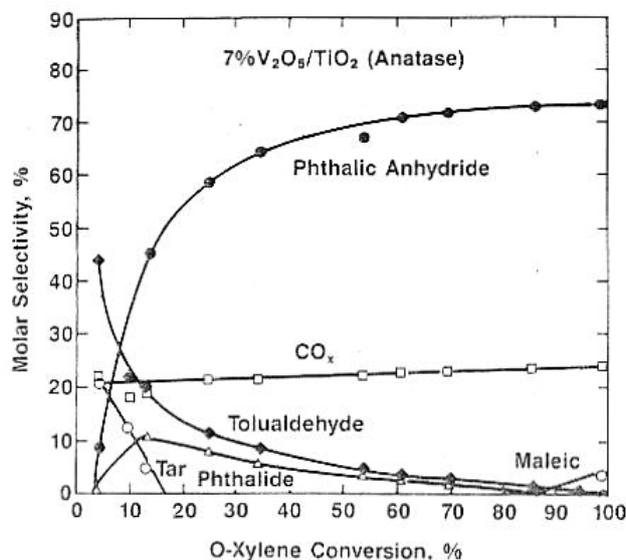
In [88] wurde der kinetische Ansatz auf Basis eines Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus abgeleitet. Dabei wird angenommen, dass die Oxidation durch den auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten Sauerstoff stattfindet.

Auch von Calderbank et al. [94] wurde ein kinetische Modell vorgeschlagen, das auf einem Redox-Modell basiert. Die ermittelte Reaktionskinetik zeichnet sich dadurch aus, dass damit exakte Temperatur- und Konzentrations-Profile im Reaktor wiedergegeben werden. Durchgeführt wurden die Untersuchungen in einem Temperaturbereich von 370-440 °C. In diesem Bereich ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck. Bei höheren Temperaturen und o-Xylol- Eingangskonzentrationen wurde eine Reaktion erster Ordnung bezüglich Sauerstoff gefunden. Allerdings wird im Ansatz von Calderbank et al. [87] die Weiterreaktion von PSA zu CO<sub>x</sub> als kinetisch unbedeutend vernachlässigt. Papageorgiou et al. [52] stellten fest, dass die Selektivität stark durch den Sauerstoffpartialdruck beeinflusst wird. Die Untersuchungen in einem Umsatzbereich von 20-80 % und bei einer Temperatur von 339 °C zeigten, dass mit steigendem Sauerstoffpartialdruck die Selektivität zu PSA abnimmt.

Zweifellos wird das kinetische Modell von Saleh und Wachs [91] für die partielle Oxidation von o-Xylol am häufigsten zitiert. Die Experimente wurden in einem

isothermen Laborreaktor im Temperaturbereich von 320-370 °C und hohen o-Xylol-Eingangskonzentrationen (1,25 mol%) durchgeführt. Die Untersuchungen zeigten, dass die primären Produkte der o-Xylol-Oxidation, Toluolaldehyd,  $\text{CO}_x$  und Polymerisationsprodukte (Teer-Nebenprodukte) sind, wohingegen PSA und MSA als sekundäre Produkte nicht direkt aus o-Xylol gebildet werden. Die Summe der  $\text{C}_8$ -Selektivitäten ist über einen Umsatzbereich größer 60 % konstant.

Das von Saleh und Wachs [91] gefundene Selektivitäts-Umsatz-Verhalten ist in Abb. 2.2-4 dargestellt.



**Abb. 2.2-4:** Selektivitäts-Umsatz-Verhalten für die partielle Oxidation von o-Xylol nach Saleh und Wachs [91]

Die Selektivität zu PSA nimmt mit steigendem Umsatzgrad zu. Die Selektivitäten zu den Zwischenprodukten nehmen dagegen ab. Die jeweilige Reaktorselectivität bei nahezu 0% Umsatz wird als Kornselectivität bezeichnet. TA als primäres Zwischenprodukt besitzt eine hohe Kornselectivität, während für PA als Folgeprodukt aus TA die Kornselectivität 0% beträgt. Die Selektivität zu PA durchläuft dann ein Maximum, bevor sie mit steigendem Umsatz wieder abnimmt. PA wird folglich direkt zu PSA umgesetzt. Die Selektivität zu PSA fällt bei hohen Umsätzen nicht ab; dadurch ist die Weiterreaktion zu  $\text{CO}_x$  vernachlässigbar. Andere Autoren [95] dagegen zeigen bei Umsätzen oberhalb 95 % eine Abnahme der Selektivität zu PSA. Demnach findet also eine Folgereaktion zu  $\text{CO}_x$  statt.

Für die Umsetzung von o-Xylol wurden für verschiedene Temperaturbereiche unterschiedliche Aktivierungsenergien bestimmt. Eine Zusammenfassung der Aktivierungsenergien, die aus der Literatur bekannt sind, zeigt Tab. 2.2-2.

**Tab. 2.2-2:** Experimentell bestimmte Aktivierungsenergien aus der Literatur

Autor	Temperaturbereich in °C	Aktivierungsenergie in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Saleh und Wachs [91]	300 – 330	134
Calderbank et al. [87]	370 – 440	92-109
	> 440	55
Skrzypek [88]	370 – 410	85-108
Papageorgiou [52]	339	86-120

Die Abweichungen in den Aktivierungsenergien ergeben sich zum einen aus dem zur Bestimmung gewählten kinetischen Modell und zum anderen aus den unterschiedlichen Eigenschaften der Katalysatoren und den Versuchsbedingungen.

Des Weiteren wurden Teerprodukte bei der Oxidation von o-Xylol gefunden. Die Ergebnisse von Saleh und Wachs [91] zeigen (Abb. 2.2-4), dass vor allem im niedrigen Umsatzbereich (10 bis 20 %) und bei niedrigen Temperaturen ( $< 330\text{ °C}$ ) Teerprodukte entstehen. Dias et al. [89] fanden heraus, dass die Teerprodukte hauptsächlich aus dem adsorbierten Toluolaldehyd gebildet werden und berücksichtigt daher diese Rückstände im kinetische Ansatz. Bond [81] stellte fest, dass mit steigender Temperatur und steigendem Umsatz die Menge an Teerprodukten abnimmt. Bond und König [96] haben gezeigt, dass durch eine Erhöhung des Sauerstoff-Partialdruckes derartige kohlenstoffhaltige Ablagerungen auf der Oberfläche des Katalysators reduziert werden können.

### 2.2.3 Konzepte zur Reaktionsführung

Die Reaktion von o-Xylol zu PSA zählt zu den stark exothermen Reaktionen [6]. Mit einer Reaktionsenthalpie von  $1100\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [47] für die Bildung von PSA und einer Eingangsbeladung an o-Xylol von beispielsweise  $105\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}_{\text{N}}$  [47] wird eine adiabate Temperaturerhöhung von ungefähr 850 K erreicht.

Das größte Problem stellt der so genannte „Hot-Spot“ dar, der eine lokale Temperaturüberhöhung im Reaktor darstellt. Bereits kleine Änderungen in den Betriebsbedingungen, wie zum Beispiel Kühltemperatur, Eingangstemperatur, Eingangskonzentration oder Gasgeschwindigkeit können drastische Veränderungen des Temperaturprofils im Reaktor verursachen. Im extremen Fall kommt es zu einem so genannten „Durchgehen“ („runaway“) des Reaktors. Die Temperatur steigt bereits nahe am Eintritt sehr stark an, und der Prozess wird unkontrollierbar [3]. Zusätzlich kann es ab  $500\text{ °C}$  zu einer Deaktivierung des Katalysators kommen [97].

Um eine Deaktivierung des Katalysators und damit einen Leistungsabfall des Reaktors zu vermeiden, wurde eine Vielzahl von Untersuchungen durchgeführt. Das gemeinsame Ziel dabei war, die Aktivität des Katalysators im Bereich, in dem der „Hot-Spot“ auftritt, zu verringern [9, 6, 11, 10]. Dieser Bereich befindet sich in der ersten Hälfte des Katalysatorbettes [6]. Da in der zweiten Hälfte des Reaktorbettes die Temperatur wieder abnimmt, kann hier ein aktiverer Katalysator oder ein Kühlmedium mit einer höheren Temperatur eingesetzt werden, um die gewünschte Raum-Zeit-Ausbeute an PSA zu erzielen.

Zu beachten ist hierbei, dass die höchste Ausbeute an PSA und die geringste Menge an unerwünschten Nebenprodukten bei hohen Temperaturen im Katalysatorbett erzielt werden [94]. Wird also die „Hot-Spot“ Temperatur verringert, nimmt die Ausbeute an PSA ab. Durch Anpassung der Prozessbedingungen muss also ein Kompromiss zwischen einer stabilen Prozessführung (niedriger „Hot-Spot“) und einer produktiven partiellen Oxidation gefunden werden [3]. Um eine gleichmäßig hohe Temperatur im Katalysatorbett über die gesamte Reaktorlänge zu erzielen, untersuchten Anastasov et al. [6] eine gestufte Reaktorkühlung beziehungsweise im Labormaßstab eine Beheizung des Reaktors in zwei Stufen. Dabei wurde jeweils der erste Teil des Reaktors mehr gekühlt, während für den zweiten Teil eine höhere Temperatur des Kühlmediums gewählt wurde. In einer weiteren Untersuchung wurde am Eintritt in den Reaktor ein weniger aktiver Katalysator eingesetzt als am Ende [6]. Es wurde also ein Katalysatorbett in 2 Schichten generiert. Ein gestuftes Katalysatorbett aus unterschiedlich aktiven Katalysatoren wurde auch in [9, 10, 11] vorgeschlagen. In [10] ist das Katalysatorbett aus mindestens drei verschiedenen Lagen aufgebaut. In Durchströmungsrichtung nimmt dabei die Schichtdicke der Aktivkomponente auf dem Träger zu. Die Menge an Katalysator wurde somit über die Länge des Reaktors erhöht. Auch in [9] bestand das Katalysatorbett aus drei bis vier Stufen. Hier wurde die Aktivität des Katalysators hauptsächlich durch Verändern der spezifischen Oberfläche des Titandioxids auf die einzustellenden Bedingungen angepasst. Am Anfang des Bettes wurden die Katalysatoren mit der kleinsten spezifischen Oberfläche und somit mit der geringsten Aktivität platziert. Gegen Ende des Katalysatorbettes wurde durch Erhöhung der spezifischen Oberfläche die Aktivität des Katalysators gesteigert.

Ein anderer Ansatz wurde von Böhning et al. [12, 13] vorgeschlagen. Sie setzten verschiedene Katalysatorpackungen beispielsweise aus ungeordneten, versetzten oder fluchtenden Ringen, versetzten Sternen oder einer Sulzerpackung ein. Dadurch sollten ein gleichmäßigeres Temperaturprofil, also der Abbau des „Hot-Spots“ und ein geringerer Druckverlust über das Katalysatorbett gelingen. Eine Packung aus regellos angeordneten Raschig-Ringen erwies sich bei diesen Untersuchungen als der beste

Kompromiss zwischen geringerem Druckverlust und deutlich reduzierter „Hot-Spot“-Temperatur.

In [14] wird der Einsatz einer geordneten Packung beschrieben. Diese Packung, beschichtet mit Aktivkomponente, sollte durch die turbulente Strömung im Randspalt die Wärmeabfuhr vom Reaktorinneren nach außen verbessern und gleichzeitig durch die geordneten Strömungskanäle im Inneren der Packung den Druckverlust reduzieren. Auch Boger et al. [49] zeigte auf Basis von Modellrechnungen, dass durch den Einsatz von monolithischen Wabenkörpern aus Kupfer der Wärmetransport aus dem Inneren des Reaktors bei der PSA-Synthese verbessert werden kann.

# Kapitel 3

## Reaktorsimulation

---

Wie in Kapitel 2 erläutert, weisen keramische Schwämme Eigenschaften auf, die in einer stark exothermen Reaktion, wie der partiellen Oxidation von o-Xylol, gezielt eingesetzt werden könnten.

Der geringe Druckverlust in Schwämmen im Vergleich zu einer Partikelschüttung ließe einen höheren Durchfluss zu. Aufgrund des höheren Durchsatzes könnte die Produktausbeute gesteigert werden. Lokale Temperaturmaxima („Hot-Spots“) im Katalysatorbett könnten durch bessere Wärmetransporteigenschaften verringert beziehungsweise vermieden werden. Durch geringere lokale Übertemperaturen kann das Risiko der Deaktivierung des Katalysators, die bei Temperaturen über 500 °C einsetzt, reduziert werden [98]. Eine verlängerte Lebenszeit des Katalysators und eine höhere Produktausbeute wäre die Folge.

Dies sind allerdings lediglich Schlussfolgerungen aus den bisher bekannten Studien. Diese Studien sind größtenteils nicht allgemein gültig und daher nicht direkt auf die partielle Oxidation von o-Xylol zu PSA übertragbar. Aus diesem Grund werden im folgenden Kapitel theoretische Berechnungen durchgeführt um das Potential der Schwämme als Katalysatorträger in einer exothermen Reaktion abzuschätzen. Dazu werden mit Schwämmen strukturierte Reaktoren einer konventionellen Katalysatorpackung aus Kugeln gegenüber gestellt.

### 3.1 Modelle

Im Rahmen dieser Studie wurde sowohl ein eindimensionales als auch ein zweidimensionales pseudohomogenes Modell [99] entwickelt. Die zugrunde liegende Kinetik wurde aus Literaturdaten entnommen. Die Modelle sowie die dafür notwendigen Annahmen werden im Folgenden näher erläutert.

Die in den Gleichungen verwendeten Formelzeichen sind im Anhang (C.1 und C.2) erläutert.

### 3.1.1 Eindimensionales Modell

Mit Hilfe des eindimensionalen Modells wurde eine Reihe von Fallstudien durchgeführt. Im Rahmen dieser Fallstudien wurden die Prozessbedingungen bei der partiellen Oxidation von o-Xylol in einem großtechnischen Einzelrohr variiert. Es wurden Rohrreaktoren miteinander verglichen, deren Katalysatorbetten einerseits aus Kugeln und andererseits aus Schwämmen bestehen.

Folgende Annahmen wurden für das eindimensionale Modell gemacht:

- Pfropfenströmung
  - axiale Rückvermischung wurde vernachlässigt
- konstanter Volumenstrom durch den Reaktor;
  - Annahme ist zulässig. Stickstoff ist der Hauptbestandteil im Gasstrom.
  - hier; Volumenstrom ist keine Funktion von der Temperatur.
- keine Gradienten in radialer Richtung von Geschwindigkeit, Druck, Temperatur, Konzentration und Porosität.
- keine Gradienten in axialer Richtung von Geschwindigkeit, Druck und Porosität.
- pseudohomogene Phase: das heterogene, zweiphasige System wurde als eine einzige, quasi-kontinuierliche Phase betrachtet
- Stationarität

Basierend auf den Annahmen werden folgende Gleichungen für das Modell verwendet:

Massenbilanz:

$$\frac{dx_i}{dz} = \left[ \frac{1}{\dot{n}_{total}} \right] \cdot \rho_S \cdot A_c \cdot R_i \quad 3.1-1$$

mit:  $x_i = \frac{n_i}{n_{total}}$

Energiebilanz: Homogene Phase

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{4U^{eff}(T - T_w)}{d_i G_0 C_P} + \frac{\rho_S}{G_0 C_P} \sum_j^{n_R} (-\Delta H_r)_j \cdot r_j \quad 3.1-2$$

Zum Lösen der Gleichungen 3.1-1 und 3.1-2 wurden folgende Eingangsbedingungen eingesetzt:

$$\text{bei } (z=0): \quad \begin{cases} \dot{n}_i = \dot{n}_{i,o} \\ T = T_0 \end{cases} \quad 3.1-3$$

### Weitere Annahmen für die Modellbildung

#### *Annahmen für die Kugelpackung*

Die in diesem Modell verwendete konventionelle Packung, besteht aus Kugeln die einen Durchmesser von 6 mm aufweisen. Für die Porosität des gepackten Bettes wurde ein durchschnittlicher Wert von 0,4 gewählt. Die volumenspezifische Oberfläche auf Reaktorvolumen bezogen lässt sich wie folgt darstellen:

$$S_v = \frac{A}{V} \cdot (1 - \varepsilon) = \frac{6}{d_p} \cdot (1 - \varepsilon) \quad 3.1-4$$

Der Druckverlust als relevante Größe für die Leistungsfähigkeit eines Reaktors wurde mit der Ergun-Gleichung, auf Basis der Forchheimer Gleichung (Kapitel 2.1.1, Gl. 2.1-3), bestimmt (Gl. 3.1-5).

$$\frac{\Delta p}{L} = 150 \frac{\eta \cdot w \cdot (1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3 \cdot d_p} + 1,75 \frac{\rho_F \cdot w^2 (1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3 \cdot d_p} \quad 3.1-5$$

#### *Annahmen für die Schwammpackung*

Als Vergleich zu den Kugeln wurde ein 20 ppi (Poren pro inch) Cordierit Schwamm gewählt.

Für die Bestimmung der volumenspezifischen Oberfläche der Schwämme wurde das Kelvinmodell (Gl. 2.1-2 in Kapitel 2.1) angewandt. Darin wurden experimentell bestimmte Werte für Steg- und Fensterdurchmesser sowie für die Porosität eines 20 ppi Mullit-Schwammes (Anhang Tab. A.1-2), eingesetzt.

Für die Schwammpackungen wurde der Druckverlust über die Korrelation von Moreira [18] ermittelt (Gl. 3.1-6).

$$\frac{\Delta p}{L} = 1.36 \cdot 10^8 \frac{\eta \cdot w \cdot (1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3 \cdot d_p^{0.264}} + 1.8 \cdot 10^4 \frac{\rho_F \cdot w^2 (1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3 \cdot d_p^{-0.24}} \quad 3.1-6$$

Danach ist der Druckverlust stark abhängig von der Porosität und nur wenig vom Fensterdurchmesser. Zur Berechnung wurde eine Porosität von 0,8 gewählt und die experimentell bestimmten Fensterdurchmesser aus Tab. A.1-2 (Anhang) für  $d_p$  eingesetzt.

Allgemein wurde die gleiche Menge an Aktivkomponente ( $100 \text{ kg}_{\text{AK}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Reaktor}}$ ) pro Reaktorvolumen bei Kugeln und Schwämmen eingesetzt. Da allerdings die volumenspezifische Oberfläche bezogen auf das Reaktorvolumen mit den Schwämmen ungefähr um den Faktor zwei größer ist, ergibt sich auf den Kugeln eine dickere Schicht aus Aktivkomponente. Die Berechnung der volumenspezifischen Oberflächen und die daraus resultierenden Schichtdicken sind in Tab.3.1-1 dargestellt.

**Tab. 3.1-1:** *Volumenspezifische Oberfläche der Schwammpackung und der Kugelschüttung, Schichtdicken und Abschätzungsgrößen für den inneren Stofftransport*

Träger	$S_v / \text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Reaktor}}$	$d_x / \mu\text{m}$	Wz /-	$\eta / \%$
Kugeln 6mm	600	145	0,07	98,0
Schwamm 20ppi	1414	62	0,013	99,5

Anastasov et al. [6] setzen industrielle Katalysatoren mit Schichtdicken von 100-200  $\mu\text{m}$  ein. Schichtdicken über 200  $\mu\text{m}$  könnten möglicherweise zu einer Limitierung der Reaktion durch internen Stofftransport führen.

Zur Überprüfung einer möglichen Hemmung durch inneren Stofftransport wurden die Weisz-Zahl Wz und der Porennutzungsgrad  $\eta$  abgeschätzt. Die Abschätzung wurde durchgeführt für isotherme Bedingungen mit einer Eingangs- und Reaktionstemperatur von 360 °C. Allgemein gilt nach dem Weisz-Prater-Kriterium bei einer Reaktion 1. Ordnung, dass bei einer Weisz-Zahl kleiner als 0,6 keine Limitierung durch inneren Stofftransport vorliegt [113]. Um allerdings tatsächlich Hemmung durch inneren Stofftransport auszuschließen, sollte der Porennutzungsgrad einen Wert von 97 % nicht unterschreiten.

Die berechneten Porennutzungsgrade der Schichtdicken auf Kugeln und Schwämmen liegen über 97 %. Daher ist es nicht notwendig, eine Limitierung der Reaktion durch inneren Stofftransport im Modell zu berücksichtigen.

Der Druckverlust des jeweiligen Katalysatorbettes wurde im Modell nicht berücksichtigt. Für beide Packungen wurde der gleiche über die Reaktorlänge gemittelte Druck angenommen (Tab. 3.1-2). Diese Annahme ist eine grobe Abschätzung, da der Druckverlust in einer Schwammpackung um ca. 30 % geringer ist als in einer Kugelpackung.

In Tab. 3.1-2 sind die geometrischen Abmessungen des Reaktors und die Betriebsbedingungen zusammengefasst. Zusätzlich werden die Bedingungen, die in der Simulation eingestellt wurden, mit industriellen Bedingungen verglichen.

**Tab. 3.1-2:** Reaktor und Betriebsbedingungen für die partielle Oxidation von *o*-Xylol im industriellen Maßstab und für die Simulation

Parameter	Bedingungen im Modell für Kugeln und Schwämme	Bereich der industriellen Bedingungen
D Rohrdurchmesser in mm	25	25
Rohrlänge in m	-	3-3,5
Länge Katalysatorbett in m	2,8	2,8
Kühlmedium	-(T <sub>w</sub> )	Salzschmelze
Katalysatordimensionen	6 mm Kugeln 20 ppi Schwamm	6 mm Kugeln 8 x 4 x 6 mm Raschig-Ringe
Durchfluss pro Rohr in m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	4	3-4,5
<i>o</i> -Xylol Eingangskonzentration in g·m <sub>N</sub> <sup>-3</sup>	80	60-105
Druck in bar	1,5 durchschnittlich	
Druckverlust in mbar·m <sup>-1</sup>	303 (Kugeln) 211 (Schwamm)	~180 (Ringe)
Eingangstemperatur Katalysatorbett in °C	250	~250
Wandtemperatur T <sub>w</sub> – Salzschmelzentemperatur in °C	348	340-380
Menge Aktivkomponente ρ <sub>s</sub> in kg·m <sup>-3</sup>	100	~70

### Korrelationen für die Wärmeübertragung

Der eindimensionale Wärmedurchgangskoeffizient  $U^{eff}$  ergibt sich aus der Summe der in Reihe geschalteten Widerstände.

$$\frac{1}{U^{eff}} = \frac{1}{h_{ext}} + \frac{t_{Rohr}}{\lambda_{Rohr}} + \frac{1}{\alpha_w} + \frac{R}{4 \cdot \lambda_{rad}} \quad 3.1-7$$

Dabei beschreibt  $R/4 \lambda_{rad}$  den Widerstand des Bettes,  $t_{Rohr}/\lambda_{Rohr}$  ist der Wärmewiderstand der für die Leitung durch die Reaktorwand gilt, der äußere Wärmeübergangswiderstand von der äußeren Reaktorwand zum Kühlmedium wird durch  $1/h_{ext}$  wiedergegeben und  $1/\alpha_w$  ist der Kontaktwiderstand an der inneren Reaktorwand.

Der Widerstand der Reaktorwand und der äußere Wärmeübergang zum Kühlmedium werden vernachlässigt<sup>1</sup> [49]. Die zwei Widerstände  $1/\alpha_w$  und  $R/4\lambda_{rad}$  stellen die limitierenden Schritte dar [100]. Dadurch ergibt sich aus Gleichung 3.1-7:

$$\frac{1}{U^{eff}} = \frac{1}{\alpha_w} + \frac{R}{4 \cdot \lambda_{rad}} \quad 3.1-8$$

Die Abschätzung des Wärmedurchgangskoeffizienten vom Feststoff zum Kühlmedium in Gleichung 3.1-8 ist für die hier durchzuführenden Fallstudien geeignet und wird daher für das eindimensionale Modell angewendet.

Korrelationen für den Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha_w$  wurden von Martin und Nilles [100] vorgeschlagen und hier gleichermaßen für Schwämme und Kugeln eingesetzt (Gl. 3.1-9).

$$Nu_w = \frac{\alpha_w d_p}{\lambda_F} = \left(1.3 + \frac{5}{d_t / d_p}\right) \frac{\lambda_0}{\lambda_F} + 0.19 Re_0^{0.75} Pr^{1/3} \quad 3.1-9$$

### *Kugeln*

Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{rad}$  durch das Katalysatorbett mit Kugeln wurde aus dem VDI Wärmeatlas [101, 102, 103] entnommen (Gl. 3.1-10).

$$\lambda_{rad} = \lambda_0 + K_1^\lambda Pe_c^\lambda \lambda_F f(r, K_2^\lambda) \quad 3.1-10$$

---

<sup>1</sup> Werte für  $h_{ext}$  (Kühlmittel: Salzschnmelze), und  $(t_{Rohr} / \lambda_{Rohr})^{-1}$  für ein 2mm Stahlrohr, liegen in der Größenordnung von 2000 bis 7500 W/m<sup>2</sup>K

Die Korrelationen zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{rad}$  und der Ruhewärmeleitfähigkeit  $\lambda_{bed}$  befinden sich im Anhang B.1.

### *Schwämme*

Die radiale Wärmeleitfähigkeit durch ein strukturiertes Katalysatorbett mit Schwämmen wurde nach Decker et al. [19, 35] mit Gleichung 3.1-11 berechnet.

$$\lambda_{rad} = \lambda_0 + \frac{G_0 C_p d_p}{k_{rad}} \quad 3.1-11$$

Die dafür notwendige Ruhewärmeleitfähigkeit  $\lambda_0$  ist über folgende Gleichung 3.1-12 definiert:

$$\lambda_0 = a + b \cdot T + c \cdot T^2 \quad 3.1-12$$

Die nach [19, 35] bestimmten Koeffizienten a, b, c für Gleichung 3.1-12 sind in Tab. B.2-1 (Anhang) zusammengestellt.

Zur Abschätzung der Wärmeübertragung in Schwämmen, wurden die für die Korrelation gültigen Schwammeigenschaften, wie Porosität und Porendurchmesser aus [19, 35], übernommen.

Das Ergebnis der Berechnungen des Wärmedurchgangskoeffizienten  $U^{eff}$ , der radialen Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{rad}$  und des Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha_w$  zeigt Tab. 3.1-3. Allgemein wurde im Modell zur Berechnung des Wärmetransports eine konstante Gasgeschwindigkeit durch das Katalysatorbett angenommen. Im Fall der Schwammpackung wurde nur für die Werte in Tab. 3.1-3 die Temperatur zur Bestimmung der Ruhewärmeleitfähigkeit bei 350 °C konstant gehalten.

Für den Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha_w$  in einer Schwammpackung wurden konstante Werte von 294 und 837  $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$  aus der Korrelation für Kugeln (Gl. 3.1-9) bestimmt. Der Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha_w$  von 837  $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$  ergibt sich für eine Kugelschüttung, die die gleiche volumenspezifische Oberfläche und Porosität aufweist wie ein 20 ppi Schwamm. Dieser Wert repräsentiert, dass nahezu kein Spalt zwischen der Reaktorinnenwand und der äußeren Oberfläche der Katalysatorstruktur vorhanden ist. Das ist dann realisierbar, wenn der Schwamm zum Beispiel mit einem Material, das eine gute Wärmeleitfähigkeit besitzt, umwickelt und passgenau in den Reaktor eingesetzt wird. Der Wärmeübergangswiderstand ist dann weitestgehend vernachlässigbar.

Für einen weiten Spalt wurden der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha_w$  einer 6 mm Kugelschüttung gewählt ( $294 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). In diesem Fall hat die Schwammstruktur nahezu keinen Kontakt zur Reaktorwand.

**Tab. 3.1-3:** Koeffizienten für die Wärmeübertragung in einem Reaktor gefüllt mit Kugeln und Schwämmen, berechnet bei konstanter Temperatur (350 °C) und konstantem Massendurchfluss ( $2,93 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )

Träger	Eigenschaften	$\alpha_w$ in $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$		$\lambda_0$ in $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_{rad}$ in $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$U^{eff}$ in $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$	
		kein Spalt	großer Spalt			kein Spalt	großer Spalt
Kugeln	6 mm Cordierit	294		0,3	1,9	197	
Schwamm <sup>1</sup>	20 ppi Cordierit	837	294	0,3	3,4	470	230
	10 ppi SiC	837	294	1,1	5,7	573	253
	20 ppi SiC	837	294	1,3	6,3	592	256
	45 ppi SiC	837	294	3,0	7,5	621	262

<sup>1</sup>Berechnung der radialen Wärmeleitfähigkeit für Schwämme mit den Porendurchmesser und Porositäten aus [19, 35]. Es gilt: 10 ppi:  $d_p=4,5 \text{ mm}$ ; 20 ppi:  $d_p=2,6 \text{ mm}$ ; 45 ppi:  $d_p=1,3 \text{ mm}$ ,  $\varepsilon=0,81$

### 3.1.2 Zweidimensionales Modell

Wegen den signifikanten radialen Geschwindigkeits- und Temperaturprofilen ist es besser, ein gepacktes Bett mit einem zweidimensionalen Modell zu beschreiben [99]. Daher wurde zusätzlich ein zweidimensionales, pseudo-homogenes Reaktormodell entwickelt.

Folgende Annahmen liegen dem zweidimensionalen Modell zugrunde:

- Axiale Stoff- und Wärmedispersion wurden als vernachlässigbar betrachtet. Diese Vereinfachung wird vielfach bei der zweidimensionalen Modellierung vorgeschlagen [104, 105].
- Für die physikalischen Eigenschaften der Gasphase wurde näherungsweise die von Luft verwendet. Druckunabhängig wurden die Werte für Luft aus den Tabellen in [106] für jede Temperatur interpoliert.

Basierend auf diesen Annahmen können stationäre Massen- und Energiebilanzen, in Zylinderkoordinaten aufgestellt werden.

Massenbilanz:

$$0 = -w \frac{\partial(y_i)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r D_{rad,i}^{eff} \frac{\partial y_i}{\partial r} \right) + \frac{M_i}{\rho_F} \cdot \frac{1-\varepsilon}{1-\varepsilon_\infty} \rho_S \cdot R_i \quad 3.1-13$$

Energiebilanz:

$$0 = -\rho_F c_{pF} w \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \lambda_{rad} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1-\varepsilon}{1-\varepsilon_\infty} \rho_S \cdot \sum_{j=1}^{N_{reac}} (\Delta_r H_j) \cdot r_j \quad 3.1-14$$

Die Massen- und Energiebilanz wurden mit den Randbedingungen aus dem  $\lambda_r$  – Modell [105] gelöst.

<i>Massenbilanz</i>	<i>Energiebilanz</i>	
$r=0: \quad \left. \frac{\partial y_i}{\partial r} \right _{r=0} = 0$	$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right _{r=0} = 0$	3.1-15

$r=R: \quad \left. \frac{\partial y_i}{\partial r} \right _{r=R} = 0$	$T(r = R) = T_w$	3.1-16
---	------------------	--------

$z=0: \quad y_i(z = 0) = y_0$	$T(z = 0) = T_0$	3.1-17
-------------------------------	------------------	--------

$z=L: \quad \left. \frac{\partial y_i}{\partial z} \right _{z=L} = 0$	$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right _{z=L} = 0$	3.1-18
---	--	--------

Die Dispersionskoeffizienten  $D_{rad,i}^{eff}$  und  $\lambda_{rad}$  hängen vom Durchfluss und von den Katalysatorbett- und Fluid-Charakteristika ab. Zur Abschätzung der radialen Transportparameter wurden für die Kugelpackung die Korrelationen aus [101, 102, 103] verwendet (Gl. 3.1-10 und Gl. B.1-1 bis B.1-8). Im Fall der Kugelschüttung wurde die Änderung der Porosität über den Reaktorquerschnitt mit Gl. 3.1-19 beschrieben [101, 102, 103].

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty \cdot \left[ 1 + 1.36 \cdot \exp \left\{ -5 \cdot \left( \frac{R-r}{d_p} \right) \right\} \right] \quad 3.1-19$$

Für die Porosität  $\varepsilon_\infty$  in der Mitte des Festbettes wurde ein Wert von 0,4 gewählt. Das Geschwindigkeitsprofil im Festbett ist zugänglich über die Impulsbilanz (Gl. 3.1-20) die auf der erweiterten Brinkmann-Gleichung basiert [105, 107].

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -f_1 w - f_2 w^2 + \frac{\eta_{eff}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial w}{\partial r} \right) \quad 3.1-20$$

mit:

$$f_1 = 150 \frac{(1 - \varepsilon(r))^2 \eta_F}{\varepsilon(r)^3 d_p^2} \quad 3.1-21 \quad f_2 = 1.75 \frac{1 - \varepsilon(r) \rho_F}{\varepsilon(r)^3 d_p} \quad 3.1-22$$

Die effektive Viskosität  $\eta_{eff}$  für die Bestimmung der Wandreibung ist in [107] wiedergegeben.

Das hier dargestellte Modell ist für einen Festbettreaktor, der mit Kugeln gefüllt ist, bekannt und verifiziert [107].

Im Fall einer Schwammpackung existiert bis jetzt allerdings weder ein Porositätsprofil noch eine erweiterte Brinkmann-Gleichung zur Beschreibung des Geschwindigkeitsprofils. Daher waren einige Annahmen notwendig, um einen vernünftigen Vergleich zwischen einer Kugelschüttung und einer Schwammpackung zu realisieren.

### Annahmen für die Modellbildung

Im Allgemeinen wurden die gleichen Annahmen bezüglich Reaktionskinetik, Betriebsbedingungen und Katalysatoreigenschaften gemacht, wie bei der eindimensionalen Modellierung.

#### *Kugeln*

Das Modell für ein Festbett aus 6 mm Kugeln wurde mit den obigen Korrelationen und Abschätzungen erstellt.

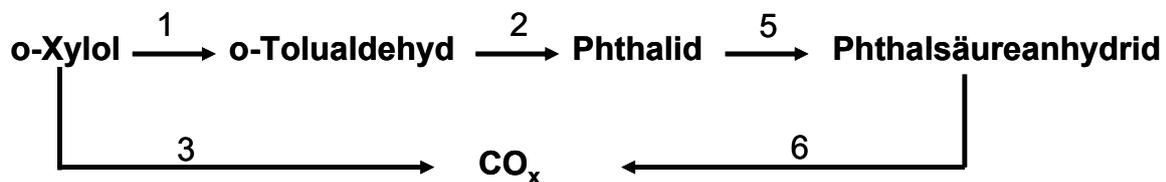
#### *Schwämme*

Aufgrund fehlender Korrelationen wurde für die Schwämme dasselbe Modell wie für das Festbett aus Kugeln angewandt. Der Durchmesser der Kugeln wurde im Schwammmodell so ausgewählt, dass die Kugelschüttung die gleiche volumenspezifische Oberfläche aufweist, wie eine Packung aus 20 ppi Schwämmen. Die Porosität im Katalysatorbett wurde mit einem Wert von 0,8 konstant über den Reaktorquerschnitt angenommen. Zusätzlich wurde noch die Korrelation für die radiale Wärmeleitfähigkeit der Kugeln, durch die des 20 ppi Cordierit-Schwammes (Gl. 3.1-11) ersetzt. Der Druckverlust einer Schwammpackung wurde zum einen mit dem Wert aus Tab. 3.1-2 und zum anderen mit einem geringeren Eingangsdruck ( $p_0=1,8$  bar; Kugeln:  $p_0=2,1$  bar) berücksichtigt.

### 3.1.3 Kinetik

Eine quantitative Beschreibung der Reaktionskinetik, die alle möglichen Zwischenprodukte berücksichtigt, ist für diese Studie nicht notwendig. Ein vereinfachtes Reaktionsnetz mit den wichtigsten Reaktionsschritten und Produkten, wurde in [52, 87, 88] vorgeschlagen und reicht für die hier beschriebenen Studien aus. Boger [49] stellte bereits Schwierigkeiten fest, geeignete kinetische Parameter zu finden, die die Leistung eines industriellen Reaktors, mit einem  $V_2O_5/TiO_2$ -Katalysator, angemessen beschreiben. Calderbank [87] entwickelte beispielsweise ein Modell für einen Katalysator der „alten Generation“, der nur Eingangskonzentrationen von ca.  $40 \text{ g m}_N^{-3}$  erlaubt. Die derzeit verwendeten Katalysatoren lassen Eingangskonzentrationen von mehr als  $80 \text{ g m}_N^{-3}$  zu [5]. Daher passte Boger [49] die kinetischen Parameter von Calderbank [87] für einen neuen, heutzutage eingesetzten Katalysator an.

Für die hier durchgeführte Studie wurden die von Boger evaluierten Parameter verwendet und zusätzlich die Parameter von Calderbank für die Totaloxidation von PSA zu  $CO_x$  (Schritt 6) eingesetzt. Das Reaktionsnetz, das in diesem Modell verwendet wird ist in Abb. 3.1-1 dargestellt.



**Abb. 3.1-1:** Vereinfachtes Reaktionsnetz nach Boger [49]

Für die Reaktionswege ergeben sich folgende Geschwindigkeiten:

$$r_1 = k_1 \alpha p_{oX} \quad 3.1-23$$

$$r_2 = k_2 \alpha p_{TA} \quad 3.1-24$$

$$r_3 = k_3 \alpha p_{oX} \quad 3.1-25$$

$$r_4 = k_4 \alpha p_{oX} \quad 3.1-26$$

$$r_5 = k_5 \alpha p_{PA} \quad 3.1-27$$

$$r_6 = k_6 \alpha p_{PA} \quad 3.1-28$$

mit:

$$\alpha = \frac{k_c p_{O_2}}{k_c p_{O_2} + (k_1 + 6.5k_3 + 3k_4) \cdot p_{O_X} + k_2 p_{TA} + k_5 p_{PA} + 3.5k_6 p_{PSA}} \quad 3.1-29$$

und

$$k_i = k_{i,0} \exp\left[-\frac{E_{a,i}}{R(T + 273.15K)}\right] \quad \text{mit } i=1 \dots 6 \quad 3.1-30$$

Die kinetischen Parameter, dargestellt in Tab. 3.1-4, sind auf die Menge an Katalysator bezogen.

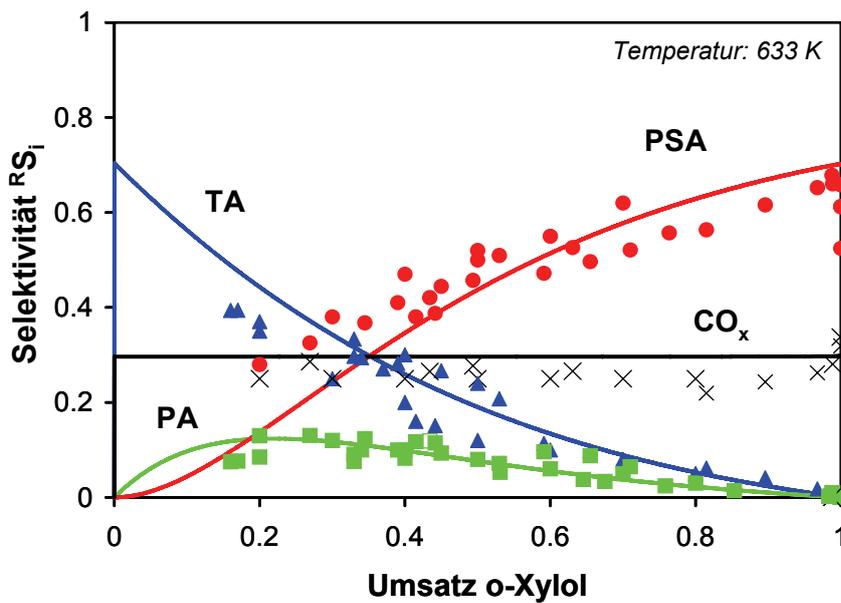
**Tab. 3.1-4:** Kinetische Parameter von Boger [49] für Reaktionsschritt 1-5 und von Calderbank [87] für Reaktionsschritt 6.

Reaktionsschritt	$k_{i0}^*$ in $\text{kmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$	$E_a$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-(\Delta_r H)_i$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	6,917	61	458
2	2,497	46	416
3	0,419	51	2310
4	0	54	1243
5	57	58	370
6	1354	127	1067

mit:  $k_c p_{O_2} = 0,722 \times 10^{-5} \text{ kmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

<sup>1</sup> Alle Werte für  $k_{i0}^*$  wurden in der Simulation auf die Menge an Aktivkomponente bezogen  $\rightarrow k_{i0}$ . Annahmen nach [49]: 6,4 Gew.% Aktivkomponente im Reaktor.

Der Reaktionsschritt 6 wurde in diesem Modell nicht vernachlässigt, da eigene Experimente (Kapitel 5) eine Abnahme der Selektivität zu PSA bei nahezu vollständigem Umsatz zeigen. Diese Abnahme bei hohen Umsätzen entsteht durch die Folgereaktion von PSA zu  $\text{CO}_x$ . Einige eigene Daten sowie Messwerte von Froment [52] und Skrzypek [88] sind zusammen mit berechneten Konzentrationsverläufen (1D Modell, isotherm bei 360 °C) in Abb. 3.1-2 dargestellt.



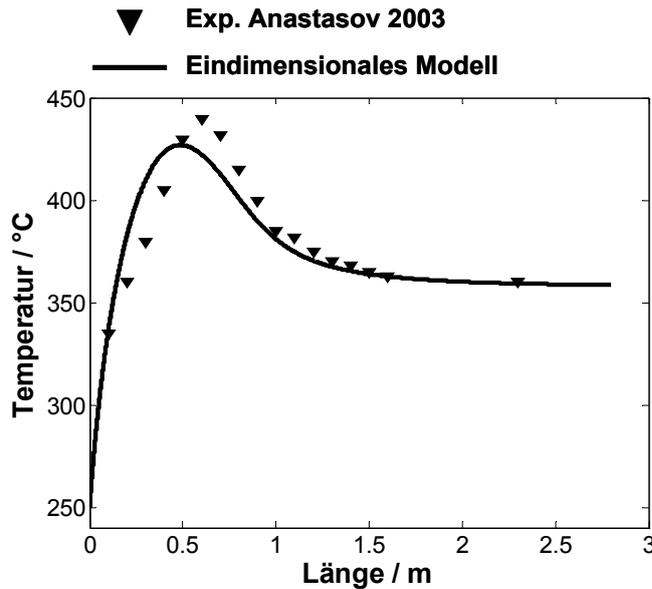
**Abb. 3.1-2:** Vergleich experimenteller Daten (Symbole) aus Kapitel 5 und aus der Literatur [52,87,88] mit berechnetem Konzentrationsverlauf (isothermes Modell, Linien).

Obwohl der Einfluss des Reaktionsschrittes 6 im Modell nicht direkt erkennbar ist, ist er dennoch zu berücksichtigen, da sonst die Selektivität und damit die Ausbeute an PSA mit steigender Temperatur immer weiter zunehmen würde [94].

Abb. 3.1-2 zeigt, dass das Modell die Selektivitäten zu PSA und zu den Nebenprodukten gut beschreibt. Nur bei kleinen Umsätzen ist die Selektivität zu TA möglicherweise etwas zu hoch und die Selektivität zu PSA eher etwas zu tief berechnet. In einem gewissen Schwankungsbereich gibt das isotherme Modell, mit der hier verwendeten Kinetik, die experimentellen Messungen gut wieder.

Ob die Kinetik auch geeignet ist, um in einem nicht isothermen Modell für vergleichende Studien zwischen Kugelschüttungen und Schwammpackungen eingesetzt zu werden, soll durch einen Vergleich des eindimensionalen Modells mit den experimentellen Daten von Anastasov [5] überprüft werden.

Anastasov hat das Temperaturverhalten im Reaktor mit einem Katalysator, der dem aktuellen Stand der Technik entspricht, untersucht. Der Vergleich zwischen den experimentellen Daten von Anastasov und dem Verlauf des Modells ist in Abb. 3.1-3, dargestellt. Dafür wurden, soweit es möglich war, die Parameter des Modells auf die des Experiments von Anastasov angepasst. Die Reaktorbeladung an Aktivkomponente auf 6 mm Kugeln wurde auf  $100 \text{ kg}_{\text{AK}} \text{ m}^{-3}_{\text{Reaktor}}$  festgelegt [88]. Eine Beladung von  $70 \text{ kg}_{\text{AK}}/\text{m}^3$  wie sie in [49] vorgeschlagen wird, bildet das „Hot-Spot“-Verhalten von Anastasov nicht ab. Anastasov gibt keine Beladung an und ein Standardwert für die Beladung ist nicht bekannt.



**Abb. 3.1-3:** Vergleich zwischen berechneten und experimentell [5] ermittelten Temperaturprofilen für ein gekühltes Reaktorrohr. Durchfluss=  $3,3 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ ; Eingangskonzentration an *o*-Xylol=  $59,3 \text{ gNm}^{-3}$ ; Salzschnmelzentemperatur =  $T_w = 358 \text{ °C}$ ; der Katalysator war vor der Messung bereits 1 Monat im Reaktor.

Die berechnete Temperatur des „Hot-Spots“ ist ungefähr  $10 \text{ °C}$  niedriger als die experimentell ermittelte. Der Grund liegt möglicherweise in der gewählten Menge an Aktivkomponente und in der Anwendung eines eindimensionalen Modells. Anastasov [5] zeigt, dass eine bessere Anpassung seiner Daten mit einem zweidimensionalen Modell gelingt. Die Abweichungen zwischen einem eindimensionalen und zweidimensionalen Modell hinsichtlich der Höhe des Temperaturmaximums wurde von den Autoren in [108, 109] diskutiert. Mit einem eindimensionalen Modell ist danach auch ein niedriges Temperaturprofil als mit einem zweidimensionalen Modell zu erwarten.

## 3.2 Ergebnisse und Diskussion

Zuerst wurden mit Hilfe des eindimensionalen Modells ein Katalysatorbett mit Kugeln und eines mit Schwämmen unter gleichen Reaktionsbedingungen bezüglich Selektivität zu PSA, Raum-Zeit-Ausbeute und Temperaturprofil im Reaktor verglichen. Die Ergebnisse, die mit dem Festbettreaktor aus Kugeln erzielt wurden, dienten als Referenz für verschiedene Fallstudien, um die Leistungsmerkmale eines strukturierten Reaktors mit Schwämmen herauszuarbeiten.

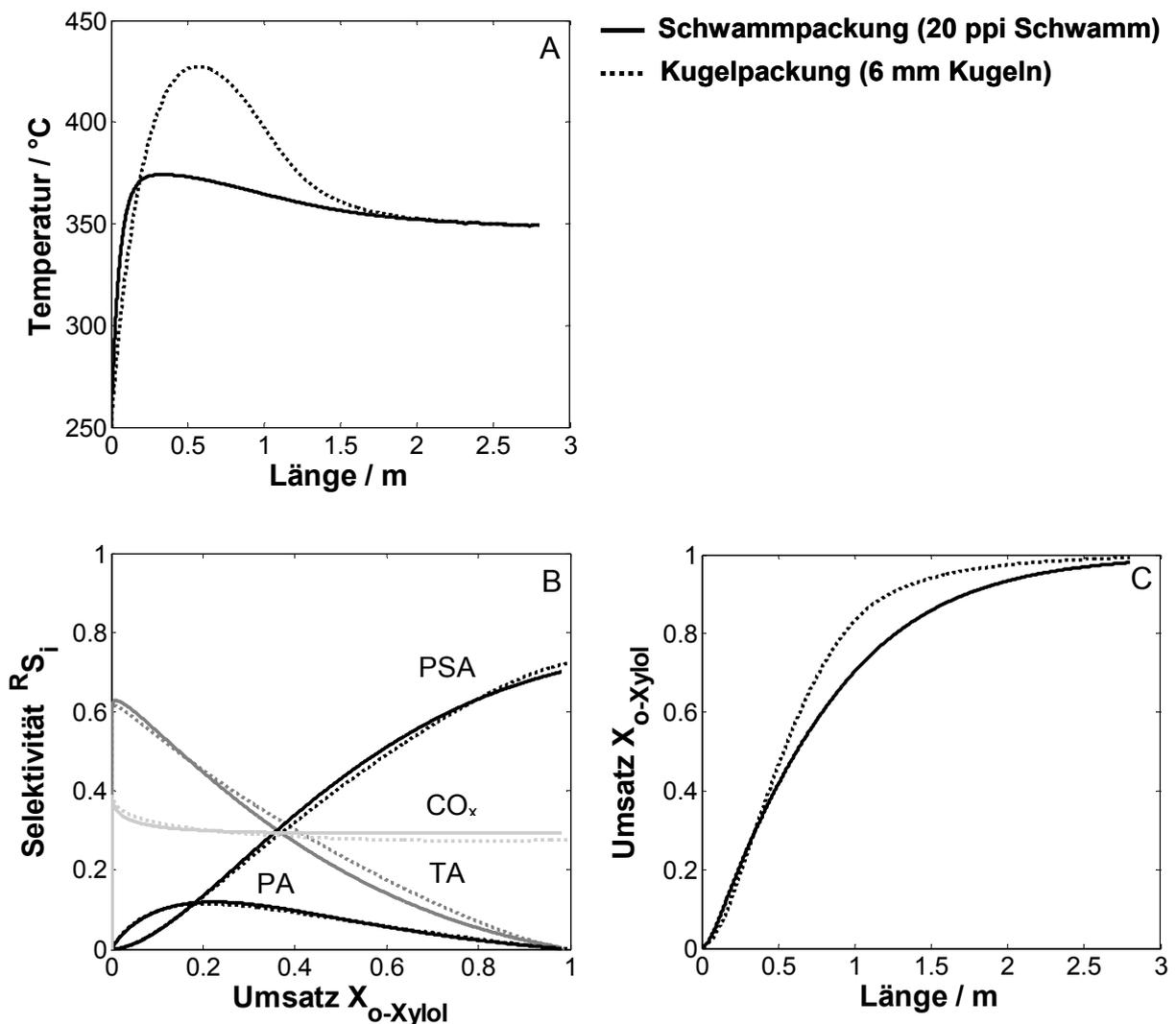
Die Aussagekraft des eindimensionalen Modells wurde überprüft, indem das Ergebnis am Beispiel einer Kugelpackung mit dem der zweidimensionalen Simulation verglichen wurde.

Als vorläufige Studie wurde zusätzlich mit dem zweidimensionalen Modell ein Vergleich zwischen dem Katalysatorbett aus Kugeln und dem aus Schwämmen durchgeführt.

### 3.2.1 Eindimensionale Simulation: Fallstudien

In diesem Kapitel wird nun das Festbett aus Kugeln mit einem strukturierten Katalysatorbett aus Schwämmen anhand eines eindimensionalen Pfropfenströmungsmodells verglichen. Für beide Katalysatorbetten wurden die in Tab. 3.1-2 vorgestellten Bedingungen gewählt. Die Ergebnisse des Vergleichs sind in Abb. 3.2-1 dargestellt.

In Abb. 3.2-1A sind die axialen Temperaturprofile von Schwamm- und Kugelpackung dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass sich die Lage und die Intensität der lokalen Temperaturspitzen unterscheiden. In der Kugelpackung bildet sich ein um ca. 50 °C höherer „Hot-Spot“ aus als im Schwamm. Dies ist auf den besseren Wärmetransport in Schwämmen zurückzuführen (siehe Tab. 3.1-3). Ferner wird durch die gute Wärmeleitfähigkeit das Reaktionsgas in einer Schwammpackung schneller erwärmt und die Lage des „Hot-Spot“ dadurch an den Anfang des Reaktors verschoben. Jedoch verursacht die höhere Temperatur im Katalysatorbett bei Kugeln eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dies führt zu einem nahezu vollständigen Umsatz am Ende des Reaktors (Abb. 3.2-1C). Mit einer Schwammpackung wäre bei diesen Reaktionsbedingungen ein längeres Reaktorrohr notwendig, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen.



**Abb. 3.2-1:** Vergleich einer 20 ppi Schwammpackung und einem Festbett aus 6 mm Kugeln unter Standardbedingungen (Tab. 3.1-2),

A: Temperaturprofil und, B: Reaktorselectivitäten des Produktes PSA und der Nebenprodukte TA, PA,  $CO_x$  über dem Umsatz, C: Umsatz an o-Xylol über der Länge

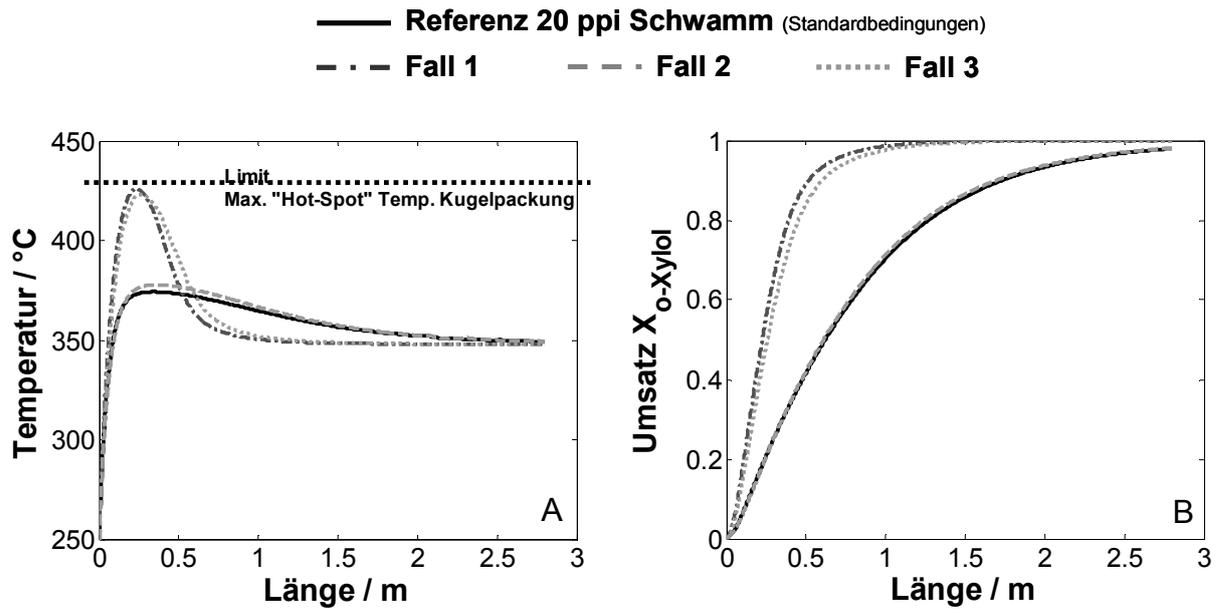
In Abb. 3.2-1B sind die Reaktorselectivitäten über dem Umsatz aufgetragen. Im technisch relevanten Umsatzbereich ( $> 90\%$ ) liegt die Selektivität zu PSA für eine Kugelpackung etwas über der einer Schwammpackung. Die Selektivität zu  $CO_x$  liegt allerdings bei Schwämmen tendenziell etwas höher. Die Erklärung liegt in den beschleunigten Reaktionsgeschwindigkeiten der Zwischenprodukte aufgrund der höheren Temperatur in einer Kugelpackung. Die Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) des Reaktors mit Kugelfüllung beträgt  $63 \text{ kg}_{\text{PSA}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ . Die Raum-Zeit-Ausbeute über dem Schwamm beträgt aufgrund der geringeren Selektivität und dem unvollständigen Umsatz nur  $61 \text{ kg}_{\text{PSA}} \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ .

Aus diesen Zusammenhängen ergibt sich eine Vielzahl von Möglichkeiten, um die RZA zu erhöhen. Diese Möglichkeiten sollen im Folgenden anhand von Fallstudien vorgestellt werden.

### **Fallstudie I: Erhöhung von Masse an Aktivkomponente und Gesamtvolumenstrom**

In dieser Fallstudie wurde die Dicke der Schicht aus Aktivkomponente auf den Schwämmen erhöht. Die „Hot-Spot“ Temperatur der Kugelpackung, 426 °C, wurde als oberes Limit für die Änderung der Reaktionsbedingungen eingesetzt. Diese „Hot-Spot“ – Temperatur wird erreicht, wenn im Fall 1 die Menge an Aktivkomponente auf den Schwämmen von 100 auf 240  $\text{kg}_{\text{AK}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Reaktor}}$  erhöht wird. Das entspricht einer Schichtdicke von 148  $\mu\text{m}$  (siehe Abb. 3.2-2A Fall1). Diese Änderung in der Aktivkomponentenmenge führt darüber hinaus zu einem Anstieg des Umsatzes von o-Xylol, der PSA-Selektivität und der Raum-Zeit-Ausbeute im Vergleich zur Schwammpackung bei Standardbedingungen (siehe Tab. 3.2-1).

Der geringere Druckverlust der Schwämme bietet die Möglichkeit, den Gesamtvolumenstrom um den Faktor 1,24 zu erhöhen bis der gleiche Druckverlust wie in einer Kugelpackung herrscht. Im Fall 2 wurde die modifizierte Verweilzeit  $\tau_{\text{mod}}$  ( $\tau_{\text{mod}} = \rho_s / \dot{V}$ ) konstant gehalten und daher die Beladung des Katalysators ebenfalls nur um 24 % erhöht. Aufgrund des höheren Durchflusses und der geringeren Menge an Aktivkomponente als im Fall 1 nimmt die „Hot-Spot“- Temperatur in Abb. 3.2-2A wieder deutlich ab (Tab. 3.2-1). Der Umsatz (Abb. 3.2-2B) und die Selektivität zu PSA sind geringer als in einem Katalysatorbett aus Kugeln, aber die RZA kann durch den höheren Volumenstroms deutlich gesteigert werden (siehe Tab. 3.2-1).



**Abb. 3.2-2:** Fallstudie I: Erhöhung der Menge an Aktivkomponente  $\rho_s$  und des Gesamtvolumenstroms im Fall einer Schwammpackung. Fälle 1, 2, 3 sind in Tab. 3.2-1 beschrieben. A. Temperaturprofil und, B: Umsatz an *o*-Xylol über der Länge des Reaktors

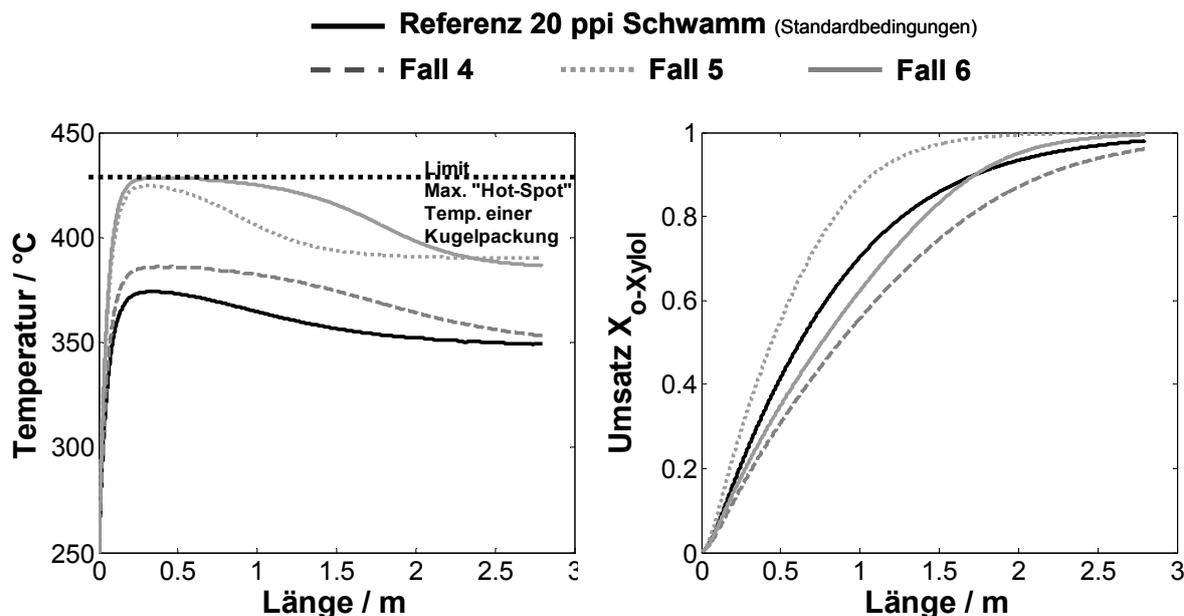
**Tab. 3.2-1:** Quantitativer Vergleich von Kugel – und Schwammpackungen, und die Auswirkung der Erhöhung der Aktivkomponentenmenge und des Gesamtvolumenstroms bei Schwämmen.

Fall	Katalysator	$\rho_s$ in $\text{kg}_{\text{AK}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Reak}}$	Volumen- Strom in $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$T_{\text{HotSpot}}$ in °C	RZA in $\text{kg}_{\text{PSA}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$	$R_{\text{PSA}}$	$Y_{\text{PSA}}$
Kugel- Packung	6 mm Cord. Kugeln	100	4	426	63	0,72	0,72
Schwamm- Packung (Referenz)	20 ppi Cord. Schwamm	100	4	374	61	0,70	0,69
Fall 1	20 ppi Cord. Schwamm	240	4	425	64	0,72	0,72
Fall 2	20 ppi Cord. Schwamm	124	4,94	377	76	0,70	0,69
Fall 3	20 ppi Cord. Schwamm	260	4,94	423	79	0,72	0,72

Mit einem höheren Gesamtvolumenstrom kann bis zu 260 kg Aktivkomponente pro Reaktorvolumen eingesetzt werden; dann ist das Limit der „Hot-spot“- Temperatur, vorgegeben von der Kugelschüttung, erreicht (Abb. 3.2-2A). In diesem Fall 3, liegt eine höhere Selektivität zu PSA vor und die RZA steigt signifikant auf  $79 \text{ kg}_{\text{PSA}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ . Bereits in Kapitel 3.1.1 wurde der Zusammenhang zwischen der Menge an Aktivkomponente und einer Hemmung der Reaktion durch inneren Stofftransport erläutert. Bei einer Beladung des Schwammes mit  $260 \text{ kg}_{\text{AK}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Reaktor}}$  liegt eine Schichtdicke von  $160 \mu\text{m}$  vor. Der Porennutzungsgrad beträgt dann 93 %. Der Grenzwert von 97 % ist somit um 5 Prozentpunkte unterschritten. Eine Beladung von  $260 \text{ kg}_{\text{AK}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Reaktor}}$  des Schwammes ist demnach als kritisch bezüglich einer möglichen Hemmung der Reaktion durch inneren Stofftransport zu betrachten, zumal dieser Effekt nicht im Modell abgebildet wird. Zusätzlich wird durch diese hohe Beladung die Porosität des Katalysatorbettes, die mit 80 % für Schwämme konstant angenommen wurde, beeinflusst. Die Porosität nimmt auf 60 % ab. Dadurch steigt der Druckverlust um das sechsfache an. Um dennoch eine hohe Porosität und damit einen geringen Druckverlust gewährleisten zu können, sollte ein Schwamm eingesetzt werden, der eine noch höhere Ausgangsporosität besitzt.

### **Fallstudie II: Erhöhung von Eingangskonzentration und Temperatur des Kühlmediums**

Für die folgenden Fälle 4 bis 6, wurde ebenfalls die „Hot-Spot“- Temperatur der Kugelpackung als oberes Limit gewählt. Die axialen Temperatur- und Umsatzprofile sind für diese Fallstudie in Abb. 3.2-3 dargestellt.



**Abb. 3.2-3:** Fallstudie II: Erhöhung der Eingangskonzentration an *o*-Xylol und der Temperatur des Kühlmediums ( $T_w$ ) im Fall einer Schwammpackung. Fälle 4, 5, 6 sind in Tab. 3.2-2 beschrieben.

A. Temperaturprofil und, B: Umsatz an *o*-Xylol über der Länge des Reaktors

**Tab. 3.2-2:** Quantitativer Vergleich von Kugel – und Schwammpackungen, und die Auswirkung der Änderung von Eingangskonzentration und Temperatur des Kühlmediums ( $T_w$ ) bei Schwämmen.

Konstante Beladung an Aktivkomponente:  $100 \text{ kg}_{AK} \text{ m}^{-3}_{Reaktor}$

Fall	Katalysator	$T_w$ in °C	$T_{HotSpot}$ in °C	$C_{o-X}$ in $\text{g} \cdot \text{Nm}^{-3}$	RZA in $\text{kg}_{PSA} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$	$R_{PSA}$	$Y_{PSA}$
Kugelpackung	6 mm Cord. Kugeln	348	426	80	63	0,72	0,72
Schwamm-Packung (Referenz)	20 ppi Cord. Schwamm	348	374	80	61	0,70	0,69
Fall 4	20 ppi Cord. Schwamm	348	385	175	129	0,70	0,64
Fall 5	20 ppi Cord. Schwamm	390	424	80	65	0,73	0,73
Fall 6	20 ppi Cord. Schwamm	385	426	175	148	0,73	0,73

Zunächst wurde die Eingangskonzentration an *o*-Xylol von  $80 \text{ g} \cdot \text{m}_N^{-3}$  (Referenz) auf  $175 \text{ g} \cdot \text{m}_N^{-3}$  (Fall 4) gesteigert. Unter diesen Bedingungen wird die „Hot-Spot“-Temperatur etwas erhöht, bleibt aber deutlich unter dem Limit, das von der

Kugelpackung vorgegeben wird (Abb. 3.2-3A). Trotz der im Vergleich zum Referenzfall höheren Durchschnittstemperatur im Reaktor, ist der Umsatz in Abb. 3.2-3B niedriger. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist geringer, da die Konzentration an o-Xylol in den Hemmungsterm des kinetischen Ansatzes eingeht. Trotzdem sorgt der höhere Durchsatz an o-Xylol im Fall 4 für einen beachtlichen Anstieg der PSA – RZA (Tab. 3.2-2).

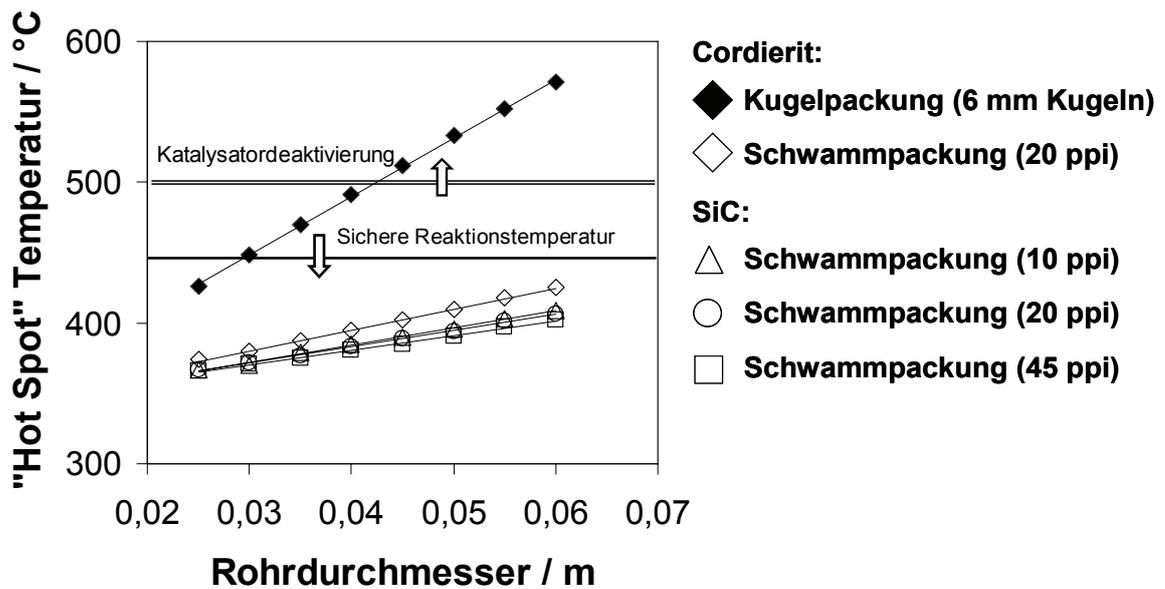
Mit der ursprünglichen Eingangskonzentration von  $80 \text{ g m}_N^{-3}$ , repräsentiert Fall 5 eine Situation, in der die Temperatur des Kühlmediums (= Wandtemperatur  $T_w$ ) von  $348 \text{ °C}$  auf  $390 \text{ °C}$  erhöht wird. Dadurch werden in Abb. 3.2-3 die „Hot-Spot“ – Temperatur und der Umsatz an o-Xylol deutlich gesteigert. Zusätzlich nimmt die RZA (Tab. 3.2-2) im Vergleich zur Kugelpackung und des Referenzreaktors etwas zu.

In Fall 6 wurden die positiven Effekte der höheren Wandtemperatur und Eingangskonzentrationen an o-Xylol kombiniert. Beide Parameter wurden soweit erhöht bis 99 % Umsatz erzielt und das Limit der maximalen „Hot-Spot“- Temperatur gerade nicht überschritten wurde. So ergibt sich eine Eingangskonzentration an o-Xylol von  $175 \text{ g m}_N^{-3}$  und eine Wandtemperatur von  $385 \text{ °C}$ . Durch diese Einstellungen kann die Selektivität zu PSA noch weiter erhöht werden und die RZA erreicht einen Wert, der um mehr als Faktor zwei höher ist als bei einem Festbett aus Kugeln.

### Fallstudie III: Erhöhung des Rohrdurchmessers

Die Konstruktions- und Betriebskosten eines Rohrbündelreaktors könnten deutlich gesenkt werden, wenn es möglich wäre, die Anzahl der Rohre zu reduzieren, indem beispielsweise die Einzelrohrdurchmesser vergrößert werden.

Im Rahmen dieser eindimensionalen Simulation wurde der Einfluss des Durchmessers eines Einzelrohres, gefüllt mit unterschiedlichen Katalysatorpackungen, auf die „Hot-Spot“ – Temperatur hin untersucht. Die maximale „Hot-Spot“- Temperatur ist in Abb. 3.2-4 in Abhängigkeit vom Rohrdurchmesser aufgetragen.

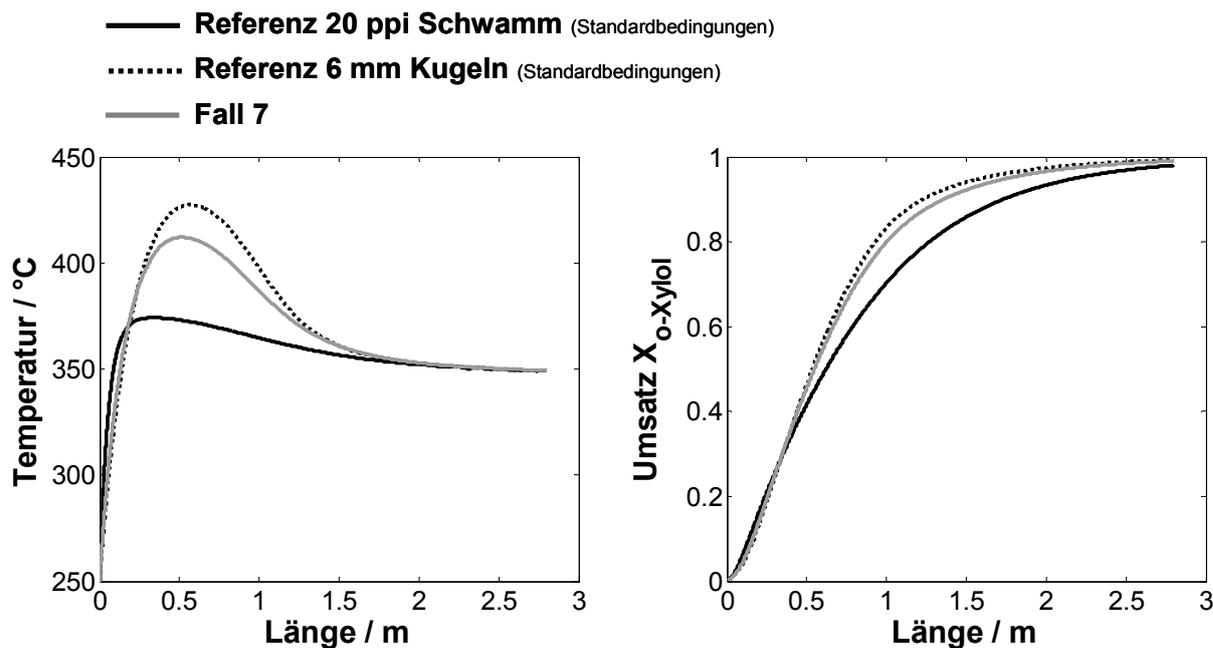


**Abb. 3.2-4:** Fallstudie III: Einfluss des Rohrdurchmessers auf die „Hot-Spot“- Temperatur in Schwammpackungen, die aus verschiedenen Materialien (SiC und Cordierit) bestehen.

Die Ergebnisse in Abb. 3.2-4 veranschaulichen, dass der Reaktordurchmesser um den Faktor 3 erhöht werden könnte, wenn 20 ppi Cordierit Schwämme als Katalysatorträger eingesetzt werden. Das Maximum der lokalen Temperaturerhöhung („Hot-Spot“) liegt mit den untersuchten Rohrdurchmessern deutlich in dem Temperaturbereich, in dem es nicht zu einer Deaktivierung der aktiven Komponente des Katalysators kommt. Der Rohrdurchmesser kann noch weiter vergrößert werden, wenn SiC statt Cordierit als Schwammmaterial verwendet wird. SiC- Schwämme zeichnen sich durch eine bessere Wärmeleitfähigkeit als Cordierit aus. Dennoch ist der Unterschied zwischen Cordierit und SiC- Schwämmen trotz erheblicher Differenzen in der Wärmeleitfähigkeit (siehe Tab. 3.1-3) nicht so groß. Der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha_w$  limitiert im Fall der SiC-Schwämme den Wärmetransport durch das Festbett. Demzufolge ändert sich auch die „Hot-Spot“- Temperatur nicht mit der ppi-Zahl der Schwämme. Die deutlichen Unterschiede in den Wärmeleitfähigkeiten eines 10 ppi Schwamms ( $5,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) und eines 45 ppi Schwamms ( $7,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) kommen nicht zum tragen (Tab. 3.1-3).

#### Fallstudie IV: Untersuchung des Randspaltes

In den Fallstudien I bis III wurde bisher angenommen, dass nahezu kein Spalt zwischen der Oberfläche der Schwammstruktur und der Reaktorinnenwand existiert. Der Wert für den Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha_w$  betrug hierbei  $837 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ .



**Abb. 3.2-5:** Fallstudie IV: Einfluss des Randspaltes auf Temperatur- und Umsatzverlauf

A. Temperaturprofil und, B: Umsatz an *o*-Xylol über der Länge des Reaktors

**Tab. 3.2-3:** Auswirkung des Randspaltes bei einer Schwammpackung aus 20 ppi Cordierit Schwämmen auf die Reaktorleistung

Fall	Katalysator	$T_{\text{HotSpot}}$ in °C	Rand- Spalt	$\alpha_w$ in $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$	RZA in $\text{kg}_{\text{PSA}}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$	$R_{\text{PSA}}$	$Y_{\text{PSA}}$
Kugelpackung	6 mm Cord. Kugeln	426	-	294	63	0,72	0,72
Schwamm- Packung (Referenz)	20 ppi Cord. Schwamm	374	kein	837	61	0,70	0,69
Fall 7	20 ppi Cord. Schwamm	411	groß	294	63	0,72	0,71

Wird allerdings nicht für eine exakte Einpassung des Schwammes in das Reaktorrohr gesorgt, kann ein größerer Spalt zwischen Katalysatoroberfläche und Reaktorwand entstehen. Der Einfluss eines breiten Spalts (siehe Kap. 3.1.1) auf die Reaktorleistung wurde mit Fall 7 untersucht und in Abb. 3.2-5 dargestellt. Abb. 3.2-5A zeigt, dass die „Hot-Spot“ –Temperatur in einer Schwammpackung mit einem weiten Randspalt deutlich ansteigt (Tab. 3.2-3). Die Lage und auch nahezu die Intensität des „Hot-Spot“ nähern sich dem in einer Kugelpackung an.

Abb. 3.2-5B zeigt, dass mit der Schwammpackung mit großem Randspalt fast der gleiche Umsatz erreicht wird wie mit der Kugelpackung. Die Selektivität zu PSA

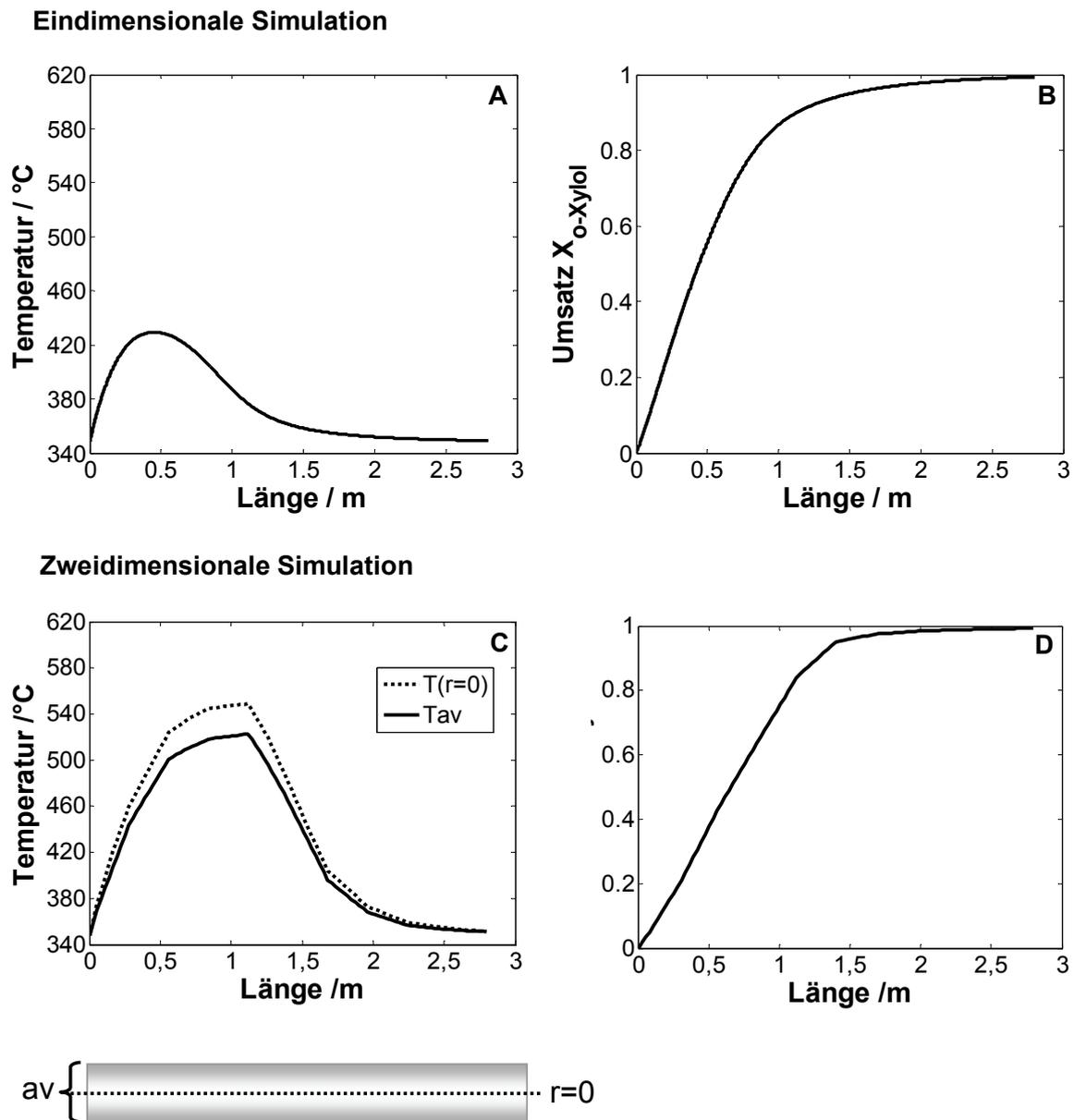
steigt ebenfalls an. Demzufolge nimmt die RZA in einer Schwammpackung von  $61 \text{ kg}_{\text{PSA}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$  mit einem engen Spalt auf  $63 \text{ kg}_{\text{PSA}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$  mit einem weiten Randspalt zu. Die Reaktorleistungen eines Festbettes aus Kugeln und eines aus Schwämmen mit großem Randspalt nähern sich nahezu an. Demnach kann eine deutliche Steigerung der Reaktorleistung, wie sie in den Fallstudien I-III beschrieben wurde, nur erfolgen, wenn kein Spalt zwischen der Schwammoberfläche und der Reaktorinnenwand besteht. Für die praktische Anwendung bedeutet dies, dass der Nutzen von Schwämmen als katalytischer Träger vom Einbau in das Reaktorrohr abhängt. Die Realisierung eines engen Spalts zwischen der Oberfläche der Schwammstruktur und der Reaktorinnenwand, muss möglicherweise mit einem hohen technischen Aufwand erkaufte werden.

### **3.2.2 Zweidimensionale Simulation**

Das zweidimensionale Modell wurde eingesetzt um den Einfluss der radialen Stoffdispersion zu veranschaulichen und um das radiale Temperaturprofil darzustellen.

### **Vergleich zwischen ein- und zweidimensionaler Simulation**

Anhand des zweidimensionalen Modells für eine Kugelschüttung, sollte die Aussagekraft des eindimensionalen Modells überprüft werden.



**Abb. 3.2-6:** Ergebnisse der ein- und zweidimensionalen Modellierung für eine Kugelschüttung unter Standardbedingungen. Die Eingangstemperatur  $T_0$  entspricht hier der Wandtemperatur  $T_w$  ( $348\text{ °C}$ )

A: eindimensionale Berechnung des axialen Temperaturprofils über der Länge

B: eindimensionale Berechnung des Umsatzes über der Länge

C: zweidimensionale Berechnung des axialen Temperaturprofils

D: zweidimensionale Berechnung des Umsatzes über der Länge

Wie Abb. 3.2-6 zeigt, unterscheiden sich die axialen Temperaturprofile der beiden Modelle deutlich. Das zweidimensionale Modell berechnet nicht nur eine höhere „Hot-Spot“ – Temperatur in der Mitte des Rohres ( $T_{r=0}$ ), sondern auch eine höhere über den Radius gemittelte Durchschnittstemperatur ( $T_{av}$ ) (Abb. 3.2-6 A/C) (siehe Kapitel

3.1.3). Der Umsatz in den Abb. 3.2-6 B/D wie auch die maximale Selektivität zu PSA (72%) ist allerdings mit beiden Modellen nahezu identisch.

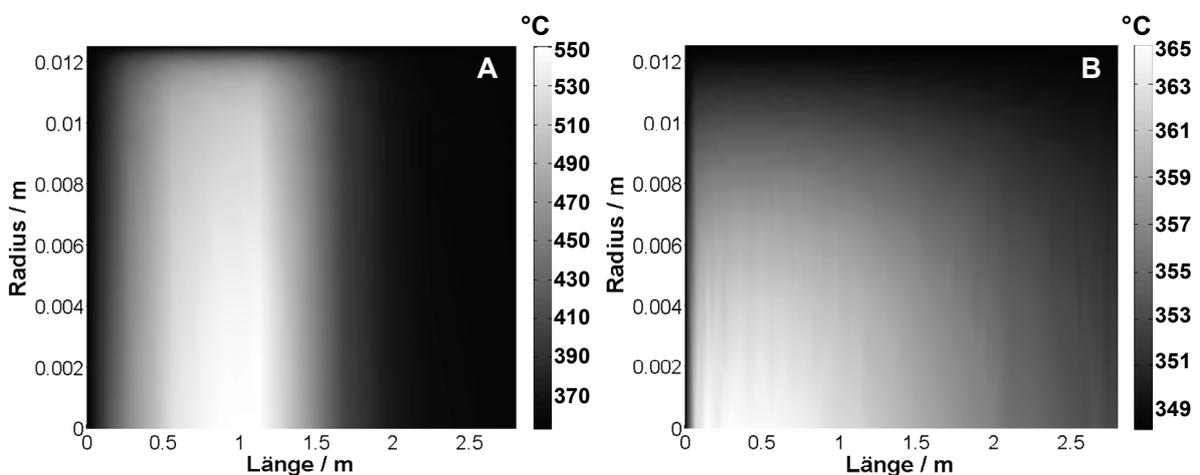
Die Abweichungen zwischen den Modellen sind möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Differentialgleichungen des zweidimensionalen Modells mit den Randbedingungen des  $\lambda_r$ -Modells gelöst wurden, während das eindimensionale Modell das  $\alpha_w$ -Modell berücksichtigt. Der aus den Randbedingungen resultierende Wärmeübergang von der Kugeloberfläche zur Reaktorwand ist mit der  $\lambda_r$ -Modell eventuell schlechter. Ein höherer „Hot-Spot“ wäre die Folge. Zusätzlich wurde im eindimensionalen Modell eine Vielzahl an Vereinfachungen gemacht, die ebenfalls einen Einfluss auf das Temperaturprofil haben. So wurden im eindimensionalen Modell keine radiale Stoffdispersion, kein radiales Porositätsprofil, keine axiale Druckänderung und keine Temperaturabhängigkeit der Stoffdaten berücksichtigt.

Da beide Modelle dennoch einen ähnlichen Trend liefern, ist das eindimensionale Modell durchaus für vergleichende Studien, wie sie in Kapitel 3.2.1 durchgeführt wurden, anwendbar.

## Vergleich von Schwamm- und Kugelpackung

In Abb. 3.2-7 wird die zweidimensionale Temperaturverteilung in einer Kugelpackung und in einer Schwammpackung gezeigt. Zusätzlich sind in Abb. 3.2-8 das axial über den Radius gemittelte sowie das in der Reaktormitte vorliegende Temperaturprofil für eine Schwamm- wie auch Kugelpackung dargestellt.

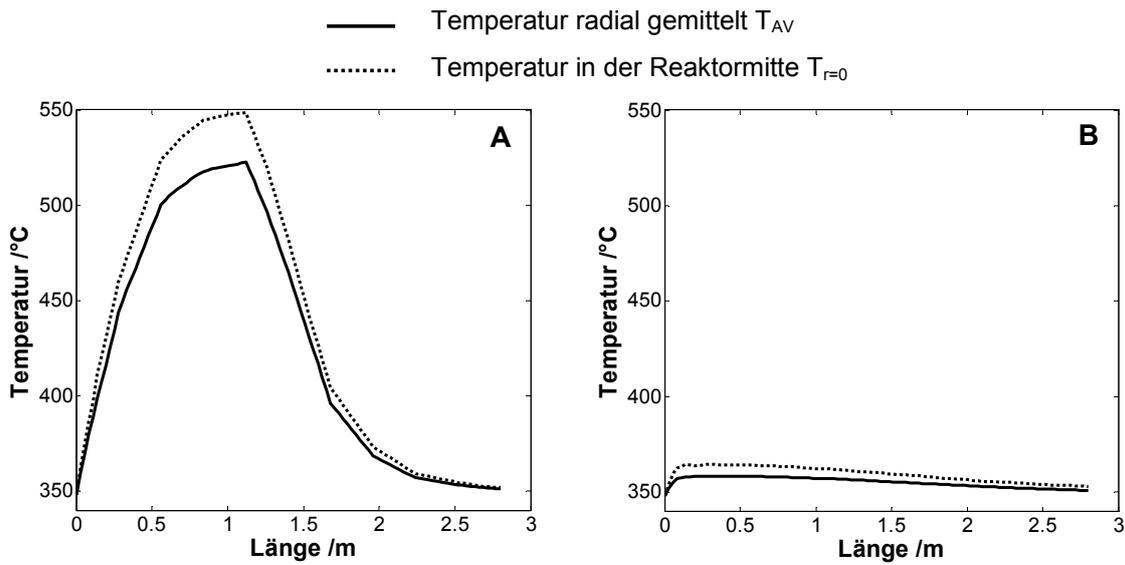
Die gewählten Bedingungen wurden Tab. 3.1-2 entnommen, nur die Eingangstemperatur ist gleich der Wandtemperatur.



**Abb. 3.2-7:** Zweidimensionale Temperaturverteilung in einem Reaktorrohr gefüllt mit

A: Kugeln

B: Schwämmen



**Abb. 3.2-8:** Axiales Temperaturprofil,  $T_{AV}$  = Temperatur über den Radius gemittelt,  $T_{r=0}$  = Temperatur in der Mitte des Reaktorrohres

*A: Kugelschüttung*

*B: Schwammpackung*

Es ist offensichtlich, dass der radiale Gradient in einer Schwammpackung deutlich geringer ist als in einer Kugelpackung. Dadurch ergibt sich eine homogenere Temperaturverteilung sowohl in radialer als auch in axialer Richtung.

### 3.3 Fazit der Simulation

In diesem Teil der Arbeit wurde das Potential von Schwämmen als Katalysatorträger in der partiellen Oxidation von o-Xylol abgeschätzt. Es konnte gezeigt werden, dass durch den verbesserten Wärmetransport in Schwämmen die Gefahr der Ausbildung eines extremen „Hot-Spots“ und des „Durchgehens“ des Reaktors reduziert werden kann. Eine gleichmäßigere Temperaturverteilung im Katalysatorbett liegt vor. Dadurch wird es möglich, die Reaktionsbedingungen so zu variieren, dass die Raum-Zeit-Ausbeute an Zielprodukt PSA gesteigert werden kann. Beispielsweise kann durch die Erhöhung der Eingangskonzentration und der Temperatur des Kühlmediums die Raum-Zeit-Ausbeute verdoppelt werden, ohne dass die „Hot-Spot“-Temperatur unzulässig ansteigt.

Die guten Wärmetransporteigenschaften der Schwämme könnten auch dahingehend genutzt werden, dass der Durchmesser der Einzelrohre im Rohrbündelreaktor vergrößert wird. Dadurch könnten Betriebs- und Anlagelkosten gespart werden.

Die Bestückung der Reaktorrohre mit den Schwämmen könnte sich im technischen Maßstab schwierig gestalten. Die Schwämme sollten genau in den Reaktor eingepasst werden, damit die Wärmeabfuhr effizient ist. Hierbei ist zwischen Nutzen und Mehrkosten, die durch den Aufwand entstehen, abzuwägen.

Für die Modellierung von Reaktoren mit einer Schwammpackung fehlen noch validierte Transportkorrelationen. Unter Berücksichtigung der für die Modellierung getroffenen Annahmen und Vereinfachungen konnte gezeigt werden, dass es mit Schwämmen als Katalysatorträger möglich ist, die Reaktorleistung und -Sicherheit zu steigern. Die Schwämme weisen demzufolge ein hohes Potential als Katalysatorträger in stark exothermen Reaktionen auf.

# Kapitel 4

## Experimentelle Vorgehensweise

Da die theoretischen Berechnungen gezeigt haben, dass mit Schwämmen durchaus eine Leistungssteigerung des Festbetteaktors in der partiellen Oxidation von o-Xylol zu PSA zu erwarten ist, werden im folgenden Schwämme als Katalysatorträger eingesetzt und experimentell näher untersucht. Für diese Untersuchungen ist es notwendig, zuerst einen geeigneten Katalysator herzustellen und dann durch ein reproduzierbares Verfahren den Träger damit zu beladen. In den folgenden Kapiteln werden die Verfahren zur Herstellung solcher Katalysatoren und die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen vorgestellt.

### 4.1 Präparation der Katalysatoren

In der vorliegenden Arbeit wurden Katalysatoren auf verschiedene Weise hergestellt. Bei allen Katalysatoren wurde ein Mischoxid aus Vanadiumpentoxid und Titandioxid als aktive Komponente verwendet. Auf den Zusatz von Promotoren, wie es in diesem Katalysatorsystem aus der Literatur [9, 110] bekannt ist, wurde hierbei verzichtet. Die Aktivkomponente wurde sowohl in reiner Form als Split als auch nach Beladung von Trägern in Form von Kugeln und Schwämmen eingesetzt. Abb. 4.1-1 gibt einen Überblick der Herstellungsverfahren.

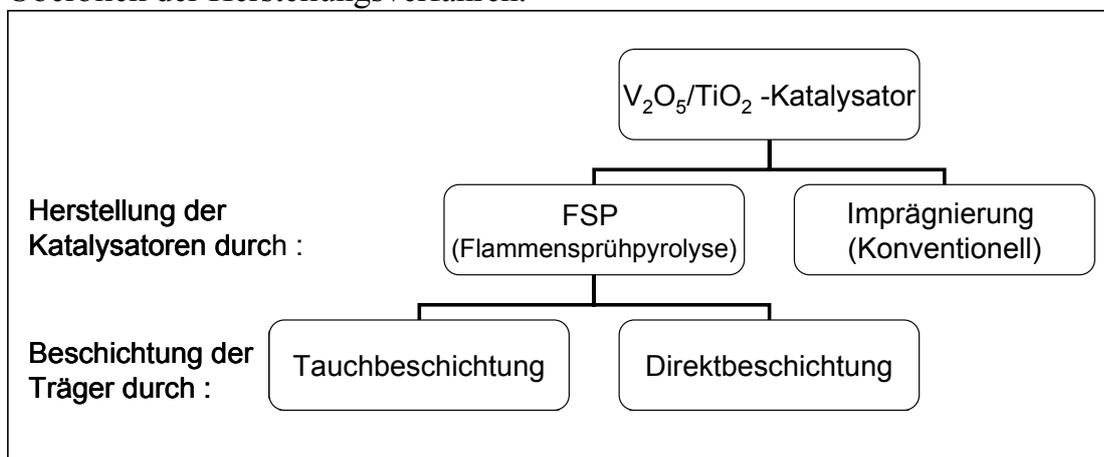


Abb. 4.1-1: Herstellungsverfahren der Katalysatoren

## 4.1.1 Präparation der reinen Aktivkomponente

### Konventioneller Katalysator

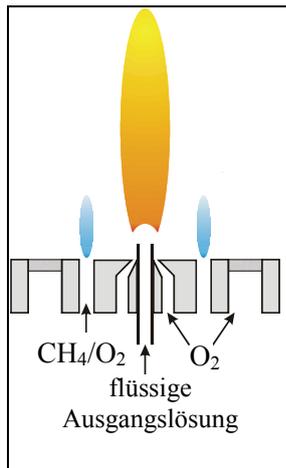
Zum Vergleich mit Literaturwerten wurde ein konventioneller Katalysator nach einer Vorschrift, die Saleh et al. [59, 111] beschreiben, hergestellt. Dabei wurde Vanadiumpentoxid ( $V_2O_5$ , Fluka > 99 %) in destilliertem Wasser (25 mg  $V_2O_5$  / mL Wasser) gelöst. Zur besseren Löslichkeit wurde Oxalsäure im Molverhältnis ( $n_{C_2H_2O_4}/n_{V_2O_5}$ ) von 4 zugegeben. Nach 15 Stunden rühren, war das Vanadiumpentoxid vollständig gelöst. Danach wurde Titandioxid in der Modifikation Anatas ( $TiO_2$ , Riedel-de Haen, > 99 – 100,5 % mit  $\sim 10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , Millennium PC50 mit  $\sim 50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , Millennium PC100 mit  $\sim 92 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) der Lösung zugefügt. Die milchig blaue Suspension wurde mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt und gleichzeitig auf 80 °C geheizt. Nach dem Verdampfen der Flüssigkeit, wurde die türkisfarbene Paste über Nacht vollständig bei 85 °C im Trockenschrank getrocknet und danach im Achatmörser gemahlen. Die gemahlene Katalysatormasse wurde dann in verschiedene Splitfraktionen (Anhang Tab. A.3-2) gesiebt.

Die Ausgangsmengen an Vanadiumpentoxid und Titandioxid wurden jeweils so gewählt, dass die untersuchten Katalysatoren 7 und 10 Gew. % Vanadiumpentoxid enthielten.

Alle Splitfraktionen wurden vor dem Einsatz in der Reaktion eine Stunde bei 450 °C kalziniert (Anhang A.3.1). Die untersuchten Katalysatoren sind im Anhang in Tab. A.3-2 aufgelistet.

### Flammensprühpyrolyse Katalysator

Die Herstellung der Aktivkomponente durch das Verfahren der Flammensprühpyrolyse (FSP) wurde in Kooperation mit der Gruppe Pratsinis an der ETH Zürich (Particle Technology Laboratory, Institute of Process Engineering, Department of Mechanical And Process Engineering) durchgeführt.



**Abb. 4.1-2:** Flammensprühpyrolyse

### Flüssige Ausgangslösung

Für die Ausgangslösung wurden die Lösungsmittel *o*-Xylol (Fluka, >98,5%) und Acetonitril (Fluka, >99,5%) in einem Volumenverhältnis von 11 zu 5 gemischt. Zu diesem Lösungsmittelgemisch wurden Titan-tetraisopropoxid (TTIP, Aldrich >97%) und Vanadiumoxotriisopropoxid (Strem Chemicals, >98%) in entsprechenden Mengen hinzugefügt, um eine Gesamtmetallkonzentration im Bereich  $0,1$  bis  $3,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  zu erhalten. Das Verhältnis zwischen TTIP und Vanadiumoxotriisopropoxid wurde so gewählt, dass in dem fertigen Katalysatorpulver der jeweilige gewünschte Gehalt an  $\text{V}_2\text{O}_5$  enthalten war (7, 10 oder 20 Gew. %  $\text{V}_2\text{O}_5$ ).

### Flammensprühpyrolyse

Das Mischoxid aus Vanadium und Titandioxid wurde in einer Flamme (Abb. 4.1-2) synthetisiert. Die flüssige Ausgangslösung wurde in der Mitte einer konzentrischen Düse durch eine Kapillare (Innendurchmesser  $0,42 \text{ mm}$ ) in die Flamme gepumpt (Spritzenpumpe, Inotec, IER-560). Durch den Ringspalt ( $d_i = 0,71$ ;  $d_a = 0,95 \text{ mm}$ ), der die Kapillare umschließt, wurde Sauerstoff (Pan Gas, 99,95%) als Dispersionsgas hinzugefügt. Die mit Sauerstoff dispergierte Ausgangslösung wurde dann von einer ringförmig umströmenden Methan/Sauerstoff ( $\text{CH}_4$ :  $1,5 \text{ L}/\text{min}$ , Pan Gas 99,5%,  $\text{O}_2$ :  $3,2 \text{ L}/\text{min}$ ) Flamme gezündet. Ein weiterer Sauerstoffstrom ( $5 \text{ L}/\text{min}$ ), der die Flamme umgibt (Sintermetallring:  $d_i = 11 \text{ mm}$ ,  $d_a = 18 \text{ mm}$ ) gewährleistet die vollständige Umsetzung der Ausgangslösung und die Stabilisierung der Flamme.

Mit einer Vakuumpumpe (Busch SV 1025B) wurden die durch die Verbrennung entstandenen Partikel in Richtung Pumpe durch die Apparatur gezogen und auf einem Glasfaserfilter (Whatman GF/D,  $d = 257 \text{ mm}$ ) abgeschieden (siehe auch Abb. 4.1-3). Durch Ablösung der Partikel von der Filteroberfläche konnte die reine Aktivkomponente,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -Nanopartikel, gewonnen werden. Die Produktionsrate

(g(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>)/h) wurde dabei durch die Metallkonzentration in der flüssigen Ausgangslösung festgelegt.

#### Splitpartikel aus V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln

Für den direkten Einsatz der V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln, wurden diese mit 7 bar in einer Stempelpresse zu Tabletten geformt. Diese Tabletten wurden dann zerkleinert und durch Sieben in die Fraktionen 0,15-0,2mm, 0,22-0,5 mm und 0,8-1 mm, getrennt. Zur Herstellung der verwendeten V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln wurde bei der Flammensprühpyrolyse eine Gesamtmetallkonzentration von 0,67 mol·L<sup>-1</sup>, 10 Gew. % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, und ein Verhältnis von 5 L·min<sup>-1</sup> Ausgangslösung zu 5 L·min<sup>-1</sup> Dispersionsgas gewählt.

Die hergestellten Splitfraktionen mit den jeweiligen Bezeichnungen sind in Tab. A.3-3 im Anhang zusammengefasst.

### **4.1.2 Herstellung von Katalysatoren durch Tauchbeschichtung der Träger mit FSP Partikeln**

Die Tauchbeschichtung ermöglicht es, verschiedene Träger, in diesem Fall Kugeln und Schwämme, in einem nahezu identischen Verfahren mit Aktivkomponente zu beladen. Hierzu wurden die V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln, aus der FSP Synthese, in einer Ethanol/Wasser Lösung suspendiert. Wasser (destilliert) und Ethanol (Roth, > 99,8 %) wurden im Volumenverhältnis 1:1 gemischt. Die Feststoffkonzentration wurde mit 30 mg V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel auf 1 mL Lösung eingestellt. Danach erfolgte eine Behandlung der Suspension im Ultraschallbad (10 min). In die nun stabile Suspension wurden Kugeln und Schwämme eingetaucht.

Die Beschichtung der Kugeln (Ceramtec) aus Steatit (Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>) und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gelang, indem die komplette Charge in einem Netzkorb 10 min in die Suspension getaucht wurde. Die beschichteten Kugeln wurden daraufhin 2h bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Dieses Verfahren wurde mehrfach wiederholt, bis auf dem Träger die gewünschte Menge an Aktivkomponente aufgebracht war.

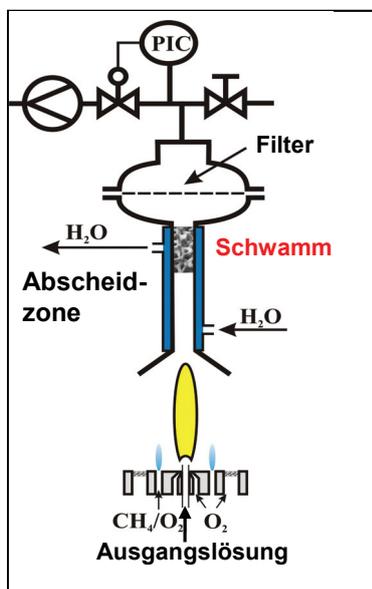
Der Eintauchvorgang mit den Schwämmen erfolgte direkt, ohne Netzkorb. Nach 10 Minuten Eintauchzeit wurden die Schwämme dann in einen umgebauten Rotationsverdampfer eingespannt und mit 30 U·min<sup>-1</sup> gedreht. Zur Trocknung wurde der Schwamm zuerst 60 Minuten mit Kaltluft und schließlich noch 30 Minuten mit Heißluft angeströmt. Um die Menge an Aktivkomponente (AK) auf dem Träger zu erhöhen, wurde das Verfahren entsprechend wiederholt.

Die beschichteten Träger und deren Eigenschaften sind im Anhang in Tab. A.3-4 zusammengestellt. Die Katalysatorproben werden mit „dip“ bezeichnet. Für die

Tauchbeschichtung der Träger wurde das Pulver gewählt, dass mit einer Gesamtmetallkonzentration von 3,4 mol/L, 10 Gew. %  $V_2O_5$ , und einem Verhältnis von 5 L/min Ausgangslösung zu 5 L/min Dispersionsgas, durch Flammensprühpyrolyse hergestellt wurde.

### 4.1.3 Direktbeschichtung von Trägern durch FSP

Die direkte Beschichtung der Schwämme in einem Schritt mit Nanopartikeln aus der Flammensprühpyrolyse wurde im Rahmen einer Diplomarbeit entwickelt. Für diese Beschichtung wurde die in Abb. 4.1-3 dargestellte Apparatur verwendet.



**Abb. 4.1-3:** Apparatur zur Beschichtung der Schwämme mit Nanopartikel durch FSP

Zur Beschichtung der keramischen Schwämme (Hi-Tech Ceramics) wurden diese in Strömungsrichtung vor den Filter, 300 mm über der konzentrischen Düse, in die so genannte Abscheidezone eingebaut. Die Abscheidezone besteht aus einem doppelwandigen gekühlten Rohr ( $d_i=16\text{mm}$ ,  $d_a=27\text{mm}$ ). Um ein wandseitiges Vorbeiströmen der Partikel am Schwamm zu vermeiden, wurden die Schwämme ( $d=15\text{ mm}$ ,  $l=50\text{ mm}$ ) mit einem Glasfaserband (Horst, GB25) umwickelt und in das Rohr eingepasst. Zur Abscheidung der Partikel auf den Schwämmen wurde über den Glasfaserfilter die Druckdifferenz mit 80 mbar konstant gehalten. Das Ziel war es, durch diese Einstellung eine möglichst gleichmäßige Belegung der Schwammoberfläche zu erreichen. Durch Differenzwägung (Mettler Toledo, AB204S) des leeren Schwammes und des Schwammes nach der Beschichtung wurde die abgeschiedene Menge an  $V_2O_5/TiO_2$  Partikeln auf der Schwammstruktur bestimmt. Die Menge an  $V_2O_5/TiO_2$  pro zylindrischem Schwammstück ( $d=15\text{ mm}$ ,  $l=50\text{ mm}$ )

variierte zwischen 21 und 53 mg bei einer Beschichtungszeit von 60 bis 300 Sekunden.

Die Versuchsbedingungen für die Beschichtung der Schwämme sowie deren unterschiedlichen ppi-Zahlen (10, 20, 30, 45 ppi) und Materialien (Mullit ( $\text{Al}_8[(\text{O},\text{OH},\text{F})(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]_4$ ) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) befinden sich im Anhang in Tab. A.3-5.

## 4.2 Beschreibung der Versuchsanlage

In Abbildung Abb. 4.2-1 ist das Verfahrensfließbild der Versuchsanlage für die Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid dargestellt.

Die Anlage lässt sich in die vier Bestandteile

- Edukt- und Gaszuführung,
- Reaktorzone (R),
- Analyseneinheit,
- und Nachverbrenner (NV)

unterteilen, die im Folgenden näher erläutert werden.

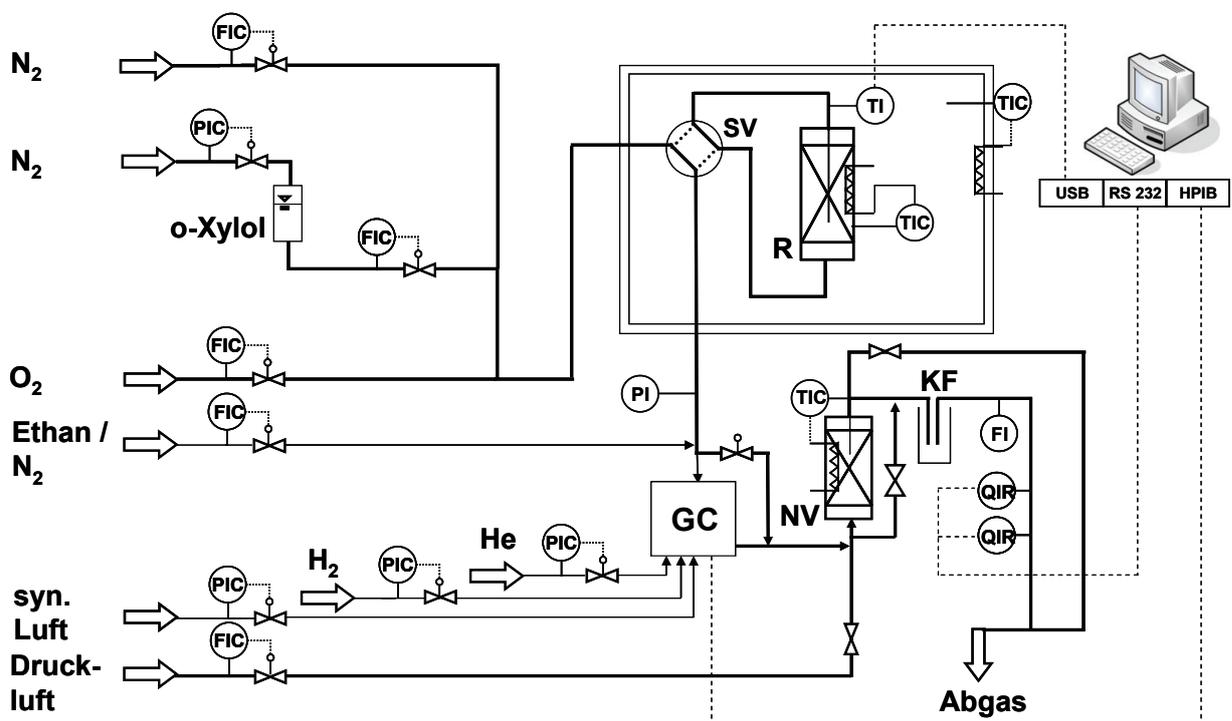


Abb. 4.2-1: Verfahrensfließbild der Versuchsanlage

### Edukt- und Gaszuführung

Die Gase Stickstoff (Air liquide, > 99,996 %), Sauerstoff (Air liquide, > 99,95 %) (für die Reaktion) und Druckluft (Nachverbrenner), wurden bei einem Vordruck von 2 bar

durch thermische Massendurchflussregler (Bronkhorst, Hi-Tec) dosiert. Synthetische Luft (Air liquide, >99,999%), Wasserstoff (Air liquide, >99,999%) und Helium (Air liquide, > 99,996%) wurden direkt, bei einem Vordruck von 4 bar, in den Gaschromatographen für die Analyse eingespeist.

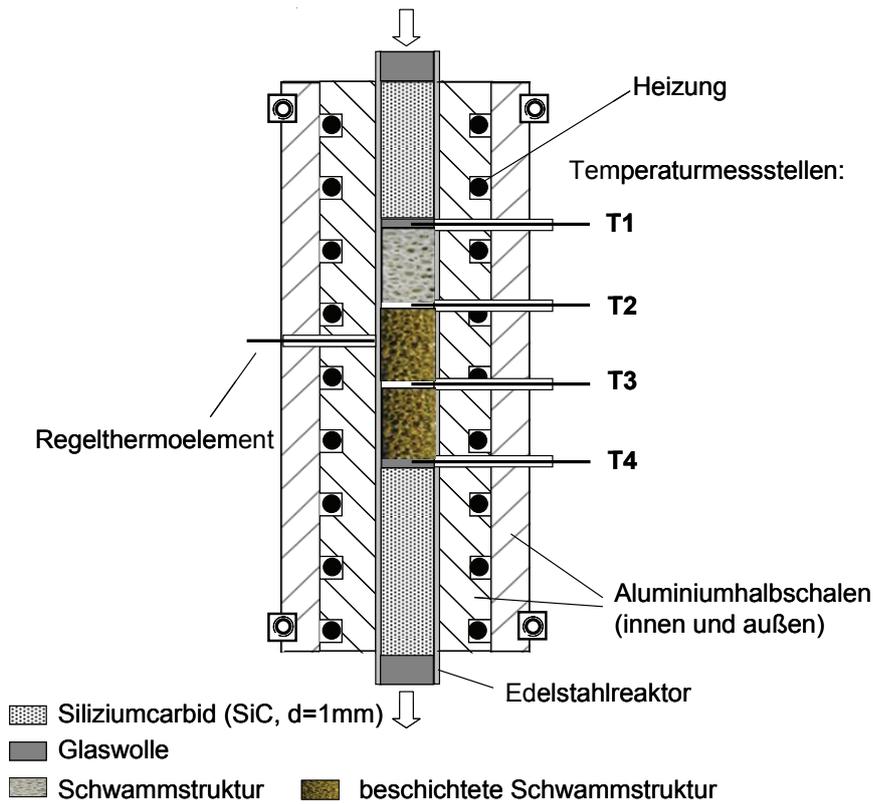
Die Bereitstellung des bei Raumtemperatur flüssigen Edukts, o-Xylol, erfolgte über einen Edelstahlbehälter von 250 mL Volumen. Für eine gleichmäßige Dosierung von o-Xylol wurde der Vorratsbehälter mit Stickstoff bei 1,5 bar über Anlagendruck beaufschlagt. Das flüssige Edukt wurde mit einem  $\mu$ -Flow (Bronkhorst, Hi-Tec, L01V02) dosiert und im Anschluss in einem mit Inertpartikeln (SiC, Cats Import Holland) gefülltem Rohr im Stickstoffstrom gleichmäßig bei 100 °C verdampft. Um eine vollständige Verdampfung zu gewährleisten, wurde die Rohrleitung in einer zweiten Heizzone auf 140 °C beheizt. Vor Eintritt in die Reaktorzone (beheizter Kasten) erfolgte die Zugabe von Sauerstoff. Die Leitungen nach der Reaktoreinheit bis zum Nachverbrenner wurden auf 260 °C geheizt, um ein Kondensieren der Reaktionsprodukte zu vermeiden.

### Reaktorzone

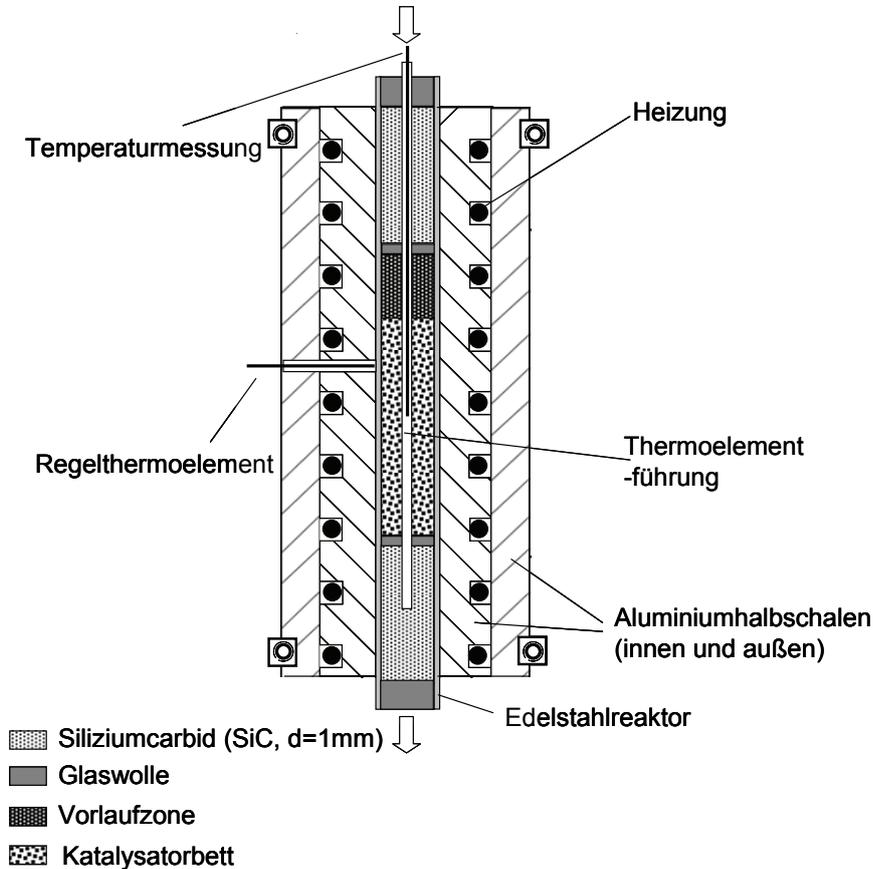
Die Reaktorzone besteht aus einem auf 260 °C separat beheizten Kasten, in dem sich das Schaltventil (Valco, Typ A4-L6UWT) (SV) und der Reaktor (R) befinden. Mit dem Schaltventil (SV) kann das Gasgemisch durch den Reaktor bzw. im Bypass am Reaktor vorbeigeführt werden. Der Druck im Reaktor wurde mit einem dem Reaktor nachgeschalteten Nadelventil, auf 1,5 bar (Absolutdruck) konstant gehalten.

Der Reaktor besteht aus einem Edelstahlrohr mit einer Länge von 380 mm und einem Innendurchmesser von 16 mm und wurde von oben nach unten durchströmt.

Für die Messungen kamen zwei unterschiedliche Typen von Reaktoren zum Einsatz. Zu unterscheiden ist hier zwischen dem Reaktor für die Messungen mit Schwämmen (Abb. 4.2-2) und dem Reaktor für Split bzw. Formkörpermessungen (Abb.4.2-3).



**Abb. 4.2-2:** Schematische Darstellung des Reaktors für die Messungen an Schwämmen



**Abb.4.2-3.:** Schematische Darstellung des Reaktors für die Messungen an Splitpartikeln und Kugeln

Die isotherm betriebenen Rohrreaktoren wurden von zwei Aluminiumhalbschalen umschlossen, die mit einer umlaufenden Nut versehen sind, in der sich eine spiralförmige, elektrische Widerstandsheizung (Horst, HSS-450°C) befand. Zwei weitere Aluminiumschalen, die durch Klemmringe verspannt wurden, umschlossen und fixierten die inneren Halbschalen und die darin befindliche Heizung. Ein Ni/Cr-Ni – Mantelthermoelement an der Reaktoraußenwand diente als Messglied für die Temperaturregelung.

#### *Reaktor für die Messungen an Schwämmen*

In Abb. 4.2-2 ist der Aufbau eines Schwammreaktors schematisch dargestellt. Die Temperaturmessung in diesem Reaktor erfolgte an 4 Positionen, an denen die Thermolemente (Thermocoax,  $d=1\text{mm}$ , NiCrNi) direkt radial in das Reaktorbett eingeführt wurden. Zur Fixierung der Reaktorfüllung waren die ersten 2 cm mit Glaswolle gefüllt. Danach wurde der Reaktor auf 6 cm Länge, bis zur ersten Temperaturmessstelle mit 1 mm großen SiC-Partikeln aufgefüllt. Eine dünne Lage Glaswolle fixierte die Schicht aus SiC-Partikeln. Zwischen den Temperaturmessstellen eins (T1) und zwei (T2) war ein unbeschichteter 20 ppi Mullit Schwamm zur Einstellung des Strömungsprofils platziert. Das Katalysatorbett aus beschichteten keramischen Schwämmen war zwischen der zweiten (T2) und dritten (T3), bei langen Betten zusätzlich zwischen der dritten (T3) und vierten Temperaturmessstelle (T4) angeordnet. Zur exakten Einpassung der Schwämme in den Reaktor wurden diese mit Glasfaserband (Horst, GB25) umwickelt. Das Ende des Katalysatorbettes bildete eine dünne Schicht aus Glaswolle. Das Restvolumen des Reaktors wurde mit 1 mm großen SiC-Partikeln aufgefüllt.

Zur Darstellung der Temperaturmessung im Reaktor wurde unter anderem die Temperaturerhöhung, die sich an der jeweiligen Messstelle durch die Reaktion ergab aufgetragen. Dazu wurde die Differenz an der jeweiligen Messstelle zwischen der Temperatur im Bypass und der Temperatur in der Reaktion gebildet.

#### *Reaktor für Messungen an Splitpartikeln und Kugeln*

Der Reaktor für die Messungen mit Splitpartikeln und Formkörpern war wie folgt aufgebaut (Abb.4.2-3). Im Einlauf wurde zur Fixierung des Katalysatorbettes 2 cm Glaswolle platziert, gefolgt von einer 3-6 cm langen Zone mit 1 mm großen SiC-Partikeln. In die Vorlaufzone von 3 cm Länge wurde jeweils unbeschichteter Träger eingesetzt. Im Falle der Kugelmessungen wurden unbeschichtete Kugeln der gleichen Größe verwendet. Bei Splitmessungen wurde die Vorlaufzone mit den zur Umlagerung des Splits gewählten SiC-Partikeln (Cats Import Holland) gefüllt. Das eigentliche Katalysatorbett war in der 20 cm langen, isothermen Zone angeordnet.

Abhängig von dem jeweils zu messenden Katalysator betrug die Länge des Katalysatorbettes 3 bis 20 cm. Im Anschluss an das Katalysatorbett wurde der Reaktor mit 1 mm großen SiC-Partikeln aufgefüllt. Zwischen jeder Schicht wurde Glaswolle eingesetzt, um ein Vermischen der Schichten zu vermeiden.

Zur Messung an den Splitfraktionen waren die Splitpartikel des konventionellen Katalysators im Volumenverhältnis 1:15 und die Splitfraktionen aus dem FSP-Partikeln mit einem Volumenverhältnis von 1:200 mit SiC umlagert. Zur Umlagerung werden bei den Fraktionen 0,8-1 mm, 1 mm große SiC-Partikeln gewählt und bei allen weiteren Fraktionen werden SiC-Partikeln mit einem Durchmesser von 0,2 mm eingesetzt.

Messungen an Kugeln (Kugeln  $d = 3$  und  $6$  mm) wurden zum einen ohne Umlagerung der Formkörper mit SiC durchgeführt und zum anderen wurden 3 mm Kugeln in 0,2 mm großen SiC-Partikeln eingebettet.

Das Thermoelement (Thermocoax,  $d=1$  mm, NiCrNi) zur Temperaturmessung wurde axial in einem Führungsrohr aus Edelstahl in den Reaktor eingeführt, und im ersten Drittel des Katalysatorbettes platziert.

### Nachverbrenner

Zur vollständigen Oxidation der im Gasstrom enthaltenen Produkte und Edukte wurde ein Nachverbrenner eingesetzt. Der Nachverbrenner, beheizt auf  $450^{\circ}\text{C}$ , bestand aus einem Edelstahlrohr mit einer Länge von 500 mm und einem Innendurchmesser von 40 mm. Gefüllt war der Nachverbrenner mit einem kugelförmigen ( $d = 2-4$  mm) Katalysator (BASF SE; R 0-20/13, 0,125 % Pd). Zusätzlich zum Produktstrom wurde in den Nachverbrenner noch ca.  $800 \text{ mL}_\text{N}/\text{min}$  Luft (Druckluft) eingespeist. Damit war gewährleistet, dass die vollständige Verbrennung deutlich unterhalb der Explosionsgrenze abläuft.

### Analyseneinheit

Dem Produktstrom, der den Reaktor verlässt, wurde für die Analyse im Gaschromatographen (GC) der interne Standard Ethan (Air liquide, 19,6 vol. % Ethan,  $> 99,5$  % in  $\text{N}_2$ ,  $> 99,9$  %) zugeführt. Das Stickstoff/Ethan Gemisch wurde einer Druckflasche entnommen und mit 4 bar Überdruck durch einen thermischen Massendurchflussregler (Brooks Instrument) dosiert.

Nach der Probennahme im GC (Anhang A.4.1) wurde der gesamte Gasstrom durch den Nachverbrenner oder im Bypass daran vorbei geleitet. Zur Konzentrationsbestimmung von CO und  $\text{CO}_2$ , wurde der Gasstrom nach Durchströmen einer mit Trockeneis gefüllten Kühlfalle (KF) (Temperatur  $\sim -5^{\circ}\text{C}$ ) in einem nicht dispersiven Infrarot Spektrometer (ABB, Uras 14 AO2020) analysiert.

Wurde der Gasstrom durch den Nachverbrenner geleitet, dann wurde mit Hilfe des Infrarot Spektrometers die Kohlenstoff-Bilanz in der Anlage überprüft. Wurde der Gasstrom im Bypass am Nachverbrenner vorbeigeführt, dann konnte mit dem Infrarot Spektrometer die Menge an  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$ , die während der o-Xylol Oxidation entstand, bestimmt werden.

## 4.3 Durchführung und Auswertung der Versuche

### Versuchsbedingungen

Die reaktionskinetischen Messungen wurden bei konstantem Eingangsdruck von 1,5 bar und bei Reaktorwandtemperaturen von 340 bis 380 °C durchgeführt. Der jeweils gewählte Eingangsvolumenstrom und dessen Zusammensetzung ist in Tab. 4.3-1 aufgeführt.

**Tab. 4.3-1:** *Eingangsvolumenstrom und dessen Zusammensetzung*

	Reaktionsbedingungen
Stickstoff (N <sub>2</sub> )	79,5-79,75 Vol. %
Sauerstoff (O <sub>2</sub> )	19,5-19,75 Vol. %
o-Xylol (Fluka, > 99 %)	0,5 – 1 Vol. %
Gesamtvolumenstrom	120 – 600 mL/min

### Versuchsdurchführung

Die Anlage bzw. der frische Katalysator wurde wie folgt angefahren. Die Reaktorzone (beheizter Kasten) wurde auf 260 °C aufgeheizt. Dazu wurde ein Luftgemisch (20 Vol. % O<sub>2</sub>, 80 Vol. % N<sub>2</sub>), am Reaktor vorbei im Bypass geführt. Nachdem eine konstante Temperatur im Kasten erreicht war, wurde der Reaktor mit Luft durchströmt und auf die gewünschte Temperatur gebracht.

Zur Messung wurden zuerst die Reaktanten (Luftgemisch + o-Xylol) im Bypass am Reaktor vorbei zur Analyse in den Gaschromatographen (GC) geführt. Gleichzeitig wurde über die online CO<sub>2</sub>-Analyse die Menge an CO<sub>2</sub> im Abgas kontrolliert. Änderte sich die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Infrarot-Spektrometer nicht mehr, wurde zur Bestimmung der exakten Eduktkonzentration viermal, jeweils im Abstand von ca. 20 min, eine Probe im GC analysiert. Danach wurde die eigentliche, reaktionskinetische Messung gestartet, indem das Gasmisch durch den Reaktor geleitet wurde. Ein stationärer Zustand war nach ungefähr zehn Minuten erreicht. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Abgasstrom nahm dann einen konstanten Wert an. Im Bypassmodus sowie im Reaktormodus sollte die CO<sub>2</sub>-Konzentration gleich sein, wenn kein Leck vorliegt.

Die Stoffmengenströme der Produkte wurden ebenfalls durch eine viermalige Probenahme und Analyse im GC bestimmt. Angegeben wurde stets der Mittelwert aus den vier Messungen.

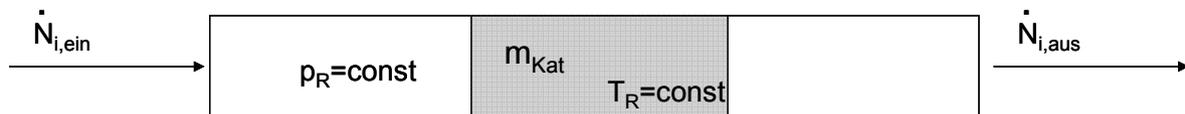
Die Reaktionsprodukte CO und CO<sub>2</sub> wurden im Infrarot-Spektrometer bei Umgehung des Nachverbrenners analysiert. Der Messbereich am Infrarot-Spektrometer wurde in diesem Fall auf 0 bis 1 % Messgaskonzentration eingestellt. Damit wurde eine exakte

Bestimmung der Konzentration an CO und CO<sub>2</sub> möglich, die wiederum mit der Kenntnis des Gesamtvolumenstromes direkt in einen Volumenstrom und daraus in einen Stoffmengenstrom umgerechnet werden konnte (Anhang A.4.1).

Durch unterschiedliche Volumenströme im Reaktor wurde der Umsatz variiert. Nachdem eine Messkurve mit mindestens 6 Messpunkten komplett aufgenommen war, wurde nochmals ein Messpunkt wiederholt, um mögliche Veränderungen des Katalysators über die Messdauer zu erfassen.

### Versuchsauswertung

Die chemische Umsetzung im betrachteten offenen Reaktionssystem wird mit Hilfe integraler Größen beschrieben. Diese sind zugänglich über eine Stoffbilanz im stationären Zustand für den Bilanzraum um den Rohrreaktor (Abb. 4.3-1).



**Abb. 4.3-1:** Bilanzraum um den Rohrreaktor

Die Konzentration der wichtigen kohlenstoffhaltigen Komponenten (o-Xylol, o-Tolualdehyd, Phthalid, Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid), wird mit Hilfe der normierten dimensionslosen Konzentration  $y_i$  beschrieben. Die dimensionslose Konzentration ist definiert als die Menge an Kohlenstoff in der Komponente  $i$  bezogen auf die „eintretende“ Menge Kohlenstoff in Form von o-Xylol.  $\varepsilon_i$  bezeichnet dabei die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Spezies  $i$ :

$$y_i = \frac{\dot{n}_i \cdot \varepsilon_i}{\dot{n}_{o\text{-Xylol},0} \cdot \varepsilon_{o\text{-Xylol}}} \quad 4.3-1$$

mit  $\dot{n}_i$  Molenstrom in mol s<sup>-1</sup>  
 $\varepsilon_i$  Anzahl Kohlenstoffatome in Spezies  $i$

Aus der Definition folgt:

$$\sum_i^n y_i = 1 \quad 4.3-2$$

Für die Produkte ist die normierte Konzentration  $y_i$  gleich der Ausbeute  $Y_i$ .

Der Umsatz  $X$  an o-Xylol während der Reaktion wird beschrieben durch:

$$X = \frac{n_{o\text{-Xylol},0} - n_{o\text{-Xylol}}}{n_{o\text{-Xylol},0}} \quad 4.3-3$$

Die Reaktorselectivität  ${}^R S_i$  einer Komponente  $i$  bezogen auf o-Xylol ist mit den Stoffmengenströmen wie folgt definiert:

$${}^R S_{i,o\text{-Xylol}} = \frac{\dot{n}_i \cdot \varepsilon_i}{(n_{o\text{-Xylol},0} - n_{o\text{-Xylol}}) \cdot \varepsilon_{o\text{-Xylol}}} = \frac{Y_i}{X} \quad 4.3-4$$

Im Weiteren wird die modifizierte Verweilzeit bzw. Raumzeit  $\tau_{\text{mod}}$  eingeführt. Sie charakterisiert die Kontaktzeit zwischen Reaktionsgemisch und Katalysator und ergibt sich aus dem Quotient von Katalysatormasse  $m_{\text{Kat}}$  und Gesamtvolumenstrom  $\dot{V}$  unter Reaktionsbedingungen:

$$\tau_{\text{mod}} = \frac{m_{\text{Kat}}}{\dot{V}} \quad 4.3-5$$

mit:  $m_{\text{Kat}}$  Masse an Aktivkomponente ( $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ) in g  
 $\dot{V}$  Volumenstrom unter Reaktionsbedingungen in  $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Eine Änderung des Volumenstroms im System aufgrund von Stoffmengenänderungen bei der Umsetzung, kann wegen der geringen Konzentration an o-Xylol vernachlässigt werden.

Mit Hilfe der Messdaten aus Gaschromatograph und Infrarot-Spektrometer werden die Größen in Gleichung 4.3-1 - 4.3-4 bestimmt (Anhang A.4.1).

# Kapitel 5

## Ergebnisse und Diskussion

---

### 5.1 Untersuchung des $V_2O_5/TiO_2$ -Katalysators

Zuerst war es notwendig, ein geeignetes Katalysatorsystem zu entwickeln, um eine möglichst hohe Raum-Zeit-Ausbeute des Zielproduktes PSA zu realisieren. Im zweiten Schritt sollten die Träger reproduzierbar und einfach mit dem Katalysator beladen werden können.

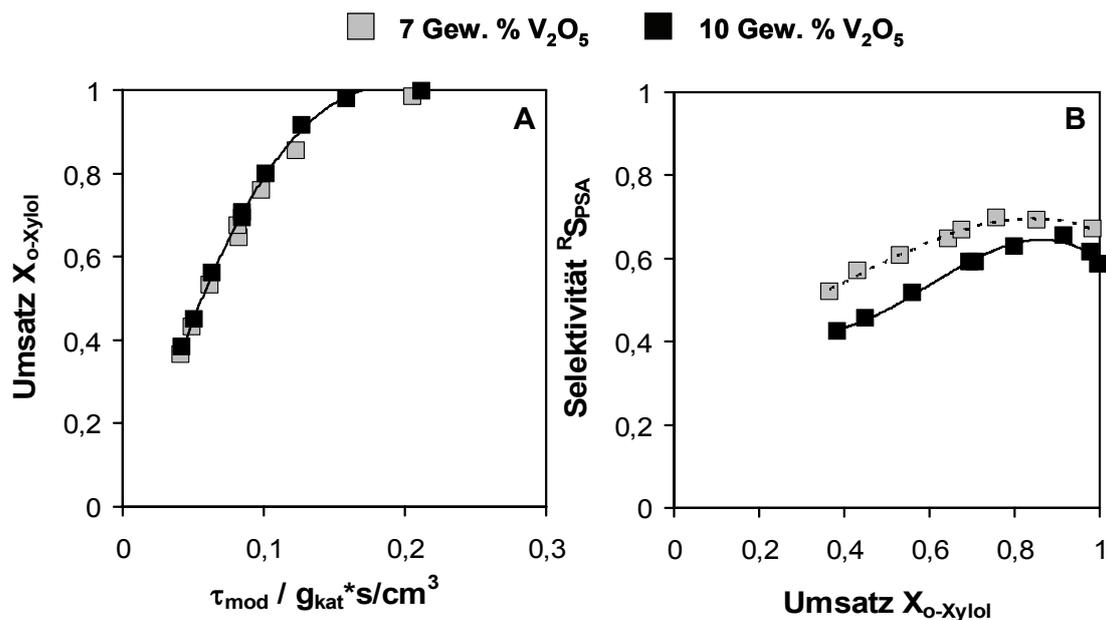
Wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben, wurde die Aktivkomponente nach zwei verschiedenen Verfahren hergestellt,

- durch Imprägnierung von  $TiO_2$  in wässriger Lösung mit  $V_2O_5$  und anschließender Kalzinierung (konventionelle Rezeptur)
- durch Flammensprühpyrolyse,

und anschließend zu Vollkatalysatoren in Form von Split verarbeitet. Die Messungen wurden mit Hilfe der in Abb. 4.2-1 schematisch dargestellten Apparatur durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen für die Untersuchungen der reinen aktiven Komponenten befinden sich im Anhang in Tabelle A.3-1.

#### 5.1.1 Splitpartikel aus konventionellem Katalysator

Das Katalysatorsystem auf Basis einer konventionellen Rezeptur wurde im Folgenden eingesetzt und näher untersucht. Zunächst sollte der Einfluss des Vanadiumgehaltes auf das katalytische Verhalten erfasst werden. Dazu wurden konventionell hergestellte Partikel jeweils in der gleichen Splitfraktion (0,22-0,5 mm), sowohl mit 7 als auch mit 10 Gew. %  $V_2O_5$ , eingesetzt (Abb. 5.1-1).



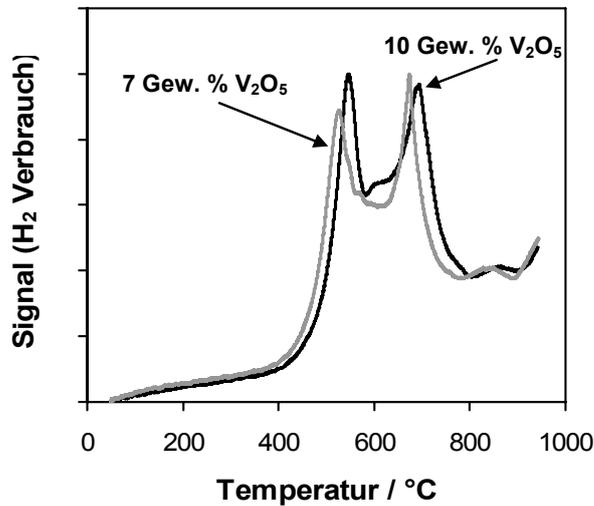
**Abb. 5.1-1:** Katalytischer Vergleich konventionell hergestellter Vollkontakte mit 7 (Split 0,22-0,5 10\_7 konv) und 10 Gew. % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Split 0,22-0,5 10\_10 konv).

A: Umsatz über Verweilzeit, B: Selektivität zu PSA über Umsatz

Der Umsatzverlauf ist an beiden Katalysatoren (Abb. 5.1-1 A) identisch, während eine Beladung des Katalysators mit 10 Gew. % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eine deutlich tiefere Selektivität zu PSA zur Folge hat als eine mit 7 Gew. % (Abb. 5.1-1 B). Der Katalysator mit 10 Gew. % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> liefert eine höhere Selektivität zu CO und CO<sub>2</sub>. Cavani et al. [82] zeigten ähnliche Messergebnisse an einem nicht promotierten konventionell hergestellten Katalysator der 7 Gew. % Vanadiumoxid enthielt. Die Selektivität zu PSA war mit diesem Katalysator bei gleichem Umsatz ungefähr 10 % höher als mit einem Katalysator der 10 Gew. % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hatte. Die Autoren von [82] wiesen außerdem nach, dass sich die Selektivität zu PSA kaum ändert, wenn die Katalysatoren 2 bis 15 Gew. % Vanadium enthalten. Ein Gehalt von 7 Gew. % Vanadium nimmt allerdings wie bereits beschrieben, dabei eine Sonderstellung ein.

Die Ursache für unterschiedliche Selektivitäten liegt möglicherweise in der Verteilung des Vanadiums auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche. Bei dem hier verwendeten konventionellen Katalysator liegt eine 7,7 fache Belegung der Monoschicht bei 10 Gew. % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und eine 5,4 fache Belegung bei 7 Gew. % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vor (Berechnung nach Bond [65]). Nach Bond liegt also eine Mehrschichtenbelegung von Vanadium auf der Titandioxid Oberfläche vor. Eine vermehrte Bildung kristalliner „bulk-Spezies“ aufgrund des höheren Vanadiumgehaltes bei 10 Gew. % könnte sich negativ auf die Selektivität auswirken (Kapitel 2.2.1 [62]). Dennoch ist in Abb. 5.1-2 gezeigt, dass das detektierte Signal des Wasserstoffverbrauchs in der temperaturprogrammierten Reduktion (TPR)

mit dem Katalysators der 10 Gew. %  $V_2O_5$  enthält, (Anhang A.4.2), nur leicht zu höheren Temperaturen hin verschoben ist.

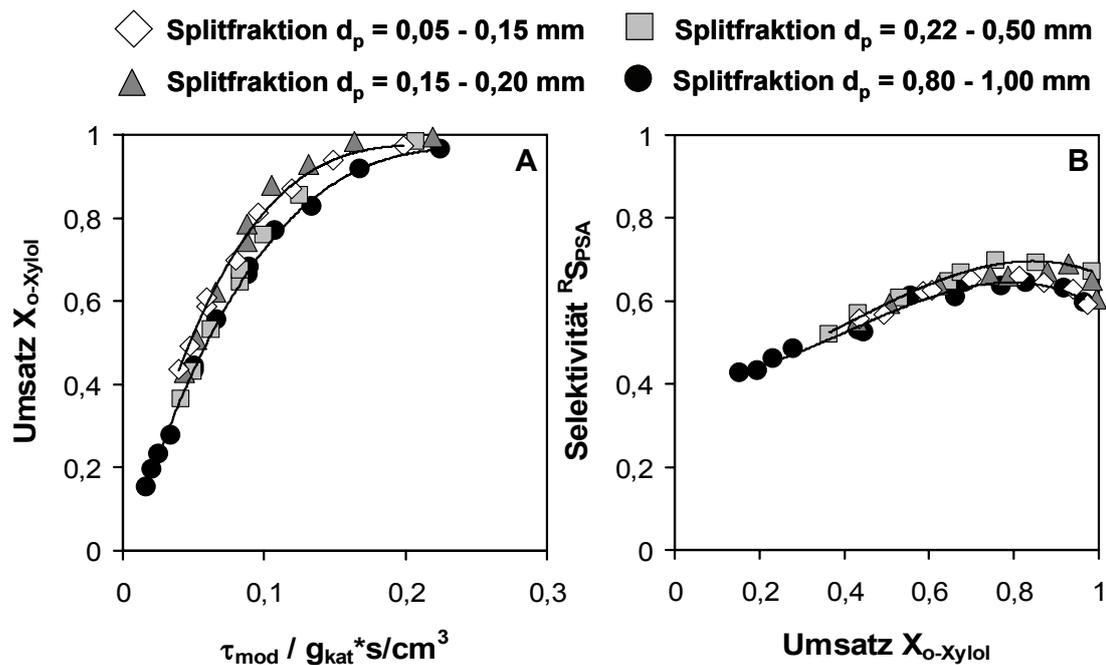


**Abb. 5.1-2:** Temperaturprogrammierte Reduktion der Vanadiumspezies des konventionell hergestellten Katalysators mit verschiedenen Vanadiumgehalten.

Je größer die Fläche unter der Kurve in Abb. 5.1-2 ist, desto stärker wird der Katalysator reduziert. Die Verschiebung der Kurve entlang der Temperaturachse lässt Rückschlüsse auf die Reduzierbarkeit des Katalysators zu. Monomere Vanadiumspezies werden bei Temperaturen unter 500 °C leicht reduziert. Polymere Spezies werden bei ca. 550 °C reduziert, kristalline „bulk“-Spezies erst ab 600 °C [82, 112]. Folglich deutet die Verschiebung der Kurve mit 10 Gew. %  $V_2O_5$  (Abb. 5.1-2) auf eine schlechtere Reduzierbarkeit und damit auf mehr kristalline Spezies hin.

Aufgrund der günstigen Ergebnisse, die mit dem Kontakt mit 7 Gew. %  $V_2O_5$  erzielt wurden, wurden die Messungen an diesem Katalysator typ fortgeführt.

Mit vier unterschiedlichen Splitfraktionen wurde der Einfluss der Partikelgröße auf Aktivität und Selektivität untersucht (siehe Abb. 5.1-3).



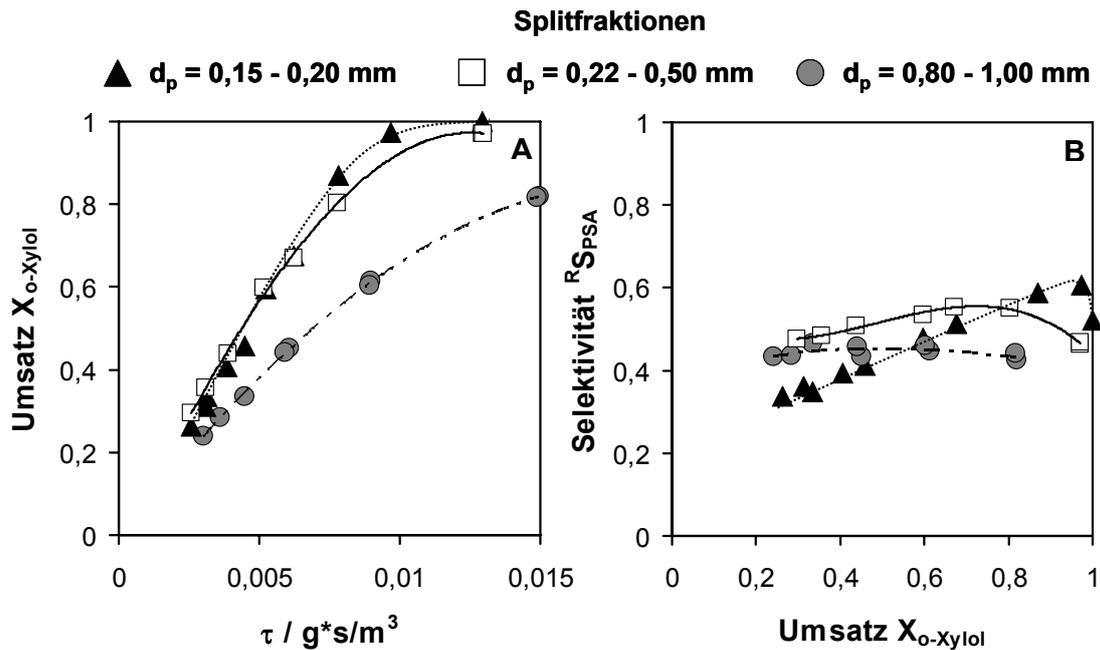
**Abb. 5.1-3:** Katalytischer Vergleich verschiedener konventionell hergestellter Splitfraktionen (Split 0,05-0,15  $10^{-7}$  konv, Split 0,15-0,20  $10^{-7}$  konv, Split 0,22-0,50  $10^{-7}$  konv, Split 0,80-1,00  $10^{-7}$  konv)  
A: Umsatz über Verweilzeit, B: Selektivität zu PSA über Umsatz

Wie Abb. 5.1-3 A zeigt, gibt es kaum einen Einfluss der Partikelgröße auf Umsatz und Selektivität. Nur die Splitfraktion 0,8-1 mm hat einen etwas geringeren Umsatz bei gleicher Verweilzeit.

Aufgrund der geringen Oberfläche von  $9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ist der Anteil der Vanadium-Spezies, die sich in einer Monolage befinden und für die Aktivität verantwortlich sind, im Verhältnis zu der Gesamtmenge an Vanadium gering (Kapitel 2.2.1). Durch die geringe Aktivität des Katalysators hat die Größe der Partikel kaum einen Einfluss auf das katalytische Verhalten. Ein Einfluss des inneren Stofftransports auf die Reaktion kann daher bis zu Partikelgrößen von 0,8 mm vernachlässigt werden (Anhang Tab. A.2-5).

### 5.1.2 Splitpartikel aus der Flammensprühpyrolyse

Die Partikel aus der Flammensprühpyrolyse wurden in drei verschiedenen Splitfraktionen hergestellt und katalytisch gemessen. In Abb. 5.1-4 sind die Ergebnisse dargestellt.



**Abb. 5.1-4:** Katalytischer Vergleich verschiedener Splitfraktionen (Split 0,15-0,2 90\_10\_55 FSP, Split 0,224-0,5 90\_10\_55 FSP, Split 0,8-1 90\_10\_55 FSP) hergestellt aus Partikel der Flammensprühpyrolyse.

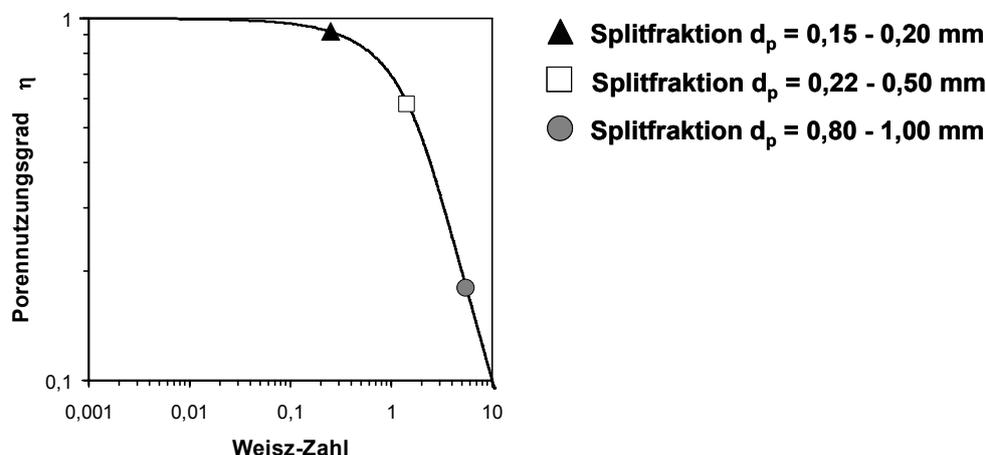
A: Umsatz über Verweilzeit, B: Selektivität zu PSA über Umsatz

Es ist ein deutlicher Einfluss der Splitfraktion auf den Umsatz festzustellen. Je größer die Splitfraktion (Abb. 5.1-4 A) wird, desto niedriger ist der Umsatz bei gleicher Verweilzeit. Die Selektivitäten zu PSA (Abb. 5.1-4 B) und zu den Nebenprodukten (Anhang Abb. A.3-1) weisen ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit von den Splitgrößen auf. Die Kornselektivität ( $R_{SPSA}$  bei  $X_{o-Xylol} \rightarrow 0$ ) zu PSA nimmt nach Abb. 5.1-4 B mit steigender Partikelgröße zu. Bei hohem Umsatz dagegen nimmt die Reaktorselectivität zu PSA mit größer werdender Splitfraktion ab.

Die Ursache für diese Abweichung liegt in der Beeinflussung der Reaktion durch inneren Stofftransport und im Fall der 0,8-1 mm großen Splitpartikeln zusätzlich durch äußeren Stofftransport (Anhang A.2.3). Der Wert für den dimensionslosen Konzentrationsgradienten über die Grenzschicht beträgt für die großen Splitteilchen ungefähr 0,5 und lässt auf einen Einfluss des äußeren Stofftransports auf die Reaktion schließen.

Der innere Stofftransport kann über die Weisz-Zahl  $Wz$  [113] und den Porennutzungsgrad  $\eta$  abgeschätzt werden (Anhang A.2.4). Die Weisz-Zahl gibt das Verhältnis aus effektiver Reaktionsgeschwindigkeit und Porendiffusion an. Der Porennutzungsgrad beschreibt das Verhältnis zwischen der effektiven

Reaktionsgeschwindigkeit und der maximal möglichen Reaktionsgeschwindigkeit. Mit der Annahme einer Reaktion 1. Ordnung und den verwendeten Daten, die im Anhang A.2.4 zusammengestellt sind, ergibt sich für eine Kugelgeometrie gemäß Abb. 5.1-5 die Darstellung des Porennutzungsgrades über der Weisz-Zahl.



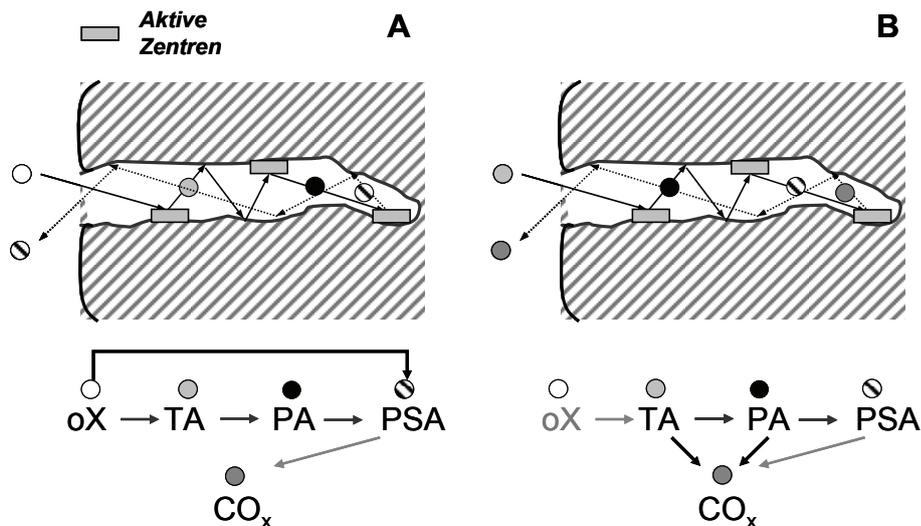
**Abb. 5.1-5:** Darstellung des Porennutzungsgrades über der Weisz-Zahl für verschiedene Splitfraktionen

Ein Porennutzungsgrad von über 97 % ist erwünscht, da dann Konzentrationsgradienten im Korn vernachlässigbar sind (Anhang A.2.4).

Wie in Abb. 5.1-5 ersichtlich, nimmt der Porennutzungsgrad bereits ab einer Splitgröße von 0,22-0,5 mm deutlich ab, und die Weisz-Zahl nimmt Werte über 0,6 an. Der Umsatzverlauf an verschiedenen Partikelgrößen ist also gekoppelt an innere Stofftransporteffekte. Je größer die Partikel werden, desto geringer ist der Porennutzungsgrad, und umso deutlicher nimmt der Umsatz bei gleicher Verweilzeit ab.

Eine Hemmung durch inneren Stofftransport macht sich auch in der Produktverteilung bemerkbar. Die Reaktionsgeschwindigkeit von o-Xylol ist nach Boger [49] zum ersten Zwischenprodukt Tolualdehyd und direkt zu  $\text{CO}_x$  deutlich geringer als die Geschwindigkeit der Weiterreaktion der Zwischenprodukte Tolualdehyd und Phthalid zu PSA. Eine Transporthemmung wirkt sich am stärksten auf die schnelleren Reaktionen aus.

Zur Erklärung soll das Reaktionsschema im Porensystem am Beispiel einer Einzelpore, die in Abb. 5.1-6 skizziert ist, erläutert werden.



**Abb. 5.1-6:** Modell einer Einzelpore und die darin ablaufende Reaktion

A: Modell für den niedrigen Umsatzbereich ( $< \sim 65\%$ )

B: Modell für den hohen Umsatzbereich ( $> \sim 65\%$ )

Zum besseren Verständnis ist es notwendig, die Selektivität im niedrigen (Abb. 5.1-6 A) und im hohen Umsatzbereich (Abb. 5.1-6 B) getrennt zu betrachten.

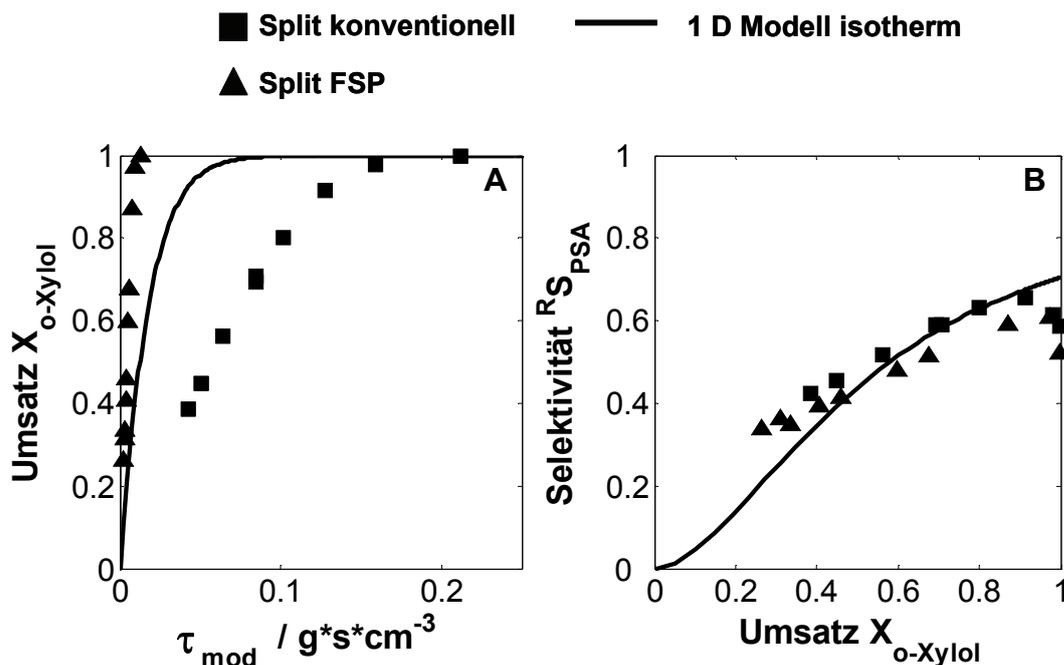
Mit zunehmender Partikelgröße bzw. Splitfraktion nimmt die Verweilzeit der Reaktanten im Porensystem zu. Im niedrigen Umsatzbereich hat das zur Folge, dass o-Xylol in das Porensystem eintritt und innerhalb der Pore bis zu PSA umgesetzt wird. Die Zwischenprodukte TA und PA werden im extremen Fall nicht detektiert. PSA tritt aus der Pore aus und wird vermehrt nachgewiesen. Durch diesen Verlauf wird der direkte Reaktionspfad von o-Xylol zu PSA vorgetäuscht, der eine Erhöhung der Kornselektivität zu PSA (Abb. 5.1-4 B) und gleichzeitig eine Verringerung der Selektivitäten zu den Zwischenprodukten PA und TA zur Folge hat (Anhang Abb. A.3-1).

Im hohen Umsatzbereich (Abb. 5.1-6 B) nimmt die Konzentration des Eduktes ab und es liegen vermehrt die Zwischenprodukte TA und PA sowie PSA vor. Diese Produktmischung tritt dann ebenfalls wieder in das Porensystem ein. Die Zwischenprodukte werden zu PSA umgesetzt oder bereits direkt zu  $CO_x$  abgebaut. PSA reagiert ebenfalls im Porensystem weiter zu  $CO_x$ . Die Selektivität zu PSA (Abb. 5.1-4 B) nimmt als Folge im hohen Umsatzbereich mit steigendem Partikeldurchmesser zugunsten der Selektivitäten zu  $CO_2$  und CO ab (Anhang Abb. A.3-1).

Da die kleinste Splitpartikelfraktion (0,15-0,2 mm) nach wie vor eine hohe Kornselektivität aufweist und nur einen Porennutzungsgrad von 92 % (Anhang Tab. A.2-5) besitzt, lässt sich eine Beeinflussung der Reaktion durch Porendiffusion nicht ausschließen (Abb. 5.1-4 B).

### 5.1.3 Vergleich der Splitpartikel aus der Flammensprühpyrolyse und aus konventionellem Katalysator

Ein Vergleich der Vollkontakte aus verschiedenen Herstellungsmethoden in Abb. 5.1-7 zeigt, dass der FSP-Katalysator den gleichen Umsatz mit einer 10 fach geringeren Verweilzeit erreicht als der konventionelle Katalysator. Mit der Annahme einer Reaktion 1. Ordnung hat der FSP-Katalysator eine um den Faktor 10 höhere Aktivität.



**Abb. 5.1-7:** Vergleich der experimentellen Daten (Split 0,15-0,2 90\_10\_55 FSP, Split 0,22-0,5 10\_10 konv) mit einem isothermen eindimensionalen Modell (entspricht dem Modell aus Kapitel 3.1.3 in Abb. 3.1-2) A: Umsatz über Verweilzeit, B: Selektivität zu PSA über Umsatz

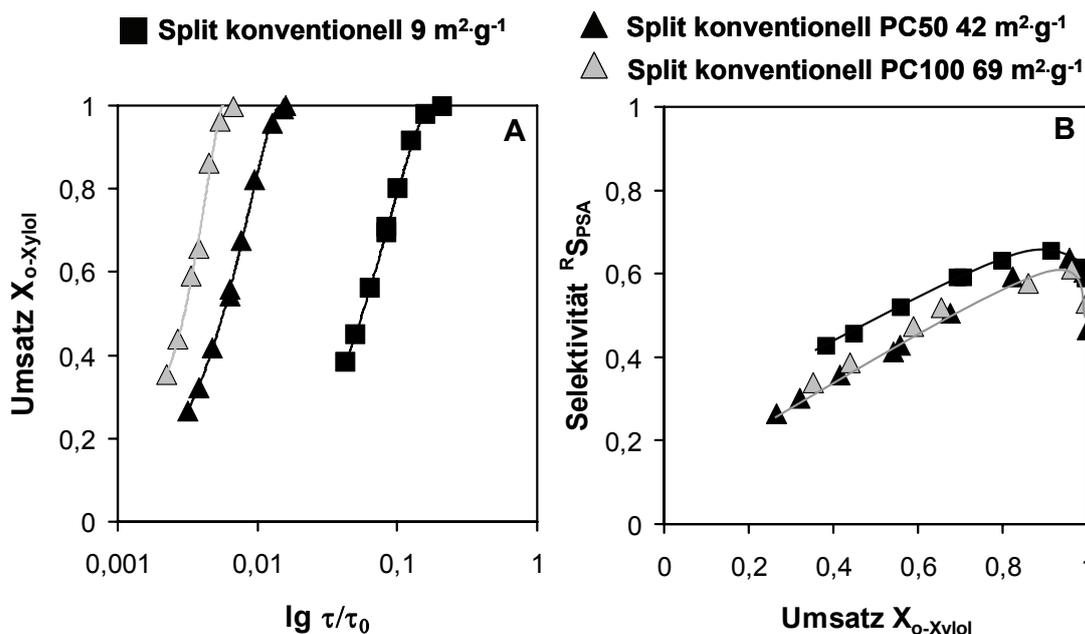
Der Grund hierfür liegt in der BET-Oberfläche die bei dem FSP-Katalysator ebenfalls um den Faktor 10 höher ist und sich dadurch ein größerer Anteil für die Reaktion aktiver monomere Vanadiumspezies ausbilden kann. Eine hohe Aktivität des Katalysators ist wünschenswert, da dadurch die Raum-Zeit-Ausbeute mit der gleichen Menge an Aktivkomponente gesteigert werden kann. Vorausgesetzt wird dabei, dass die Selektivitäten zu PSA der unterschiedlichen Katalysatoren im gleichen Größenbereich liegen.

Ein Vergleich mit dem Modell aus Kapitel 3 und folglich dem Katalysator den Calderbank et al. [87] zur Bestimmung der Kinetik einsetzte (Abb. 5.1-7 A) macht

deutlich, dass der hier verwendete konventionelle Katalysator einen erheblich geringeren Umsatz bei gleicher Verweilzeit liefert. Mit dem FSP-Katalysator ist dagegen ein höherer Umsatz erreichbar. Die Selektivität zu PSA des konventionellen Vollkontakts ist in einem Umsatzbereich von 0,4 bis 0,9 gut vergleichbar mit der des Katalysators von Calderbank et al. (Abb. 5.1-7 B). Die Selektivität zu PSA des Splitkatalysators aus der Flammensprühyrolyse hingegen liegt in diesem Umsatzbereich tendenziell etwas tiefer als die Selektivität die mit dem Modell berechnet wurde. Wie bereits in Kapitel 5.1.2 gezeigt, können bei diesem Katalysator auch bei der kleinsten Splitfraktion Einflüsse des inneren Stofftransports nicht ausgeschlossen werden. Bei kleinen Umsätzen ist die aus dem Modell berechnete Selektivität niedriger als die experimentell ermittelte. Dies ist auf den kinetischen Ansatz (siehe Kap. 3.1.3) zurückzuführen, bei dem der direkte Pfad von o-Xylol zu PSA nicht berücksichtigt wird.

Zur Erhöhung der Aktivität des hier eingesetzten konventionellen Katalysators kann  $TiO_2$  mit einer größeren BET-Oberfläche eingesetzt werden.

Hergestellt wurde dieser Katalysator auf Basis einer konventionellen Rezeptur mit den Titandioxiden PC50 und PC100. Der Gehalt an Vanadium beträgt 10 Gew. % um einen Vergleich zum FSP-Katalysator zu ermöglichen. Im Folgenden sollen die Katalysatoren nach den verwendeten Titandioxiden PC50 und PC100 benannt werden. Der PC50 Katalysator hat eine Oberfläche von  $42 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und der PC100 Katalysator weist eine Oberfläche von  $69 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  auf. Der bisher gezeigte Katalysator mit einer Oberfläche von  $9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  wird weiterhin als konventioneller Split bzw. Vollkontakt bezeichnet. Mit der Annahme, dass die Aktivität eines Katalysators mit von der BET-Oberfläche abhängt (Kapitel 2.2.3), ist mit dem PC100 Katalysator eine höhere Aktivität zu erwarten. Da mit steigender Aktivität des Katalysators das Risiko einer Beeinflussung der Reaktion durch inneren Stofftransport zunimmt, wurde mit dem PC100 Katalysator die kleinste mögliche Fraktionsgröße von 0,15-0,22 mm gewählt. Die Wz-Zahl bei diesem Katalysator beträgt 0,42 (Anhang A.2.4, Tab. A.2-6). Der PC50 Katalysator, dessen Partikelgrößen im Bereich von 0,22-0,5 mm liegen, liefert in der Abschätzung der Wz-Zahl mit 0,56 einen vergleichbaren Wert zu dem des PC100 Katalysator. Der Vergleich der konventionellen Vollkontakte, hergestellt mit unterschiedlichen Titandioxiden, ist in Abb. 5.1-8 dargestellt.



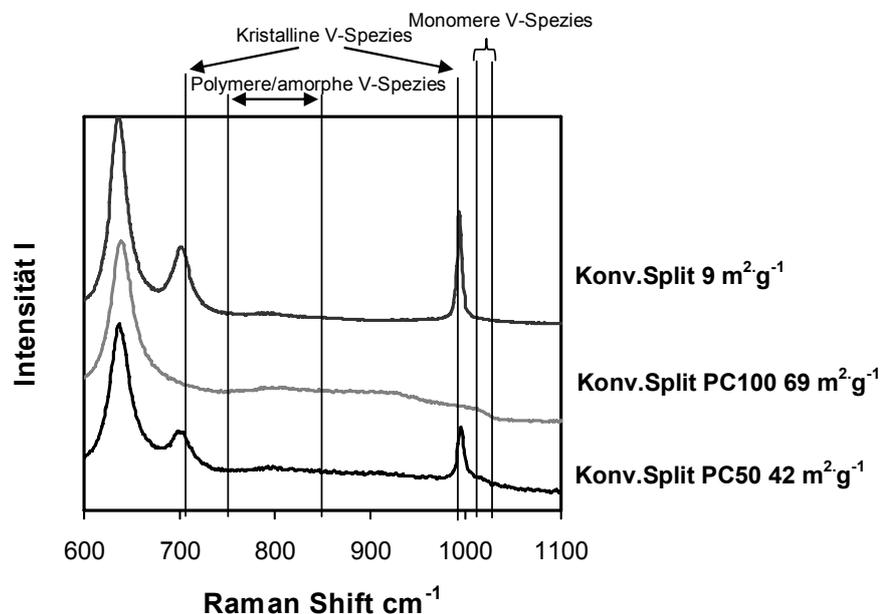
**Abb. 5.1-8:** Katalytischer Vergleich konventioneller Katalysatoren hergestellt mit Titandioxiden unterschiedlicher spezifischer Oberflächen (Split 0,22-0,5 10\_10 konv, Split 0,15-0,2 69\_10 konv (PC100), Split 0,22-0,5 42\_10 konv (PC50)) A: Umsatz über Verweilzeit ( $\tau_0=1 \text{ g s}^{-3}$ ), B: Selektivität zu PSA über Umsatz

In Abb. 5.1-8 A wurden, um die katalytischen Messungen wegen Unterschiede im Umsatz besser darstellen zu können, diese gegen den Logarithmus der modifizierten Verweilzeit aufgetragen. Der PC100 Katalysator mit der größten Oberfläche von 69 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> weist den höchsten Umsatz auf. Wird die Aktivität der Katalysatoren über die Annahme einer Reaktion 1. Ordnung abgeschätzt, zeigt sich, dass der konventionelle Katalysator mit einer Oberfläche von 9 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> eine ungefähr 8-fach geringere Aktivität im Vergleich zum PC50 Katalysator besitzt. Die Aktivität nimmt deutlich mit der BET-Oberfläche zu.

In Abb. 5.1-8 B zeigen die Katalysatoren PC50 und PC100 den gleichen Selektivitätsverlauf zu PSA. Die Selektivität in einem Umsatzbereich von 30-90 % ist dagegen beim Katalysator mit einer Oberfläche von 9 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> deutlich höher. Bei Umsätzen größer 90 % liegen die Selektivitäten zu PSA der verschiedenen Katalysatoren auf nahezu gleichem Niveau. Die höhere Selektivität zu PSA am Katalysator mit 9 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> hat eine geringere Selektivität zu Phthalid zur Folge. Für alle dargestellten Katalysatoren ist die Selektivität zu den Restprodukten und zu TA nahezu identisch (Anhang Abb. A.3-2). Die Selektivität zu den Restprodukten nimmt zuerst im niedrigen Umsatzbereich leicht ab, bevor sie bei höheren Umsätzen ansteigt. Die Abnahme der Selektivität bei niedrigen Umsätzen kann auf die Bildung von Teerprodukten zurückgeführt werden, die vornehmlich bei kleinen Umsätzen gebildet

werden und in den Restprodukten berücksichtigt sind (Kapitel 2.2.2). Eine genaue Analyse dieser Teerprodukte war nicht möglich.

Die unterschiedlichen Selektivitäten zu PSA an den Katalysatoren in Abb. 5.1-8 B können nicht ausschließlich durch verschiedene Vanadiumspezies (Abb. 5.1-9) erklärt werden.



**Abb. 5.1-9:** Raman-Spektren vom konventionell hergestellte Katalysatoren mit unterschiedlichen BET-Oberflächen

Der PC100 Katalysator, mit nur monomeren und amorphen Vanadium-Spezies weist die gleiche Selektivität auf wie der PC50 Katalysator, der nach Abb. 5.1-9 zusätzlich kristalline Spezies enthält. Kristalline Vanadiumspezies sind mit konventionellen Katalysatoren bei ungefähr  $708$  und  $994\text{ cm}^{-1}$  detektierbar [114, 115, 116]. Die Schulter bei  $1010$  bis  $1020\text{ cm}^{-1}$  kann der endständigen  $V=O$  Bindung der monomeren Spezies zugeordnet werden [117]. Im Bereich von  $750$  bis  $850\text{ cm}^{-1}$  sind die  $V-O-V$  Brücken der polymeren Spezies und amorphen Vanadium-Strukturen feststellbar [118, 112, 119].

Zusätzlich zu den Vanadiumspezies unterscheiden sich die Katalysatoren in ihrer BET-Oberfläche. Möglicherweise hat die BET-Oberfläche im Zusammenhang mit den Vanadiumspezies einen Einfluss auf die Selektivität.

Weitere Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit sollten mit Schalenkontakt-katalysatoren durchgeführt werden. Um die Dicke der Katalysatorschicht so einzustellen, dass keine Transporthemmung auftritt, werden die Partikelgrößen der hier untersuchten Vollkontakte in eine maximale Schichtdicke umgerechnet.

Zur Bestimmung der Wz-Zahl wird bei Partikeln aus reiner Aktivkomponente mit einer idealisierten Kugelgeometrie die charakteristische Länge  $\delta$  mit

$$\delta = \frac{d_p}{6} \quad 5.1-1$$

mit:  $d_p$  Partikelgröße in m

berücksichtigt. Ein Vollkontakt mit einer Partikelgröße von 0,8 mm besitzt also eine charakteristische Länge von 130  $\mu\text{m}$ . Bei der Bestimmung der Wz-Zahl an beschichteten Trägern wird dagegen die Dicke der Katalysatorschicht direkt als charakteristische Länge betrachtet. Die äquivalente charakteristische Länge einer Katalysatorschicht auf einem Träger wäre danach ebenfalls 130  $\mu\text{m}$ . Anders ausgedrückt, kann mit dem konventionellen Katalysator ( $9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) eine Hemmung der Reaktion durch inneren Stofftransport bis zu einer Schichtdicke von 130  $\mu\text{m}$  ausgeschlossen werden. Die kritischen charakteristischen Längen (Schichtdicken), berechnet aus den Partikelgrößen der Vollkontakte sind in Tab. 5.1-1 zusammengefasst.

**Tab. 5.1-1:** Charakteristische Längen, mit denen gerade eine Hemmung der Reaktion durch inneren Stofftransport ausgeschlossen werden kann..  $\varepsilon_K=0,43$  (siehe Anhang A.2.4)

Katalysator	Charakteristische Länge $\delta$ in $\mu\text{m}$
Split 10_10 konv,	< 130
Split 42_10 konv (PC50)	< 40
Split 69_10 konv (PC100)	< 25
Split 90_10_55 FSP	<< 25

Fazit:

Generell konnte gezeigt werden, dass sowohl mit dem Katalysator aus  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln als auch mit dem konventionellen Katalysator eine hohe Aktivität erzielt werden kann. Die Selektivitäten zu PSA der konventionellen Katalysatoren als auch die des FSP-Katalysators liegen bei hohem Umsatz ( $X_{\text{o-Xylol}} \rightarrow 1$ ) im ähnlichen Größenbereich. Bei gleicher Katalysatormenge und Selektivität zu PSA ist mit einer höheren Aktivität eine gesteigerte Raum-Zeit-Ausbeute zu erwarten. Gleichzeitig führt aber die hohe Aktivität zu einer erhöhten Wärmeentwicklung im Bett.

Beim Einsatz eines Schalenkontaktes ist die Schichtdicke aus der entsprechenden aktiven Komponente zu berücksichtigen. Die Schicht sollte, je nach Aktivkomponente, eine kritische Dicke nicht überschreiten.

Wünschenswert ist es also, einen hoch aktiven Katalysator in einer dünnen Schicht auf einem Träger einzusetzen zu können. Mit Schwämmen als Katalysatorträger ist der Einsatz einer solchen Katalysatorschicht denkbar. Die Schwammstruktur verbessert den Wärmetransport im Katalysatorbett (Kapitel 3) und erhöht die volumenspezifische Oberfläche um den Faktor zwei gegenüber technisch eingesetzten 6 mm Kugelschüttungen.

Welcher der untersuchten Katalysatoren für die Beladung von Schwämmen geeignet ist, zeigt Tab. 5.1-2.

**Tab. 5.1-2:** Gegenüberstellung der untersuchten Vollkontakte und Bewertung der damit durchführbaren Beschichtung von Trägern.

	Konventioneller Katalysator	Katalysator aus der Flammensprühpyrolyse
Selektivität zu PSA	+	+
Aktivität	+	+
Beschichtbarkeit	-	+
Reproduzierbarkeit der Beschichtung	-	+

Mit einem konventionellen Katalysator ist eine gleichmäßige Beschichtung, ohne beispielsweise die Fenster und Zellen zu verschließen, nur durch ein aufwändiges Verfahren denkbar, in dem in zwei Stufen zuerst das TiO<sub>2</sub> und dann das V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aufgebracht werden. Zudem haben unsere Untersuchungen gezeigt, dass die Beschichtung mit einem konventionellen Katalysator von einer Vielzahl an Parametern beeinflusst wird, was eine reproduzierbare Herstellung der Katalysatorschicht erschwert.

Der FSP-Katalysator kann dagegen in einem Schritt reproduzierbar direkt oder über das so genannte Tauchbeschichtungsverfahren auf den Schwämmen abgeschieden werden. Dieser Katalysator wird daher ausschließlich für weitere Untersuchungen als Aktivkomponente auf Trägerstrukturen verwendet. Inwieweit hierzu Schwämme als Katalysatorträger geeignet sind, wird im Folgenden näher untersucht.

## 5.2 Voruntersuchungen an katalysatorbeschichteten Schwämmen

In Kapitel 2.1 wurden Anwendungen von keramischen Schwämmen als Katalysatorträger oder auch als Filter vorgestellt. Aus der Literatur sind derzeit keine Untersuchungen zum Einsatz von Schwämmen in der partiellen Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid (PSA) bekannt. In Kapitel 3 konnte anhand einer Simulation gezeigt werden, dass Schwämme als Katalysatorträger in einer solchen Reaktion durchaus zu einer Leistungssteigerung des Reaktors beitragen können.

Die Messungen der partiellen Oxidation von o-Xylol sollen ebenfalls Aufschluss darüber geben, ob der Einsatz von Schwämmen als Katalysatorträger gegenüber der Anwendung konventioneller Schalenkontakte von Vorteil ist. Dazu ist ein Vergleich von Messergebnissen mit solchen Katalysatoren nötig. Allerdings muss überprüft werden, inwieweit die Schwämme, hinsichtlich des Materials, der fluiddynamischen Eigenschaften und der ppi-Zahl, einen Einfluss auf die Reaktion haben und dadurch die katalytischen Ergebnisse verfälschen könnten. Deshalb werden im Folgenden derartige Einflüsse vorab untersucht. Im Vorgriff auf später diskutierte Ergebnisse (Kapitel 5.3) werden Katalysatoren benutzt, die durch direkte Beschichtung des Schwammes durch Flammensprühpyrolyse und durch das so genannte Tauchbeschichtungsverfahren hergestellt wurden.

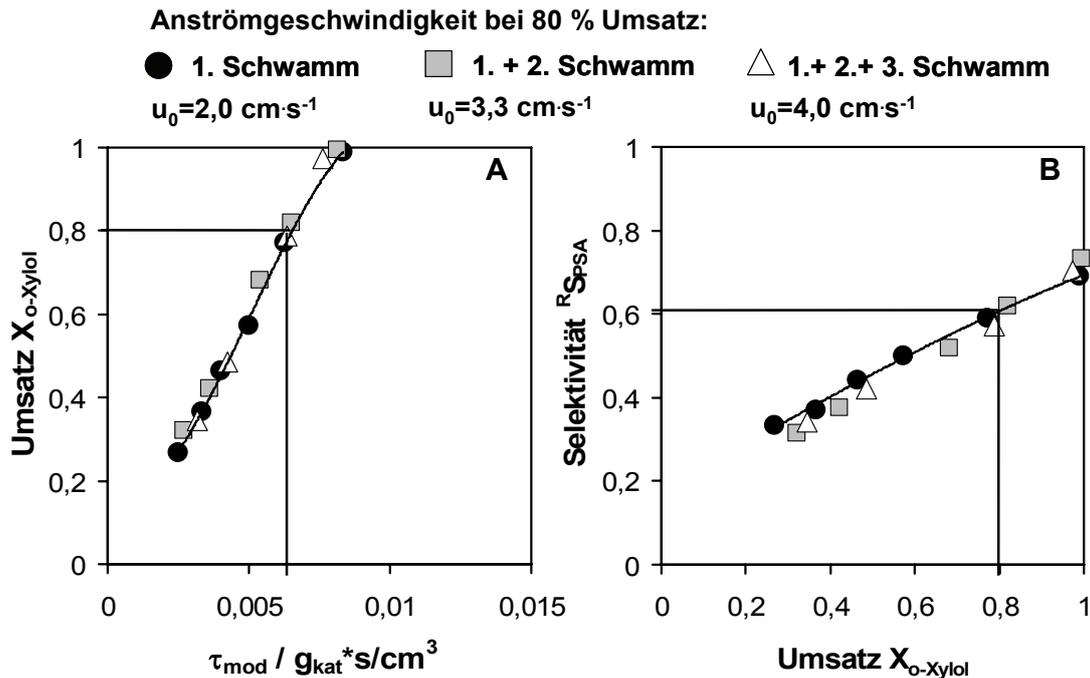
Die in den Versuchen gewählten Reaktionsbedingungen sind im Anhang in Tabelle A.3-1 zusammengefasst.

### 5.2.1 Strömungseinflüsse

In Kapitel 2.1.4 wurde gezeigt, dass über die Strömung in Schwämmen bisher wenig bekannt ist. Zudem sind die vereinzelt abgeschätzten Einflüsse von Strömungsbedingungen auf den äußeren Stofftransport oder auf das Strömungsprofil (Pfropfenströmung ohne axiale Dispersion) nur bedingt gültig, da in der vorhandenen Laboranlage bei niedrigen Werten der Reynoldszahl und Pecletzahl gemessen wurde (Anhang Gl. A.2-4 in A.2.1) [37, 40].

Theoretische Abschätzungen zeigen (Anhang Tab. A.2-4 (9)), dass kein Einfluss des äußeren Stoffübergangs bei dem sehr aktiven FSP-Katalysator auf Schwämmen vorliegt. Dies musste experimentell bestätigt werden.

Dazu wurden 20 ppi Mullit-Schwämme direkt durch Flammensprühpyrolyse (S\_M 20ppi H 53\_10\_55 FSP 123) beschichtet. Die Bettlänge bei diesem Versuch betrug insgesamt 10 cm. Durch eine stufenweise Verlängerung des Katalysatorbettes wurden gleiche Umsatzbereiche durch eine höhere Anströmgeschwindigkeit realisiert.



**Abb. 5.2-1:** Einfluss der Anströmgeschwindigkeit auf Umsatz und Selektivität

(S\_M 20ppi H 53\_10\_55 FSP 123). A: Umsatz über Verweilzeit, B: Selektivität zu PSA über Umsatz

Die gesamte Versuchsreihe gestaltete sich folgendermaßen:

1. Versuch: Der erste Schwamm wurde im Reaktor platziert und bei Umsätzen zwischen 20 und 99 % gemessen (Bettlänge 5 cm).
2. Versuch: Das Katalysatorbett mit dem ersten Schwamm, wurde durch das Einsetzen eines zweiten Schwammes auf insgesamt 7,5 cm verlängert.
3. Versuch: Mit dem dritten Schwammstück zusätzlich zu dem ersten und zweiten Schwamm wurde die Gesamtlänge der Schwammpackung auf 10 cm erhöht.

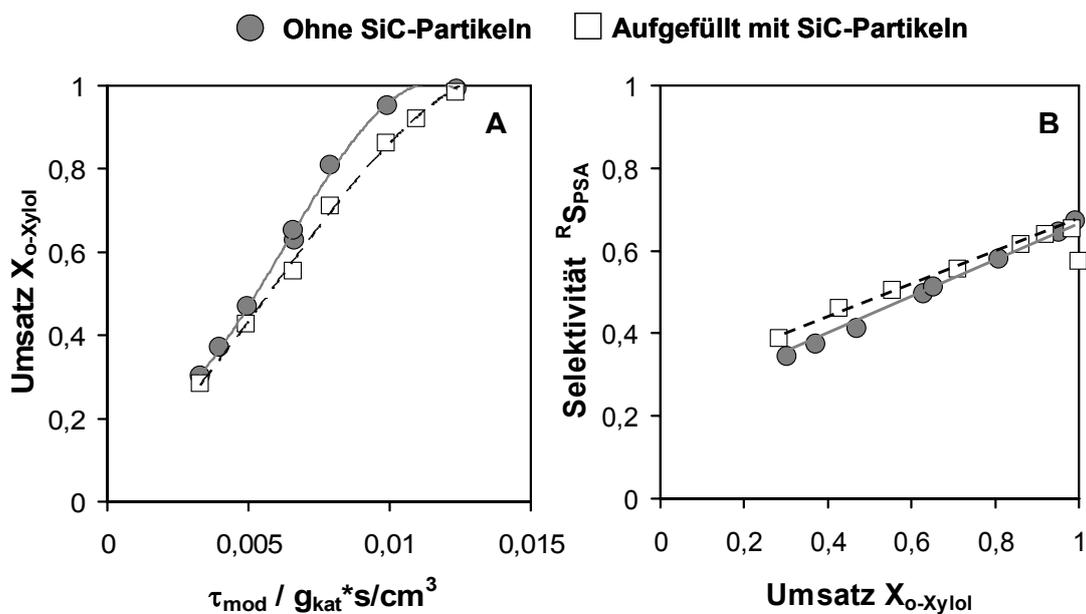
Abb. 5.2-1 zeigt die Messergebnisse der experimentellen Untersuchung. In Abb. 5.2-1 A ist der Umsatz über der modifizierten Verweilzeit dargestellt. Würde der äußere Stofftransport die Reaktion beeinflussen, müsste, bei gleicher modifizierter Verweilzeit der Umsatz, mit geringerer Anströmgeschwindigkeit abnehmen. Trotz Mengenzunahme der Aktivkomponente (1. Schwamm → 1. +2. +3. Schwamm) und folglich höherer Anströmgeschwindigkeit ist für alle drei Versuche der Umsatzverlauf gleich. Eine Hemmung der chemischen Reaktion durch äußeren Stoffübergang zwischen der Oberfläche der Schwämme und dem umgebenden Fluid ist bei Strömungsgeschwindigkeiten über  $2 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  auszuschließen.

Die Selektivität zu PSA (Abb. 5.2-1 B) ist ebenfalls unter den hier durchgeführten Reaktionsbedingungen von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängig, d.h. kein Schritt im Reaktionsnetz wird beeinflusst.

Eine weitere Frage war, ob das Verhalten des Reaktors mit der Modellvorstellung der Pfropfenströmung beschrieben werden kann. Dazu wurde der Hohlraum im Katalysatorschwamm mit feinen Inertpartikeln (SiC,  $d=0,2\text{mm}$ ) gefüllt. Auf diese Weise wird die Hydrodynamik von den SiC-Partikeln dominiert.

In einem Katalysatorbett aus SiC-Partikeln wird abhängig vom eingestellten Volumenstrom eine Bodensteinzahl zwischen 100 ( $120\text{ mL}_N/\text{min}$ ) und 430 ( $600\text{ mL}_N/\text{min}$ ) erreicht (Anhang Tab. A.2-1). Es kann also von einem idealen Strömungsrrohr ausgegangen werden, indem nahezu keine radialen Konzentrations- und Temperaturgradienten auftreten und die axiale Dispersion von Wärme und Stoff vernachlässigbar ist [50]. Zusätzlich wird die Annahme einer Pfropfenströmung durch das Mears-Kriterium bestätigt (Anhang A.2.2).

Die Untersuchung eines tauchbeschichteten 20 ppi Schwamms (S\_M 20ppi 53\_10\_55 FSP dip), mit und ohne SiC-Partikeln ist in Abb. 5.2-2 dargestellt.



**Abb. 5.2-2:** Einfluss des Auffüllens der Schwammhohlräume mit SiC-Partikeln..

(S\_M 20ppi 53\_10\_55 FSP dip) A: Umsatz über Verweilzeit, B: Selektivität zu PSA über Umsatz

Mit SiC-Partikeln in den Schwammhohlräumen nimmt der Umsatz bei gleicher Verweilzeit etwas ab. Vor allem bei hohen Verweilzeiten ist der Unterschied zwischen dem gefüllten und nicht gefüllten Schwamm größer. Die Selektivitäten zu PSA der beiden Messungen (Abb. 5.2-2 B) unterscheiden sich dagegen nur um ungefähr 3 Prozentpunkte bei Umsätzen unterhalb 70%. Mögliche Ursachen des voneinander abweichenden reaktionstechnischen Verhaltens könnten sein:

- Wärmeverteilung im Katalysatorbett und die daran gekoppelte Katalysatortemperatur
- Strömungseinflüsse.

Allgemein gilt für eine Schüttung aus katalytischen Partikeln, dass der Stoffübergangskoeffizient bei gleicher Sherwood-Zahl mit fallendem Partikeldurchmesser zunimmt (Gleichung 2.1-4 in Kapitel 2.1.3). Auch die Autoren von [25] haben experimentell anhand der CO-Oxidation nachgewiesen, dass der Stoffübergang bei Kugeln mit fallendem Partikeldurchmesser steigt.

#### *Wärmeverteilung im Katalysatorbett*

In Analogie zur Stoffübertragung nimmt die Wärmeübertragung zwischen der Partikeloberfläche und dem Fluid mit kleineren Partikeldurchmessern zu (Gleichung 5.2-1) [50].

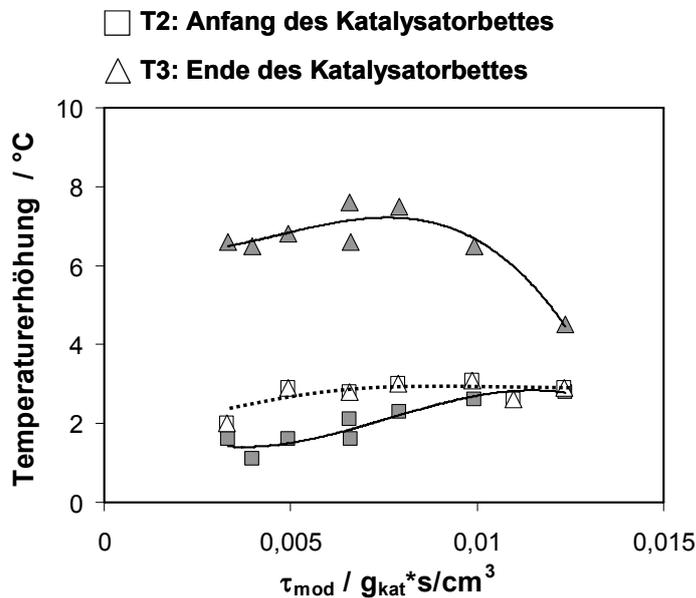
$$Sh = Nu \left( \frac{Sc}{Pr} \right)^{1/3} \quad 5.2-1$$

mit	Sh	Sherwood-Zahl (Kapitel 2.1)
	Nu	Nusselt Zahl $Nu = \alpha \cdot d_p / \lambda$ mit:
	$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient in $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
	$d_p$	Partikeldurchmesser in m
	$\lambda$	effektive Wärmeleitung in $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
	Sc	Schmidt-Zahl $Sc = \nu / D_{12}$
	$\nu$	kinematische Viskosität in $m^2 \cdot s^{-1}$
	$D_{12}$	binärer Diffusionskoeffizient in $m^2 \cdot s^{-1}$
	Pr	Prandtl-Zahl $Pr = \nu / \kappa$
	$\kappa$	Temperaturleitfähigkeit in $m^2 \cdot s^{-1}$

Die Wärmeabfuhr von der Katalysatoroberfläche zum umgebenden Fluid wird zudem durch die mikroskopische Rückvermischung in den kleinen Zwickelvolumina zwischen den SiC-Partikeln und der Schwammoberfläche verbessert.

Die gute Wärmeverteilung im SiC gefüllten Schwammbett, lässt sich anhand von Temperaturmessungen bestätigen. In Abb. 5.2-3 ist die durch die Reaktion entstehende Temperaturerhöhung am Anfang (T2) sowie am Ende (T3) des Katalysatorbettes über der modifizierten Verweilzeit dargestellt. Die über den kompletten Verweilzeitbereich konstanten Temperaturen am Anfang und am Ende des Katalysatorbettes, lassen auf eine gleichmäßige Wärmeverteilung schließen. Anders verhält es sich für den nicht

gefüllten Schwamm. Hier wird am Ende des Schwammes (T3) eine deutliche Temperaturerhöhung in Abhängigkeit der Verweilzeit gemessen.



**Abb. 5.2-3:** Temperaturerhöhung am Anfang und am Ende des Katalysatorbettes durch die Reaktion (*S\_M 20ppi 53\_10\_55 FSP dip*), □ Schwammhohlräume aufgefüllt mit SiC, ■ Schwammhohlräume nicht aufgefüllt.

Die Umsetzungsgeschwindigkeit von o-Xylol nimmt bei gleicher Eduktkonzentration mit steigender Temperatur nach dem Ansatz von Arrhenius zu. Eine bessere Wärmeabfuhr hat aufgrund einer geringeren Temperatur der Katalysatoroberfläche eine geringere Umsetzungsgeschwindigkeit von o-Xylol zur Folge. Demzufolge wird bei dem mit SiC gefüllten Schwamm ein geringerer Umsatz bei gleicher Verweilzeit erzielt (Abb. 5.2-2 A). Dieser Effekt kommt hauptsächlich bei hohen Verweilzeiten und folglich langsamen Strömungsgeschwindigkeiten zum tragen.

#### *Strömungseinflüsse:*

Eine Limitierung der Reaktion durch äußeren Stofftransport konnte bereits oben ausgeschlossen werden. Es ist anzunehmen, dass der Stoffübergang von der katalytischen Schwammoberfläche zum umgebenden Fluid durch die SiC-Partikel verbessert wird. Durch die kleinen Zwickelvolumina zwischen den Partikeln und der Schwammoberfläche liegen eine bessere mikroskopische Rückvermischung und eine höhere lokale Gasgeschwindigkeit vor.

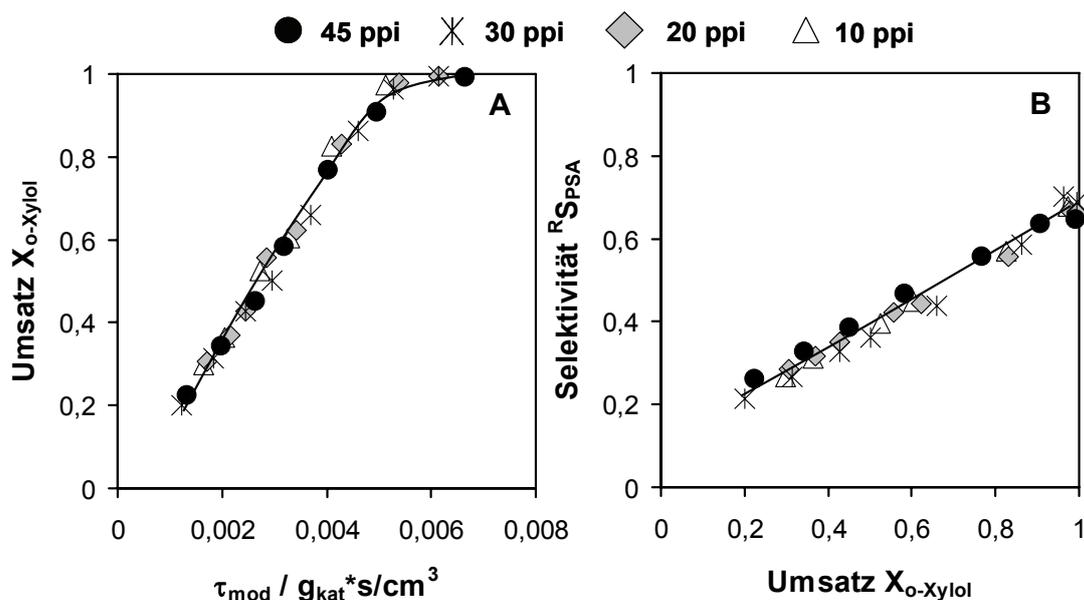
Ob in einem nicht gefüllten Schwamm Pfropfenströmung vorliegt, wurde bisher noch nicht untersucht. Wie bereits oben diskutiert, kann in dem gefüllten Schwamm von

einer Pfropfenströmung ausgegangen werden. Da die Abweichungen zwischen den Messungen in Abb. 5.2-2 B eher gering sind und die größere Diskrepanz in Abb. 5.2-2 A auf die bessere Temperaturverteilung im SiC gefüllten Schwamm zurückzuführen ist, kann eine nahezu vollständige Pfropfenströmung in den 20 ppi Schwämmen angenommen werden.

### 5.2.2 Einfluss der Schwammstruktur

Ein gängiges Maß zur Beschreibung der Schwammstruktur ist die ppi-Zahl (pores per inch). Je größer die ppi-Zahl ist, desto feinporiger ist der Schwamm. Der Druckverlust nimmt mit steigender ppi-Zahl zu, und der äußere Stoffübergang bzw. die Sherwoodzahl wird tendenziell kleiner [25].

Inwieweit die ppi-Zahl den Stofftransport und die Strömung beeinflusst, so dass eine Abhängigkeit des reaktionskinetischen Verhaltens von der ppi-Zahl entsteht, sollen die folgenden Untersuchungen zeigen.



**Abb. 5.2-4:** Einfluss der ppi-Zahl. (S\_M H 90\_10\_55 FSP)

A: Umsatz über Verweilzeit, B: Selektivität zu PSA über Umsatz

Die Ergebnisse zeigen, dass weder Umsatz noch Selektivitätsverlauf von der ppi-Zahl abhängt.

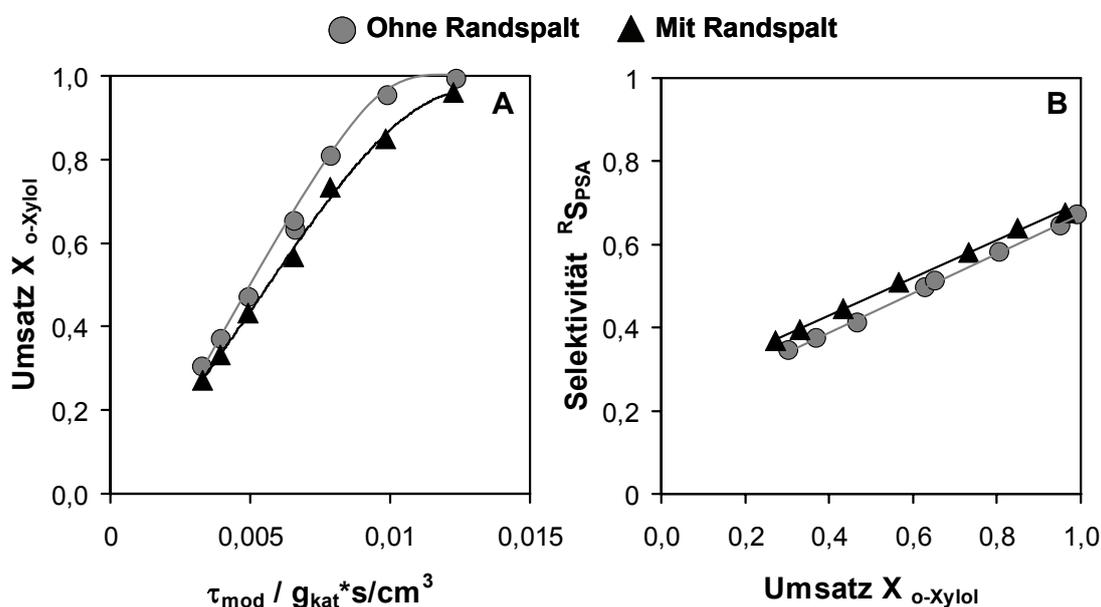
Dass bei der vorliegenden Arbeit keine Abhängigkeit von der ppi-Zahl gefunden wurde, kann möglicherweise auf die eingestellten Reaktionsbedingungen zurückgeführt werden. Die niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten ( $2-8 \text{ cm s}^{-1}$ ) beschränken das Strömungsverhalten wahrscheinlich eher auf einen laminaren Bereich

(Kapitel 2.1.4). Zudem wäre aufgrund unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeiten der Schwämme ein Einfluss der ppi-Zahl auf den Umsatz zu erwarten gewesen. In diesem Versuchsaufbau allerdings wurden die Schwämme mit einem Glasfaserband umwickelt um sie passgenau in den Reaktor einzusetzen. Dadurch wird der Wärmeübergang aus dem Inneren des Bettes zur Reaktorwand von diesem Glasfaserband limitiert. Eine bessere Wärmeabfuhr aufgrund einer höheren ppi-Zahl kommt nicht zum tragen.

Obwohl der Druckverlust [18] über ein 5 cm langer 20ppi Schwamm (Leerrohrgeschwindigkeit  $8 \text{ cm s}^{-1}$ ) um den Faktor 5 geringer ist (0,03 mbar) als über einen 45 ppi Schwamm (0,19 mbar), hat er keinen Einfluss auf die reaktionstechnische Messung.

### 5.2.3 Bypassseffekt

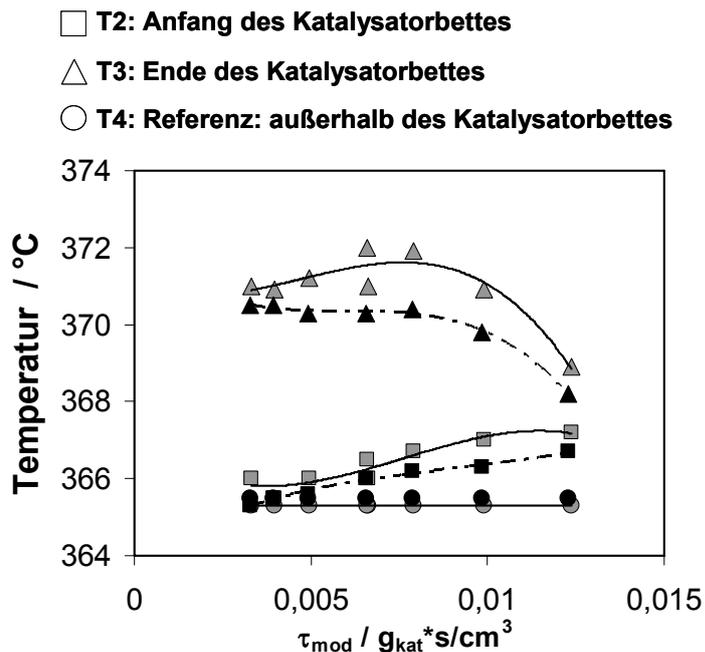
Der Bypassseffekt bei keramischen Schwämmen wurde anhand eines 20 ppi und eines 45 ppi Schwamms untersucht. Die Schwämme wurden jeweils ohne Glasfaserband in den Reaktor eingesetzt. Dadurch entsteht ein Randspalt von ca. 0,75 mm Breite.



**Abb. 5.2-5:** Untersuchung des Bypassverhaltens in einer Packung aus einem 20 ppi Schwamm. (*S\_M 20ppi 53\_10\_55 FSP dip*) A: Umsatz über Verweilzeit, B: Selektivität zu PSA über Umsatz

Die Ergebnisse sind in Abb. 5.2-5 und Abb. 5.2-7 wiedergegeben.

Der geringere Umsatz bei den Schwämmen mit Randspalt (Abb. 5.2-5 A) ist zum einen durch eine Bypassströmung und zum anderen durch eine tiefere Temperatur im Katalysatorbett zu erklären.



**Abb. 5.2-6:** Temperaturen im Katalysatorbett eines 20 ppi Schwammes (*S\_M 20ppi 53\_10\_55 FSP dip*), ■ mit Randspalt, □ ohne Randspalt

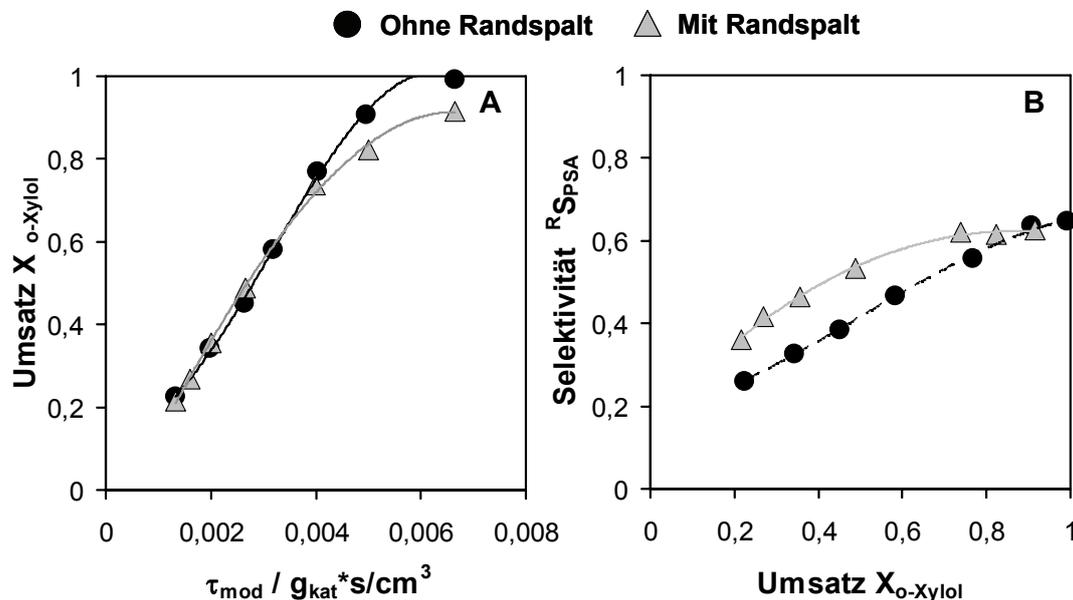
Wie Abb. 5.2-6 zeigt, sind bei den Messungen mit Randspalt die gemessenen Reaktorinnentemperaturen an den Messstellen eins bis drei tatsächlich um ca. 1-2 °C tiefer. Aufgrund des Aufbaus des Katalysatorbettes, dient hier die Messstelle T4 als Referenz. Bei beiden Versuchen befindet sich diese Messstelle T4 im SiC-Bett, außerhalb des Schwamms (Kapitel 4.2, Abb. 4.2-2). Die Temperatur T4 ist bei beiden untersuchten Anordnungen nahezu identisch.

Durch den Randspalt strömt ein Teil des Gasstroms am Katalysator vorbei, nimmt dadurch nicht an der Reaktion teil und wird nicht durch die Exothermie der Reaktion erwärmt. Stattdessen wirkt sich der Bypassstrom wie ein Kühlstrom an der Reaktorinnenwand aus.

Wie im Kapitel 5.3.2 gezeigt werden wird ist die Selektivität zu PSA (Abb. 5.2-5 B) bei der verwendeten Aktivkomponente unabhängig von der Temperatur im Reaktorinneren. Daher ist die Diskrepanz im Selektivitätsverhalten zwischen den Schwammbetten mit und ohne Randspalt, auf den Bypassstrom zurückzuführen. Bei einem 20 ppi Schwamm ist theoretisch kein ausgeprägter Bypasseffekt zu erwarten, da der mittlere Zellendurchmesser im Schwamm um den Faktor 1,6 größer ist als der Randspalt. Dennoch bietet der Randspalt einen freien Kanal für eine weitgehend ungehinderte Strömung.

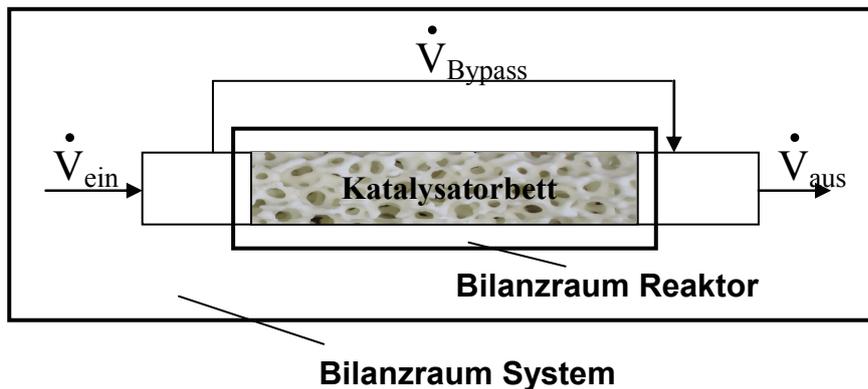
Ein deutlicher Einfluss des Randspaltes, zeigt sich in Abb. 5.2-7 A/B bei Messungen eines 45 ppi Mullit-Schwammes, der direkt mit FSP beschichtet wurde. Mit höherer

ppi-Zahl steigt aufgrund der feinporigeren Struktur der Druckverlust [25] etwas an. Darüber hinaus ist der Zelldurchmesser um den Faktor 1,2 kleiner als die Abmessungen des Randspaltes.



**Abb. 5.2-7:** Untersuchung des Bypassverhaltens in einer Packung aus einem 45 ppi Schwamm. (*S\_M 45ppi H 90\_10\_55 FSP*) A: Umsatz über Verweilzeit, B: Selektivität zu PSA über Umsatz

In Abb. 5.2-7 A zeigt sich nahezu die gleiche Verschiebung des Umsatzes, wie sie bereits von den Autoren in [120, 121, 122] für einen Bypasseffekt vorgestellt wurde. Bei niedrigen Verweilzeiten sind die Umsätze bei beiden Messungen nahezu identisch. Bei höheren Verweilzeiten weichen die Umsätze deutlich voneinander ab. Umsätze über 91 % konnten bei der Messung mit Randspalt nicht erzielt werden. Die Selektivitäten zu PSA (Abb. 5.2-7 B) und die zu den Nebenprodukten (Anhang Abb. A.3-3) zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom Randspalt. Bei Umsätzen kleiner als 80 % ist bei jeweils gleichem Umsatz, die Selektivität zu PSA in einem 45 ppi Schwamm mit Randspalt deutlich höher, als in einem Schwamm ohne Randspalt. Die Selektivitäten der Nebenprodukte TA und PA sind dagegen deutlich geringer. Bei höheren Umsätzen liegen in beiden Fällen nahezu die gleichen Selektivitäten vor. Der Anteil der Strömung durch den Randspalt (Bypassströmung) ist messtechnisch nicht quantifizierbar und lässt sich allenfalls modellhaft beschreiben. Eine schematische Darstellung in Abb. 5.2-8 erläutert die vereinfachte Bilanzierung eines Systems mit Bypass. Der Bypassstrom der intern am Schwamm vorbeiströmt, kann wie ein externer Volumenstrom beschrieben werden, der das Katalysatorbett ohne Stoffaustausch mit dem Hauptstrom umgeht.



**Abb. 5.2-8:** Darstellung der Bilanzierung des Reaktors im Falle einer Bypassströmung

Der Gasstrom, der durch den Katalysator strömt, ist um den Anteil  $x$  der Bypassströmung erniedrigt. Daraus lässt sich folgern, dass die tatsächliche Verweilzeit im Katalysator höher ist, als die für das Gesamtsystem angenommene. Die im Katalysatorbett vorliegende Verweilzeit lässt sich durch folgende Gleichung 5.2-2 beschreiben.

$$\tau_{mod} = \frac{m_{Kat}}{\dot{V}(1-x)} \quad 5.2-2$$

Mit dem prozentualen Bypassanteil  $x$  an der Gesamtströmung und Gleichung 4.3-3 (Kapitel 4.2), ist der Reaktorumsatz folgendermaßen definiert:

$$X_{Reaktor} = \frac{\dot{n}_{o-Xylol,0} - \dot{n}_{o-Xylol}}{\dot{n}_{0,o-Xylol,0} \cdot (1-x)} \quad 5.2-3$$

Im niedrigen Umsatzbereich kann ein linearer Zusammenhang zwischen dem Umsatz und der modifizierten Verweilzeit anhand Abb. 5.2-5 A und Abb. 5.2-7 A abgeschätzt werden. In dieser rein mathematischen Betrachtung entfällt dann die Abhängigkeit vom Bypass. Folglich fallen trotz Bypassströmung die Messpunkte mit und ohne Randspalt im tiefen Umsatzbereich zusammen. Erst im höheren Umsatzbereich, wenn kein linearer Zusammenhang mehr angenommen werden kann, wird der Einfluss des Bypass auf den Umsatzverlauf deutlich.

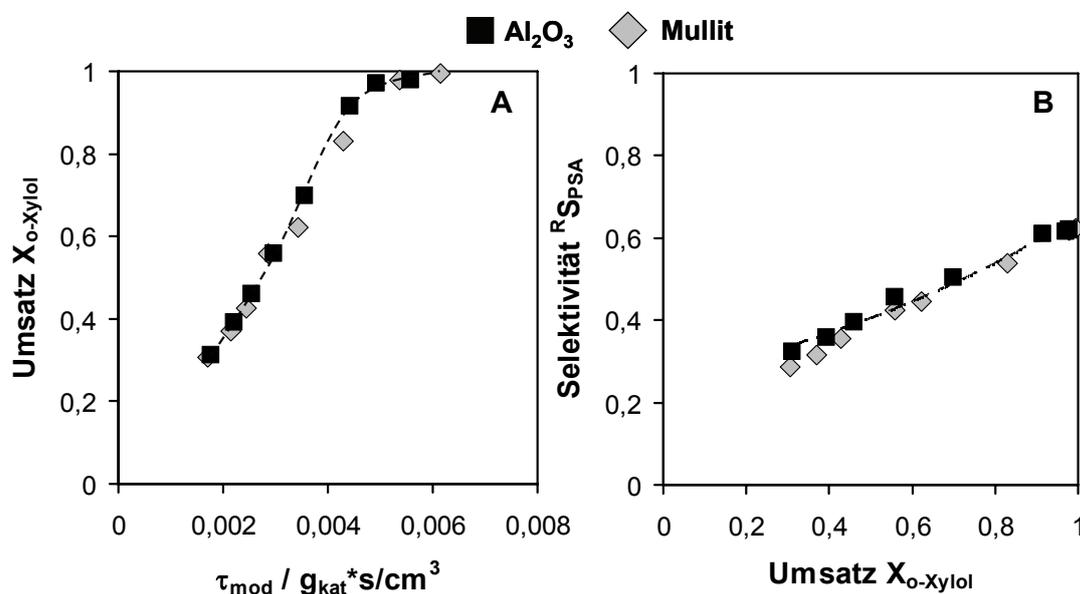
Die Selektivitäten zu PSA (Abb. 5.2-5 B und Abb. 5.2-7 B) sind jeweils auf den Systemumsatz bezogen. Beim Schwamm mit Randspalt entspricht der Systemumsatz aufgrund der Bypassströmung nicht dem Reaktorumsatz. Der Umsatz im Katalysatorbett (Reaktorumsatz) ist höher. Daher ist aufgrund des Bezugs der

Selektivität auf den Systemumsatz diese im Diagramm (Abb. 5.2-5 B und Abb. 5.2-7 B) nach links verschoben. Die Differenz zwischen dem Systemumsatz und dem Reaktorumsatz, die sich als Verschiebung entlang der Abszisse widerspiegelt, hängt vom Anteil der Bypassströmung an der Gesamtströmung ab. Die Selektivitäten an einem 45 ppi Schwamm (Abb. 5.2-7 B) sind deutlicher zu niedrigeren Umsätzen hin verschoben, als an einem 20 ppi Schwamm (Abb. 5.2-5 B). Der Anteil der Gesamtströmung, der als Bypass am Katalysatorbett vorbeiströmt, ist aufgrund des Verhältnisses der Abmessungen von Randspalt und Porendurchmesser in 45 ppi Schwammbett größer und der Bypasseffekt ist deutlicher festzustellen. Mit höherer ppi-Zahl steigen somit auch die Anforderungen an eine möglichst präzise Einpassung der Struktur in das Reaktorrohr.

### 5.2.4 Einfluss des Materials

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Mullit-(S\_M 20 ppi H 90\_10\_55 FSP) und Aluminiumoxid-Schwämme (S\_A 20 ppi H 90\_10\_55 FSP) untersucht.

Der Vergleich der beiden verschiedenen Trägermaterialien, mit jeweils gleicher Aktivkomponente, ist in Abb. 5.2-9 dargestellt.



**Abb. 5.2-9:** Einfluss des Trägermaterials auf die katalytischen Eigenschaften.

(S\_M 20 ppi H 90\_10\_55 FSP, S\_A 20 ppi H 90\_10\_55 FSP)

A: Umsatz über Verweilzeit, B: Selektivität zu PSA über Umsatz

Ein Einfluss des Trägermaterials ist weder beim Umsatz (Abb. 5.2-9 A) noch bei der Selektivität zu PSA (Abb. 5.2-9 B) an direkt beschichtete Schwämme feststellbar.

Abgesehen von katalytischen Wechselwirkungen der Aktivkomponente mit der Oberfläche des Trägers wäre ein Einfluss der Wärmeleitfähigkeit des Materials (Mullit:  $2\text{-}15\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $16\text{-}28\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) zu erwarten gewesen. Allerdings sind die exakten Werte für die Wärmeleitfähigkeit der Schwämme nicht bekannt, da Steghohlräume und Fremdphasen in der keramischen Matrix die Wärmeleitfähigkeit der reinen Materialien beeinflussen. Zusätzlich sind die Schwammstrukturen zur Einpassung in den Reaktor mit Glasfaserband umwickelt. Das Glasfaserband besitzt eine Wärmeleitfähigkeit, die nochmals bis um den Faktor 20 niedriger sein kann als die von Mullit. Daher limitiert das Glasfaserband den Wärmeaustausch zwischen Schwamm und Reaktorwand und die möglicherweise besseren Wärmeleitfähigkeiten des Materials werden nicht erfasst.

Fazit:

In diesem Teil der Arbeit wurde zunächst untersucht, inwieweit die Schwämme die katalytischen Ergebnisse beeinflussen könnten.

Im Rahmen des versuchstechnisch vorgegebenen Parameterfeldes konnte weder ein Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit, noch der ppi-Zahl und des Trägermaterials auf Selektivität und Umsatz festgestellt werden. Allerdings können Bypasseffekte, vor allem bei einem 45 ppi Schwamm, eine Rolle spielen. Es ist also wichtig, dass Schwämme, insbesondere feinporige, exakt in das Reaktorrohr eingesetzt werden.

Da hier die katalytischen Ergebnisse unabhängig von ppi-Zahl, Trägermaterial und Strömungsgeschwindigkeit sind, wird im folgenden Teil der Arbeit der FSP-Katalysator über unterschiedliche Verfahren auf Schwämme aufgebracht und dabei näher untersucht.

## 5.3 Untersuchung des FSP-Katalysators geträgert auf Schwämmen

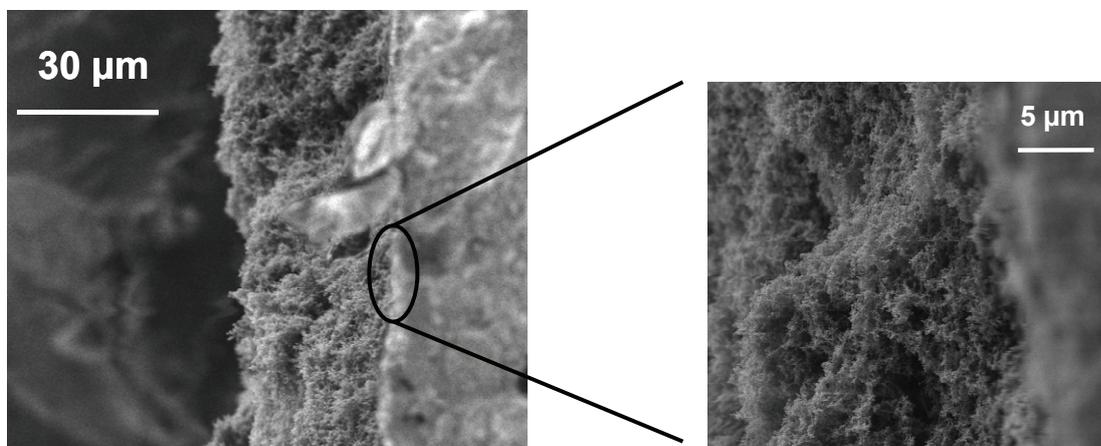
Zur Untersuchung des Katalysators, wurde dieser direkt durch Flammensprühpyrolyse (FSP) (Kapitel 4.1.3) oder durch das Tauchbeschichtungsverfahren (Kapitel 4.1.2) auf 20 ppi Mullit-Schwämme aufgebracht. Die Katalysatoren werden unter den in Tabelle A.3-1 (Anhang) gewählten Reaktionsbedingungen miteinander verglichen.

### 5.3.1 Vergleich von unterschiedlich beschichteten Schwämmen

Der Einfluss der Beschichtungsmethode auf das katalytische Verhalten wurde mit 20 ppi Mullit-Schwämmen untersucht.

#### *Eigenschaften der Katalysatorschichten*

Die Eigenschaften der Katalysatorschichten wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie und Stickstoff-Adsorptionsmethode ermittelt. Über die Rasterelektronenmikroskopie war ein Rückschluss auf die Schichtdicke möglich. Die Stickstoff-Adsorptionsmethode lieferte die Porendurchmesserverteilung in der Schicht.



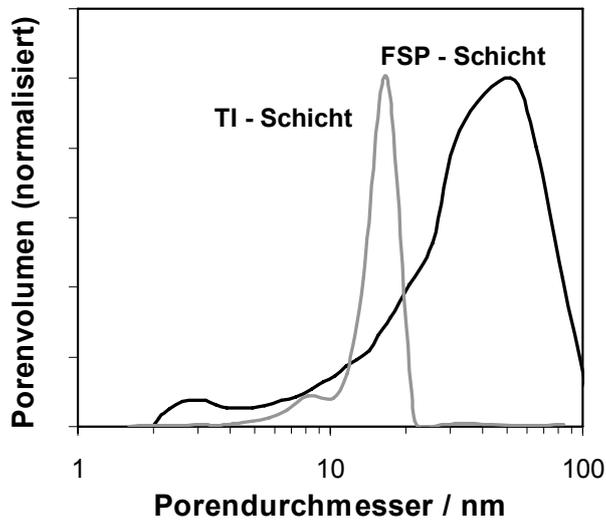
**Abb. 5.3-1:** Rasterelektronenmikroskopie der FSP-Schicht

Abb. 5.3-1 zeigt, dass die Schicht, die direkt durch Flammensprühpyrolyse gebildet wurde, sehr porös ist.

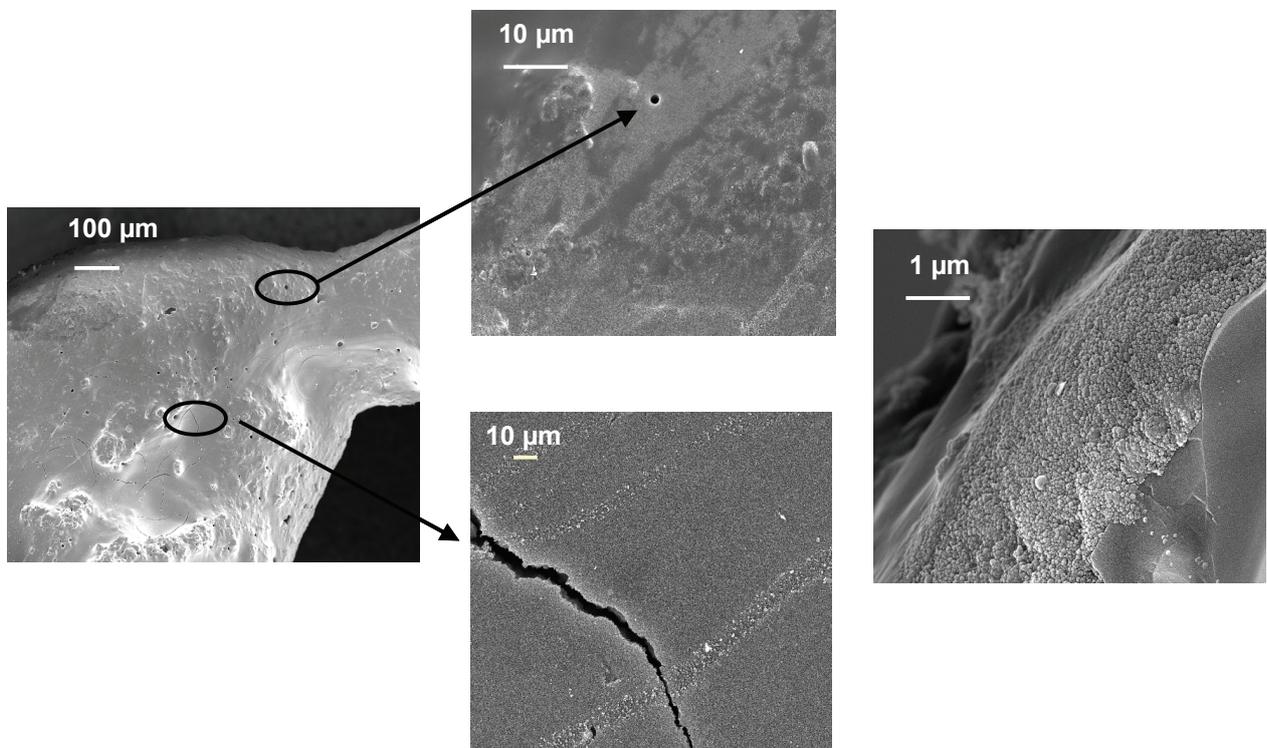
Durch eine Schüttung aus  $V_2O_5/TiO_2$ -Nanopartikel, deren Gewicht bekannt war, konnte eine Porosität von 90 % bestimmt werden. In der Literatur [77] wurden auf glatten Oberflächen bei einer vergleichbaren Schicht aus  $Pt/SnO_2$ -Partikeln, Porositäten von 98 % gefunden.

Die Porendurchmesserverteilung in Abb. 5.3-2 zeigt, dass in einer Schicht aus FSP-Partikeln (FSP-Schicht) die meisten Poren Größenordnungen zwischen 40 und 60 nm

aufweisen. Da sich die Partikel an bevorzugten Stellen abscheiden, variiert die Schichtdicke auf den Stegen zwischen 5 und 60  $\mu\text{m}$  (Anhang A.3.5, Abb. A.3-8).



**Abb. 5.3-2:** Porendurchmesserverteilungen der Katalysatorschichten hergestellt direkt durch Flammensprühpyrolyse (FSP-Schicht) und indirekt durch Tauchbeschichtung (TI-Schicht), bestimmt durch Stickstoffadsorption.



**Abb. 5.3-3:** Rasterelektronenmikroskopie der Schicht, hergestellt durch Tauchbeschichtung

Wie Abb. 5.3-3 zeigt, zeichnet sich die Schicht, die durch Tauchbeschichtung hergestellt wurde (TI-Schicht), dadurch aus, dass Fehlstellen in der Keramik, wie beispielsweise Poren, zum Teil mit Partikeln gefüllt werden. Außerdem kann es zu Trocknungsrissen in der Schicht kommen. Die Schicht weist eine gleichmäßige Dicke von ungefähr 2  $\mu\text{m}$  auf.

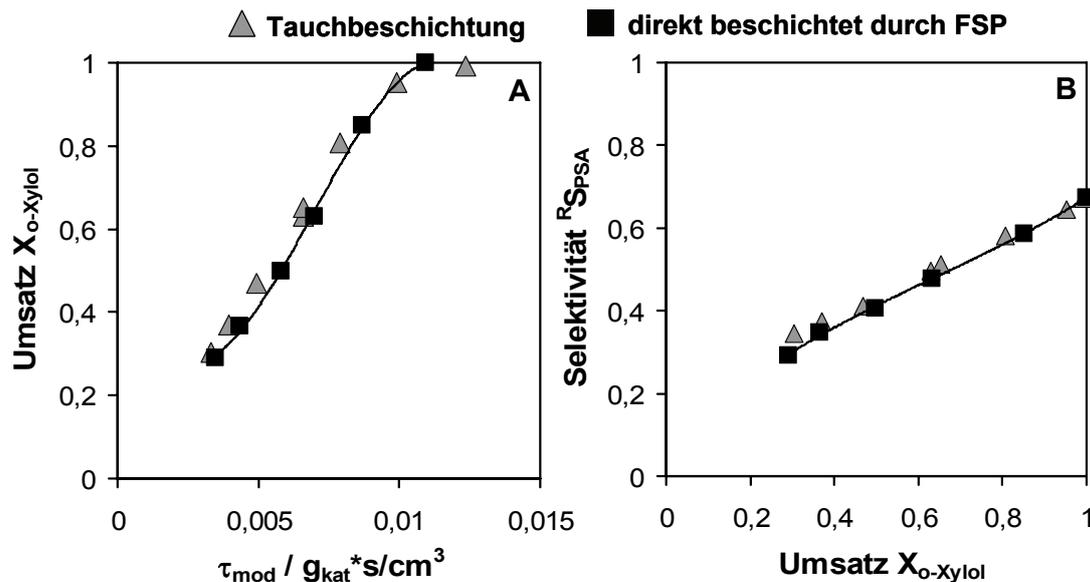
Die Porosität der Schicht wurde mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie bestimmt und beträgt 29 %. Anhand der Porendurchmesserverteilung in Abb. 5.3-2 wird deutlich, dass die Porendurchmesser der TI-Schicht in der Größenordnung von 10 bis 20 nm liegen und somit kleiner sind als die Poren der FSP-Schicht. Aufgrund der kleineren Poren und viel geringeren Porosität der TI-Schicht im Vergleich zur FSP-Schicht, ist bei der Tauchbeschichtung eine homogene Verteilung der Partikel auf der Oberfläche entscheidend. Eine Ansammlung von Aktivkomponente an bestimmten Stellen, hätte unterschiedliche Schichtdicken zur Folge. Schwankungen in der Schichtdicke könnten wiederum das katalytische Verhalten beeinflussen (siehe Kapitel 5.1.2).

Durch Untersuchungen mit Hilfe der Ramanspektroskopie konnte gezeigt werden, dass die FSP-Partikel auch durch Suspendierung nicht in ihren Eigenschaften wie beispielsweise der Vanadiumdispersion auf der Titandioxidoberfläche, verändert werden.

#### *Katalytische Untersuchungen*

Ein Einfluss der Beschichtungsmethode auf Umsatz und Selektivität, wurde anhand der in Abb. 5.3-4 A/B dargestellten Messungen untersucht.

Weder im Umsatzverlauf (Abb. 5.3-4 A) noch in der Selektivität zu PSA (Abb. 5.3-4 B) ist ein Einfluss der Beschichtungsmethode auf die katalytischen Ergebnisse bei den hier vorliegenden Beladungen an Aktivkomponente feststellbar.



**Abb. 5.3-4:** Untersuchung von Schwämmen, beschichtet direkt durch Flammensprühpyrolyse ( $S_M 20ppi H 53_{10} 55 FSP$ ) und indirekt durch Tauchbeschichtung ( $S_M 20ppi 53_{10} 55 FSP dip$ ).

A: Umsatz über Verweilzeit, B: Selektivität zu PSA über Umsatz

### Einfluss der Schichtdicke

Um den Einfluss der Schichtdicke bei der jeweiligen Beschichtungsmethode herauszuarbeiten, wurde die Beladung an Aktivkomponente auf dem Schwamm jeweils verdoppelt. Die berechneten Schichtdicken und Beladungen sind in Tab. 5.3-1 zusammengefasst. Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde die volumenspezifische Oberfläche des 20 ppi Mullit Schwammes mit Gleichung 2.1-2 (Kapitel 2.1) und den Werten aus Tabelle A.1-2 (Anhang) berechnet.

Bei der Abschätzung der Schichtdicke wurde eine gleichmäßige Beladung der Oberfläche angenommen. Wie bereits erwähnt, weisen die direkt beschichteten Schwämme keine gleichmäßige Verteilung der Partikel auf der Oberfläche auf. Die Schichtdicke ist daher ein gemittelter Wert.

Bei nahezu gleicher Beladung der Schwämme mit Aktivkomponente ist aufgrund der stark voneinander abweichenden Porositäten die abgeschätzte FSP-Schicht neun Mal ausgedehnter als die TI-Schicht. Die Einflüsse von Schichtdicke und Schichtdichte wurden in katalytischen Messungen untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.3-5 dargestellt.

Tab. 5.3-1: Bestimmung der Schichtdicke und Beladung

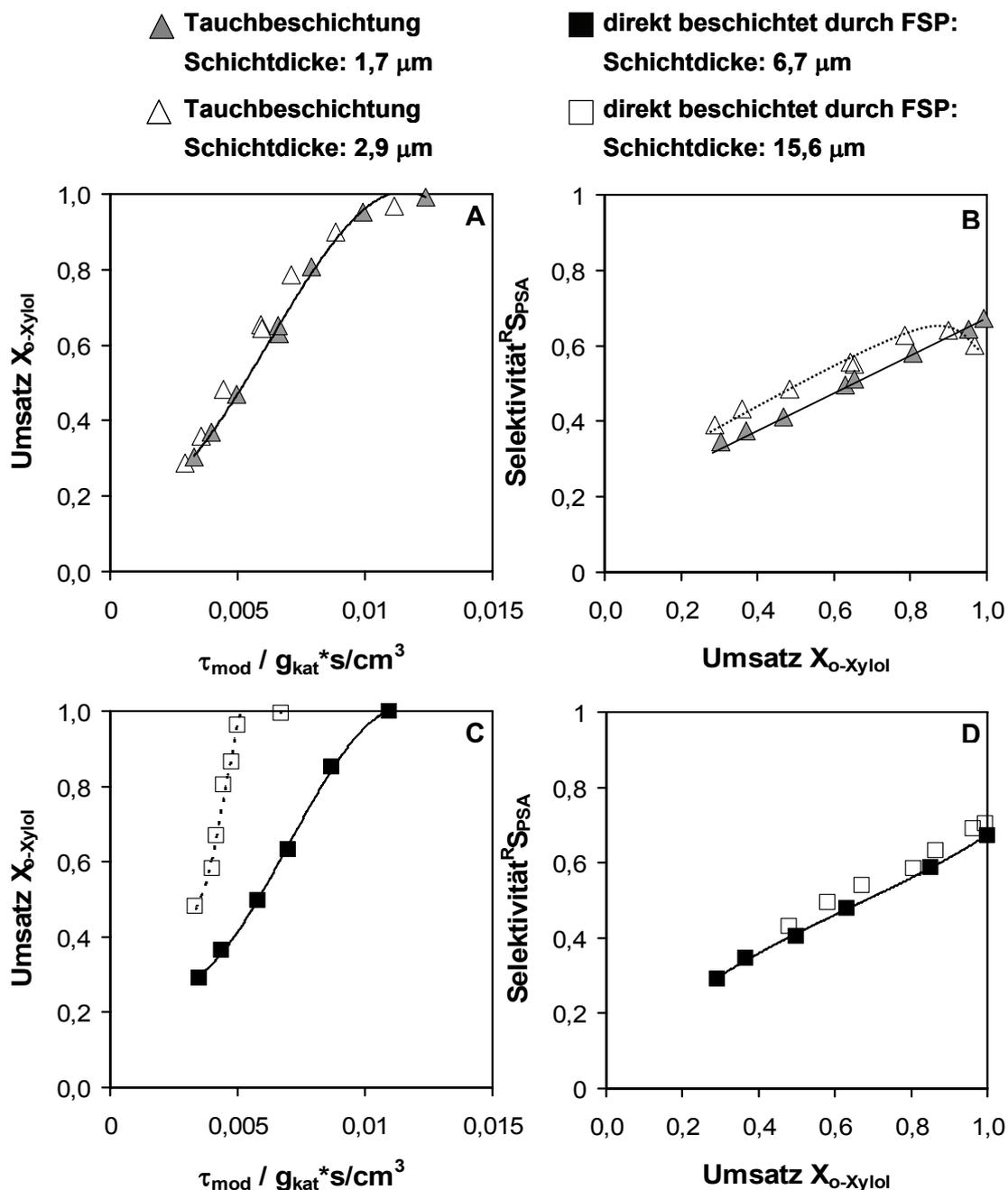
Bezeichnung	Beschichtungs-art	<sup>1</sup> Dichte der Schicht kg·m <sup>-3</sup>	<sup>2</sup> Porosität in %	Beladung kg <sub>AK</sub> ·m <sup>-3</sup> <sub>Reak.</sub>	Schichtdicke in μm
S_M 20ppi H 53_10_55 FSP	Direkt durch FSP	272	90	2,56	6,7
S_M 20ppi H 53_10_55 FSP 1	Direkt durch FSP	272	90	6,00	15,6
S_M 20ppi 53_10_55 FSP dip	Tauchbe- schichtung (TI)	2520	29	5,95	1,7
S_M 20ppi 53_10_55 FSP dip 1	Tauchbe- schichtung (TI)	2520	29	10,48	2,9

<sup>1,2</sup> Schicht direkt aus FSP; charakterisiert über Wägung der Partikelschüttung mit einem bestimmten Volumen  
 TI- Schicht über Quecksilberporosimetrie charakterisiert

Aus Abb. 5.3-5 A wird deutlich, dass der Umsatz bei einem tauchbeschichteten Schwamm von der hier untersuchten Schichtdicke unabhängig ist. Der im Anhang A.2.4 abgeschätzte Porennutzungsgrad  $\eta$  beträgt für beide hier verwendete Katalysatoren 99 % und liegt damit deutlich über dem kritischen Wert, der eine Hemmung der Reaktion durch inneren Stofftransports beschreibt.

In Abb. 5.3-5 B zeigt sich allerdings ein deutlicher Einfluss der Schichtdicke auf die Selektivität zu PSA. Mit einer dickeren Schicht werden bis 60 % Umsatz höhere Selektivitäten zu PSA gemessen. Ab 80 % Umsatz ist dagegen die Selektivität mit einer dünneren Schicht höher. Die Selektivitäten zu den Nebenprodukten (Anhang Abb. A.3-4) unterscheiden sich für verschiedene Schichtdicken hauptsächlich in der Selektivität zu PA und in der Selektivität zu den Restprodukten (CO, CO<sub>2</sub>, MSA).

Somit kann eine Hemmung durch inneren Stofftransport nicht völlig ausgeschlossen werden (Kapitel 5.1.2). Wegen der sehr geringen Porosität der TI- Schicht und der darin enthaltenen kleinen Poren (10 bis 20 nm) ist die Kontrolle der Schichtdicke entscheidend. Bereits Schichtdicken von größer als 2,9 μm haben eine Veränderung des Selektivitätsverlaufs aufgrund interner Stofftransporteinflüsse zur Folge.



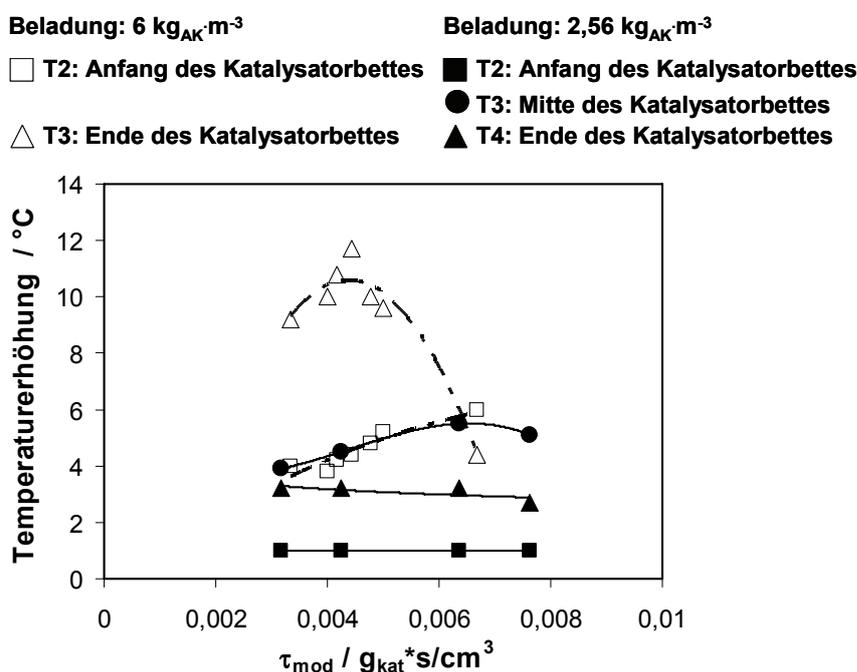
**Abb. 5.3-5:** Einfluss der Schichtdicke auf Umsatz und Selektivität bei direkt durch Flammensprühyrolyse (*S\_M 20ppi H 53\_10\_55 FSP /I*) und durch Tauchbeschichtung (*S\_M 20ppi 53\_10\_55 FSP dip /I*) beladenen Schwämmen.

A und C: Umsatz über Verweilzeit, B und D: Selektivität zu PSA über Umsatz

Deutlich andere Ergebnisse zeigen die direkt durch FSP beschichteten Schwämme in Abb. 5.3-5 C. Durch die Verdopplung der FSP –Schicht steigt der Umsatz bei gleicher Verweilzeit stark an. Im mittleren Umsatzbereich führt bereits eine minimale Erhöhung der Verweilzeit zu einem Anstieg des Umsatzes um cirka 10%. Der Grund

für die sprunghafte Umsatzerhöhung liegt im Temperaturanstieg innerhalb der Schicht. Eine Partikelschicht mit einer hohen Porosität weist eine schlechte Wärmeleitfähigkeit auf, wodurch der Abtransport der Reaktionswärme gehemmt wird. Mit zunehmender Schichtdicke wird dieser Effekt verstärkt.

Wegen der Messwerte in Abb. 5.3-6 wird vermutet, dass die Temperatur in der Katalysatorschicht einerseits durch den schlechten Wärmetransport und andererseits durch die resultierende höhere Umsetzungsgeschwindigkeit von o-Xylol stark ansteigt. Die Selektivität zu PSA (Abb. 5.3-5 D) gegen den Umsatz aufgetragen ist unabhängig von den hier untersuchten Schichtdicken.



**Abb. 5.3-6:** Temperaturerhöhung am Anfang T2, in der Mitte T3 und am Ende T4 des Katalysatorbettes durch die Reaktion

Schwamm: S\_M 20ppi H 53\_10\_55 FSP (Beladung von 6 kg<sub>AK</sub>·m<sup>-3</sup>) platziert zwischen T2/T3

Schwamm: S\_M 20ppi H 53\_10\_55 FSP 1 (Beladung von 2,56 kg<sub>AK</sub>·m<sup>-3</sup>) platziert zwischen T2/T3 und T3/T4

Fazit:

Die Beschichtung der Schwämme mit den FSP-Nanopartikeln erfolgte in dieser Arbeit sowohl direkt, oder aber über das Tauchverfahren. In diesem Kapitel wurden die Eigenschaften der Katalysatorschichten aus beiden Verfahren miteinander verglichen. Die Schichten unterscheiden sich im Wesentlichen in der Porosität, den Porengrößen und der Verteilung der Partikel auf der Trägeroberfläche.

Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass bei einer TI-Schicht, die dicker als 2,9  $\mu\text{m}$  ist, bereits Veränderungen im Selektivitätsverhalten aufgrund interner Stofftransporteffekte auftreten. Bei der FSP-Schicht dagegen führt eine dicke Schicht zu einer Steigerung der Aktivität, da der schlechte Wärmetransport durch die hochporöse Schicht eine höhere Katalysatortemperatur zur Folge hat.

Die katalytischen Eigenschaften der direkten und durch Tauchbeschichtung beladenen Schwämme unterscheiden sich nach Abb. 5.3-4 nicht, vorausgesetzt die Grenzwertdicke von 2,9  $\mu\text{m}$  im Fall der TI-Schicht wird nicht überschritten.

Die direkte Beladung der Schwämme mit FSP-Partikeln stellt ein Beschichtungsverfahren dar, das mit wenig Aufwand in einem Schritt und reproduzierbar, einen zur katalytischen Untersuchung fertigen Schalenkontakt liefert. Aus diesem Grund wird im Folgenden der direkt auf Schwämme abgeschiedene Katalysator genauer analysiert und hinsichtlich seines Verbesserungspotentials untersucht.

### **5.3.2 Mit FSP direkt beschichtete Schwämme**

Um das Katalysatorssystem genauer zu analysieren, wurden in der Laboranlage Untersuchungen durchgeführt, bei denen Eduktkonzentration und Temperatur variiert wurden. Zur Ermittlung des Verbesserungspotentials des Katalysatorsystems wurden die Vanadiumgehalte, die Metallkonzentrationen der flüssigen Ausgangslösung und die Einstellungen in der Flammensprühyrolyseapparatur verändert.

Als Referenz für alle Untersuchungen diente ein 20 ppi Mullit-Schwamm ( $\epsilon=0,73$ ), der mit einer Aktivkomponente beschichtet wurde. Die Spezifikationen der Aktivkomponente sind (Anhang Tab. A.3-5):

- 10 Gew. %  $\text{V}_2\text{O}_5$
- Gesamtmetallkonzentration in der flüssigen Ausgangslösung von 0,67 mol/L
- Verhältnis von Ausgangslösung zu Dispersionsgas von 5 mL/min zu 5 mL/min
- BET-Oberfläche ist  $90 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$

Die Reaktionsbedingungen für die experimentellen Untersuchungen sind in Tab. A.3-1 (Anhang) zusammengestellt.

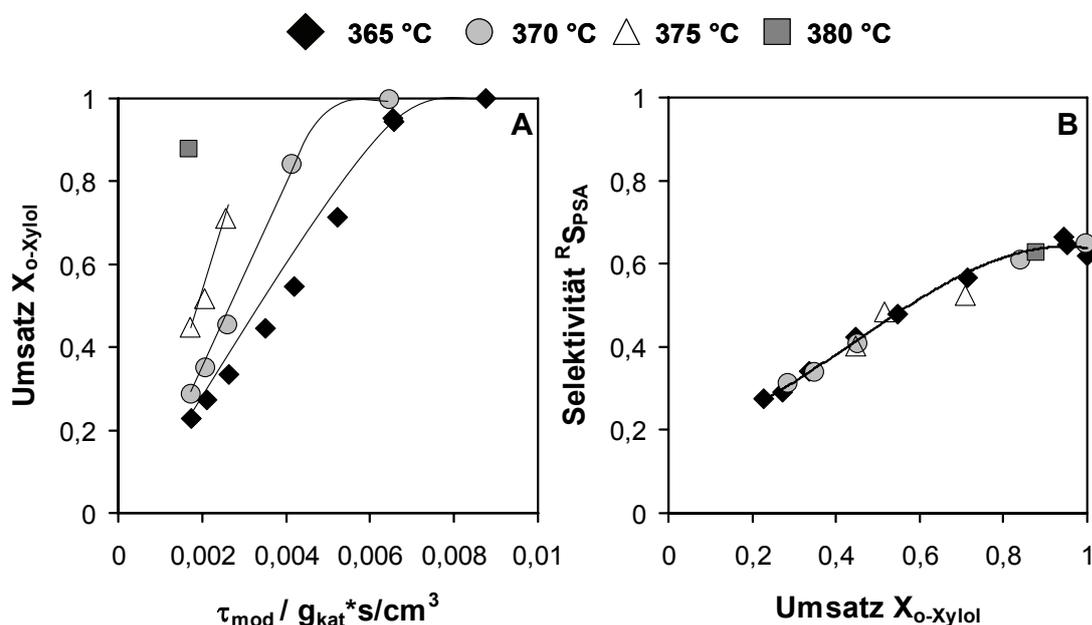
### **Einfluss der Reaktionsbedingungen**

#### Einfluss der Temperatur

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses wurden Messungen in einem Temperaturbereich von 365-380  $^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.3-7

dargestellt. Die Messpunkte sind lediglich mit Trendlinien zur besseren Vergleichbarkeit dargestellt. Den Trendlinien liegt kein kinetisches Modell zu Grunde. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den konstant geregelten Wandtemperaturen.

Die Selektivität zu PSA (Abb. 5.3-7 B) und auch die zu den Nebenprodukten als Funktion des Umsatzes sind im betrachteten Intervall unabhängig von der Temperatur. Der Umsatz über der Verweilzeit ändert sich erheblich mit steigender Temperatur. Bei einer Erhöhung der Wandtemperatur um 5°C findet im mittleren Umsatzbereich nahezu eine Verdopplung des Umsatzes bei gleicher Verweilzeit statt.



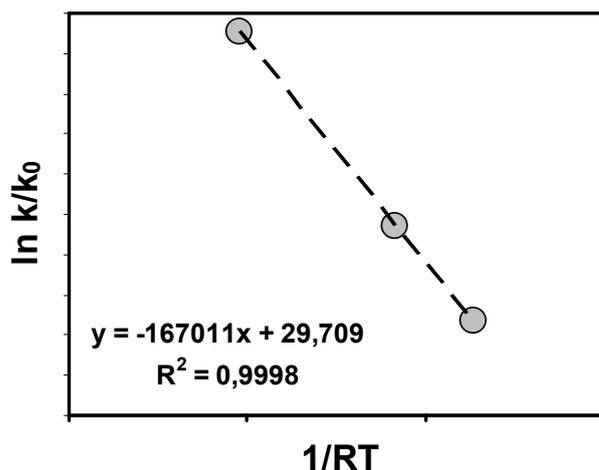
**Abb. 5.3-7:** Einfluss der Temperatur auf Umsatz und Selektivität.

(S\_M 20 ppi H 90\_10\_55 FSP 1)

A: Umsatz über Verweilzeit, B: Selektivität zu PSA über Umsatz

Die Aktivierungsenergie kann durch die Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten über dem reziproken Produkt aus Reaktorinnentemperatur und Gaskonstante (Abb. 5.3-8) ermittelt werden. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  wird dazu mit der Annahme einer Reaktion 1. Ordnung in *o*-Xylol, über die Auftragung von  $\ln(1/(1-X))$  über der modifizierten Verweilzeit, abgeschätzt (Umsatz ( $X$ ) < 60%). Diese Abschätzung kann durchgeführt werden, da nach Gl. 3.1-29 der  $\alpha$ -Wert in Abhängigkeit vom Umsatz Werte von 0,80 bis 0,99 für die in der Simulation verwendete Kinetik annimmt. Der hier abgeschätzte  $k$ -Wert beschreibt die Summe der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen aus *o*-Xylol. Nach Kapitel 2.2.2 reagiert *o*-Xylol über verschiedene Wege ab.

Aus Abb. 5.3-8 kann direkt eine Aktivierungsenergie von 167 kJ/mol abgelesen werden. In der Literatur (Kapitel 2.2.2, Tab. 2.2-2) werden Aktivierungsenergien für die partielle Oxidation von o-Xylol benannt, die bis um einem Faktor zwei kleiner sind. Nur die Aktivierungsenergie von Saleh et al. [91] weist mit 134 kJ/mol einen ähnlich hohen Wert auf wie der hier abgeschätzte. Den Literaturdaten liegen auf Basis der kinetischen Modelle andere k-Werte zu Grunde und die Bestimmung der Aktivierungsenergie erfolgte meist in einem größeren Temperaturbereich.



**Abb. 5.3-8:** Bestimmung der Aktivierungsenergie mit der Reaktorinnentemperatur aus der Steigung der Geraden

Zu beachten ist noch, dass die gemessene Temperatur im Reaktorinneren flussabwärts zum Schwamm ( $T_3$ ) immer höher ist als die Wandtemperatur. Tab. 5.3-2 zeigt in einer kurzen Übersicht die Abweichung zwischen Wandtemperatur (geregelt)  $T_w$  und Reaktorinnentemperatur ( $T_3$ )  $T_i$ .

**Tab. 5.3-2:** Vergleich zwischen Wandtemperatur und Reaktorinnentemperatur

$T_w$ in °C	$T_i$ in °C (abhängig vom Volumenstrom)
365	364 – 367
370	370 – 375
375	379 – 382
(380)	394 – 400)*

\* in Abbildung Abb. 5.3-8 vernachlässigt, da Umsatz > 60 %

#### Einfluss der Konzentration

Bei einer Erhöhung der Konzentration des Eduktes o-Xylol von 0,5 auf 1 Vol. % wurde bei Wandtemperaturen von 370 und 380 °C die Geschwindigkeitskonstante  $k$  abgeschätzt. Zur Abschätzung wurde wieder eine Reaktion 1. Ordnung angenommen.

Großtechnisch werden noch höhere Eingangskonzentrationen von bis zu 100 g o-Xylol pro  $\text{m}^3_{\text{N}}$  Luft (1,43 Vol. %) beaufschlagt [123].

Tab. 5.3-3 zeigt, dass sich die Aktivität mit einer Verdopplung der Konzentration bei beiden Temperaturen nahezu halbiert. Folglich nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration ab. Dies deutet darauf hin, dass der FSP-Katalysator ebenfalls eine Kinetik mit einem Hemmungsterm aufweist (siehe Kinetik aus der Literatur in Kapitel 3.1.3).

**Tab. 5.3-3:** Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k$  von der Konzentration bei zwei verschiedenen Temperaturen

Geschwindigkeitskonstante $k$ in $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		$T_w$ in $^{\circ}\text{C}$	
		370	380
Konzentration	0,5	0,217	0,352
o-Xylol in %	1	0,083	0,191

## Einfluss der Katalysatoreigenschaften

### Einfluss der Vanadiumgehalte

Zur Untersuchung des Vanadiumeinflusses wurde der Vanadiumgehalt in der Aktivkomponente, die durch FSP auf Schwämmen aufgebracht ist, mit 7, 10, und 20 Gew. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  variiert.

Die Eigenschaften der beschichteten Schwämme sind in Tabelle A.3-5 im Anhang (S\_M 20ppi H 90\_7\_55 FSP, S\_M 20ppi H 90\_10, S\_M 20ppi H 90\_7\_55 FSP) dargestellt.

Abb. 5.3-9 A zeigt den Umsatz über der modifizierten Verweilzeit und Abb. 5.3-9 B die Selektivität zu PSA über dem Umsatz.

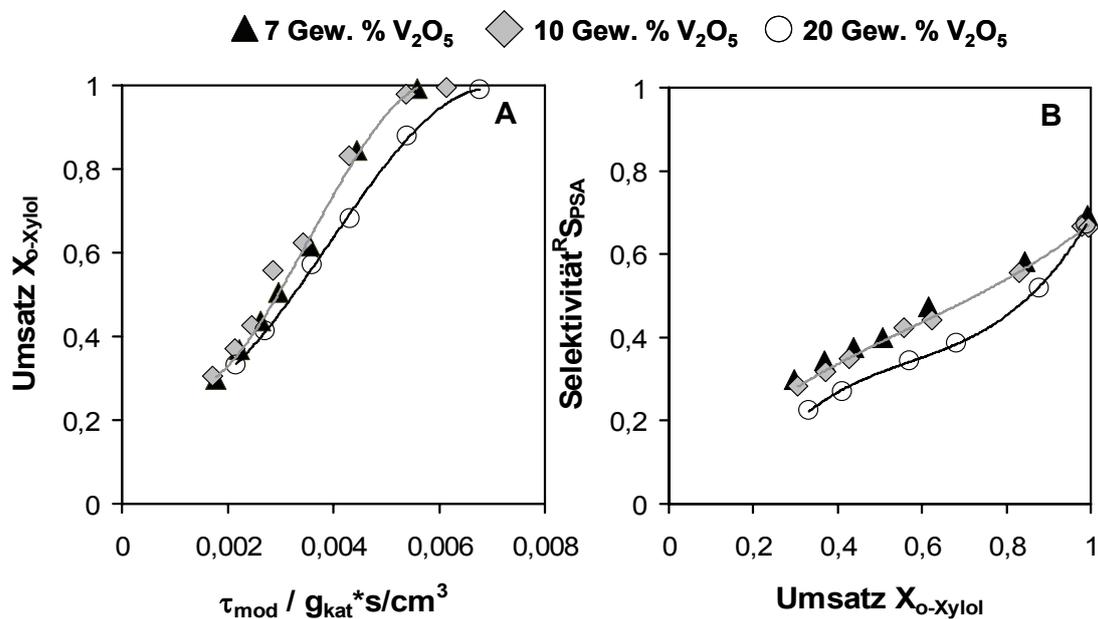
Die Aktivkomponente mit 20 Gew. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  hat mit  $73 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  eine deutlich geringere Oberfläche als die Aktivkomponenten mit 10 und 7 Gew. % ( $90$  und  $95 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Aus Abb. 5.3-9 A wird deutlich, dass der Umsatz bei gleicher Verweilzeit mit abnehmender BET-Oberfläche fällt.

Eine Belegung der Oberfläche mit 1,9 Monolagen (ML) (Berechnung nach Bond [65]) ist mit 20 Gew. %  $\text{V}_2\text{O}_5$ , deutlich höher als bei Oberflächenbeladungen mit 7 Gew. % und 10 Gew. %, die 0,5 und 0,8 Monolagen aufweisen. Bei der Bestimmung der Monolagen wird immer von einer idealisierten, gleichmäßigen Belegung der Oberfläche ausgegangen.

Bei einer Belegung der Oberfläche bis zu einer Monolage liegen vornehmlich monomere Vanadiumspezies vor. Diese Spezies der ersten Lage sind hauptsächlich für die Aktivität verantwortlich (Kapitel 2.2.1), während bei einer Belegung der

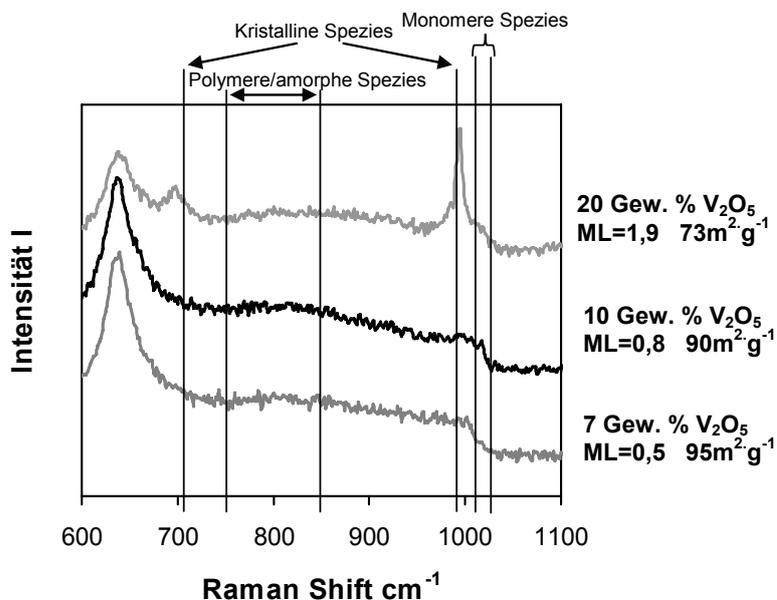
Oberfläche mit mehr als einer Monolage die Bildung von amorphem und kristallinem Vanadium begünstigt wird [51].



**Abb. 5.3-9:** Einfluss des  $V_2O_5$ -Gehaltes auf die katalytischen Eigenschaften.

(S\_M 20 ppi H 90\_7/10/20\_55 FSP)

A: Umsatz über Verweilzeit und B: Selektivität zu PSA über Umsatz



**Abb. 5.3-10:** Raman-Spektren von Katalysatoren mit unterschiedlichen Vanadiumgehalten.

In Abb. 5.3-10 sind Raman-Spektren der Katalysatoren mit verschiedenen Vanadiumgehalten dargestellt. Die Annahme der unterschiedlichen Vanadiumverteilung auf der Titandioxidoberfläche in Abhängigkeit der  $V_2O_5$ -Gehalte wird durch die Analyse der Aktivkomponente im Raman-Spektrum bestätigt. Durch die große BET-Oberfläche der Aktivkomponente und durch die Herstellungsmethode wird eine gute Verteilung des Vanadiums auf der Oberfläche möglich. Dadurch entstehen bei 7 und 10 Gew. % Vanadium vornehmlich monomere Spezies ( $1010$  bis  $1020\text{ cm}^{-1}$ ), die zu einer hohen Aktivität des Katalysators führen [51]. Bedingt durch die höhere Menge Vanadium, bei 20 Gew. %  $V_2O_5$ , werden zusätzlich zu den monomeren Spezies mehr kristalline Spezies ( $708$  und  $994\text{ cm}^{-1}$ ) ausgebildet. Die Folge ist eine geringere Aktivität. Die Selektivität zu PSA in Abb. 5.3-9 B und die zu den Nebenprodukten (Anhang Abb. A.3-5) sind bei Vanadiumgehalten von 7 und 10 Gew. % nahezu identisch. Der Katalysator mit 20 Gew. % Vanadium weist eine geringere Selektivität zu PSA bei Umsätzen kleiner als 90 % auf. Darüber hinaus ist eine höhere Selektivität zu dem Zwischenprodukt TA festzustellen. Der Selektivitätsverlauf zu dem Zwischenprodukt PA und der zu den Folge- und Nebenprodukte  $CO$ ,  $CO_2$  und  $MSA$  sind für alle 3 gemessenen Katalysatoren nahezu gleich.

Die abweichenden Selektivitäten bei höherem Vanadiumgehalt sind eventuell auf Änderungen des intrinsischen Reaktionspfades durch das Vorhandensein kristalliner Spezies zurückzuführen. Kristalline Spezies sind schwerer zu reduzieren [62] und stellen daher den Sauerstoff für die Oxidation nicht so leicht zur Verfügung. Dadurch kann möglicherweise die Weiterreaktion der Zwischenprodukte gehemmt und somit die Selektivität des Zielproduktes erniedrigt werden.

#### Einfluss der Metallkonzentration und der eingestellten Präparationsbedingungen

Ob das Katalysatorsystem aus  $V_2O_5/TiO_2$ -Nanopartikel ein Verbesserungspotential besitzt, wurde untersucht, indem durch Variation der Herstellungsparameter die BET-Oberfläche und damit die Belegung der Titandioxidoberfläche mit Vanadium verändert wurde. Die Gesamtmetallkonzentration der flüssigen Ausgangslösung  $c_0$  wurde von  $0,67$  auf  $3,4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  erhöht. Zusätzlich wurde bei der entsprechenden Gesamtmetallkonzentration die Einstellung zur Präparation der Partikel variiert. Das Verhältnis von Ausgangslösung zu Dispersionsgas wurde von  $5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  zu  $5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , auf  $8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  zu  $3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  geändert. Im weiteren Verlauf soll das Verhältnis von Ausgangslösung zu Dispersionsgas mit der jeweils entsprechenden Einstellung  $5/5$  oder  $8/3$  beschrieben werden. Ein kurzer Überblick über die hier gemessenen Katalysatoren zeigt Tab. 5.3-4.

Tab. 5.3-4: Übersicht der katalytisch untersuchten FSP Katalysatoren mit 10 Gew. %  $V_2O_5$ 

Nr.	Flammen-Einstellung	Metallkonzentration $c_0$ in mol·L <sup>-1</sup>	BET-Oberfläche in g·m <sup>-2</sup>	Anzahl der Monolagen (ML)
1	8/3	3,4	24	2,7
2	8/3	0,67	40	1,7
3	5/5	3,4	53	1,2
4	5/5	0,67	90	0,8

In Abb. 5.3-11 sind die Ergebnisse der katalytischen Messungen dargestellt.

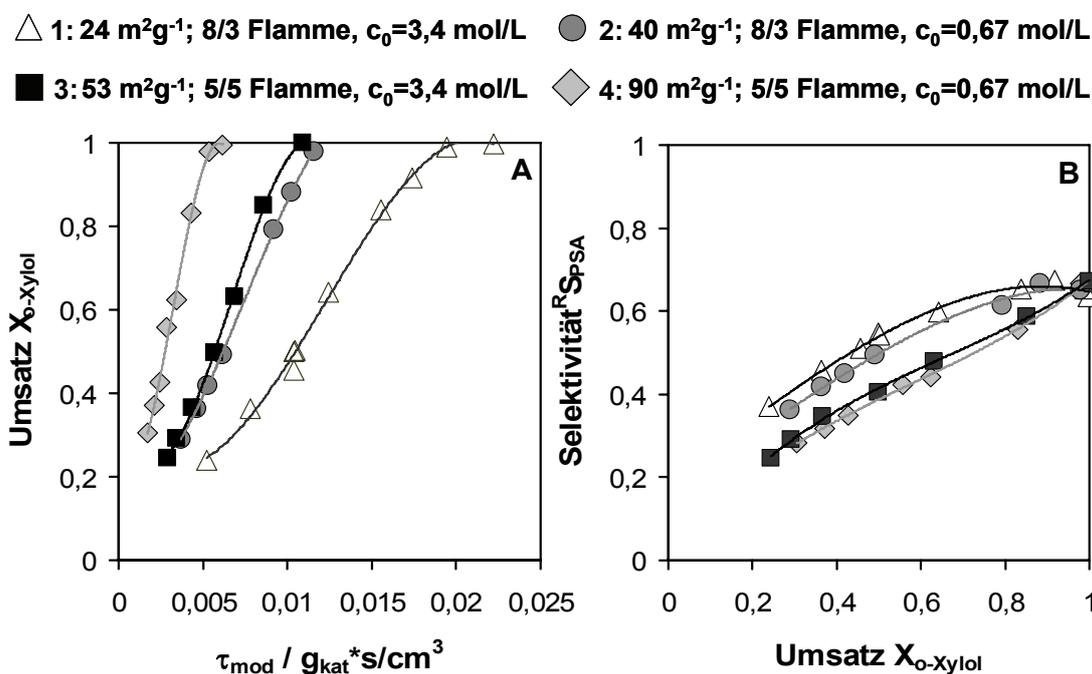
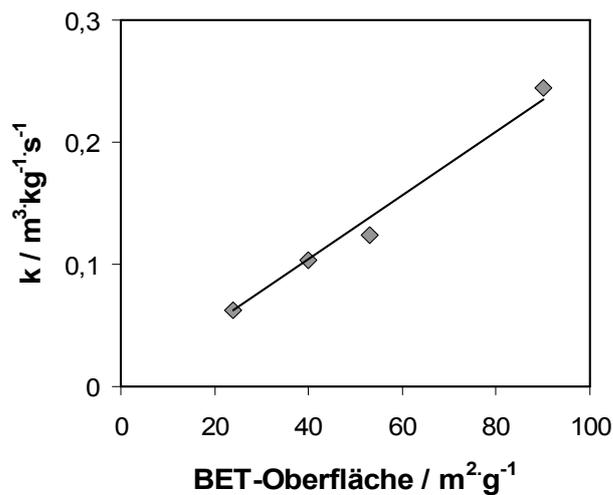


Abb. 5.3-11: Einfluss der Präparationsbedingungen auf die katalytischen Eigenschaften.

(1: S\_M 20 ppi H 24\_10\_83 FSP, 2: S\_M 20 ppi H 40\_10\_83 FSP, 3: S\_M 20 ppi H 53\_10\_55 FSP, 4: S\_M 20 ppi H 90\_10\_55 FSP)

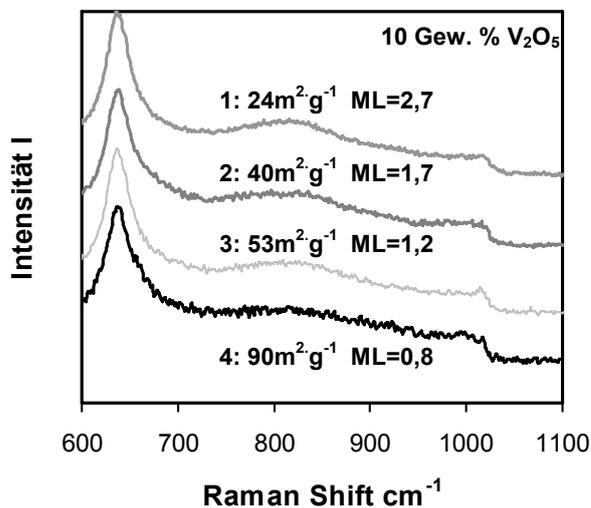
A: Umsatz über Verweilzeit und B: Selektivität zu PSA über Umsatz

Eine geringere Oberfläche hat eine Abnahme des Umsatzes bei gleicher Verweilzeit zur Folge (Abb. 5.3-11 A). Die Aktivität des Katalysators sinkt. Eine Abschätzung der Geschwindigkeitskonstante  $k$  (Annahme 1. Ordnung in o-Xylol), ergibt in Abb. 5.3-12 einen linearen Zusammenhang zwischen der BET-Oberfläche und der Aktivität des Katalysators.



**Abb. 5.3-12:** Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  in Abhängigkeit der BET-Oberfläche, Berechnung mit Umsätzen kleiner als 60 % und Annahme einer Reaktion 1. Ordnung

Gleichzeitig nimmt mit steigender BET-Oberfläche die Menge an Monolagen von 2,7 (1) auf 0,8 (4) ab. Je geringer die Oberfläche ist, die für die Belegung mit Vanadium zur Verfügung steht, umso mehr Monolagen werden ausgebildet.

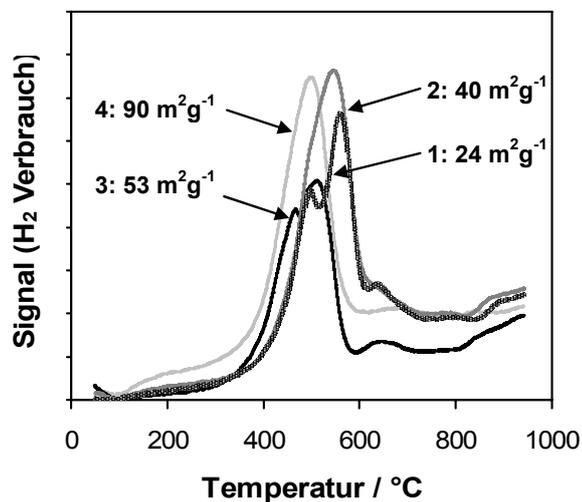


**Abb. 5.3-13:** Raman-Spektren von Katalysatoren hergestellt mit verschiedenen Präparationsbedingungen (ML=V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Monolagen)

In Abb. 5.3-13 wird deutlich, dass der Anteil polymerer Vanadium-Spezies und amorphem „bulk“-Spezies mit abnehmender BET-Oberfläche steigt. Amorphe „bulk“-

Spezies und polymere Spezies sind im Raman-Spektrum nicht exakt zu trennen (siehe Abb. 5.3-10).

Einen weiteren Hinweis auf die vorliegenden Vanadium-Spezies geben die TPR-Messungen in Abb. 5.3-14 (Anhang A.4.2).



**Abb. 5.3-14:** Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) der Vanadiumspezies des FSP-Katalysators, hergestellt mit verschiedenen Präparationsbedingungen.

Die Messungen 1 und 2 mit einer Flammeneinstellung von 8/3 und den geringsten Oberflächen zeigen eine deutliche Verschiebung der Reduktion zu höheren Temperaturen. Die TPR-Messung deutet auf polymere und amorphe „bulk“-Spezies hin und bestätigt somit die Ergebnisse der Raman Untersuchung (Abb. 5.3-13). Je kleiner die Titandioxidoberfläche wird, desto mehr polymere und amorphe „bulk“-Spezies entstehen.

Die exakten Grenzen wie sie in Kapitel 5.1.1 vorgestellt wurden, nach denen eine Zuordnung der Vanadiumspezies anhand ihrer Reduzierbarkeit erfolgt, wurden für imprägnierte Katalysatoren untersucht. Sie stimmen möglicherweise nicht exakt mit denen der mit Flammensprühpyrolyse erzeugten Partikeln überein.

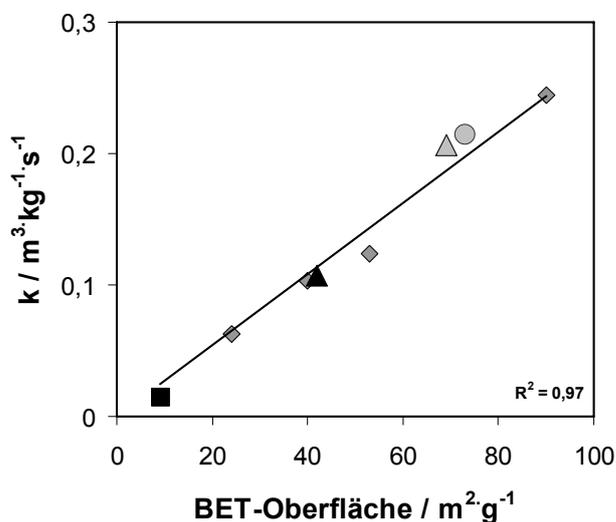
Die Selektivität zu PSA ist bei jeweils gleichem Umsatz und kleinerer Oberfläche der Aktivkomponente bis zu Umsätzen von 90 % höher (Abb. 5.3-11 B). Ein deutlicher Anstieg der Selektivität zu PSA ist vor allem an den Katalysatoren mit einer Flammeneinstellung von 8/3 zu verzeichnen. Die Selektivitäten zu den Nebenprodukten (Anhang Abb. A.3-6) sind dagegen mit einer Flammeneinstellung von 8/3 im gleichen Umsatzbereich (< 90 %) niedriger als die der Katalysatoren mit einer 5/5 Flamme. Bei vollständigem Umsatz werden mit allen untersuchten Katalysatoren nahezu die gleichen Selektivitäten erzielt.

Die vorhandenen polymeren- und amorphen „bulk“-Spezies begünstigen die Selektivität zu PSA. Als Sauerstoffspeicher liefern diese Spezies stets neuen Sauerstoff für die Oxidation direkt oder durch Auffüllen des fehlenden Sauerstoffs der monomeren Spezies. Die Weiterreaktion der Zwischenprodukte zu PSA wird nicht gehemmt, wie es mit kristallinen Spezies der Fall sein könnte. Die Selektivität zu PSA ist höher [62].

Die Frage, warum alle untersuchten Katalysatoren bei nahezu vollständigem Umsatz die gleiche Selektivität aufweisen, ist noch nicht abschließend geklärt. Sie sollte in einem Folgeprojekt detailliert untersucht werden.

### Vergleich von direkt beschichteten Schwämmen und Splitpartikeln aus konventionellem Katalysator

Um den Einfluss der Vanadiumspezies und der BET-Oberfläche auf das reaktionskinetische Verhalten weiter zu untersuchen, werden im Folgenden konventionell hergestellte Katalysatoren (Kapitel 5.1) mit FSP-Katalysatoren verglichen. Dazu werden die Messungen der konventionellen Vollkontakte, die bereits in Kapitel 5.1.3 vorgestellt wurden, eingesetzt. Mit den Katalysatoren PC50 und PC100 wird die gleiche Oberfläche für die Ausbildung von Monolagen bereitgestellt wie mit einem FSP-Katalysator.



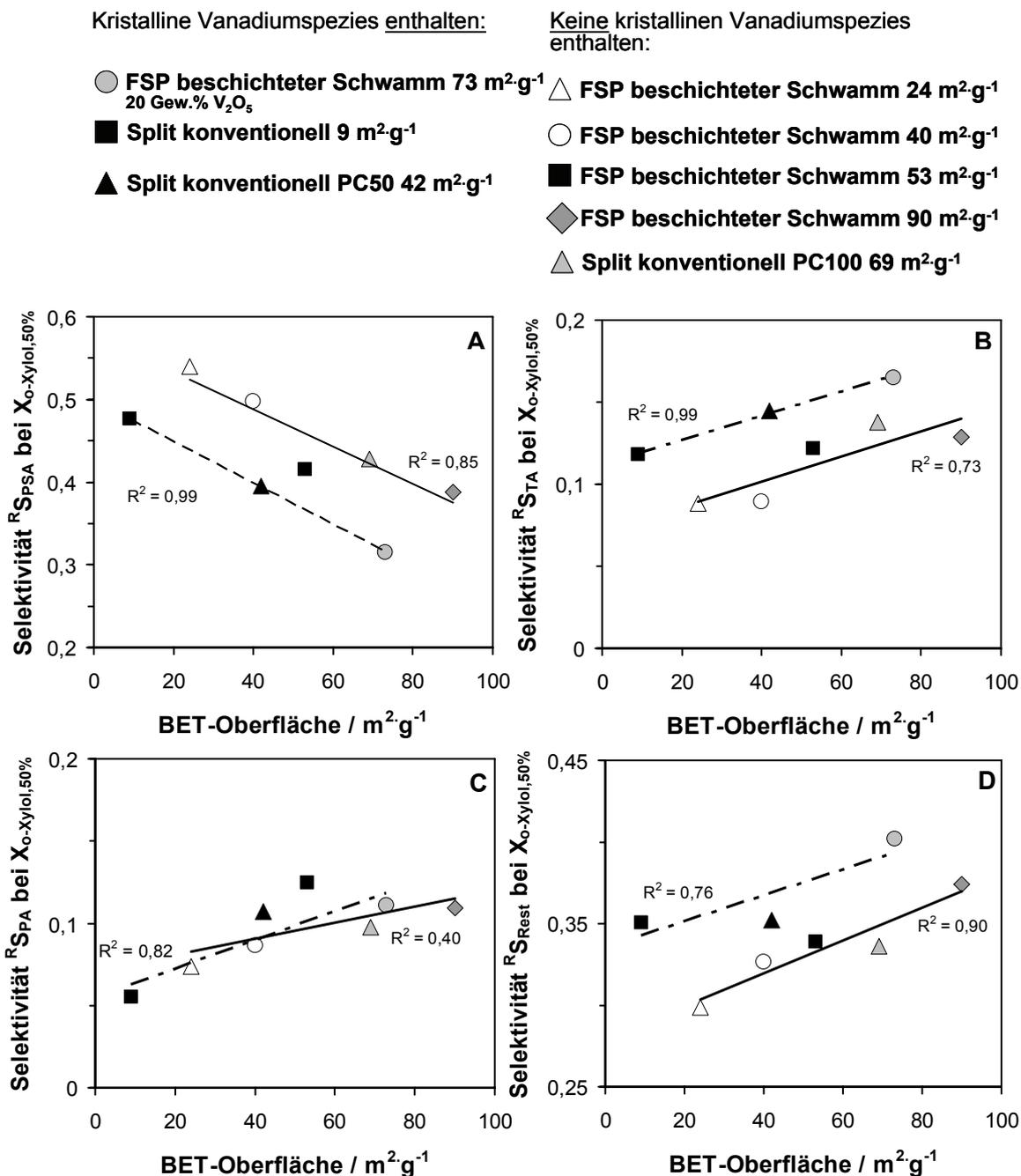
**Abb. 5.3-15:** Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  in Abhängigkeit der BET-Oberfläche, Berechnung mit Umsätzen kleiner 60 % und Annahme einer Reaktion 1. Ordnung in *o*-Xylol.

Erweiterung der Abb. 5.3-12 mit den Daten der konventionellen Katalysatoren und dem FSP-Katalysator mit 20 Gew.%  $V_2O_5$  (●: S\_M 20 ppi H 90\_20\_55 FSP).

Mit der Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  am konventionellen Katalysator (Annahme Reaktion 1. Ordnung in *o*-Xylol), kann die Abb. 5.3-12 mit diesen  $k$ -Werten erweitert werden (Abb. 5.3-15).

Zwischen der Aktivität des Katalysators und der BET-Oberfläche besteht also ein linearer Zusammenhang, unabhängig von der Beschichtungsmethode. Außerdem weist der PC50 Katalysator kristalline Vanadium-Spezies auf, wie aus dem Raman-Spektrum in Abb. 5.1-9 hervorgeht. Der FSP-Katalysator zeigt dagegen, trotz gleicher BET-Oberfläche, nur monomere und amorphe Vanadiumstrukturen (siehe Abb. 5.3-13 (2)). Da beide Katalysatoren in Abb. 5.3-15 die gleiche Aktivität zeigen, kann ein Einfluss der kristallinen Spezies auf die Aktivität ausgeschlossen werden. Bestätigt wird diese Aussage zusätzlich durch den Vergleich zwischen dem FSP-Katalysator mit 20 Gew.%  $V_2O_5$  ( $73\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , S\_M 20 ppi H 90\_20\_55 FSP (●), siehe Abb. 5.3-10), der ebenfalls kristalline Spezies enthält, sowie dem konventionellen PC100 Katalysator, der nur monomere und amorphe Vanadiumstrukturen besitzt. Beide Katalysatoren weisen die gleiche Abhängigkeit zwischen Aktivität und BET-Oberfläche auf. Dass die Aktivität direkt an die BET-Oberfläche gekoppelt ist, wird bereits großtechnisch genutzt. Das Katalysatorbett wird strukturiert aufgebaut, indem Katalysatoren mit verschiedenen BET-Oberflächen und folglich verschiedenen Aktivitäten entsprechend im Reaktorrohr plaziert werden [9].

Eine Erklärung für die unterschiedlichen Selektivitäten zu PSA verschiedener Katalysatoren wurde bisher nur ansatzweise gefunden (Kapitel 5.1.3 und Kapitel 5.3.2). Der FSP-Katalysator (S\_M 20 ppi H 40\_10\_83 FSP) in Abb. 5.3-11, der ebenfalls wie der PC100 Katalysator in Abb. 5.1-8 nur monomere und amorphe Strukturen enthält, weist beispielsweise eine höhere Selektivität zu PSA auf. Abgesehen von der Herstellungsmethode unterscheiden sich diese Katalysatoren in ihrer BET-Oberfläche. Die Katalysatoren PC50 und PC100 in Kapitel 5.1.3 dagegen besitzen ebenfalls unterschiedliche BET-Oberflächen, aber gleiche Selektivitäten mit unterschiedliche Vanadiumspezies (Abb. 5.1-8). Die Auftragung in Abb. 5.3-16 soll die Selektivität zu PSA mit der BET-Oberfläche verbinden. Bei einem Umsatz von 50 % werden die Selektivität zu PSA (Abb. 5.3-16 A) und die Selektivitäten zu den Nebenprodukten (Abb. 5.3-16 B/C/D) über der BET-Oberfläche dargestellt. Es wurden die Selektivitäten bei 50 % Umsatz bestimmt, da vermutlich die Vanadiumspezies und die BET-Oberfläche einen Einfluss auf die Folgereaktion *o*-Xylol zu PSA über TA und PA, haben (Reaktionen 1,2,3 in Kapitel 2.2.2, Abb. 2.2-3).



**Abb. 5.3-16:** Selektivitäten der Produkte bei 50 % Umsatz über der BET-Oberfläche dargestellt.  
 (Split 0,22-0,5 10\_10 konv, Split 0,15-0,2 69\_10 konv (PC100), Split 0,22-0,5 42\_10 konv (PC50),  
 S\_M 20 ppi H 73\_20\_55 FSP, S\_M 20 ppi H 90\_10\_55 FSP, S\_M 20 ppi H 40\_10\_83 FSP, S\_M 20  
 ppi H 24\_10\_83 FSP, S\_M 20 ppi H 53\_10\_55 FSP)  
 - - - Selektivitäten der Katalysatoren die kristalline Spezies enthalten  
 — Selektivitäten der Katalysatoren die nur monomere/ amorphe Spezies enthalten  
 A: Selektivität zu PSA über der BET-Oberfläche; B: Selektivität zu TA über der BET-Oberfläche; C:  
 Selektivität zu PA über der BET-Oberfläche und D: Selektivität zu den Restprodukten über der BET-  
 Oberfläche.

Werden als Annahme die anderen Parallel- und Nebenreaktionen vernachlässigt, gibt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  zu  $k_2$  und  $k_2$  zu  $k_3$  die Steigung der Kurven im S-X-Diagramm an. Diese Steigung ist im mittleren Umsatzbereich am stärksten ausgeprägt, wodurch wiederum der Einfluss der Vanadiumspezies und der BET-Oberfläche am deutlichsten analysiert werden könnte.

Zusätzlich zu den Katalysatoren aus Abb. 5.1-8 und Abb. 5.3-11 wurde in Abb. 5.3-16 der FSP-Katalysator mit 20 Gew. %  $V_2O_5$  (S\_M 20 ppi H 90\_20\_55 FSP) eingesetzt. Letzterer enthält als einziger FSP-Katalysator kristalline Vanadiumspezies (Abb. 5.3-10).

Die Abb. 5.3-16 A macht deutlich, dass die Selektivität zu PSA bei 50 % Umsatz mit steigender BET-Oberfläche abnimmt. Die Selektivität zu den Nebenprodukten hingegen (Abb. 5.3-16) nehmen mit steigender BET-Oberfläche zu.

Die Selektivitäten der Katalysatoren, die kristalline Vanadiumspezies enthalten, sowie die der Katalysatoren, die nur amorphe und monomere Spezies besitzen, wurden jeweils zusammengefasst und durch eine lineare Anpassung verbunden. Dabei wird deutlich, dass die Selektivitäten zu PSA, unabhängig von der Herstellungsmethode des Katalysators, aber in Abhängigkeit von der Vanadiumspezies, jeweils durch eine Gerade abgebildet werden können. Bei gleicher BET-Oberfläche ist die Selektivität zu PSA um zehn Prozentpunkte geringer, wenn der Katalysator kristallines Vanadium enthält. Bereits Wachs et al. [62] fanden heraus, dass kristalline Spezies die Selektivität verringern.

Auch in der Selektivität zu TA und den Restprodukten zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den Katalysatoren mit und ohne kristalline Spezies. Die Selektivitäten nehmen zu, wenn kristalline Spezies im Katalysator enthalten sind (Abb. 5.3-16 B/D) und die BET Oberflächen groß sind. Die Selektivität zu PA bei einem Umsatz von 50 % zeigt keinen deutlichen Trend und hat nur eine geringe Aussagekraft, da der Selektivitätsverlauf in Abhängigkeit vom Umsatz ein Maximum besitzt.

Fazit:

In diesem Teil der Arbeit wurde der Katalysator, der direkt durch FSP auf Schwämme aufgebracht wurde, näher untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass dieser Katalysator eine hohe Aktivität und, mit einer Aktivierungsenergie von 167 kJ/mol in der Abreaktion von o-Xylol, eine starke Temperaturabhängigkeit aufweist.

Der Selektivitätsverlauf dagegen ist im untersuchten Intervall unabhängig von der Temperatur. Des Weiteren konnte die Selektivität, vor allem im mittleren Umsatzbereich, durch die Wahl der Präparationsbedingungen gesteigert werden.

Hervorzuheben ist, dass der Vergleich mit konventionell hergestellten Splitpartikeln gezeigt hat, dass die Aktivität unabhängig von der Herstellungsmethode des Katalysators und unabhängig von den Vanadiumspezies ist, aber linear von der BET-Oberfläche abhängt. Mit steigender BET-Oberfläche nimmt die Aktivität zu und die Selektivität zu PSA ab. Der Selektivität zu PSA konnte zusätzlich eine Abhängigkeit von den Vanadiumspezies, gekoppelt an die BET-Oberfläche nachgewiesen werden. Im mittleren Umsatzbereich liegt die höchste Selektivität zu PSA, mit amorphen Vanadiumstrukturen und der kleinsten BET-Oberfläche, vor. Mit der Flammensprühpyrolyse als Herstellungsverfahren des Katalysators gelingt es auf geringen spezifischen Titandioxidoberflächen ( $24 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) nur amorphe Vanadiumstrukturen auszubilden.

Die Raum-Zeit-Ausbeute, in die die Selektivität und die Aktivität einfließt, stellt eine wichtige Größe dar. Wird nun die Oberfläche des Katalysators verringert, um die PSA-Selektivität zu steigern, muss gleichzeitig die Abnahme in der Aktivität aufgrund der reduzierten BET-Oberfläche berücksichtigt werden. Bei gleicher Verweilzeit wird für die Umsetzung der gleichen Menge Edukt mehr Aktivkomponente benötigt. Mit zunehmender Menge an Aktivkomponente nimmt bei gleicher Schichtdicke der Bedarf an Volumen zu das erniedrigt wiederum die RZA.

## 5.4 Vergleich zwischen Kugeln und Schwämmen als Träger

Wie bereits im Kapitel 5.3.1 erwähnt, ist es nur mit dem Tauchbeschichtungsverfahren möglich, verschiedene Trägerstrukturen zu beschichten. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Schichtdicke einen bestimmten Wert nicht überschreitet, um mögliche Stofftransporteffekte vernachlässigen zu können. Hier erfolgt ein Vergleich der tauchbeschichteten Trägerstrukturen mit 3mm und 6mm großen Steatit-Kugeln einerseits und 20 ppi Mullit-Schwämmen andererseits. Die Reaktionsbedingungen sind im Anhang in Tabelle A.3-1 aufgelistet.

**Tab. 5.4-1:** Oberflächen der Träger und Dicke der Schichten aus Aktivkomponente auf den Trägern

Bezeichnung	Trägerstruktur	Bettlänge in m	$S_v$ in $m^2 \cdot m^{-3}_{\text{Reaktor}}$	Oberfläche. in $m^2$	Schichtdicke in $\mu m$
K_S 3mm 53_10_55 FSP dip 1	3 mm Kugeln (Steatit)	0,06	1136	0,014	2,3
K_S 3mm 53_10_55 FSP dip 2	3 mm Kugeln (Steatit)	0,2	1136	0,043	0,6
K_S 6mm 53_10_55 FSP dip	6 mm Kugeln (Steatit)	0,11	517	0,011	2,2
K_A 3mm 53_10_55 FSP dip	3 mm Kugeln (Aluminiumoxid)	0,06	1136	0,014	1,6
S_M 20ppi 53_10_55 FSP dip	20 ppi Schwamm (Mullit)	0,05	1409 <sup>1</sup>	0,013	1,7
S_M 20ppi 53_10_55 FSP dip	20 ppi Schwamm (Mullit)	0,05	2454 <sup>2</sup>	0,022	1,0

<sup>1</sup> berechnet als Kelvinpackung

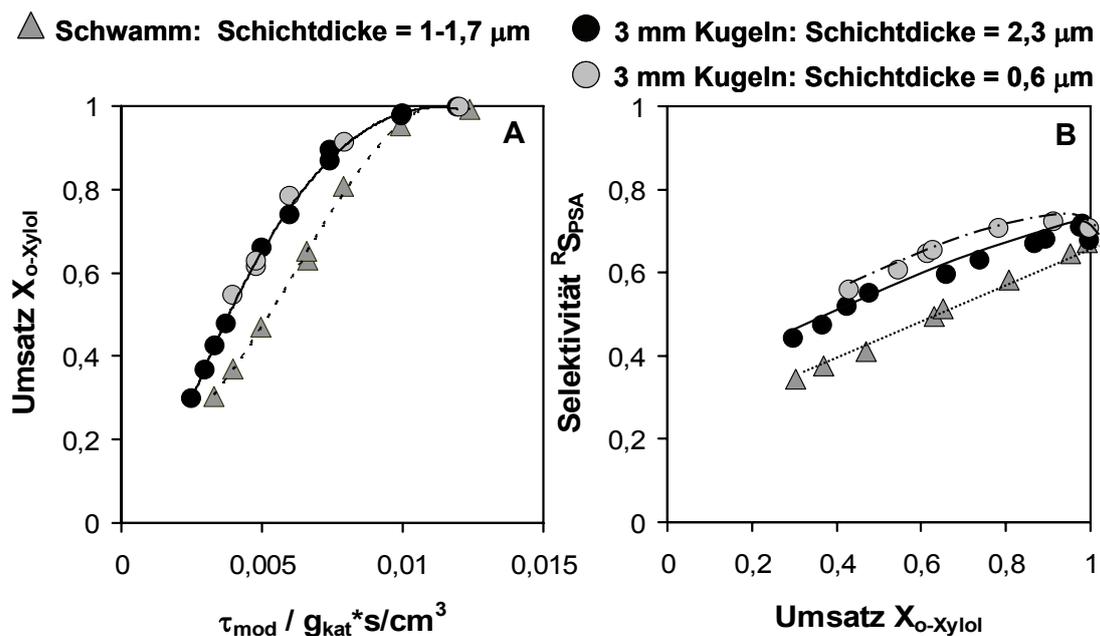
<sup>2</sup> Modell des hydraulischen Durchmessers [17]

Eine Voraussetzung dieser Untersuchung war, möglichst die gleiche Schichtdicke auf den verschiedenen Trägern zu realisieren. Dazu war es notwendig, mit den verschiedenen Trägern Oberflächen im ähnlichen Größenbereich zur Verfügung zu

stellen und gleichzeitig eine nahezu gleiche Menge an Aktivkomponente auf die Träger aufzubringen. Die Werte der volumenspezifischen Oberfläche für 20 ppi Schwämme variieren, je nach Berechnungsmodell (Kapitel 2.1), zwischen  $1409 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$  (Kelvinmodell) und  $2454 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$  (Modell des hydraulischen Durchmessers nach Richardson [17]). Daher wurden mit den Kugeln zwei Bettlängen gewählt, um so den Bereich der volumenspezifischen Oberfläche der Schwämme mit abzudecken. Die Oberflächen der Träger und die Schichtdicken an Aktivkomponente auf den Trägern sind in Tab. 5.4-1 zusammengestellt.

Die beschichteten 3 mm Kugeln decken einen Schichtdickenbereich von 0,6 bis 2,3  $\mu\text{m}$  ab. Unabhängig von dem Berechnungsmodell, liegen die Schichtdicken auf den Schwämmen innerhalb dieses Bereichs. Mit den Schichten auf den Kugeln wurden so die Grenzen des möglichen Schichtdickenbereichs auf dem Schwamm erfasst.

Abb. 5.4-1 zeigt den Vergleich von Kugelschüttungen verschiedenerer Bettlängen ( $d=3 \text{ mm}$ ) mit einer beschichteten Schwammstruktur.



**Abb. 5.4-1:** Vergleich von Selektivität und Umsatz an katalytisch beschichteten Mullit-Schwämmen ( $S_M 20\text{ppi } 53_{10_{55}} \text{ FSP dip}$ ) und Schüttungen beschichteter Steatit-Kugeln ( $K_S 3\text{mm } 53_{10_{55}} \text{ FSP dip 1}$ ,  $K_S 3\text{mm } 53_{10_{55}} \text{ FSP dip 2}$ ) in einem isothermen Rohrreaktor

A: Umsatz über Verweilzeit und B: Selektivität zu PSA über Umsatz

In einem nahezu isothermen Reaktor (Abb. 5.2-2, Kapitel 5.2.1) mit Pfropfenströmung und vergleichbarer Schichtdicke an Aktivkomponente auf den Trägern, sind die gleichen katalytischen Eigenschaften der verschiedenen Strukturen zu erwarten.

Tatsächlich ist jedoch der Umsatz (Abb. 5.4-1 A) an Schwämmen deutlich geringer als an Kugelschüttungen. Ursachen könnten sein:

- Hemmung der Reaktion im Fall der Schwämme durch äußeren Stofftransport.
- Eine schlechtere Wärmeabfuhr der Reaktionswärme aus dem Reaktorinneren der Kugelschüttungen. Eine höhere Katalysatortemperatur wäre die Folge und somit ein höherer Umsatz bei gleicher Verweilzeit.
- Materialeinfluss: Wechselwirkungen der Aktivkomponente, vorwiegend des Vanadiums, mit dem Trägermaterial und dessen Zusätzen.

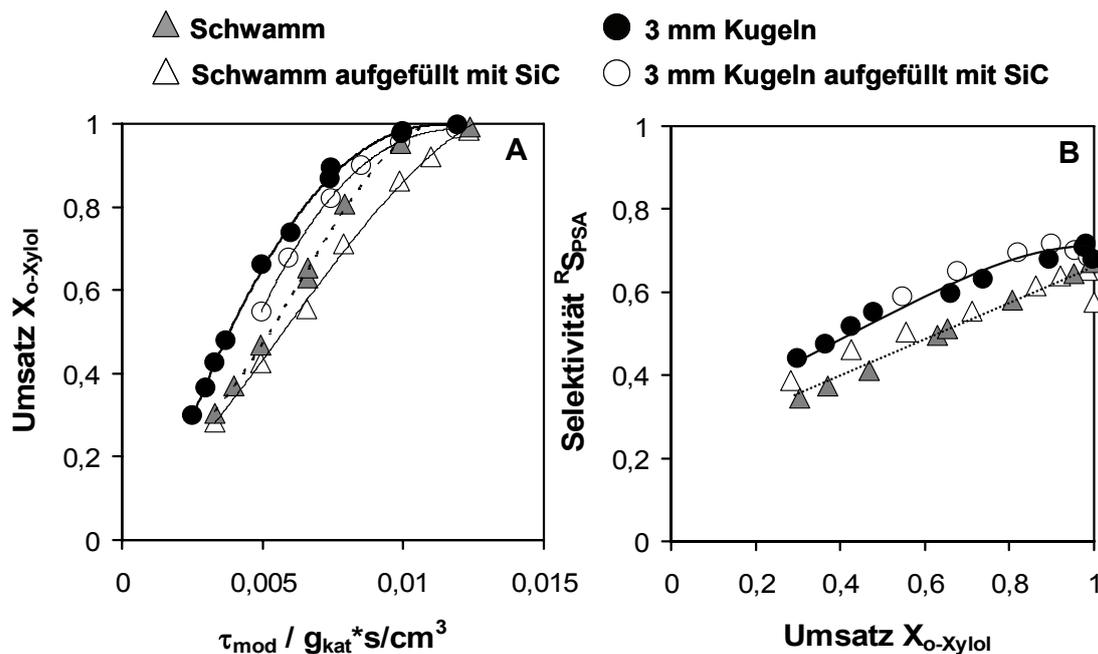
Auch die Selektivität zu PSA (Abb. 5.4-1 B) und die zu den Nebenprodukten (Anhang Abb. A.3-7) zeigt deutliche Unterschiede zwischen Schwämmen und Kugelschüttungen. Die Selektivität zu PSA bei beiden Kugelschüttungen ist über den kompletten Umsatzbereich höher als bei der Schwammpackung. Erst bei nahezu vollständigem Umsatz unterscheiden sich die Messungen der Kugelschüttungen hinsichtlich der Selektivität nicht mehr von der der Schwammpackung.

Ein Einfluss der internen Stofftransportlimitierung muss hier nicht berücksichtigt werden, da sich das katalytische Verhalten beider Kugelschüttungen, unabhängig von den Schichtdicken, deutlich von dem der Schwammpackung unterscheidet.

Auch der äußere Stoffübergang kann anhand der theoretischen Abschätzung im Anhang A.2.3, als mögliche Ursache für die Diskrepanz ausgeschlossen werden. In Kapitel 5.2.1 wurde außerdem experimentell gezeigt, dass die Reaktion unter den hier durchgeführten Bedingungen in einem 20 ppi Schwamm nicht durch einen äußeren Stofftransport beeinflusst wird.

### **Untersuchung der Diskrepanz zwischen Kugeln und Schwämmen**

Als Ursache der Diskrepanz zwischen den Messungen an Kugeln und Schwämmen ist daher nur ein schlechterer Wärmetransport oder ein Materialeinfluss denkbar. Zur Abklärung dieses Sachverhalts, wurden die Hohlräume der Schwammpackung wie auch die der 6 cm langen Kugelschüttung mit feinen SiC-Partikeln ( $d_{\text{Partikel}} = 0,2 \text{ mm}$ ) gefüllt (Abb. 5.4-2).



**Abb. 5.4-2:** Vergleich von Selektivität und Umsatz an katalytisch beschichteten Mullit-Schwämmen ( $S\_M$  20ppi 53\_10\_55 FSP dip) und Steatit-Kugeln ( $K\_S$  3mm 53\_10\_55 FSP dip 1,  $K\_S$  3mm 53\_10\_55 FSP dip 2) jeweils gefüllt mit feinen SiC-Partikeln ( $d_{Partikel} = 0,2mm$ ) in einem isothermen Rohrreaktor.

A: Umsatz über Verweilzeit, B: Selektivität zu PSA über Umsatz

Dadurch wird erreicht, dass bei beiden Katalysatorbetten die Strömung und die Wärmeverteilung im Bett von den feinen SiC Partikeln dominiert werden. Die eigentliche Struktur der Träger sollte kaum noch einen Einfluss auf das katalytische Verhalten haben. Zu erwarten ist, dass durch das Auffüllen der jeweiligen Struktur der Unterschied im katalytischen Verhalten zwischen den beiden Trägern verschwindet.

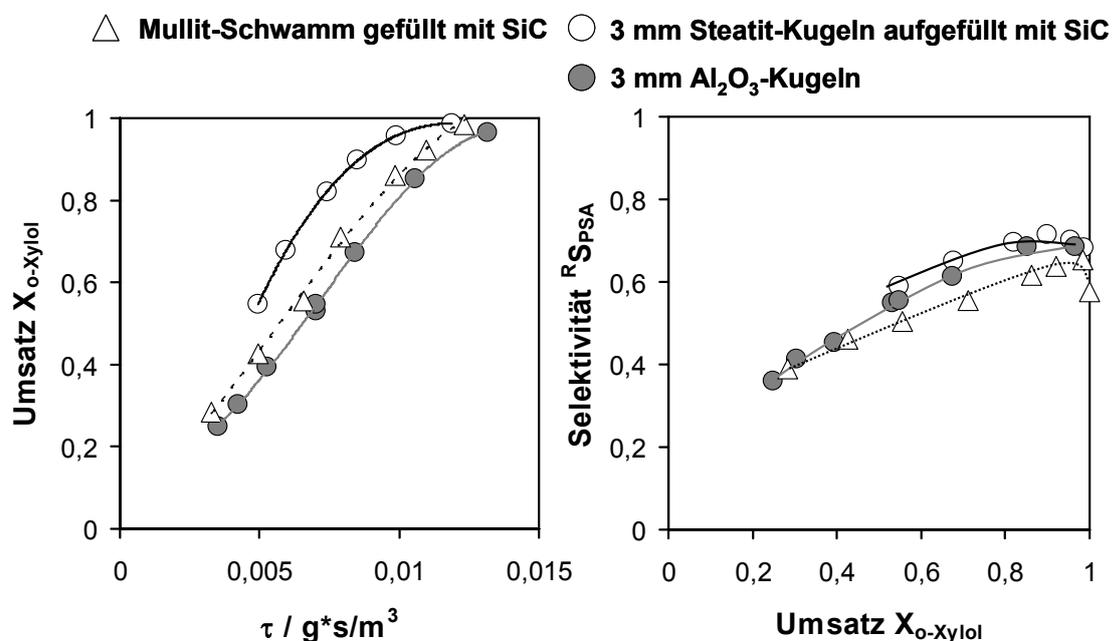
In Abb. 5.4-2 A ist bei den mit SiC gefüllten Katalysatorbetten aufgrund einer gleichmäßigeren Wärmeverteilung (Kapitel 5.2.1) der Umsatz bei gleicher modifizierter Verweilzeit etwas niedriger. Überraschenderweise bleibt jedoch die relative Abweichung im Umsatzverlauf zwischen einer Schwammpackung und einer Kugelschüttung auch nach dem Auffüllen mit SiC erhalten.

Auch die Selektivität zu PSA (Abb. 5.4-2 B) ist an der Kugelschüttung nach wie vor höher als an der Schwammpackung.

Für den Umsatz- und Selektivitätsunterschied kommt somit als Ursache nur noch ein Einfluss des Trägermaterials in Frage.

Steatit besteht aus Magnesium und Siliziumoxid, während Mullit aus 60-80 % Aluminiumoxid und 20-40 % Siliziumoxid aufgebaut ist. Wainwright und Hoffman [56] fanden heraus, dass Aluminiumoxid ( $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) statt  $\text{TiO}_2$  als

Vanadiumoxid-Träger, zu einer langsameren Reaktionsgeschwindigkeit und nur zu einer Ausbeute von 20 % PSA führt. Haber et al. [55], die für ihre Untersuchungen  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  verwendeten, zeigten ebenfalls, dass Aluminiumoxid als Träger weniger monomere Vanadiumspezies bindet als  $\text{TiO}_2$  und somit für eine geringere Sauerstoffkapazität in der Schicht sorgt und den Reoxidationsmechanismus beeinträchtigt. Diese Eigenschaft hat eine verminderte Aktivität des Katalysators zur Folge (Kapitel 2.2.1). Vorausgesetzt also, dass das Vanadiumoxid der hier verwendeten Aktivkomponente im direkten Kontakt mit dem Aluminiumoxid des Mullit-Schwammes steht, wäre die verminderte Aktivität und die geringere Selektivität zu PSA der Schwämme auf die Wechselwirkung dieser beiden Materialien zurückzuführen. Bestätigt wurde diese Annahme durch eine Messung mit Aluminiumoxidkugeln gleichen Durchmessers und gleicher Schütthöhe von 6 cm.



**Abb. 5.4-3:** Vergleich von Selektivität und Umsatz an katalytisch beschichteten Mullit-Schwämmen ( $S_M$  20ppi 53\_10\_55 FSP dip), Steatit-Kugeln ( $K_S$  3mm 53\_10\_55 FSP dip 1) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kugeln ( $K_A$  3mm 53\_10\_55 FSP dip).

A: Umsatz über Verweilzeit und B: Selektivität zu PSA über Umsatz

Wie Abb. 5.4-3 A zeigt, wird an katalytisch beschichteten Aluminiumoxidkugeln ein deutlich tieferer Umsatz erzielt, als an katalytisch beschichteten Steatit-Kugeln die mit SiC gemischt sind. Im Vergleich zum SiC gefüllten Mullit-Schwamm ist der Umsatz an beschichteten Aluminiumoxidkugeln nur geringfügig niedriger. Das Kugelmaterial, das einen Gehalt von 92 % Aluminiumoxid aufweist, hemmt die Reaktion bezüglich

des Umsatzes, der sonst mit gleicher Aktivkomponente auf Steatit-Kugeln erzielbar wäre.

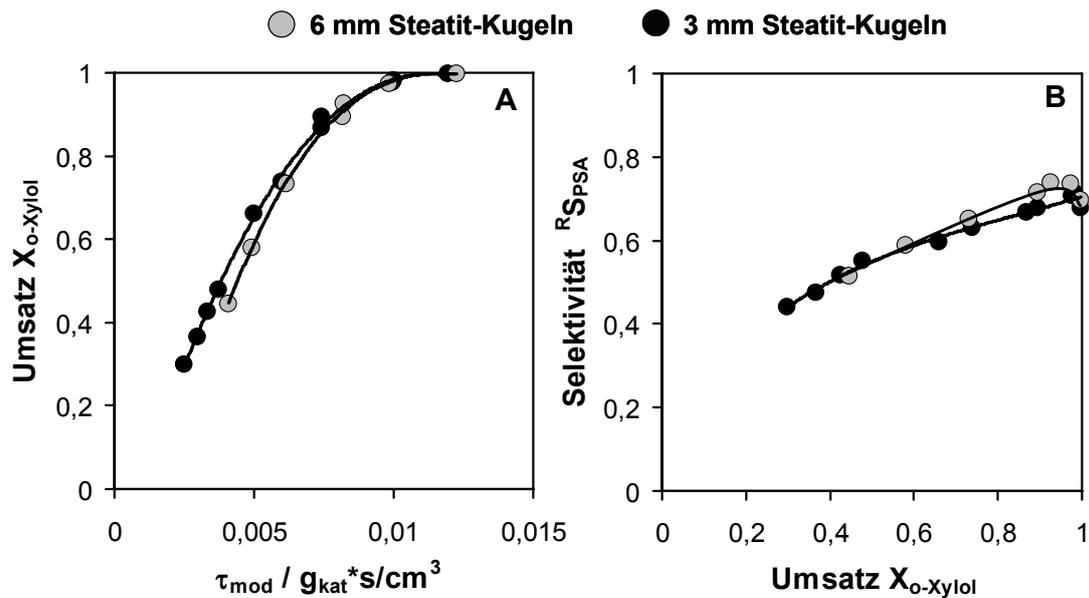
Dass der Umsatz an beschichteten Aluminiumoxidkugeln bei gleicher Verweilzeit etwas unter dem an beschichteten Mullit-Schwämmen liegt, könnte auf den Gehalt an Aluminiumoxid zurückgeführt werden. Mullit besitzt mit einem Anteil von 60-80 % weniger  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , als die hier verwendeten Aluminiumoxidkugeln. Steatit enthält dagegen kein Aluminiumoxid und weist daher den höchsten Umsatz bei gleicher Verweilzeit auf.

Hinsichtlich Selektivität sind die beschichteten Aluminiumoxidkugeln (Abb. 5.4-3 B) mit den beschichteten Steatit-Kugeln nahezu identisch. Vorausgesetzt, das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stellt die Ursache für die veränderten katalytischen Eigenschaften dar, dann wäre aufgrund des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes ein vergleichbarer Selektivitätsverlauf mit den beschichteten Mullit-Schwämmen und den beschichteten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kugeln zu erwarten gewesen.

Die Steatit - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kugeln wurden vom gleichen Hersteller bezogen. Möglicherweise sind daher die gemessenen identischen Selektivitäten nicht auf den Gehalt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zurückzuführen, sondern vielmehr auf Zusätze in der Keramik. Unterschiedliche Zusätze in den Keramiken der Kugeln und Schwämme könnten eine mögliche Erklärung für die unterschiedliche Selektivität sein. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die katalytischen Eigenschaften durch das Trägermaterial ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Zusätze in den Keramiken) beeinflusst werden können.

#### **5.4.1 Raum-Zeit-Ausbeute an beschichteten Kugeln und Schwämmen**

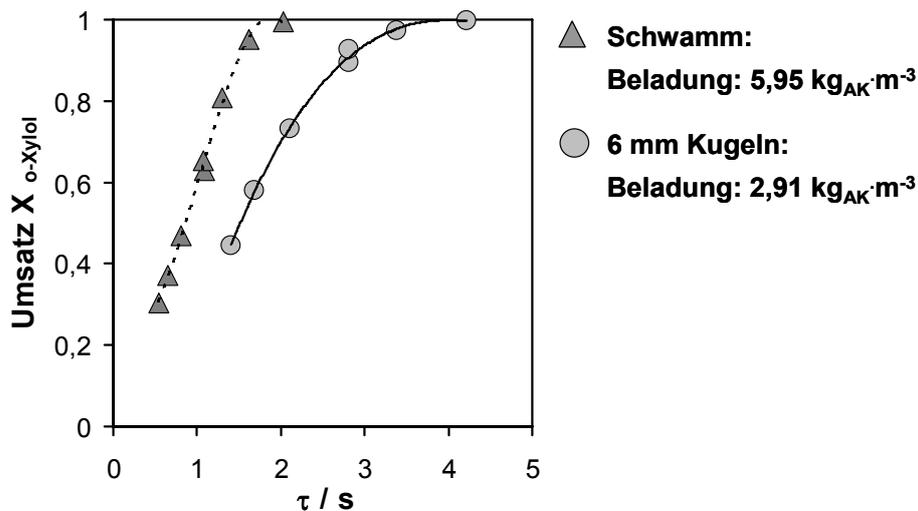
Da großtechnisch Kugelschüttungen aus 6 mm Kugeln zum Einsatz [5] kommen, wurde zusätzlich eine Schüttung aus 6 mm Steatit-Kugeln (K\_S 6mm 53\_10\_55 FSP dip) untersucht. Die Schichtdicke auf den 6 mm Kugeln, wurde der Schichtdicke der 3 mm Kugeln (6 cm langen Schüttung), angepasst (Tab. 5.4-1).



**Abb. 5.4-4:** Vergleich von Selektivität und Umsatz an katalytisch beschichteten 3 mm ( $K\_S$  3mm 53\_10\_55 FSP dip 1) und 6 mm ( $K\_S$  6mm 53\_10\_55 FSP dip) Steatit-Kugeln.

A: Umsatz über Verweilzeit und B: Selektivität zu PSA über Umsatz

Die katalytischen Untersuchungen ergaben, dass der Umsatz über der modifizierten Verweilzeit und die Selektivitäten zu PSA und den Nebenprodukten nahezu unabhängig vom Kugeldurchmesser sind (Abb. 5.4-4). Um allerdings die gleiche Trägeroberfläche zur Verfügung zu stellen, nimmt das benötigte Bettvolumen mit steigendem Kugeldurchmesser zu. So ist es notwendig, dass das Katalysatorbett aus 6 mm Kugeln mindestens doppelt so lang ist wie das der Schwämme (siehe Tab. 5.4-1). Wird in der Verweilzeit das Volumen berücksichtigt, das der Katalysator mit verschiedenen Trägern benötigt, ergibt sich der in Abb. 5.4-5 dargestellte Umsatzverlauf.



**Abb. 5.4-5:** Umsatz über volumenbezogener Verweilzeit an beschichteten Mullit-Schwamm ( $S_M$  20ppi 53\_10\_55 FSP dip) und 6 mm Steatit-Kugeln ( $K_S$  6mm 53\_10\_55 FSP dip)

Diese Darstellung setzt voraus, dass nahezu die gleiche Schichtdicke auf den unterschiedlichen Trägern vorliegt. Über die Berechnung der volumenspezifischen Oberfläche mit dem Kelvinmodell für Schwämme kann die Dicke der Schicht auf beiden Katalysatorträgern weitgehend als gleich betrachtet werden (Tab. 5.4-1). Trotz Wechselwirkungen der Aktivkomponente mit dem Material der Trägerstruktur, zeigt Abb. 5.4-5 bei gleicher Verweilzeit an der beschichteten Schwammpackung einen signifikant höheren Umsatz als an der beschichteten Kugelschüttung.

Für den gleichen Zielumsatz wird also mit Schwämmen ein kleineres Reaktorvolumen benötigt als mit einer Kugelschüttung aus 6 mm Kugeln. Dies spiegelt sich auch in der maximalen Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) wieder. Die RZA an einer Schwammpackung beträgt  $27,3 \text{ kg}_{\text{PSA}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ , während an der Kugelschüttung lediglich ein Wert von  $17,9 \text{ kg}_{\text{PSA}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$  erreicht wird.

Fazit:

In diesem Teil der Arbeit wurde ein Vergleich verschiedener Trägerstrukturen durchgeführt. Eingesetzt wurden 3 mm und 6 mm Kugeln verschiedener Materialien und ein 20 ppi Mullit-Schwamm. Die Träger wurden auf die gleiche Weise durch das so genannte Tauchbeschichtungsverfahren mit Aktivkomponente beladen.

Der Vergleich der Träger war nur bedingt möglich, da es zu Wechselwirkungen zwischen der Aktivkomponente und dem Trägermaterial kam. Dennoch ließ sich zeigen, dass unter gleichen Reaktionsbedingungen mit den Schwämmen eine eindeutig höhere RZA erzielbar ist, als mit einer Kugelschüttung. Wegen des zugrunde

liegenden versuchstechnischen Aufbaus war es in der Laboranlage nicht möglich, exakte Aussagen über einen verbesserten Wärmetransport in einer Schwammpackung zu machen. Dass Schwämme das Potential besitzen, die partielle Oxidation von o-Xylol bezüglich reaktionstechnischer Größen zu verbessern, kann somit experimentell bislang nur über die höhere Raum-Zeit-Ausbeute bestätigt werden.



# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

---

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einsatz keramischer Schwämme als Katalysatorträger in der partiellen Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid untersucht. Die Arbeit gliedert sich in einen theoretischen und einen experimentellen Teil.

Im theoretischen Teil wurde vorab mit mathematischen Simulationen das Potential der Schwämme als Katalysatorträger für die partielle Oxidation von o-Xylol abgeschätzt. Mit Hilfe eines eindimensionalen Modells, basierend auf der Software Matlab, wurde eine Kugelschüttung mit einer Schwammpackung hinsichtlich der lokalen Temperaturüberhöhung („Hot-Spot“), der Selektivität und der Raum-Zeit-Ausbeute verglichen. In der Schwammpackung zeigte sich eine homogenere Temperaturverteilung. Die Gefahr der Ausbildung eines „Hot-Spots“ und des „Durchgehens“ des Reaktors werden somit reduziert. Wegen der besseren Wärmeabfuhr war es möglich, die Reaktionsbedingungen zu höheren Belastungen hin zu verändern, ohne dass die „Hot-Spot“-Temperatur das erlaubte Maximum überschreitet. Eine höhere Eingangskonzentration an o-Xylol und eine höhere Temperatur des Kühlmediums führten zu einer Verdopplung der Raum-Zeit-Ausbeute. Gezeigt werden konnte auch, dass bei Einsatz von beschichteten Schwammstrukturen eine Vergrößerung des Reaktorrohrdurchmessers möglich ist. Die Anzahl der Rohre im Rohrbündelreaktor könnte reduziert werden. Geringere Betriebs- und Anlagenkosten wären die Folge.

Um die positiven Wärmeübertragungseigenschaften der Schwämme zu nutzen, müssen diese genau in den Reaktor eingepasst werden. Der Randspalt zwischen Reaktorwand und Schwammstruktur sollte so gering wie möglich sein.

Im Allgemeinen sind bisher für die Beschreibung einer Schwammpackung nur wenig validierte Korrelationen verfügbar. Im eindimensionalen Modell konnte der Wärmeübergang ( $\alpha_w$ ) von der Schwammoberfläche zur Reaktorwand nur abgeschätzt werden. Für die Beschreibung einer Schwammstruktur mit einem zweidimensionalen Modell fehlen zudem noch validierte Transportkorrelationen. Daher wurde anhand

einer Kugelschüttung das eindimensionale Modell mit einem zweidimensionalen Modell verglichen. Dadurch wurde die Aussagekraft des eindimensionalen Modells untersucht. Das eindimensionale Modell liefert demnach einen ausreichenden Trend für vergleichende Studien. Eine grobe zweidimensionale Abschätzung für eine Schwammpackung untermauert die Ergebnisse des eindimensionalen Modells, in dem sich deutlich geringere Temperaturerhöhungen als in einer Kugelschüttung ausbilden. Im Folgeprojekt stellt sich hier die Aufgabe, durch die Korrelationen, die in anderen Teilprojekten der DFG-Forschergruppe (FOR583) ermittelt werden, das zweidimensionale Modell für Schwammpackungen zu verfeinern, um die Aussagekraft zu erhöhen. Mit Hilfe der Simulation konnte dennoch gezeigt werden, dass der Einsatz von Schwämmen zur Steigerung der Reaktorleistung in der partiellen Oxidation von o-Xylol beitragen könnte.

Im experimentellen Teil wurden daher Schwämme als Katalysatorträger untersucht. Dazu musste zunächst eine geeignete Präparation der Aktivkomponente, mit Vanadiumoxid beladenes Titandioxid, durchgeführt werden, um nachfolgend den Träger zu beschichten. Zur Auswahl standen eine konventionelle Rezeptur und das Verfahren der Flammensprühyrolyse (FSP). Bei der konventionellen Methode wird pulverförmiges Titandioxid in Lösung mit Vanadium beladen, anschließend getrocknet und kalziniert. Im Verfahren der Flammensprühyrolyse wird eine Lösung, bestehend aus beiden Komponenten, in feine Tröpfchen dispergiert, die anschließend zu  $V_2O_5/TiO_2$ -Nanopartikeln verbrennen. Diese Methode wurde in Kooperation mit der Gruppe von Professor Pratsinis an der ETH Zürich (Particle Technology Laboratory, Institute of Process Engineering, Department of Mechanical and Process Engineering) entwickelt. In beiden Fällen können hohe BET-Oberflächen der Aktivkomponente erreicht werden. Im konventionellen Verfahren setzt dies allerdings den Einsatz von  $TiO_2$ -Partikeln mit hoher spezifischer Oberfläche voraus.

Beide Katalysatoren wurden zuerst nach Agglomeration als Vollkontakte untersucht. Die Untersuchungen aller Katalysatoren wurden in einer Durchflussapparatur im Labormaßstab durchgeführt, in der Leerrohrgeschwindigkeiten von 2 bis  $8\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  realisierbar sind. Die Ergebnisse zeigten deutlich, dass ab einer charakteristischen Dimension der Vollkontakte die Reaktion durch den inneren Stofftransport gehemmt wird. Dies bedeutet, dass bei beschichteten Trägern die Ausdehnung der Schicht eine bestimmte Abmessung nicht überschreiten sollte. Sie sollte beispielsweise bei hoch aktiven FSP-Katalysatoren deutlich kleiner als  $25\text{ }\mu\text{m}$  sein. Zusätzlich muss der Träger die Reaktionswärme gut abführen, was nach den Ergebnissen der Simulationsrechnung bei den Schwämmen der Fall sein sollte.

Die verschiedenen Trägerstrukturen (Kugeln, Schwämme) wurden durch Tauchbeschichtung mit denen in Lösung suspendierten  $V_2O_5/TiO_2$ -Nanopartikeln beladen. Dabei war bei der Beschichtung der Schwämme zu beachten, dass Fenster und Zellen im Inneren nicht verschlossen wurden. Dies wäre unter Verwendung der konventionell präparierten Komponente aufwendig gewesen, da in zwei Schritten vorgegangen werden müsste, indem zunächst das  $TiO_2$  und anschließend das Vanadium aufgebracht werden würde. Die Beladung von Schwämmen mit  $V_2O_5/TiO_2$ -Nanopartikeln aus der Flammensprühpyrolyse war dagegen in einem Schritt möglich. Eine Verbesserung der Beschichtungsmethode in Kooperation mit der ETH Zürich führte in letzterem Fall zu einer zusätzlichen Vereinfachung. Der Schwamm, platziert in dem Abgasstrom der Flamme, konnte direkt durch Abscheidung der Mischoxidpartikel beladen werden. Deshalb wurden im weiteren Verlauf der Arbeit Schwammkatalysatoren mit der Aktivkomponente aus der Flammensprühpyrolyse untersucht.

Zunächst konnte ausgeschlossen werden, dass die Struktur der Schwämme unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen die Ergebnisse beeinflusst. Es wurde in einem 20 ppi Schwamm Pfropfenströmung nachgewiesen und gezeigt, dass eine Hemmung der Reaktion durch äußeren Stofftransport keine Rolle spielt. Bei der Messung an Schwämmen aus Mullit und Aluminiumoxid wurde keine Abhängigkeit vom Material festgestellt. Die durch die ppi-Zahl charakterisierte Struktur der verschiedenen Schwämme zeigte ebenfalls keinen Einfluss. Mit steigender ppi-Zahl nahm allerdings die Bedeutung der sorgfältigen Einpassung des Schwammes in das Reaktionsrohr zu, denn nur dadurch kann vermieden werden, dass ein Teil des Volumenstroms im Randbereich des Katalysators als Bypass vorbeiströmt.

Die in der Untersuchung eingesetzten Schwämme wurden sowohl direkt als auch durch Tauchbeschichtung (TI) mit FSP-Nanopartikeln beschichtet. Da die Messergebnisse nicht von Material und Struktur des Schwammes abhängen, konnte der Einfluss der verschiedenen Präparationen direkt aufgezeigt werden. Die Unterschiede liegen zunächst in der Porosität der abgeschiedenen Schicht, dem mittleren Porendurchmesser und der Verteilung der Partikel auf der Trägeroberfläche. Bei TI-Schichten mit weniger als  $2,9 \mu\text{m}$  Schichtdicke wurden die gleichen Ergebnisse erhalten wie an direkt beschichteten Schwämmen. Wird allerdings die TI-Schicht größer als  $2,9 \mu\text{m}$ , kommt es zu veränderten Selektivitätswerten aufgrund interner Stofftransporteinflüsse. Bei den direkt beschichteten Kontakten konnte aufgrund der hohen Porosität auch bei ausgedehnteren Schichten eine Hemmung durch inneren Stofftransport ausgeschlossen werden. Allerdings führte der in der hochporösen

Schicht limitierte Wärmetransport zu einer höheren Temperatur und dadurch zu einer erhöhten Aktivität im Vergleich zu dünneren Schichten.

Am Beispiel der durch FSP direkt beschichteten Schwämme wurde das neuartige Katalysatorsystem eingehender untersucht und der Bereich der Versuchparameter erweitert, um mögliche Verbesserungen aufzeigen zu können. Bei den FSP-Katalysatoren handelt es sich um sehr aktive Kontakte. Die starke Temperaturabhängigkeit der Abreaktion von o-Xylol wird durch eine Aktivierungsenergie von  $167 \text{ kJ mol}^{-1}$  ausgedrückt. Allerdings wirkt sich die Änderung der Reaktionstemperatur nur auf den erzielten Umsatz, nicht aber auf den Wert der Selektivität zu PSA aus, die bei hohen Umsätzen bei ungefähr 67 % stagniert. Die Variation des Vanadiumgehaltes der aktiven Komponente brachte keine wesentliche Verbesserung. Bei 20 Gew. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  waren Aktivität und Selektivität im mittleren Umsatzbereichen geringer als bei 7 oder 10 Gew. %. Eine Änderung der Präparationsbedingungen führte dazu, dass bei Umsätzen um 50 % die Selektivität zu PSA um 15 % gesteigert werden konnte, ohne allerdings den oben genannten Grenzwert bei hohen Umsätzen zu übertreffen. Dieses Ergebnis konnte durch den Einfluss verschiedenartiger Vanadiumspezies, die sich auf der Titandioxidoberfläche ausbilden, erklärt werden.

Unabhängig von der Herstellungsmethode wurde bei gleicher BET-Oberfläche eine höhere PSA-Selektivität im mittleren Umsatzbereich erzielt, wenn der Katalysator nur monomere und amorphe Vanadiumspezies enthielt. Kristalline Spezies in Form von  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Kristallen dagegen verringern die PSA-Selektivität. Zusätzlich nimmt die Selektivität zu PSA mit steigender BET-Oberfläche sowohl an kristallinen als auch amorphen Vanadiumspezies ab.

Ein wichtiges Ergebnis für spätere Anwendungen ist nun, dass bei hohen Umsätzen an allen Katalysatoren die gleichen Selektivitäten zu PSA erreicht wurden. Die Aktivität der einzelnen Katalysatoren war hingegen von der in der Präparation erreichten spezifischen Oberfläche abhängig und konnte eindeutig linear mit den BET-Messwerten korreliert werden, unabhängig von der Herstellungsmethode und/oder den Vanadiumspezies.

Die Raum-Zeit-Ausbeute ist ein Maß für die Leistungsfähigkeit eines Reaktors, die durch das Zusammenwirken von Selektivität und Aktivität bestimmt wird. An beschichteten Schwämmen konnte die Raum-Zeit-Ausbeute gegenüber einer Schüttung aus kugelförmigen Schalenkontakten von 6 mm Durchmesser um den Faktor 1,5 gesteigert werden.

In der vorliegenden Arbeit konnte somit durch theoretische und experimentelle Ergebnisse eindeutig gezeigt werden, dass bei stark exothermen Reaktionen keramische Schwämme als Katalysatorträger ein hohes Potential besitzen. Im Vergleich zu einer konventionellen Schüttung aus 6 mm Kugeln besitzen die Schwämme einen geringeren Druckverlust und eine höhere volumenspezifische Oberfläche. Dadurch kann bei gleicher Schichtdicke an Aktivkomponente die Raum-Zeit-Ausbeute wesentlich gesteigert werden. Zusätzlich kann mit Schwämmen die Reaktionswärme effektiver aus dem Reaktorinneren abgeführt werden. Um ihre guten Eigenschaften zu nutzen ist es notwendig, die Schwämme genau in das Reaktorrohr einzupassen. Es ist offen, ob dies durch die Einbettung in ein gut wärmeleitendes Material oder durch die Verwendung von Materialien mit passendem Wärmeausdehnungskoeffizienten gelingt. Zudem ist es denkbar, die Wärmeleitung durch den Einsatz von metallischen Schwämmen weiter zu erhöhen.

Die guten Wärmetransporteigenschaften der Schwämme machen es möglich, einen sehr aktiven Katalysator einzusetzen, wie er in der Form der  $V_2O_5/TiO_2$ -Nanopartikeln aus der Flammensprühpyrolyse vorgestellt wurde. Die hohe Aktivität gekoppelt mit der durch den geringen Druckabfall möglichen Steigerung des Volumenstroms sollte so zu einer enormen Zunahme der Raum-Zeit-Ausbeute des Produktes PSA führen.

Zur Verfeinerung der Simulation und Bestätigung der bislang erzielten Ergebnisse muss die Kinetik des Reaktionsablaufs genauer untersucht werden. In einem Folgeprojekt ist vorgesehen, die katalysatorbeschichteten Schwämme im Technikumsmaßstab unter annähernd industriellen Bedingungen zu untersuchen. Angedacht sind dabei Leerrohrgeschwindigkeiten von  $1-2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  unter polytropen Reaktionsbedingungen in einem Rohrreaktor mit einer Länge von 1500 mm und einem Innendurchmesser von 20 mm. Es wird erwartet, dass durch diese Messungen der qualitativ aufgezeigte Vorteil des Einsatzes von Schwämmen quantifiziert werden kann.



# Kapitel 7

## Summary

---

This study aims at the investigation of open-cell ceramic foams as catalyst carriers in the partial oxidation of *o*-xylene to phthalic anhydride (PA). This reaction is highly exothermic ( $\Delta H = 1100$  kJ/mol), and the adiabatic temperature rise at typical process conditions amounts to 900 K. On the industrial scale, the process is carried out in cooled multi-tube fixed bed reactors in a temperature range from 350 to 390 K. The catalyst bed consists of ceramic spheres or Raschig rings coated with a thin layer of  $V_2O_5/TiO_2$  catalyst. The catalyst is irreversibly damaged, if the process temperature exceeds 500 K. In addition, the high reaction rates require the adjustment of short contact times. Hence, the severity of PA reactor operation is strongly limited by the efficiency of heat removal and the pressure drop. It is known that the pressure drop over open-cell solid foams is considerably lower than over beds of particles. In addition, some recent literature data indicate that heat transfer in foams is strongly improved as compared to particle beds or honeycombs. This is ascribed to (a) heat conduction in the continuous strut network, (b) a high portion of turbulent flow enhancing convective heat transfer, and (c) a considerable contribution of radiation at elevated temperatures. This study focused on a selection of ceramic foams with moderate heat conductivity because other materials were not available. In the theoretical part, it is evaluated whether the operational severity of an industrial PA reactor could be increased, if the conventional catalytic particle bed would be replaced by a foam packing. In the experimental part, a novel method for the catalytic coating of carriers is introduced. Furthermore, catalytic foam packings are tested in a laboratory reactor and compared with conventional fixed beds to demonstrate the applicability of foams in the conversion of *o*-xylene to PA.

The theoretical part comprised the development of one- and two-dimensional models for a PA reactor of industrial dimensions with the software Matlab. The virtual reactor was charged either with a bed of spherical egg-shell catalyst, or with a foam packing coated with the same total mass of  $V_2O_5/TiO_2$  catalyst. To compare the performances of these fixed beds, numerical simulations of stationary operation were carried out at

various conditions. Important criteria were the local excess temperature (hot spot) and the space-time yield. The computation revealed that the axial and radial temperature distribution within foams is considerable flatter than in particle beds.

Due to the better heat removal, the reaction conditions in a reactor with foam packing can be adjusted to higher severity without reaching the critical “hot spot”-temperature at which the catalyst would be damaged. For instance, by raising the inlet concentration of o-xylene and the temperature of the cooling medium, the space-time yield of PA can be doubled. Furthermore, the diameter of the cooled reactor tubes can be increased (by a factor of almost 3), and their number in the multi-tubular reactor can be reduced. The latter means would significantly lower the operation and equipment costs.

It should be noticed that the simulations assume a perfect, gapless fit of the foam pieces in the reactor. This is a requirement to benefit from the good heat transfer properties of foams which, however, might be difficult to realise on an industrial scale. Furthermore, the 1D and 2D models of the reactor loaded with foams contain some uncertainties because correlations for the transfer of heat, mass and momentum in foams are missing, or they have been developed only for a very specific foam type. The 2D model is even less reliable because there exists no description of the radial porosity distribution to calculate the velocity profile. Here, the porosity distribution of a bed of spheres was used for foams as well. Nevertheless, the simulation shows clear trends and indicates that foams as catalyst supports allow for safer reactor operation and increased space time yield in the partial oxidation of o-xylene.

As a consequence of the theoretical parameter study, experiments on foams as catalyst supports were conducted. First, a suitable preparation method was required for the coating with the active component, i.e. titanium dioxide of anatase type covered with vanadium pentoxide. For this purpose, a conventional recipe and, as a novel method, the flame spray pyrolysis (FSP) was applied.

The conventional method comprised impregnation of powdery titanium dioxide with vanadate solution, drying and subsequent calcination. In the process of flame spray pyrolysis, droplets of dissolved metal organic precursors of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$  were sprayed into a flame, where they incinerate and form  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  nanoparticles. This method was developed in cooperation with the group of Professor Pratsinis at the ETH Zurich (Particle Technology Laboratory, Institute of Process Engineering, and Department of Mechanical And Process Engineering). With both coating methods, high specific surfaces (BET-surface) of the active component can be achieved.

All catalytic tests were done with a laboratory plant in which superficial velocities of 2 to  $8 \text{ cm s}^{-1}$  could be realised. At first, both catalyst types mentioned above were

applied as compacted pellets of different sizes in order to investigate possible mass transfer limitations. The results show that on coated supports the thickness of the active material should not exceed a certain limit. With a highly active catalyst, the layer thickness should be thinner than 25  $\mu\text{m}$ .

Different support structures (spheres, foams) were coated by wash coating with  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -nanoparticles suspended in liquid. In addition, coating of foams was possible directly in one step by flame spray pyrolysis. To do so, the foam was mounted in the exhaust stream of the flame, and the nanoparticles were directly deposited on the foam surface.

In the first stage of the experimental work, several checks were carried out to exclude disturbing side-effects. Using a 20 ppi foam, plug flow behaviour was verified, and external mass transfer resistances could be excluded. The comparison of catalytically coated mullite and alumina foams showed no effect of the support material. Furthermore, the ppi number, characterizing the pore density in foams, delivered no influence. This was expected because the laboratory reactor was run at (almost) isothermal conditions. In a polytropic industrial reactor, porosity and pore density should have a pronounced effect on the effective heat transfer. The effect of a gap between foam packing and reactor wall was also investigated. Indeed with increasing ppi number the importance of an exact fit of the structure into the tube raises. Otherwise a part of the flow rate passes the gap between the foam and the reactor wall and get no contact with the catalyst.

The foams used in further investigations were coated by wash coating (TI) or directly by means of FSP. The influence of the preparation method could be evaluated because, as mentioned above, the measurements were independent on material and structure. The different preparation methods resulted in different product properties, i.e. porosities of the layers, average pore diameters and distribution of the particles on the support surface. With respect to catalysis, the same performances were achieved with TI-layers and directly coated foams as long as the layer thickness was less than 2,9  $\mu\text{m}$ . Thicker coatings of the TI-layer, which is more compact than a FSP-layer, yield a modified selectivity to PA because of internal mass transfer limitation. Over foams with directly coated FSP-layers, internal mass transfer resistances could be excluded also for more expanded thicknesses. However, the high porosity of the directly deposited FSP-layers is also a disadvantage in that heat transfer from the layer to the support is restricted.

The novel, directly coated FSP catalysts were investigated in more detail. The test parameters were expanded to point out possible improvements. The FSP catalysts are highly active and exhibit a strong temperature dependency as indicated by the huge

activation energy ( $167 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) for the reaction of o-xylene. However, the change of the reaction temperature only influences the achievable conversion, but not the selectivity to PA, which is constant (67 %) at high conversions. The variation of the amount of  $\text{V}_2\text{O}_5$  showed no significant effect. Activity and selectivity in mean conversion regions were lower over catalysts with 20 wt. % of  $\text{V}_2\text{O}_5$  than with 7 or 10 wt. % of  $\text{V}_2\text{O}_5$ . The change in the preparation conditions (flame settings, concentration of the metal oxide in the precursor) lead to 15 % higher selectivity to PA at 50 % conversion. The selectivity at nearly full conversion did not increase. This result could be explained by the influence of different vanadium species, which are formed on the titanium surface. Monomeric and amorphous vanadium species are a prerequisite for high PA-selectivities. The presence of crystalline species, i.e. the  $\text{V}_2\text{O}_5$ -crystals, reduces the PA-selectivity. The activity of the catalysts correlates linearly with the BET-surface and is not affected by the preparation method and/or the vanadium species. On the other hand, increasing BET surface areas have a detrimental effect on the selectivity to PA.

The space-time yield is a measure for the effectiveness of a reactor, taking into account selectivity, activity and long-term stability of the catalyst load. Compared to a bed of spheres, the space-time-yield of coated foams is 50 % higher.

In the present study, theoretical and experimental results explicitly showed that ceramic foams offer a high potential as catalyst supports in exothermic reactions. At comparable specific surface area, foams offer a smaller pressure drop than a conventional fixed bed with spheres. Additionally, the heat removal from the centre of the reactor is more effective with foams. This effect could be further increased by using metallic foams with higher thermal conductivity. Both, the low pressure drop and the improved heat transfer allow for safe reactor operation at higher severity and provide several options to increase the space time yield. As shown by reactor simulation, these options are processing at higher feed concentrations and higher coolant temperature. In addition, it is possible to use a highly active catalyst, for instance,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -nanoparticles produced by flame spray pyrolysis, and to increase the flow rate accordingly.

In order to benefit from the good material properties, the foams need to fit exactly into the reactor tube. This can be realised by wrapping the foams with a tape with good heat conductivity, or by use of materials with suitable coefficient of thermal expansion.

Future work should be devoted to the refinement and validation of the reactor simulation. For this purpose, transport correlations for foams need to be developed and implemented. Furthermore, the kinetics of the reaction has to be investigated in more

detail. It is scheduled to carry out kinetic studies with a pilot plant at almost industrial conditions. Using a polytropic reactor of 1500 mm length and with an inner diameter of 20 mm, superficial velocities of 1-2 m s<sup>-1</sup> should be realised. It is expected that the measurements will support quantitatively the advantages of foams which were shown in a more qualitative manner so far.



# Kapitel 8

## Literaturübersicht

---

- [1] J. Gmehling, A. Brehm, *Grundoperationen, Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 2*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1996)
- [2] R. Vogl  
*Verfahren und Bauart zur Herstellung großer Reaktionsapparate*, DE 2 543 758, 1975, Deggenorfer Werft und Eisenbau
- [3] A.I. Anastasov  
*A Study of the influence of the operating parameters on the temperature of the hot spot in a fixed bed reactor*, Chem. Eng. J. 86 (2002), 287-297
- [4] G.F. Froment, K.B. Bischoff  
*Chemical Reactor Analysis and Design, Second Edition*, Wiley Verlag, New York, 1990
- [5] A.I. Anastasov  
*An investigation of the kinetic parameters of the o-xylene oxidation process carried out in a fixed bed of high-productive vanadia-titania catalyst*, Chem. Eng. Sci. 58 (2003), 89-98
- [6] A.I. Anastasov, V.A. Nikolov  
*Optimal Policies of Operation of a Fixed-Bed Reactor for Oxidation of o-xylene into phthalic anhydride*, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998), 3424-3433

- [7] A.I. Anastasov  
*Deactivation of an industrial V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst for oxidation of o-xylene into phthalic anhydride*, Chem. Eng. Proc. 42 (2003), 449-460
- [8] D. Vanhove  
*Catalyst testing at a lab scale in mild oxidation: Can you control the reaction temperature?*, Appl. Catal., A 138 (1996), 215-234
- [9] S. Storck, J. Zühlke, S. Neto, F. Rosowski  
*Drei- bzw. vierschichtige Katalysatorsysteme zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid*, WO 2004/103561 A1 (2004), an BASF AG
- [10] S. Storck, F. Rosowski, M. Baier, M. Barl, A. Tenten  
*Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid*, DE 102 06 989 A1, 2003, an BASF AG
- [11] C. Gückel, M. Niedermeier, M. Estenfelder  
*Mehrlagen-Katalysator zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid*, WO 2005/115616 A1, 2005, an Süd-Chemie AG
- [12] K.-H. Böhning, A. Majumdar, G. Luft  
*Zum Einfluss von Katalysator-Form und -Anordnung auf die Leistung chemischer Reaktoren*, Chem.-Ing.-Tech. 55 (1983), 48-50
- [13] K.H. Böhning, G. Luft  
*Festbettreaktoren mit strömungstechnisch günstigen Katalysator-Körpern*, Chem.-Ing.-Tech. 57 (1985), 682-684
- [14] S. Storck, F. Rosowski, M. Haake, O. Bey, E. Schwab, P. Zehner  
*Geordnete Packung für einen Reaktor zur Gasphasen-Oxidation zu Phthalsäureanhydrid*, DE 101 59 817 A1, 2003, an BASF AG

- 
- [15] M.V. Twigg, J.T. Richardson  
*Theory and applications of ceramic foam catalysts*, Institution of Chemical Engineers  
Trans. Inst. Chem. Eng. 80 (2002), 183-189
- [16] X. Fu, R. Viskanta, J.P. Gore  
*Prediction of effective thermal conductivity of cellular ceramics*, Int. Comm. Heat  
Mass Transfer 36 (1998), 151-160
- [17] J.T. Richardson, Y. Peng, D. Remue  
*Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop*, Appl. Catal., A 204  
(2000), 19-32
- [18] E.A. Moreira, M.D.M. Innocentini, J.R. Coury  
*Permeability of ceramic foams to compressible and incompressible flow*, J. Eur.  
Ceram. Soc. 24 (2004), 3209-3218
- [19] M. Becker, S. Decker, F. Durst, Th. Fend, B. Hoffschmidt, S. Nemoda, O.  
Reutter, V. Stamatov, M. Steven, D. Trimis  
*Thermisch beaufschlagte Porenkörper und deren Durchströmungs- und  
Wärmeübertragungseigenschaften*, Abschlussbericht DFG-Projekt DU 101/55-1, Bonn  
2002
- [20] W.J. Stark, A. Baiker, S.E. Pratsinis  
*Nanoparticle Opportunities: Pilot-scale Flame Synthesis of Vanadia/Titania Catalysts*,  
Part. Part. Syst. Charact. 19 (2002), 306-311
- [21] F.C. Buciuman, B. Kraushaar-Czarnetzki  
*Ceramic Foam Monoliths as Catalyst Carriers. 1. Adjustment and Description of the  
Morphology*, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003), 1863-1869
- [22] L.J. Gibson, M.F. Ashby  
*Structure and Properties*, in Cellular Solids, Pergamon Press, Oxford 23, 1988

- [23] D. Weaire, S. Hutzler  
*Ordered foams*, in: Physics of Foams, Oxford University Press, Oxford (1999), 159
- [24] J. Große, B. Dietrich, H. Martin, M. Kind, J. Vicente, E.H. Hardy  
*Volume Image Analysis of Ceramic Sponges*, Chem. Eng. Technol. 31 (2008), 307-314
- [25] F. C. Patcas, G. Incera Garrido, B. Kraushaar-Czarnetzki  
*CO Oxidation over Low Pressure Drop Carriers: A Comparison of Ceramic Foams, Honeycombs and Beads*, Chem. Eng. Sci. 62 (2007), 3984-3990
- [26] M.D.M. Innocentini, P. Sepulveda, F.S. Ortega  
*Permeability*, in Cellular Ceramics ( M. Scheffler, P. Colombo, Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, 2005, 313-341
- [27] A. Reitzmann, F.C. Patcas, B. Kraushaar-Czarnetzki  
*Keramische Schwämme - Anwendungspotential monolithischer Netzstrukturen als katalytische Packungen*, Chem.-Ing.-Tech. 78 (2006), 885-898
- [28] W. Schabel, M. Abu-Khader, B. Dietrich, H. Martin  
*Heat and Momentum Transfer in solid sponges - Revaluation and Review of Literature Data*, In Proc. 13th Int. Heat Transfer Conf. (IHTC-13), Sydney, Australia (2006)
- [29] A. Schlegel, P. Benz, S. Buser  
*Wärmeübertragung und Druckabfall in keramischen Schaumstrukturen bei erzwungener Strömung*, Wärme – und Stoffübertragung 28 (1993), 259-266
- [30] L. Giani, G. Groppi, E. Tranconi  
*Mass-Transfer Characterization of Metallic Foams as Supports for structured catalysts*, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005), 4993-5002
- [31] L.B. Younis, R. Viskanta  
*Experimental determination of the volumetric heat transfer coefficient between stream of air and ceramic foam*, Int. J. Heat Mass Transfer 36 (1992), 1425-1434

- 
- [32] A. Bhattacharya, V.V Calmidi, R.L. Mahajan  
*Thermophysical properties of high porosity metal foams*, Int. J. Heat Mass Transfer 45 (2002), 1017-1031
- [33] J.T. Richardson, D. Remue, J.-K. Hung  
*Properties of ceramic foam catalyst supports: Mass and heat transfer*, Appl. Catal., A 250 (2003), 319-329
- [34] Y. Peng, J.T. Richardson  
*Properties of ceramic foam catalyst supports: one-dimensional and two-dimensional heat transfer correlations*, Appl. Catal., A 266 (2004), 235-244
- [35] S. Decker, S. Mößbauer, S. Nemoda, S. Trimis, D. Zapf  
*Detailed Experimental Characterization and Numerical Modelling of heat and Mass Transport Properties of highly Porous Media for Solar Receivers and Porous Burners*, Sixth International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment 2 (22.2), Portugal 2001
- [36] D.A. Zumbrennen, R. Viskanta, F.P. Incropera  
*Heat transfer through porous solids with complex internal geometries*, Int. J. Heat Mass Transfer 29 (1986), 275-284
- [37] J.C.F. Pereira, I. Malico, T.C. Hayashi, J. Raposo  
*Experimental and numerical characterization of the transverse dispersion at the exit of a short ceramic foam inside a pipe*, Int. J. Heat Mass Transfer 48 (2005), 1-14
- [38] M.J. Hall, J.P. Hiatt  
*Measurements of pore scale flows within and exiting ceramic foams*, Exp. Fluids 20 (1996), 443-440
- [39] C.L. Hackert, J.L. Ellzey, O.A. Ezekoye, M.J. Hall  
*Transverse dispersion at high Peclet numbers in short porous media*, Exp. Fluids 21 (1996), 286-290

- [40] P. Benz, P. Hutter, A. Schlegel  
*Radiale Stoffdispersionskoeffizienten in durchströmten keramischen Schäumen, Wärme- und Stoffübertragung* 29 (1993), 125-127
- [41] D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia  
*Multifunctional Filter for Treatment of the Flue Gases from Municipal Waste Incinerators*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005), 9542-9548
- [42] A.S. Bodke, S.S. Bharadwaj, L.D. Schmidt  
*The Effect of Ceramic Supports on Partial Oxidation of Hydrocarbons over Noble Metal Coated Monoliths*, *J. Catal.* 179 (1998), 138-149
- [43] D. A. Hickman, M. Huff, L.D. Schmidt  
*Alternative Catalyst Supports for HCN Synthesis and NH<sub>3</sub> Oxidation*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993), 809-817
- [44] S.S. Bharadwaj, L.D. Schmidt  
*HCN Synthesis by Ammoxidation of Methane and Ethane on Platinum Monoliths*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996), 1524-1533
- [45] F. Donsi, S. Cimino, A.D. Benedetto, R. Pirone, G. Russo  
*The effect of support morphology on the reaction of oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene at short contact times*, *Catal. Today* 105 (2005), 551-559
- [46] J.T. Richardson, M. Garrait, J.-K. Hung  
*Carbon dioxide reforming with Rh and Pt-Re catalysts dispersed on ceramic foam supports*, *Appl. Catal., A* 255 (2003), 69-82
- [47] P.M. Lorz, F.K. Towae, W. Enke, R. Jäckh, N. Bhargava,  
*Phthalic Acid and Derivates*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2005, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.

- [48] H. F. Rase  
*Handbook of commercial catalysts – Heterogeneous catalysts*, CRC Press LLC, 2000, 275-280
- [49] T. Boger, M. Menegola  
*Monolithic Catalysts with High Thermal Conductivity for Improved Operation and Economics in the Production of Phthalic Anhydride*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005), 30-40
- [50] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken  
*Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der technischen Chemie, Band 1*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1999
- [51] B. Grzybowska-Świerkosz  
*Vanadia-titania catalysts for oxidation of o-xylene and other hydrocarbons*, *Appl. Catal., A* 157 (1997), 263-310
- [52] J.N. Papageorgiou, M.C. Abello, G.F. Froment  
*Kinetic modelling of the catalytic oxidation of o-xylene over an industrial V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> (anatase) catalyst*, *Appl. Catal., A* 120 (1994), 17-43
- [53] M. S. Wainwright, N.R. Foster  
*Catalysts, Kinetics, and Reactor Design in Phthalic Anhydride Synthesis*, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 19 (1979), 211-292
- [54] M. S. Wainwright, T.W. Hoffman  
*The Oxidation of Ortho-Xylene on Vanadium Pentoxide Catalysts. I. Transient Kinetic Measurements*, *Can. J. Chem. Eng.* 55 (1977), 552-556
- [55] J. Haber, A. Kozłowska, R. Kozłowski  
*The Structure and Redox Properties of Vanadium Oxide Surface Compounds*, *J. Catal.* 102 (1986), 52-63

- [56] M.S. Wainwright, T.W. Hoffmann  
*The Oxidation of ortho-xylene on vanadium pentoxide catalysts. II. The influence of catalyst support material on product distribution*, Can. J. Chem. Eng. 55 (1977), 557-564
- [57] M. Rusiecka, B. Grzybowska, M. Gasior  
*O-Xylene Oxidation on the  $V_2O_5$ - $TiO_2$  Oxide System II. ESR studies of the catalysts*, Appl. Catal. 10 (1984), 101-110
- [58] M. Gasior, J. Haber, T. Machej  
*Evolution of  $V_2O_5$ - $TiO_2$  Catalysts in the Course of the Catalytic Reaction*, Appl. Catal. 33 (1987), 1-14
- [59] R. Y Saleh, I.E. Wachs, S.S. Chan, C.C. Chersich  
*The Interaction of  $V_2O_5$  with  $TiO_2$  (Anatase): Catalyst Evolution with Calcination Temperature and o-Xylene Oxidation*, J. Catal. 98 (1986), 102-114
- [60] G. Centi  
*Nature of active layer in vanadium oxide supported on titanium oxide and control of its reactivity in the selective oxidation and ammoxidation of alkylaromatics*, Appl. Catal., A 147 (1996), 267-298
- [61] F. Cavani, G. Centi, F. Parrinello, F. Trifiro  
*Preparation Chemistry of V-Ti-O Mixed Oxides. Comparison of Coprecipitation, Grafting, and Impregnation Methods*, Stud. Surf. Sci. Catal. 31 (1987), 227-240.
- [62] I.E. Wachs, R.Y. Saleh, S.S. Chan, C.C. Chersich  
*The interaction of Vanadium Pentoxide with Titania (Anatase) Part 1: Effect on o-xylene oxidation to phthalic anhydride*, Appl. Catal. 15 (1985), 339-352
- [63] G.C. Bond, J.P. Zurita, S. Flamerz  
*Structure and Reactivity of Titania supported Oxides. Part 1: Vanadium Oxide on Titania in the Sub- and Super-Monolayers Regions*, Appl. Catal. 22 (1986), 361-378

- [64] G.K. Boreskov, A. Ivanov, O.M. Ilyinich, V.G. Ponomareva  
*Influence of alkaline promoters on the selectivity of vanadium catalysts in the oxidation of o-xylene to phthalic anhydride*, React. Kinet. Catal. Lett 3 (1975), 1-8
- [65] G.C. Bond, S. Flmerz Tahir  
*Vanadium oxide monolayer catalysts: Preparation, characterization and catalytic activity*, Appl. Catal. 71 (1991), 1-31
- [66] G. Hausinger, H. Schmelz, H. Knözinger  
*Effect of the Method of Preparation on the Properties of Titania-Supported Vanadia Catalysts*, Appl. Catal. 39 (1988), 267-283
- [67] G. Centi, E. Giamello, D. Pinelli, E. Trifiro  
*Surface Structure and Reactivity of V-Ti-O Catalysts prepared by Solid-State Reaction 1. Formation of a V<sup>IV</sup> Interacting Layer*, J. Catal. 130 (1991), 220-237
- [68] K. Blechschmitt, P. Reutter, F. Wirth  
*Vanadinpentoxid und Titandioxid enthaltende Trägerkatalysatoren*, DE 2547624 A1 , 1975, an BASF Aktiengesellschaft
- [69] J. R. Jensen, T. Johannessen, S. Wedel, H. Livbjerg  
*Preparation of ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles in a premixed flame*, J. Nanopart. Research 2 (2000), 363-373
- [70] T. Johannessen, S. E. Pratsinis, H. Livbjerg  
*Computational analysis of coagulation and coalescence in the flame synthesis of titania particles*, Powder Technol. 118 (2001), 242-250
- [71] T. Johannessen, S. E. Pratsinis, H. Livbjerg  
*Computational fluid-particle dynamics for the flame synthesis of alumina particles*, Chem. Eng. Sci. 55 (2000), 177-191

- [72] R. Strobel, W.J. Stark, L. Madler, S.E. Pratsinis, A. Baiker  
*Flame-made platinum/alumina: structural properties and catalytic behaviour in enantioselective hydrogenation*, J. Catal. 213 (2003), 296-304
- [73] J. R. Jensen, T. Johannessen, S. Wedel, H. Livbjerg  
*A Study of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> methanol catalysts prepared by flame combustion synthesis*, J. Catal. 218 (2003), 67-77
- [74] W.J. Stark, K. Wegner, S.E. Pratsinis, A. Baiker  
*Flame aerosol synthesis of vanadia-titania nanoparticles: Structural and catalytic properties in the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>*, J. Catal. 197 (2001), 182-191
- [75] S. Thybo, S. Jensen, J. Johansen, T. Johannessen, O. Hansen, U.J. Quaade  
*Flame spray deposition of porous catalysts on surfaces and in microsystems*, J. Catal. 223 (2004), 271-277
- [76] T. Johannessen, J. R. Jensen, M. Mosleh, J. Johansen, U. Quaade, H. Livbjerg  
*Flame synthesis of nanoparticles - Applications in catalysis and product/process engineering*, Chem. Eng. Res. Des. 82 (2004), 1444-1452
- [77] L. Mädler, A. Roessler, S.E. Pratsinis, T. Sahn, A. Gurlo, U. Weimar  
*Direct formation of highly porous gas-sensing films by in-situ thermophoretic deposition of flame-made Pt/SnO<sub>2</sub> nanoparticles*, Sens. Actuators, B 141 (2006), 283-295
- [78] G. N. Pontikakis, G. C. Koltsakis, A. M. Stamatelos  
*Dynamic Filtration Modelling in Foam Filters for Diesel Exhaust*, Chem. Eng. Commun. 188 (2001), 21-46
- [79] S. K. Friedlander  
*Smoke, Dust and Haze*, Oxford University Press, New York, 2000

- [80] W. C. Hinds  
*Aerosol Technology: Properties, Behaviour and Measurements of Airborne particles*, Wiley Interscience, New York, 1999
- [81] G.C. Bond  
*What limits the selectivity attainable in the catalysed oxidation of o-xylene to phthalic anhydride (Review)*, J. Chem. Technol. Biotechnol. 68 (1997), 6-13
- [82] F. Cavani, C. Cortelli, A. Frattini, B. Panzacchi, V. Ravaglia, F. Trifiro, C. Fumagalli, R. Leanza, G. Mazzoni  
*The characterization of the V species and the identification of the promoting effect of dopants in V/Ti/O catalysts for o-xylene oxidation*, Catal. Today 118 (2006), 298-306
- [83] A. Gervasini, P. Carniti, J. Keränen, L. Niinistö, A. Auroux  
*Surface characteristics and activity in selective oxidation of o-xylene of supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts prepared by standard impregnation and Atomic Layer Deposition*, Catal. Today 96 (2004), 187-194
- [84] A. Neri, F. Capitanio, G. Stefani  
*Catalysts for the preparation of phthalic anhydride*, U.S. Patent 4,405,505, 1983, to Alusuisse Italia S.p.A
- [85] J. Herten, G.F. Froment  
*Kinetics and product distribution in the oxidation of o-xylene on a vanadium pentoxide catalyst*, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 7 (1968), 516-526
- [86] D. Vanhove, M. Blanchard  
*Catalytic Oxidation of o-Xylene*, J. Catal. 36 (1975), 6-10
- [87] P. H. Calderbank, K. Chandrasekharan, C. Fumagalli  
*The prediction of the performance of packed-bed catalytic reactors in the air-oxidation of o-xylene*, Chem. Eng. Sci. 32 (1977), 1435-1444

- [88] J. Skrzypek, M. Grzesik, M. Galantowicz, J. Solinski  
*Kinetics of the catalytic air oxidation of o-Xylene over a commercial  $V_2O_5$ - $TiO_2$  catalyst*, Chem. Eng. Sci. 40 (1985), 611-620
- [89] C.R. Dias, M.F. Portela, G.C. Bond  
*Oxidation of o-Xylene to Phthalic Anhydride over  $V_2O_5/TiO_2$  Catalysts*, J. Catal. 164 (1996), 276-287
- [90] D. Li  
*Partielle Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid in einem strukturierten Festbettreaktor*, Dissertation Universität Karlsruhe (TH), 1990
- [91] R. Y. Saleh, I. E. Wachs  
*Reaction network and kinetics of o-xylene oxidation to phthalic anhydride over  $V_2O_5/Ti_2$  (anatase) catalysts*, Appl. Catal. 31 (1987), 87-98
- [92] P. Mars, D.W. van Krevelen  
*Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts*, Spec. Suppl. Chem. Eng. Sci., 3 (1954), 41-59
- [93] K.A. Shelstad, J. Downie, W.F. Graydon  
*Kinetics of the vapor-phase oxidation of naphthalene over a vanadium catalyst*, Can. J. Chem. Eng. 38 (1960), 102-107
- [94] V. A. Nikolov, A.I. Anastasov  
*Influence of the inlet temperature of the performance of a fixed-bed reactor for oxidation of o-xylene into phthalic anhydride*, Chem. Eng. Sci. 47 (1992), 1291
- [95] M.G. Nobbenhuis, A. Baiker, B. Parnickel, A. Wokaun  
*Titania-supported vanadium oxide catalysts for the selective oxidation of o-xylene to phthalic anhydride*, Appl. Catal., A 85 (1992), 157-172

- [96] G.C. Bond, P. König  
*The Vanadium Pentoxide-Titanium Dioxide System*, J. Catal. 77 (1982), 309-322
- [97] V. Nikolov, D. Klissurski, A.I. Anastasov  
*Phthalic Anhydride from o-Xylene Catalysis: Science and Engineering*, Catal. Rev. – Sci. Eng. 33 (1991), 319-374
- [98] V. Nikolov, D. Klissurski, A.I. Anastasov  
*Phthalic Anhydride from o-Xylene Catalysis: Science and Engineering*, Catal. Rev. – Sci. Eng. 33 (1991), 319-374
- [99] O. Bey, G. Eigenberger  
*Gas Flow and heat transfer through catalyst filled tubes*, Int. J. Therm. Sci. 40 (2001), 152-164
- [100] H. Martin, M. Nilles  
*Radiale Wärmeleitung in durchströmten Schüttungsrohren*, Chem.-Ing.-Tech. 65 (1993), 1468-1477
- [101] E. Tsotsas  
*Wärmeleitung und Dispersion in durchströmten Schüttungen*, in VDI Wärmeatlas (VDI – Gesellschaft für Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Hrsg.), VDI-Verlag, 9. Auflage, 2002, Mh1-Mh15
- [102] E. Tsotsas  
*Wärmeleitfähigkeit von Schüttschichten*, in VDI Wärmeatlas (VDI – Gesellschaft für Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Hrsg.), VDI-Verlag, 9. Auflage, 2002, Dee1-Dee5
- [103] E. Tsotsas  
*Entwicklungsstand und Perspektiven der Modellierung von Transportvorgängen in durchströmten Festbetten*, Chem.-Ing.-Tech. 72 (2000), 313-321

[104] R. Adler

*Stand der Simulation von heterogen-gaskatalytischen Reaktionsabläufen in Festbettrohrreaktoren - Teil 1*, Chem.-Ing.-Tech. 72 (2000), 555-564

[105] R. Adler

*Stand der Simulation von heterogen-gaskatalytischen Reaktionsabläufen in Festbettrohrreaktoren - Teil 2*, Chem.-Ing.-Tech. 72 (2000), 688-699

[106] R. Krauss

*Stoffwerte von Luft*, VDI Wärmeatlas, VDI-Verlag (VDI – Gesellschaft für Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Hrsg.) , 9. Auflage, 2002, Db 16

[107] M. Winterberg, E. Tsotsas, A. Krischke, D. Vortmeyer

*A simple and coherent set of coefficients for modelling of heat and mass transport with and without chemical reaction in tubes filled with spheres*, Chem. Eng. Sci. 55 (2000), 967-979

[108] V. Hlavacek, J.A. Puszynski, H.J. Viljoen, J. E. Gatica

*Model Reactors and Their Design Equations*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry , Wiley-VCH Verlag, 2000

[109] H.F. Rase

*Case Study 110, Phthalic Anhydride Production*, in Chemical Reactor Design for Process Plants 2, John Wiley & Sons, New York, 1977, 123-132

[110] F. Cavani, C. Cortelli, A. Frattini, B. Panzacchi, V. Ravaglia, F. Trifino, C. Fumagalli, R. Leanza, G. Mazzoni,

*A new approach to the characterization of V spesies in doped-V/Ti/O catalysts by means of TPR and TPO measurements: a study of the effect of the promoters of o-xylene*, Stud. Surf. Sci. Catal. 155 (2005), 153-165

[111] M. Brust

*In situ* Charakterisierung von Vanadiumoxid/Titanoxid-Katalysatoren bei der partiellen Oxidation von *o*-Xylol zu Phthalsäureanhydrid, Dissertation Universität Karlsruhe (TH), 1999

[112] D. A. Bulushev, L. Kiwi-Minsker, F. Rainone, A. Renken

*Characterization of surface vanadia forms on V/Ti-oxide catalyst via temperature-programmed reduction in hydrogen and spectroscopic methods*, J. Catal. 205 (2002), 115-122

[113] P.B. Weisz

*Diffusivity of Porous Particles*, Z. Phys. Chem., Neue Folge 11 (1957), 1-15

[114] I. R. Beattie, T.R. Gilson

*Single Crystal Laser Raman Spectroscopy*, Proc. R. Soc. London, Ser. A 307 (1968)

[115] F. Roozboom, M.C. Mittelmeijer-Hazeleger, J.A. Moulijn, J. Medema, V.H.J. de beer, P.J. Gellings

*Vanadium-Oxide Monolayer Catalysts. 3 A Raman-Spectroscopic and Temperature-Programmed Reduction Study of Monolayer and Crystal-Type Vanadia on Various Supports*, J. Phys. Chem. 84 (1980), 2783-2791

[116] M.A. Banares, I.E. Wachs

*Molecular structures of supported metal oxide catalysts under different environments*, J. Raman Spectrosc. 94 (2002), 4240-4246

[117] S. Besselmann, E. Löffler, M. Muhler

*On the role of monomeric vanadyl species in toluene adsorption and oxidation on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts: a Raman and in situ DRIFTS study*, J. Mol. Catal. A: Chem. 162 (2000), 401-411

- [118] G.N. Kryukova, G.A. Zenkovets, G. Mestl, R. Schlögl  
*Structural study of titanium-doped vanadia and vanadium-doped titania catalysts*,  
React. Kinet. Catal. Lett 80 (2003), 161-169
- [119] M.D. Argyle, K. Chen, A.T. Bell, E. Iglesia  
*Effect of catalyst structure on oxidative dehydrogenation of ethane and propane on alumina-supported vanadia*, J. Catal. 208 (2002), 139-149
- [120] R.J. Berger, J. Pérez-Ramirez, F. Kapteijn, J.A. Moulijn  
*Catalyst performance testing: the influence of catalyst bed dilution on the conversion observed*, Chem. Eng. Journal 90 (2002), 173-183
- [121] R.J. Berger, J. Pérez-Ramirez, F. Kapteijn, J.A. Moulijn  
*Catalyst performance testing: bed dilution revisited*, Chem. Eng. Sci. 57 (2002), 4921-4932
- [122] R.J. Berger, J. Pérez-Ramirez, F. Kapteijn, J.A. Moulijn  
*Catalyst performance testing Radial and axial dispersion related to dilution in fixed-bed laboratory reactors*, Appl. Catal., A 227 (2002), 321-333
- [123] S. Neto, J. Zühlke, S. Storck, F. Rosowski  
*Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid*, WO 2004/103944 A1, 2004, an BASF Aktiengesellschaft

# Anhang

## Teil A – Experimenteller Teil

### A.1 Eigenschaften verwendeter Materialien

Für die Durchführung dieser Arbeit wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Materialien verwendet. Die Eigenschaften der Wichtigsten sind in Tab. A.1-1 aufgeführt.

Tab. A.1-1: *Eigenschaften der verwendeten Materialien*

Material	Wärmeleitfähigkeit <sup>1</sup> in $W m^{-1} K^{-1}$	Feststoffdichte <sup>2</sup> in $g cm^{-3}$	Anteil $Al_2O_3$ in %
<b>Mullit</b> (Vesuvius) ( $Al_8[(O,OH,F)(Si,Al)O_4]_4$ )	2-15 [1]	2,95	60-80
<b><math>Al_2O_3</math></b> (Vesuvius)	16-28 [1]	3,98	95
<b>Glasfaserband</b> (Horst)	0,09 (geschätzt)	-	-
<b>Luft</b> (350°C)	0,047 [2]	-	-
<b>Steatit</b> (Ceramtec) ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ )	2,5		
<b><math>Al_2O_3</math></b> (Ceramtec)	16-28 [1]	3,98	92

<sup>1</sup> Wärmeleitfähigkeit des reinen Materials, <sup>2</sup> bestimmt über Quecksilberporosimetrie und überprüft mit Helium-Pyknometrie (IKM Teilprojekt 7 der FOR 583)

Tab. A.1-2: *Schwammeigenschaften*

Material	ppi-Zahl	<sup>1</sup> Porosität in % ( $\epsilon_{Packung}$ )	<sup>1</sup> Geamt- porosität in % ( $\epsilon_{ges}$ )	<sup>2</sup> Fenster- durchmesser $d_F$ in $\mu m$	<sup>2</sup> Steg- durch- messer $t$ in $\mu m$	<sup>3</sup> Volume- spezifische Oberfläche $S_v$ in $m^{-1}$
<b>Mullit</b>	10 ppi	0,73 (angenommen)	-	1997	1034	826
<b>Mullit</b>	20 ppi	0,73	0,78	1187	590	1409
<b>Mullit</b>	30 ppi	0,75	0,79	930	393	1822
<b>Mullit</b>	45 ppi	0,80	0,85	638	230	2776
<b><math>Al_2O_3</math></b>	20 ppi	0,74	0,8	1192	418	1527

<sup>1</sup> Bestimmt über Quecksilberporosimetrie, <sup>2</sup> Bestimmt über Lichtmikroskopische Auswertung,

<sup>3</sup> Berechnet nach Gleichung 2.1-2 in Kapitel 2.1

## A.2 Abschätzungen zum Reaktor und zur Kinetik

### A.2.1 Berechnung der Bodensteinzahl

Zur Charakterisierung der Verweilzeitverteilung in einem realen Strömungsreaktor wird die Bodensteinzahl herangezogen. Mit der Bodensteinzahl wird die axiale Dispersion abgeschätzt. Mit steigender Bodensteinzahl wird die Verweilzeitverteilung enger und nähert sich der Kolbenströmung an. Die axiale Dispersion kann mit  $Bo > 100$  vernachlässigt werden. Die Bodensteinzahl ist folgendermaßen definiert:

$$Bo = \frac{u_0 \cdot L}{D_{ax}} \quad \text{A.2-1}$$

mit  $L_{bed}$  Länge des Katalysatorbettes in m  
 $u_0$  Leerrohrgeschwindigkeit in  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$   
 $D_{ax}$  axialer Dispersionskoeffizient in  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$

Um den axialen Dispersionskoeffizienten bestimmen zu können, wird die Pecletzahl herangezogen. Für Gasströmungen durch ein Festbett berechnet sich die Pecletzahl für  $0,008 < Re_p < 400$  und  $0,28 < Sc < 2,2$  folgendermaßen:

$$Pe_{p,ax} = \frac{u_0 \cdot d_p}{D_{ax}} \quad \text{A.2-2}$$

Damit ergibt sich für die Bodensteinzahl:

$$Bo = Pe_{p,ax} \frac{L}{d_p} \quad \text{A.2-3}$$

mit:

$$\frac{1}{Pe_{p,ax}} = \frac{0,3}{Re_p \cdot Sc} + \frac{0,5}{1 + \frac{3,8}{Re_p \cdot Sc}} \quad \text{A.2-4}$$

$$Re_p = \frac{u_0 d_p}{\nu} \quad \text{A.2-5}$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{12}} \quad \text{A.2-6}$$

mit  $d_p$  Partikeldurchmesser in m  
 $Sc$  Schmidtzahl  
 $\nu$  kinematische Viskosität in  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$   
 $D_{12}$  binärer Diffusionskoeffizient in  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$

**Tab. A.2-1:** Berechnung der Bodensteinzahl für den maximalen und minimalen Volumenstrom

$d_p$ in m	$\dot{V}_N$ in mL·min <sup>-1</sup> ( $u_0$ in cm·s <sup>-1</sup> )	L in m	Re <sub>p</sub>	Pe <sub>p,ax</sub>	Bo
0,2·10 <sup>-3</sup>	600 (7,9)	5·10 <sup>-2</sup>	0,28	1,72	<b>430</b>
0,2·10 <sup>-3</sup>	120 (1,6)	5·10 <sup>-2</sup>	0,06	0,39	<b>100</b>

### A.2.2 Mears-Kriterium

Als weiteres Kriterium zur Abschätzung der axialen Dispersion in Festbetten kann das Mears-Kriterium [3] eingesetzt werden. In diesem Kriterium wird die Reaktion über den Umsatz berücksichtigt. Ein Einfluss der axiale Dispersion auf die katalytischen Ergebnisse kann vernachlässigt werden, wenn gilt (Gl. A.2-7):

$$\underbrace{\frac{L}{d_p}}_{\text{linkeSeite}} \geq \underbrace{\frac{20n}{Pe_{p,ax}} \ln \frac{1}{1-X}}_{\text{rechteSeite}} \quad \text{A.2-7}$$

- mit:  $L$                     Höhe Katalysatorbett in m  
 $d_p$                     Partikelgröße in m  
 $n$                         Reaktionsordnung, hier Annahme: Reaktion 1. Ordnung  
 $Pe_{p,ax}$                 axiale Pecletzahl, Berechnung siehe Gl. A.2-11  
 $X$                         Umsatz an o-Xylol

Die Ergebnisse der Abschätzung bei 90 % Umsatz sind in Tab. A.2-2 dargestellt.

**Tab. A.2-2:** Abschätzung der axialen Dispersion mit dem Mears-Kriterium, 20 ppi Schwamm gefüllt mit SiC-Partikeln

$\dot{V}_N$ in mL·min <sup>-1</sup> (Strömungsgeschwindigkeit bei Reaktionsbed. in cm·s <sup>-1</sup> )	Linke Seite	Rechte Seite
600 (7,9)	250	23
120 (1,6)	250	98

Das Verhältnis aus  $h_{bed}/d_p$  der linken Seite ist deutlich größer als der Term der rechten Seite. Nach dem Mears-Kriterium ist kein Einfluss der axialen Dispersion auf die katalytischen Eigenschaften bei einem 5 cm langen Katalysatorbett, das aus einem mit 0,2 mm großen Partikel gefüllten Schwamm besteht, zu erwarten.

### A.2.3 Äußerer Stofftransport

Der äußere Stofftransport kann über das so genannte Filmmodell abgeschätzt werden. Dabei wird vorausgesetzt, dass innerhalb einer Grenzschicht um ein Katalysatorpartikel ein lineares Konzentrationsgefälle herrscht. Im Kernvolumen der Gasphase außerhalb des Filmes wird eine ideale Durchmischung angenommen, in der keine Konzentrationsgradienten vorliegen.

Zur Abschätzung des Konzentrationsgradienten vom Inneren der Gasphase  $c_{i,bulk}$  zu der Phasengrenzfläche/Gasphase  $c_{i,S}$  wird eine Bilanz im stationären Zustand um das Katalysatorpartikel gemacht. Im stationären Zustand muss gelten, dass die Geschwindigkeit der Abreaktion des Eduktes und sein Übergang aus der Gasphase durch die Grenzschicht an die Katalysatoroberfläche gleich sind.

$$k_m \cdot \rho_S \cdot c_{i,bulk} = \beta \cdot S_V \cdot (c_{i,bulk} - c_{i,S}) \quad \text{A.2-8}$$

- mit  $k_m$  Geschwindigkeitskonstante der Abreaktion von o-Xylol in  $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$   
 (Annahme einer Reaktion 1. Ordnung)  
 $\beta$  Stoffübergangskoeffizient in  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $S_V$  volumenspezifische Oberfläche in  $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Reaktor}}$   
 $\rho_S$  Schüttdichte in  $\text{kg}_{\text{AK}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{Reaktor}}$   
 $c_{i,S}$  Konzentration von i (o-Xylol) an der Katalysatoroberfläche in  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$   
 $c_{i,bulk}$  Konzentration von i (o-Xylol) im Kern der Gasphase in  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

Der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  berechnet sich aus der Sherwoodzahl  $Sh$  für Partikel und Schwämme nach den Gleichungen A.2-9 in Tab. A.2-3 folgendermaßen.

**Tab. A.2-3:** Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten  $b$  mit den Gleichungen A.2-9

Partikel (nach Perry's Handbook [4])	Schwämme (Richardson et al. [5])	Nr.
$\beta = Sh \cdot D_{12} \cdot S_V$		A
$Sh = 0,828 \cdot Re_{Sv}^{0,49} \cdot Sc^{1/3}$	$Sh = \frac{0,233}{\varepsilon} \cdot Re_{Sv}^{0,584} \cdot Sc^{1/3}$	B
$Re_{Sv} = \frac{u_0}{\nu \cdot 0,91 \cdot S_V}$ mit $S_V = \frac{6}{d_p} \cdot (1 - \varepsilon)$	$Re_{Sv} = \frac{u_0}{\nu \cdot S_V}$ mit $S_V = \frac{4 \cdot \varepsilon}{d_p}$	C
$Sc = \frac{\nu}{D_{12}}$		D

- mit  $Sh$  Sherwood-Zahl  
 $D_{12}$  binärer Diffusionskoeffizient in  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$   
 $Re_{Sv}$  Reynoldszahl, definiert über die volumenspezifische Oberfläche

$Sc$	Schmidt-Zahl
$d_p$	Partikeldurchmesser/Fensterdurchmesser in m
$\varepsilon$	Bettporosität
$u_0$	Leerrohrgeschwindigkeit bei Reaktionsbedingungen in $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
$\nu$	kinematische Viskosität in $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$

Der dimensionslose Konzentrationsgradient, der sich durch Umstellen der Gleichung A.2-8 ergibt (Siehe Gl.A.2-10) stellt ein Maß für den Einfluss des äußeren Stofftransports dar.

$$\frac{(c_{i,bulk} - c_{i,S})}{c_{i,bulk}} = \frac{\Delta c_i}{c_i} = \frac{k_m \cdot \rho_S}{\beta \cdot S_V} \quad \text{A.2-10}$$

Eine Hemmung der Reaktion durch äußeren Stofftransport kann vernachlässigt werden, wenn das Verhältnis der Konzentrationen deutlich kleiner als eins ist. Abgeschätzt wurde das Verhältnis für die Messungen mit Splitpartikeln, mit Kugeln und mit 20 ppi Mullit Schwämmen.

Die Splitpartikel wurden im Reaktor mit feinen SiC Partikeln umlagert, zum einen mit SiC-Partikeln der Größe 0,2 mm für die Splitfraktionen 0,05-0,14, 0,14-0,2 und 0,22-0,5 und zum anderen mit 1 mm großen SiC-Partikeln im Fall der Splitfraktion 0,8-1 mm. Da die SiC-Partikel, das Strömungsverhalten im Reaktor bestimmen, wurden die Abmessungen für die Abschätzung des Stoffübertragungskoeffizienten  $\beta$  gewählt.

Zur Abschätzung des äußeren Stoffübergangs, wurde die Kugelschüttung aus 3 mm Kugeln, die durch Tauchbeschichtung beschichtet wurden (K\_S 3mm 53\_10\_55 FSP dip 1) gewählt.

Anhand eines tauchbeschichteten 20 ppi Mullit-Schwammes (S\_M 20ppi 53\_10\_55 FSP dip 2), wurde exemplarisch der äußere Stofftransport an Schwämmen untersucht.

Die Abschätzung des Einflusses des äußeren Stofftransports wurde anhand der Reaktion des Eduktes bei 370 °C durchgeführt. Tab. A.2-4 zeigt die Ergebnisse der Abschätzung. Bei allen verwendeten Aktivkomponenten und Katalysatorträgern, ist der Einfluss zu vernachlässigen, bis auf bei dem FSP-Katalysator der als Vollkontakt in einer Fraktionsgröße von 0,8-1 mm vorliegt. Die Abschätzung mit einem Wert von 0,51 weist auf einen deutlichen Einfluss des äußeren Stofftransports auf die Reaktion hin.

Tab. A.2-4: Berechnung zum Einfluss des äußeren Stofftransportes im schlechtesten Fall

Abk.	Einheit	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$T_R$	K	643								
$p$	bar	1,5								
$V_N$	mL·min <sup>-1</sup>	200								
$v_{Luft}$	m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	3,99·10 <sup>-5</sup>								
$D_{I2}$	m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	1,91·10 <sup>-5</sup>								
$Sc$	-	2,09								
$\varepsilon$	-	0,43							0,43	0,73
$d_p/10^{-4}$ (für Sh)	m	2	10	2	10	30	11,98			
$Re/10^{-2}$	-	4,03	20,2	4,03	20,2	60,5	25,3			
$Sh/10^{-1}$	-	2,19	4,83	2,19	4,83	8,27	1,70			
$\beta/10^{-2}$	m·s <sup>-1</sup>	8,44	3,32	8,44	3,32	1,90	8,51			
$d_p/10^{-4}$ (für $\frac{\Delta c_i}{c_i}$ )	m	1,7	3,6	9,0	0,95	1,7	3,6	9,0	20	11,98
$\rho_s$	kg·m <sup>-3</sup>	669			978			6,52	5,94	
$S_v/10^3$	m <sup>2</sup> ·m <sup>-3</sup>	21,2	10,0	4,0	37,9	21,2	10,0	4,0	1,2	1,4
$k_m$	m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	0,131	0,166	0,101	0,016	0,015	0,013	0,013	0,198	0,133
$\frac{\Delta c_i}{c_i}$	-	<b>0,05</b>	<b>0,15</b>	<b>0,51</b>	<b>0,005</b>	<b>0,009</b>	<b>0,02</b>	<b>0,09</b>	<b>0,06</b>	<b>0,07</b>

1: Split 0,15-0,2 90\_10\_55 FSP

6: Split 0,22-0,5 10\_7 konv

2: Split 0,22-0,5 90\_10\_55 FSP

7: Split 0,8-1,0 10\_7 konv

3: Split 0,8-1,0 90\_10\_55 FSP

8: K\_S 3mm 53\_10\_55 FSP dip 1

4: Split 0,05-0,15 10\_7 konv

9: S\_M 20ppi 53\_10\_55 FSP dip

5: Split 0,15-0,2 10\_7 konv

mit  $T_R$  Reaktortemperatur in K $p$  Reaktordruck in bar $V_N$  Volumenstrom bei Normbedingungen in mL·min<sup>-1</sup> $\rho_{Luft}$  Dichte von Luft in kg·m<sup>-3</sup>

### A.2.4 Innerer Stofftransport

Der Einfluss des inneren Stofftransportes auf die chemische Reaktion kann über den Porennutzungsgrad  $\eta$  abgeschätzt werden. Da dieser nicht direkt aus messbaren

Größen zugänglich ist, ist es zweckmäßig ihn über die Weisz-Zahl  $Wz$  zu bestimmen [6]. Für eine Reaktion erster Ordnung, ohne einen Einfluss des äußeren Stofftransportes, gilt:

$$Wz = \frac{\delta^2}{D_{eff}} \cdot \frac{r_m}{c_{i,S}} \cdot \frac{m_{AK}}{V_{AK}} = \frac{\delta^2}{D_{eff}} \cdot k_m \cdot \rho_{AK} = \varphi \cdot \tanh \varphi \quad \text{A.2-11}$$

mit  $\delta$  Schichtdicke bzw. charakteristische Länge mit  $d_p/6$  in m  
 $D_{eff}$  effektiver Diffusionskoeffizient in  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$   
 $r_m$  Reaktionsgeschwindigkeit der Abreaktion von o-Xylol in  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $m_{AK}$  Masse Aktivkomponente in kg  
 $V_{AK}$  Volumen der Aktivkomponente in  $\text{m}^3$   
 $\rho_{AK}$  Dichte der Aktivkomponente in  $\text{kg}_{AK} \cdot \text{m}^{-3}_{AK}$   
 $\varphi$  Thiele-Modul

Nach dem Weisz-Prater-Kriterium gilt für eine Reaktion erster Ordnung, dass mit einer Weisz-Zahl kleiner als 0,6 eine interne Stofftransportlimitierung der Reaktion ausgeschlossen werden kann. Zusätzlich kann mit Gleichung A.2-11 das Thiele Modul bestimmt werden. Das Thiele Modul beschreibt auch das Verhältnis von Reaktionsgeschwindigkeit ohne Beeinflussung von Porendiffusion und diffusiven Stofftransport in der Pore. Für Thiele Werte kleiner 0,3 bilden sich nur geringe Konzentrationsgradienten im Korn aus und der Einfluss des inneren Stofftransports auf die Reaktionskinetik, kann vernachlässigt werden.

Der Porennutzungsgrad  $\eta$ , der definiert ist als der Quotient aus tatsächlicher Umsetzungsgeschwindigkeit  $r_m$  zur maximal möglichen Geschwindigkeit ohne Stofftransport  $r_{max}$ , lässt sich aus dem Thiele-Modul bestimmen (Gl.A.2-12).

$$\eta = \frac{r_m}{r_{max}} = \frac{\tanh \varphi}{\varphi} \quad \text{A.2-12}$$

#### *Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten*

Der effektive Diffusionskoeffizient wird unter Berücksichtigung der Porosität sowie der komplexen Porenstruktur über folgende Gleichung abgeschätzt:

$$D_{eff} = D_{Pore} \cdot \frac{\varepsilon_K}{\tau_p} \quad \text{A.2-13}$$

$$\text{mit: } \tau_p = \frac{1}{\varepsilon_K^{0,5}} \text{ (Bruggemann Gleichung)} \quad \text{A.2-13-1}$$

mit  $\varepsilon_K$  Porosität der Katalysatorschicht  
 $\tau_p$  Tortuosität der Porenstruktur  
 $D_{Pore}$  Porendiffusionskoeffizient in  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Der Porendiffusionskoeffizient wird über den binären Diffusionskoeffizient  $D_{12}$  ( $D_{\text{o-Xylol, Stickstoff}}$ ) und dem Knudsen- Diffusionskoeffizient  $D_{\text{Knudsen}}$  wie folgt berechnet:

$$\frac{1}{D_{\text{Pore}}} = \frac{1}{D_{\text{Knudsen}}} + \frac{1}{D_{\text{o-Xylol, Stickstoff}}} \quad \text{A.2-14}$$

Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie, wird der Knudsen-Diffusionskoeffizient für eine zylindrische Einzelpore berechnet:

$$D_{\text{Knudsen}} = 97 \cdot \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{T_R}{M}} \quad \text{A.2-15}$$

mit  $d_p$  Porendurchmesser in m  
 $D_{\text{Knudsen}}$  Knudsen-Diffusionskoeffizient in  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$   
 $T_R$  Reaktionstemperatur in K  
 $M$  Molekulargewicht von o-Xylol in  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Der Porendurchmesser wurde über Stickstoff-Adsorptionsmessungen bestimmt.

#### *Bestimmung der charakteristischen Länge $\delta$*

Zur Berechnung der Weisz-Zahl muss die charakteristische Länge bzw. Schichtdicke  $\delta$  bekannt sein. Im Fall der Splitfraktionen wurde der mittlere Durchmesser  $d_p$  gewählt und über

$$\delta = \frac{d_p}{6} \quad \text{A.2-16}$$

die charakteristische Länge bestimmt. Bei den beschichteten Trägern, wurde die Schichtdicke über die volumenspezifische Oberfläche und der entsprechenden Beladung wie folgt abgeschätzt:

$$\delta = \frac{\rho_s}{\rho_{AK} \cdot S_V} \quad \text{A.2-17}$$

Der Einfluss des inneren Stofftransports ist in den Tab. **A.2-5** bis Tab. A.2-7 für verschiedene Katalysatoren abgeschätzt.

Aus der Abschätzung in Tab. A.2-5 geht hervor, dass bereits bei der kleinsten Fraktion der Partikel aus der Flammensprühpyrolyse (0,15-0,2 mm) ein Einfluss des inneren Stofftransports auf die Reaktion vorliegt. Bei dem Katalysator aus konventioneller Rezeptur nimmt der Porennutzungsgrad erst ab einer Partikelgrößenfraktion von 0,8-1 mm deutlich ab und das Thiele- Modul deutlich zu. Ein Einfluss des inneren Stofftransports auf die Reaktion kann bei dem konventionellen Katalysator, der eine Oberfläche von  $9\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  besitzt, mit Partikelgrößen kleiner 0,8 mm ausgeschlossen

werden (Tab. A.2-5). Wird allerdings die spezifische Oberfläche des eingesetzten Titandioxids erhöht, nimmt der Einfluss des inneren Stofftransports auf die Reaktion zu (Tab. A.2-6).

**Tab. A.2-5:** Einfluss des inneren Stofftransports bei der reinen Aktivkomponente

<b>Abk.</b>	<b>Einheit</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	
$\epsilon_K$	-	0,43							
$D_{eff}$	$m^2 \cdot s^{-1}$	$4,62 \cdot 10^{-7}$			$5,99 \cdot 10^{-7}$				
$\rho_{AK}$	$kg \cdot m^{-3}$	1110			1623				
$d_p$	m	$1,5 \cdot 10^{-8}$			$2,0 \cdot 10^{-8}$				
$\delta / 10^{-5}$	m	2,83	6,00	15,0	1,58	2,83	6,00	15,0	
$k_m$	$m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$	0,131	0,166	0,101	0,016	0,015	0,013	0,013	
$W_z$	-	<b>0,25</b>	<b>1,44</b>	<b>5,46</b>	<b>0,01</b>	<b>0,03</b>	<b>0,13</b>	<b>0,77</b>	
$\varphi$	-	<b>0,52</b>	<b>1,57</b>	<b>5,46</b>	<b>0,11</b>	<b>0,18</b>	<b>0,37</b>	<b>1,01</b>	
$\eta$	%	<b>92</b>	<b>58</b>	<b>18</b>	<b>99,6</b>	<b>99</b>	<b>96</b>	<b>76</b>	

- |    |                             |    |                          |
|----|-----------------------------|----|--------------------------|
| 1: | Split 0,15-0,2 90_10_55 FSP | 5: | Split 0,15-0,2 10_7 konv |
| 2: | Split 0,22-0,5 90_10_55 FSP | 6: | Split 0,22-0,5 10_7 konv |
| 3: | Split 0,8-1,0 90_10_55 FSP  | 7: | Split 0,8-1,0 10_7 konv  |
| 4: | Split 0,05-0,15 10_7 konv   |    |                          |

**Tab. A.2-6:** Einfluss des inneren Stofftransports bei der reinen Aktivkomponente (Millennium  $TiO_2$ : PC50 und PC100)

<b>Abk.</b>	<b>Einheit</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
$\epsilon_K$	-	0,43	
$D_{eff}$	$m^2 \cdot s^{-1}$	$5,31 \cdot 10^{-7}$	$3,79 \cdot 10^{-7}$
$\rho_{AK}$	$kg \cdot m^{-3}$	775	968
$d_p$	m	$1,75 \cdot 10^{-8}$	$1,21 \cdot 10^{-8}$
$\delta / 10^{-5}$	m	6,00	2,83
$k_m$	$m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$	0,107	0,207
$W_z$	-	<b>0,56</b>	<b>0,42</b>
$\varphi$	-	<b>0,83</b>	<b>0,70</b>
$\eta$	%	<b>82</b>	<b>86</b>

- |     |                                   |
|-----|-----------------------------------|
| 8:  | Split 0,22-0,5 42_10 konv (PC50)  |
| 9:  | Split 0,15-0,2 69_10 konv (PC100) |
| 10: | Split 0,22-0,5 69_10 konv (PC100) |

**Tab. A.2-7:** Einfluss des inneren Stofftransports; Trägerstruktur mit einer dünnen Schicht aktivem Katalysator beladen.

Abk.	Einheit	11	12	13	14	15
$\varepsilon_K$	-	0,29			0,93	
$D_{eff}$	$m^2 \cdot s^{-1}$	$2,57 \cdot 10^{-7}$			$4,06 \cdot 10^{-6}$	
$\rho_{AK}$	$kg \cdot m^{-3}$	2520			272	
$\rho_s$	$kg \cdot m^{-3}$	6,52	5,94	10,48	2,56	6,00
$S_V$	$m^2 \cdot m^{-3}$	1136	1409			
$\delta$	m	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,95 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$15,6 \cdot 10^{-6}$
$k_m$	$m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$	0,198	0,133	0,143	0,125	0,231
$W_Z$	-	<b>0,01</b>	<b>0,004</b>	<b>0,01</b>	<b>0,0004</b>	<b>0,004</b>
$\varphi$	-	<b>0,10</b>	<b>0,07</b>	<b>0,11</b>	<b>0,02</b>	<b>0,07</b>
$\eta$	%	<b>99,7</b>	<b>99,8</b>	<b>99,6</b>	<b>99,9</b>	<b>99,8</b>

- 11: K\_S 3mm 53\_10\_55 FSP dip 1  
 12: S\_M 20ppi 53\_10\_55 FSP dip  
 13: S\_M 20ppi 53\_10\_55 FSP dip 1  
 14: S\_M 20ppi H 53\_10\_55 FSP  
 15: S\_M 20ppi H 53\_10\_55 FSP (doppelte Schicht)

In Tab. A.2-7 wird deutlich, dass bei den untersuchten beschichteten Trägern der Einfluss des internen Stofftransports auf die Reaktion weitgehend nach den berechneten Größen zu vernachlässigen ist. In den katalytischen Messungen wurde in einer TI-Schicht trotz eines berechneten Wirkungsgrades von 99,3 % festgestellt, dass ein Einfluss des inneren Stofftransports auf die Reaktion nicht ausgeschlossen werden kann. Die hier vorgestellten Korrelationen zur Ermittlung der Stofftransporteinflüsse stellen daher lediglich eine grobe Abschätzung dar.

## A.3 Herstellung/Untersuchung/Charakterisierung der Katalysatoren

### A.3.1 Temperaturprogramme zur Katalysatorkalzinierung

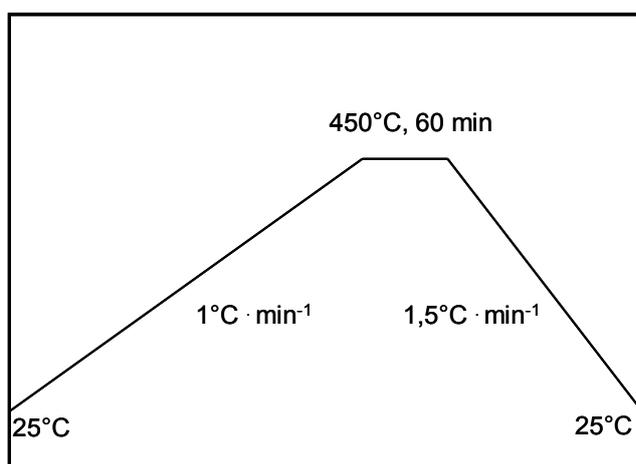


Abb. A.3-1: Kalzinierungsprogramm für die aus konventioneller Rezeptur hergestellten Vollkontakte

### A.3.2 Versuchsbedingungen

Tab. A.3-1: Versuchsbedingungen

Bezeichnung	Versuch	Reaktionsbedingungen	
		T <sub>w</sub> in °C	x <sub>0</sub> in Vol. %
Split 0,224-0,5 10_7 konv Split 0,224-0,5 10_10 konv	Messung der reinen Aktivkomponente: Partikel konventionellen Katalysators (Kapitel 5.1.1)	370	0,5
Split 0,05-0,15 10_7 konv, Split 0,15-0,20 10_7 konv, Split 0,22-0,50 10_7 konv, Split 0,80-1,00 10_7 konv	Messung der reinen Aktivkomponente: Partikel konventionellen Katalysators (Kapitel 5.1.1)	370	0,5
Split 0,15-0,2 90_10_55 FSP, Split 0,224-0,5 90_10_55 FSP, Split 0,8-1 90_10_55 FSP	Messung der reinen Aktivkomponente: Partikel aus Flammensprühpyrolyse (FSP) (Kapitel 5.1.2)	370	0,5

Split 0,22-0,5 10_10 konv, Split 0,15-0,2 69_10 konv (PC100), Split 0,22-0,5 42_10 konv (PC50)	Vergleich zwischen Partikeln konventionellem Katalysators und aus der FSP (Kapitel 5.1.3)	370	0,5
S_M 20ppi H 53_10_55 FSP 123, S_M 20ppi 53_10_55 FSP dip	Strömungseinflüsse (Kapitel 5.2.1)	370	0,5
S_M 10/20/30/45ppi H 90_10_55 FSP	Einfluss der Schwammstruktur (Kapitel 5.2.2)	370	0,5
S_M 20ppi 53_10_55 FSP dip, S_M 45ppi H 90_10_55 FSP	Bypasseeffekt (Kapitel 5.2.3)	370	0,5
S_M 20 ppi H 90_10_55 FSP S_A 20 ppi H 90_10_55 FSP	Einfluss des Materials (Kapitel 5.2.4)	370	0,5
S_M 20ppi H 53_10_55 FSP, S_M 20ppi 53_10_55 FSP dip	Vergleich von unterschiedlich beschichteten Schwämmen (Kapitel 5.3.1)	370	0,5
S_M 20ppi H 53_10_55 FSP, S_M 20ppi 53_10_55 FSP dip, S_M 20ppi 53_10_55 FSP dip 1	Einfluss der Schichtdicke (Kapitel 5.3.1)	370	0,5
S_M 20 ppi H 90_10_55 FSP 1	Einfluss der Reaktionsbedingungen: Temperatur (Kapitel 5.3.2)	365, 370, 375, 380	0,5
S_M 20 ppi H 90_10_55 FSP 1	Einfluss der Reaktionsbedingungen: Konzentration (Kapitel 5.3.2)	370, 380	0,5, 1
S_M 20ppi H 90_7_55 FSP, S_M 20ppi H 90_10, S_M 20ppi H 90_7_55 FSP	Einfluss der Vanadiumgehalte (Kapitel 5.3.2)	370	0,5
S_M 20 ppi H 24_10_83 FSP, S_M 20 ppi H 40_10_83 FSP, S_M 20 ppi H 53_10_55 FSP, S_M 20 ppi H 90_10_55 FSP	Einfluss der eingestellten Produktionsbedingungen (Kapitel 5.3.2)	370	0,5
K_S 3mm 53_10_55 FSP dip 1, K_S 3mm 53_10_55 FSP dip 2, K_S 6mm 53_10_55 FSP dip, K_A 3mm 53_10_55 FSP dip, S_M 20ppi 53_10_55 FSP dip	Vergleich zwischen Kugeln und Schwämmen (Kapitel 5.4)	370	0,5

### A.3.3 Verwendete Katalysatoren

#### Katalysatoren aus reiner Aktivkomponente

##### Konventioneller Katalysator

**Tab. A.3-2:** *Eigenschaften und Bezeichnungen der Splitfraktionen von konventionellen Katalysatoren*

Bezeichnung	Fraktionsgröße in mm	Gew. % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Oberfläche in m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	Menge an Aktivkomponente im Reaktor (Bettlänge/umlagerte Partikelgröße)
Split 0,05-0,15 10_7 konv	0,05 - 0,15	7	9	628 mg (8,5 cm / SiC, d=0,2 mm)
Split 0,15-0,2 10_7 konv	0,15 - 0,20	7	9	695 mg (10 cm / SiC, d=0,2 mm)
Split 0,22-0,5 10_7 konv	0,22 - 0,50	7	9	649 mg (9 cm / SiC, d=0,2 mm)
Split 0,8-1 10_7 konv	0,80 - 1,00	7	9	704 mg (10,5 cm / SiC, d=1 mm)
Split 0,22-0,5 10_10 konv	0,22 - 0,50	10	9	661 mg (9 cm / SiC, d=0,2 mm)
Split 0,22-0,5 42_10 konv (PC50)	0,22 - 0,50	10	42	50,4 mg (8,5 cm / SiC, d=0,2 mm)
Split 0,15-0,2 69_10 konv (PC100)	0,15 - 0,20	10	69	35,4 mg (8,5 cm / SiC, d=0,2 mm)

##### Flammensprühpyrolyse Katalysator

**Tab. A.3-3:** *Eigenschaften und Bezeichnung der verwendeten Splitfraktionen hergestellt aus V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel aus FSP.*

Bezeichnung	Fraktionsgröße in mm	Oberfläche in m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	Menge an Aktivkomponente im Reaktor (Bettlänge/umlagerte Partikelgröße)
Split 0,15-0,2 90_10_55 FSP	0,15 - 0,20	85	41,1 mg (10 cm / SiC, d=0,2 mm)
Split 0,22-0,5 90_10_55 FSP	0,22 - 0,50	85	40,9 mg (10 cm / SiC, d=0,2 mm)
Split 0,8-1 90_10_55 FSP	0,80 - 1,00	85	47,5 mg (10,5 cm / SiC, d=1 mm)

## Herstellung von Katalysatoren durch Tauchbeschichtung von Trägern mit FSP Partikeln

Tab. A.3-4 *Eigenschaften und Bezeichnungen der Träger beladen durch Tauchbeschichtung*

Bezeichnung	Material	Trägerstruktur	ppi-Zahl / Kugeldurchmesser	Leerraumanteil <sup>1</sup> ε <sub>Packung</sub> (Gesamtporosität)	Gew. % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Oberfläche der AK in m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	Beladung an Aktivkomponente (AK) pro Träger
S_M 20ppi 53_10_55 FSP dip	Mullit	Schwamm	20ppi	0,73 (0,78)	10	53	52,5 mg pro Schwamm (5,64 g) (d=15mm, l=50mm)
S_M 20ppi 53_10_55 FSP dip 1	Mullit	Schwamm	20ppi	0,73 (0,78)	10	53	46,3 mg pro Schwamm (2,76 g) (d=15mm, l=25mm)
K_S 3mm 53_10_55 FSP dip 1	Steatit	Kugeln	3mm	0,43 <sup>2</sup>	10	53	78,6 mg auf 16,62 g Kugeln (Betlänge 6cm)
K_S 3mm 53_10_55 FSP dip 2	Steatit	Kugeln	3mm	0,43 <sup>2</sup>	10	53	62,5 mg auf 55,78 g Kugeln (Betlänge 20 cm)
K_S 6mm 53_10_55 FSP dip	Steatit	Kugeln	6mm	0,48 <sup>2</sup>	10	53	64,3 mg auf 27,46 g Kugeln (Betlänge 11 cm)
K_A 3mm 53_10_55 FSP dip	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kugeln	3mm	0,43 <sup>2</sup>	10	53	55,9 mg auf 24,51 g Kugeln (Betlänge 5,5 cm)

<sup>1</sup> Bestimmt über Quecksilber Porosimetrie

<sup>2</sup> Bestimmung über Tsotsas Fortschrittsberichte VDI Nr. 223 Über die Wärme- und Stoffübertragung in durchströmten Festbetten

## Direktbeschichtung von Trägern durch FSP

Tab. A.3-5 A: Versuchsbedingungen der Direktbeschichtung mit FSP und Eigenschaften der untersuchten Schwämme

Bezeichnung	Material	ppi-Zahl	Leerraumanteil $\epsilon_{\text{Packung}}$ (Gesamtporosität)	Ausgangslösung (L min <sup>-1</sup> ) zu Dispersionsgas O <sub>2</sub> (L min <sup>-1</sup> )	Gesamtmetallkonzentration (mol L <sup>-1</sup> )	Gew. % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Oberfläche der AK in m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Beladung an Aktivkomponente (AK) pro Schwamm
S_M 20ppi H 90_10_55 FSP	Mullit	20	0,73 (0,78)	5/5	0,67	10	90	22,5 mg pro Schwamm (5,253 g) (d=15mm, l=50mm)
S_M 20ppi H 90_10_55 FSP1	Mullit	20	0,73 (0,78)	5/5	0,67	10	90	1: 15,2 mg pro Schwamm (2,9073 g) (d=15mm, l=25mm) 2: 12,1 mg pro Schwamm (2,5156 g) (d=15mm, l=25mm)
S_M 20ppi H 53_10_55 FSP	Mullit	20	0,78 (0,85)	5/5	3,4	10	53	1: 25 mg pro Schwamm (4,3442 g) (d=15mm, l=50mm) 2: 20,3 mg pro Schwamm (4,1059 g) (d=15mm, l=50mm)
S_M 20ppi H 53_10_55 FSP123	Mullit	20	0,73 (0,78)	5/5	3,4	10	53	1: 26,2 mg pro Schwamm (5,6819 g) (d=15mm, l=50mm) 2: 16,4 mg pro Schwamm (2,3808 g) (d=15mm, l=25mm) 3: 8,7 mg pro Schwamm (2,1802 g) (d=15mm, l=25mm)
S_M 20ppi H 53_10_55 FSP 1	Mullit	20	0,73 (0,78)	5/5	3,4	10	53	53 mg pro Schwamm (5,7001 g) (d=15mm, l=50mm)
S_M 20ppi H 90_7_55 FSP	Mullit	20	0,73 (0,78)	5/5	0,67	7	95	23,4 mg pro Schwamm (4,6695g) (d=15mm, l=50mm)
S_M 20ppi H 70_20_55 FSP	Mullit	20	0,73 (0,78)	5/5	0,67	20	73	28,4 mg pro Schwamm (5,6098g) (d=15mm, l=50mm)

Tab. A.3-5 B: Versuchsbedingungen der Direktbeschichtung mit FSP und Eigenschaften der untersuchten Schwämme

Bezeichnung	Material	ppi-Zahl	Leerraumanteil <sup>1</sup> (Gesamtporosität)	Ausgangslösung (L·min <sup>-1</sup> ) zu Dispersionsgas O <sub>2</sub> (L·min <sup>-1</sup> )	Gesamtmetallkonzentration (mol·L <sup>-1</sup> )	Gew. % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Oberfläche der AK in m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	Beladung an Aktivkomponente (AK) pro Schwamm
S_M 10ppi H 90_10_55 FSP	Mullit	10	-	5/5	0,67	10	90	21,6 mg pro Schwamm (3,7154 g) (d=15mm, l=50mm)
S_M 30ppi H 90_10_55 FSP	Mullit	30	0,75 (0,79)	5/5	0,67	10	90	19,3 mg pro Schwamm (3,5251 g) (d=15mm, l=50mm)
S_M 45ppi H 90_10_55 FSP	Mullit	45	0,75 (0,79)	5/5	0,67	10	90	21 mg pro Schwamm (5,4051 g) (d=15mm, l=50mm)
S_M 20ppi H 40_10_83 FSP	Mullit	20	0,73 (0,78)	8/3	0,67	10	40	1: 20,2 mg pro Schwamm (4,6448 g) (d=15mm, l=50mm) 2: 28,9 mg pro Schwamm (4,0115g) (d=15mm, l=50mm)
S_M 20ppi H 24_10_83 FSP	Mullit	20	0,73 (0,78)	8/3	3,4	10	24	1: 26,7 mg pro Schwamm (4,5882 g) (d=15mm, l=50mm) 2: 27,1 mg pro Schwamm (4,4597 g) (d=15mm, l=50mm) 3: 27,8 mg Schwamm (4,2055 g) (d=15mm, l=50mm)
S_A 20ppi H 90_10_55 FSP	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	0,74 (0,8)	5/5	0,67	10	90	23,5 mg pro Schwamm (6,1921 g) (d=15mm, l=50mm)

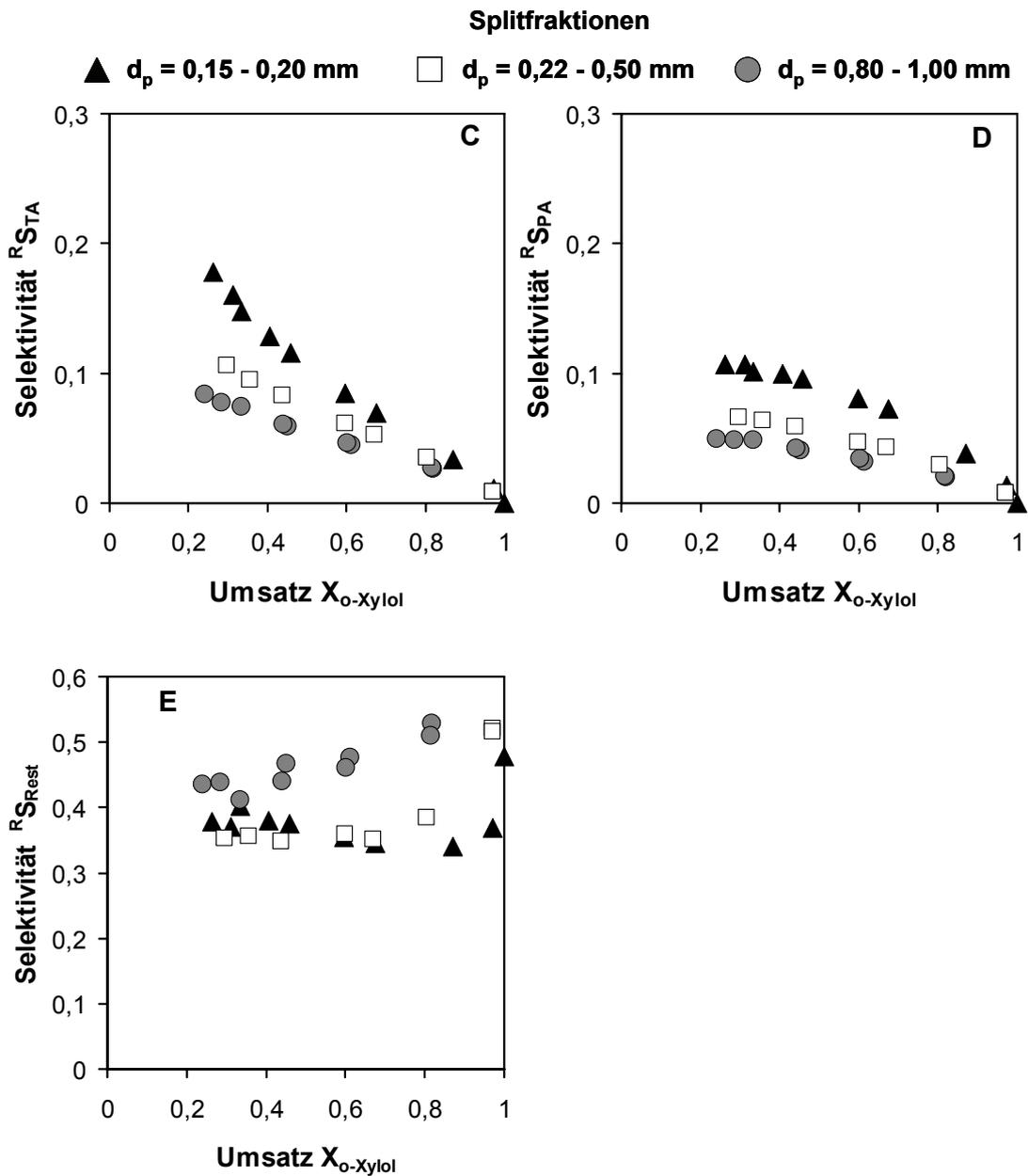
<sup>1</sup> Bestimmung über Quecksilberporosimetrie

**A.3.4 Nebenprodukte**

Im Folgenden sind die Selektivitäten zu den Nebenprodukten in Abhängigkeit des Umsatzes für verschiedene Untersuchungen dargestellt. Die Selektivität der restlichen Produkte ist wie folgt definiert:

$${}^R S_{\text{Rest}} = 1 - ({}^R S_{\text{PSA}} + {}^R S_{\text{PA}} + {}^R S_{\text{TA}}) = {}^R S_{\text{CO}_2} + {}^R S_{\text{CO}} + {}^R S_{\text{MSA}} \quad \text{A.3-1}$$

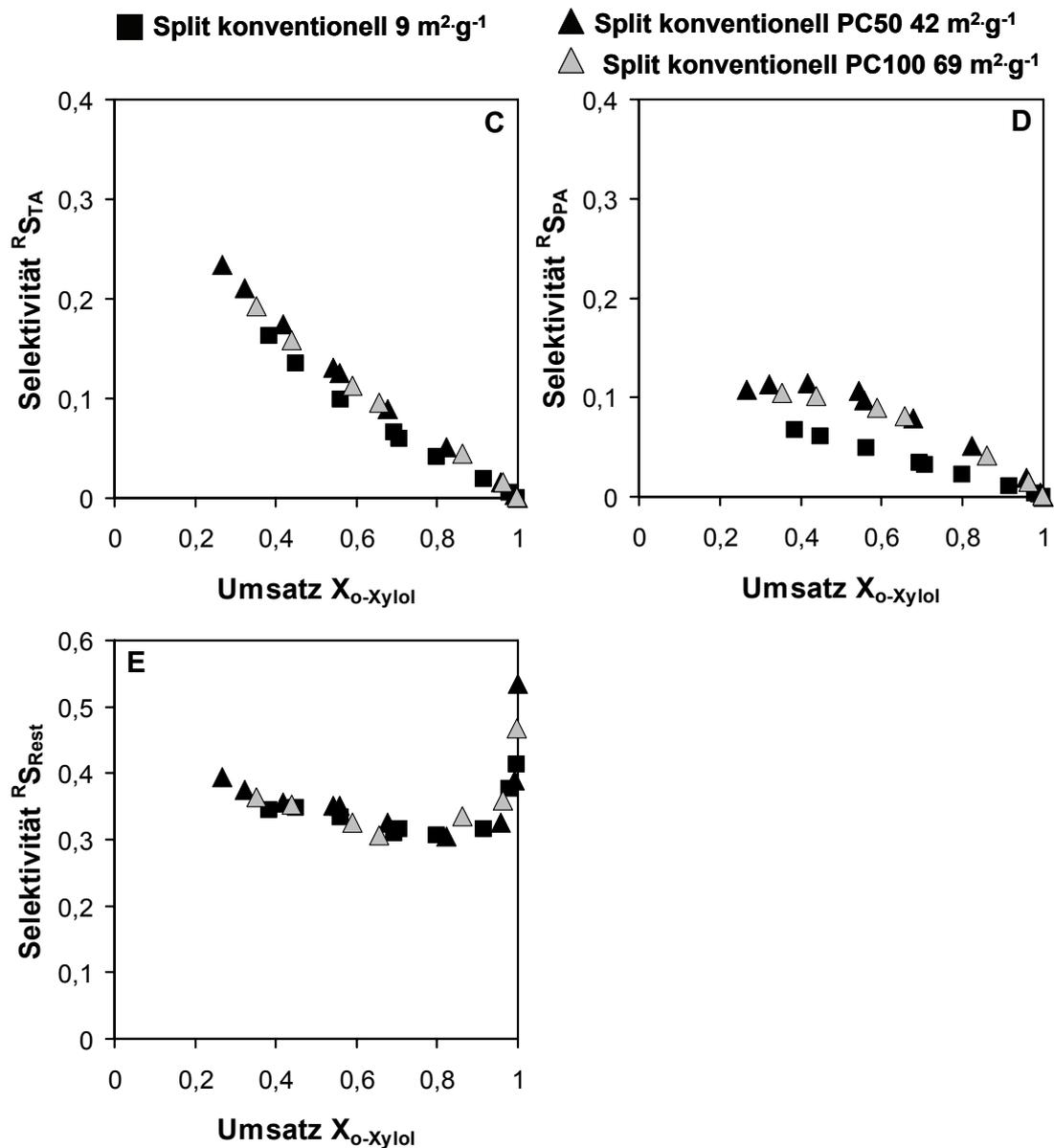
### Zur Untersuchung des $V_2O_5/TiO_2$ -Katalysators: Splitpartikel aus der Flammensprühyrolyse



**Abb. A.3-1:** Katalytischer Vergleich verschiedener Splitfraktionen (Split 0,15-0,2 90\_10\_55 FSP, Split 0,224-0,5 90\_10\_55 FSP, Split 0,8-1 90\_10\_55 FSP) hergestellt aus Partikel der Flammensprühyrolyse.

E: Selektivität zu TA über Umsatz, F: Selektivität zu PA über Umsatz, G: Selektivität der restlichen Produkte über Umsatz

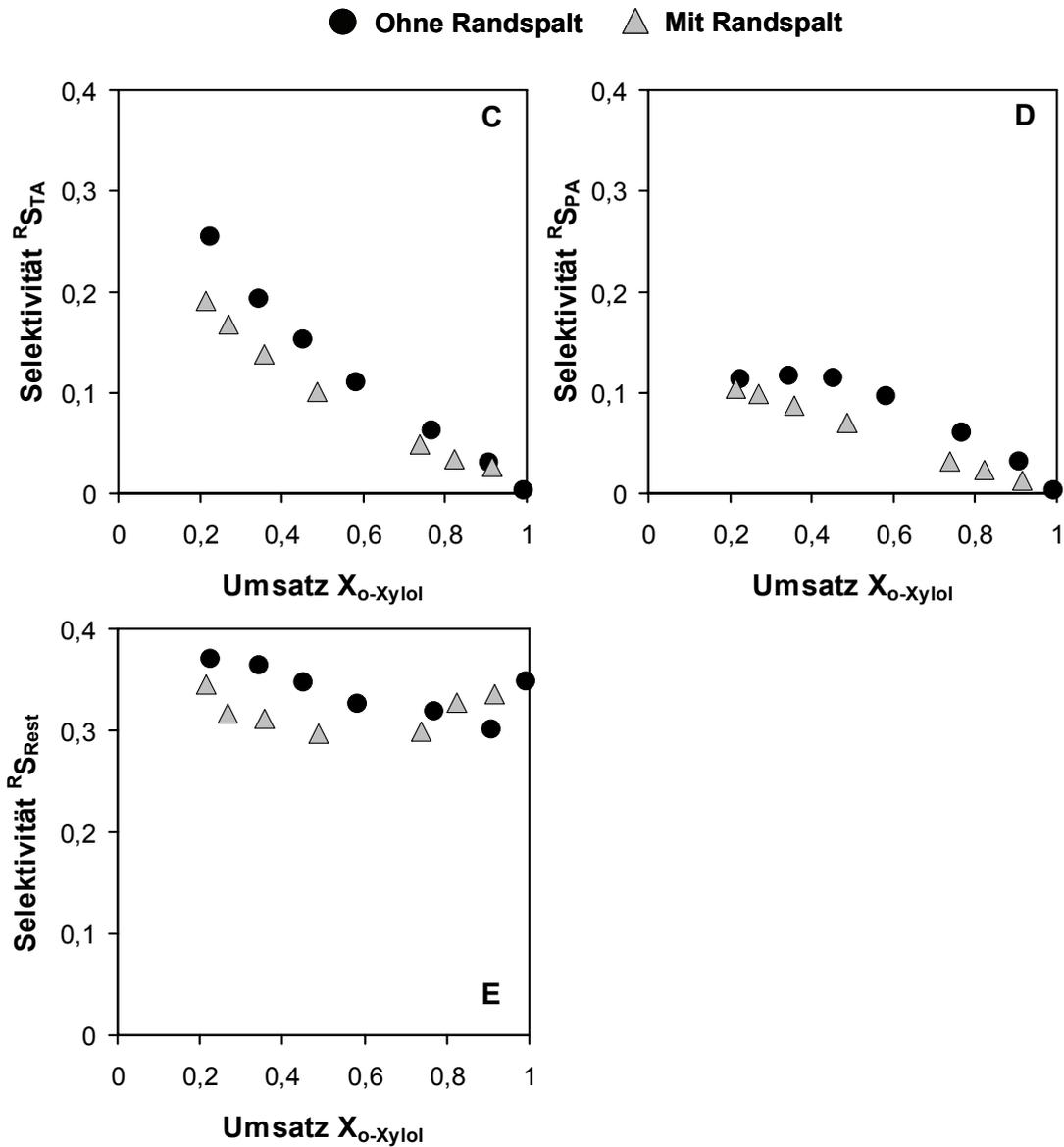
### Zum Vergleich konventionell hergestellter Splitpartikeln mit Titandioxiden unterschiedlicher spezifischer Oberflächen



**Abb. A.3-2:** Vergleich konventioneller Katalysatoren hergestellt mit Titandioxiden unterschiedlicher spezifischer Oberflächen (Split 0,22-0,5 10\_10 konv, Split 0,15-0,2 69\_10 konv (PC100), Split 0,22-0,5 42\_10 konv (PC50))

D: Selektivität zu TA über Umsatz, E: Selektivität zu PA über Umsatz, F: Selektivität der restlichen Produkte über Umsatz.

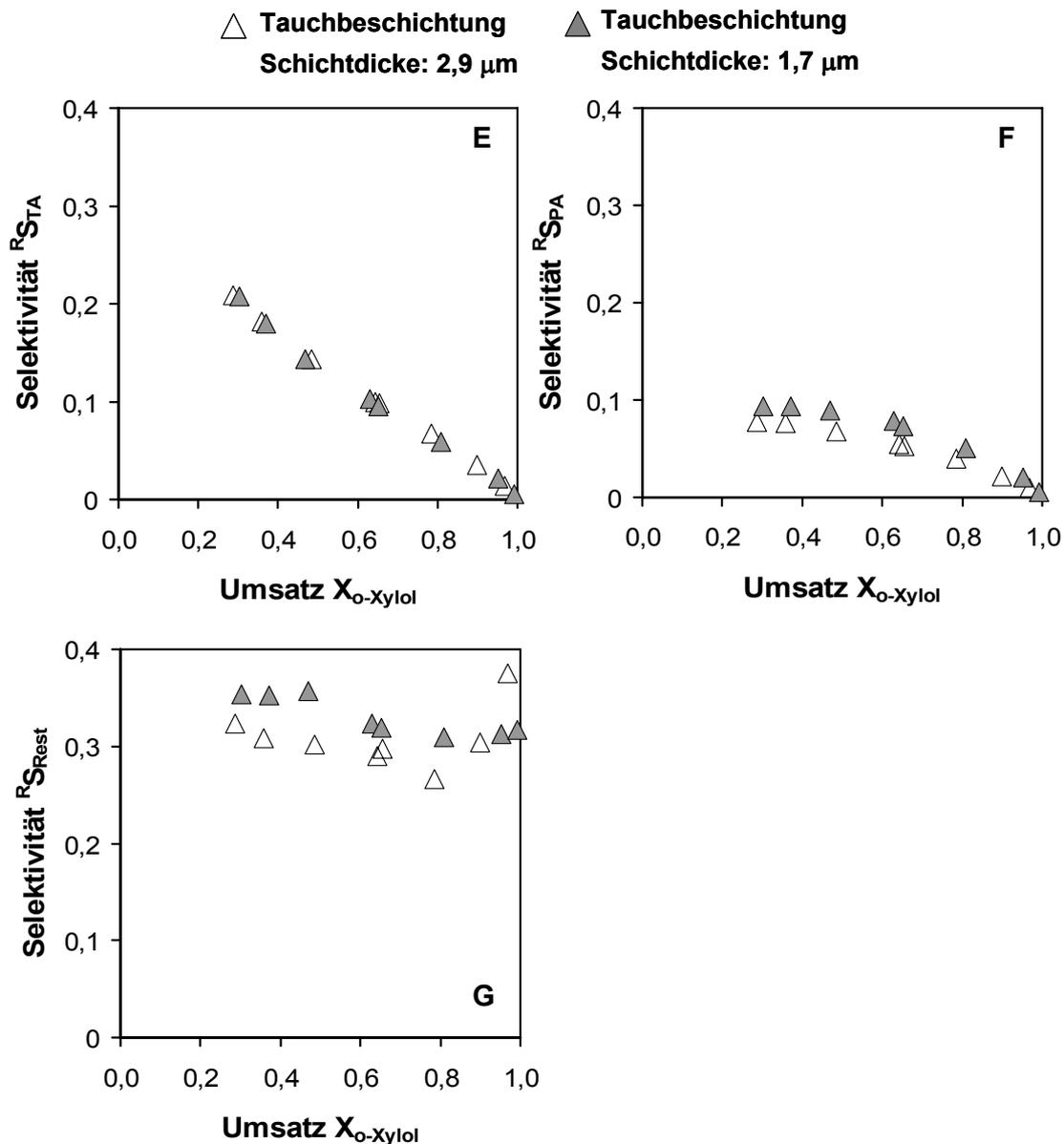
### Zum Bypassseffekt in einer Packung aus einem 45 ppi Schwamm



**Abb. A.3-3:** Untersuchung des Bypassverhaltens in einer Packung aus einem 45 ppi Schwamm.

( $S_M$  45ppi 90\_10\_55 FSP) C: Selektivität zu TA über Umsatz, D: Selektivität zu PA über Umsatz, E: Selektivität der restlichen Produkte über Umsatz

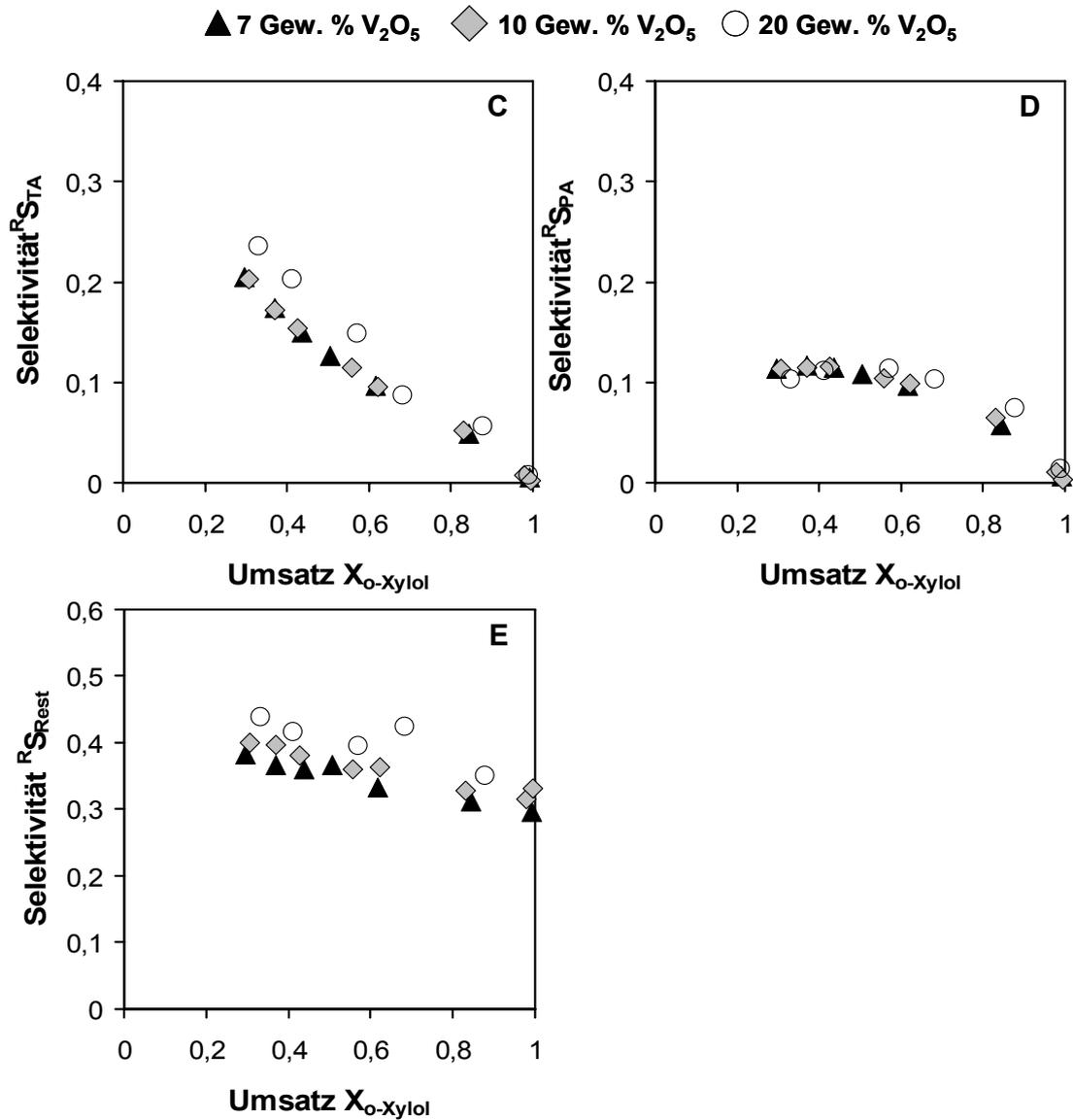
## Zur Untersuchung des Einflusses der Schichtdicke



**Abb. A.3-4:** Untersuchung des Einflusses der Schichtdicke auf Selektivität und Umsatz an tauchbeschichteten Schwämmen (*S\_M 20ppi 53\_10\_55 FSP dip /1*).

E: Selektivität zu TA über Umsatz, F: Selektivität zu PA über Umsatz, G: Selektivität der restlichen Produkte über Umsatz

## Zur Untersuchung des Vanadiumeinflusses

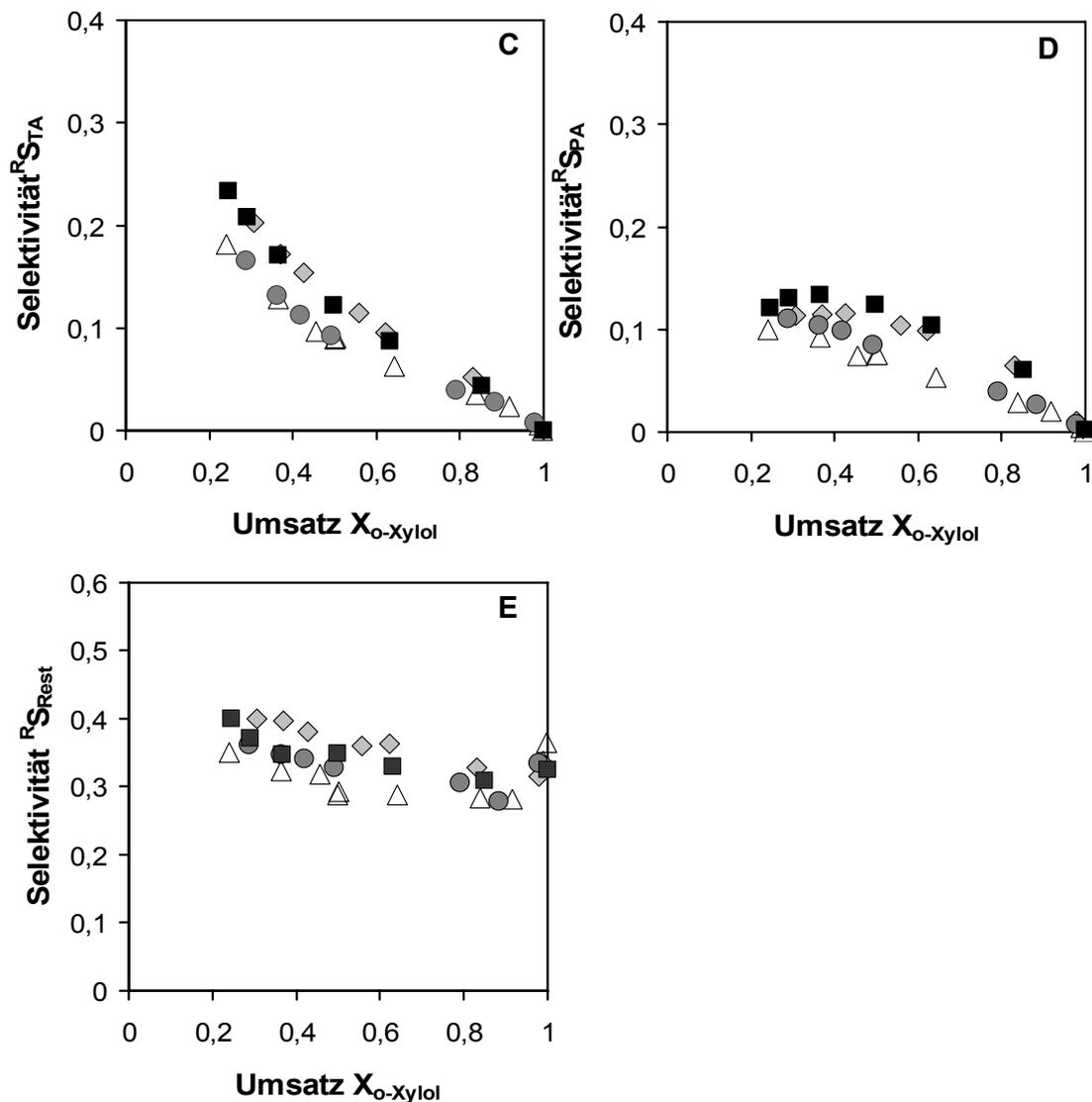


**Abb. A.3-5:** Einfluss des  $V_2O_5$ -Gehaltes auf die katalytischen Eigenschaften

(S\_M 45ppi 90\_10\_55 FSP) C: Selektivität zu TA über Umsatz, D: Selektivität zu PA über Umsatz, E: Selektivität der restlichen Produkte über Umsatz

### Zur Untersuchung des Einflusses der Metallkonzentration und der eingestellten Präparationsbedingungen

- $\triangle$  1:  $24 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ; 8/3 Flamme,  $c_0=3,4 \text{ mol/L}$      $\bullet$  2:  $40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ; 8/3 Flamme,  $c_0=0,67 \text{ mol/L}$   
 $\blacksquare$  3:  $53 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ; 5/5 Flamme,  $c_0=3,4 \text{ mol/L}$      $\blacklozenge$  4:  $90 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ; 5/5 Flamme,  $c_0=0,67 \text{ mol/L}$



**Abb. A.3-6:** Einfluss der Präparationsbedingungen auf die katalytischen Eigenschaften.

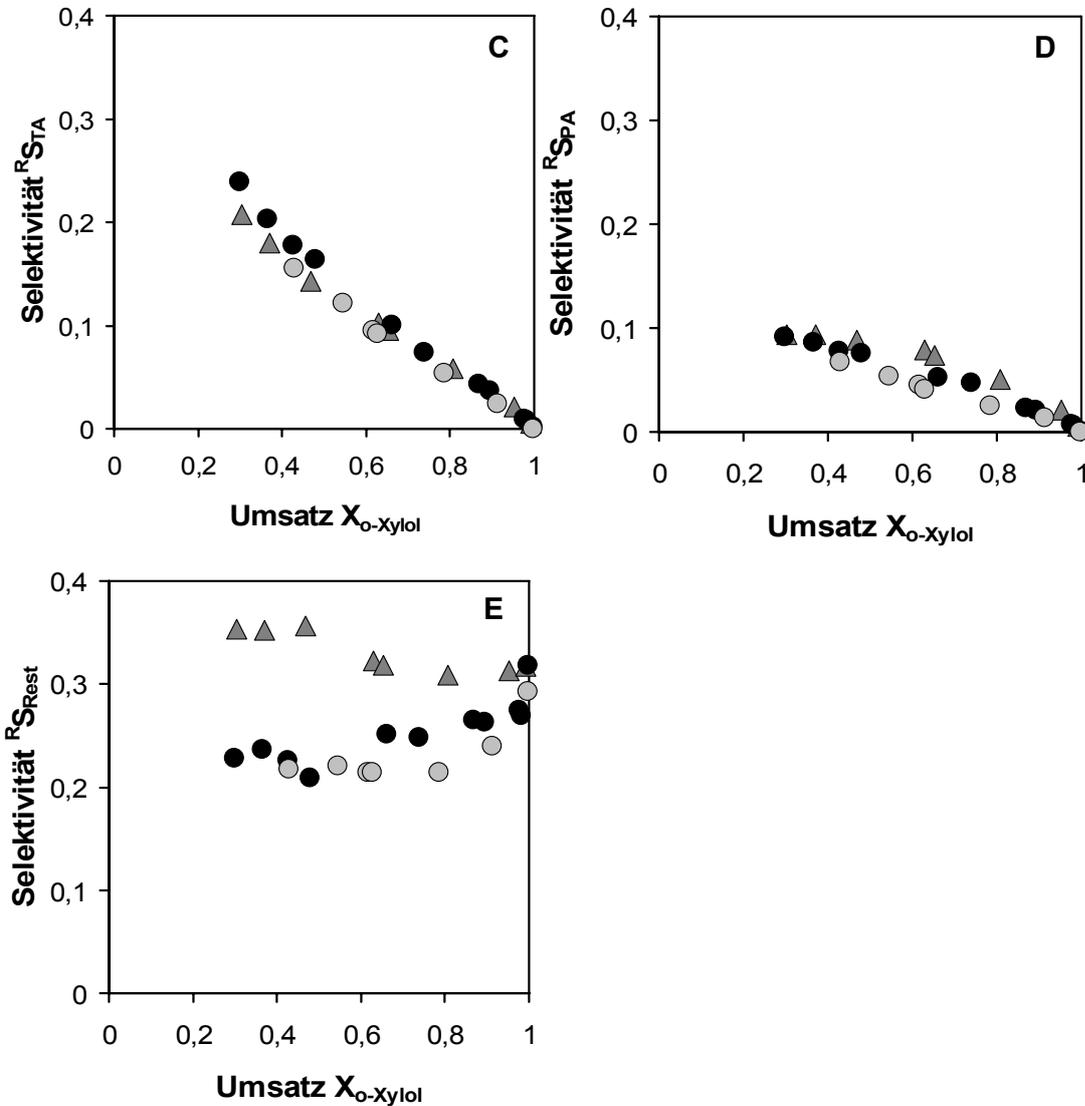
(1:  $S\_M\ 20\ ppi\ H\ 24\_10\_83\ FSP$ , 2:  $S\_M\ 20\ ppi\ H\ 40\_10\_83\ FSP$ , 3:  $S\_M\ 20\ ppi\ H\ 53\_10\_55\ FSP$ , 4:  $S\_M\ 20\ ppi\ H\ 90\_10\_55\ FSP$ )

C: Selektivität zu TA über Umsatz, D: Selektivität zu PA über Umsatz, E: Selektivität der restlichen Produkte über Umsatz

### Zum Vergleich zwischen Kugeln und Schwämmen als Träger

▲ Schwamm: Schichtdicke = 1-1,7  $\mu\text{m}$  ● 3 mm Kugeln: Schichtdicke = 2,3  $\mu\text{m}$

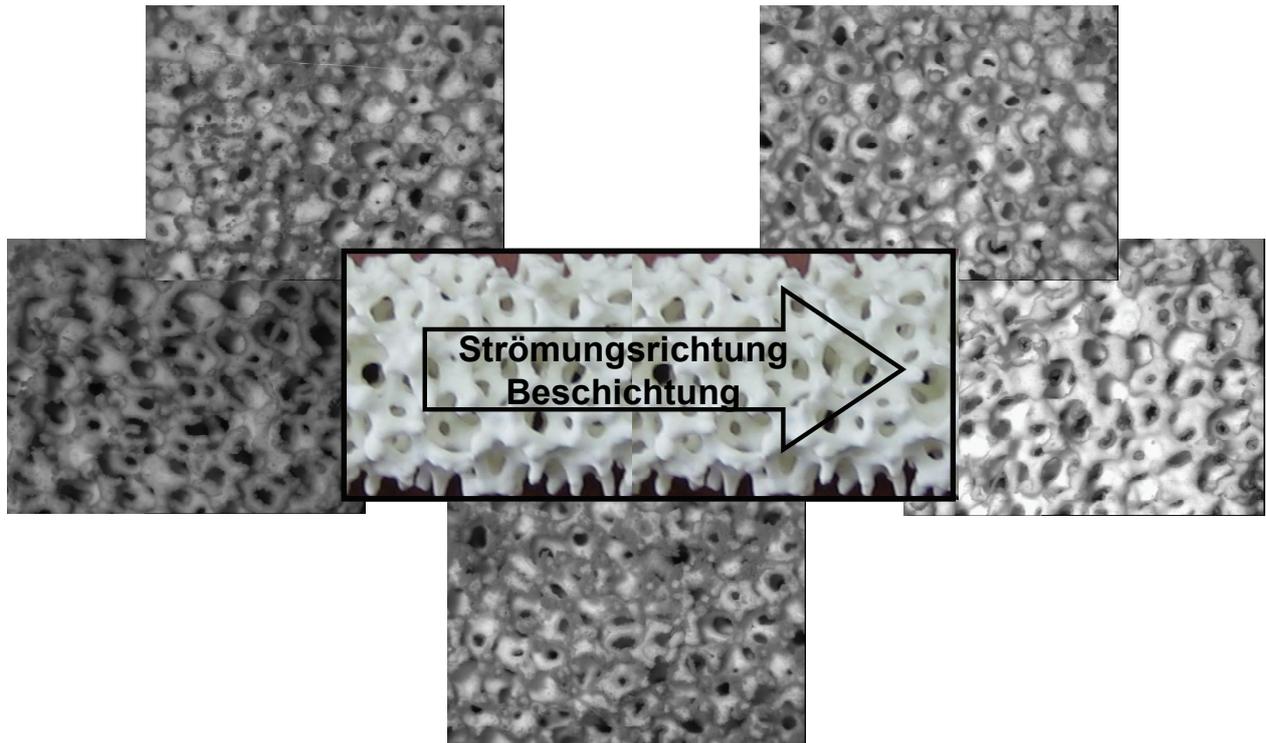
○ 3 mm Kugeln: Schichtdicke = 0,6  $\mu\text{m}$



**Abb. A.3-7:** Vergleich von Selektivität und Umsatz an katalytisch beschichteten Mullitschwämmen ( $S_M$  20ppi 53\_10\_55 FSP dip) und Schüttungen beschichteter Steatit-Kugeln ( $K_S$  3mm 53\_10\_55 FSP dip 1,  $K_S$  3mm 53\_10\_55 FSP dip 2) in einem isothermen Rohrreaktor.

E: Selektivität zu TA über Umsatz, F: Selektivität zu PA über Umsatz, G: Selektivität der restlichen Produkte über Umsatz

### A.3.5 Morphologie der FSP-Schicht



**Abb. A.3-8:** Durch die Beschichtung sich ausbildende Morphologie der FSP-Schicht auf einem 45 ppi Mullit Schwamm.

### A.3.6 Porositäten

*Bestimmung der Porositäten der Schwammstruktur:*

Die Porosität der Schwammstruktur wurde mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie bestimmt (Kap. A.4.2).

$$\rho_{\text{Schwamm}} = \frac{m_{\text{Schwamm}}}{V_{\text{Schwamm}}} \quad \text{A.3-2}$$

$$\varepsilon_{\text{Packung}} = 1 - \frac{\rho_{\text{Schwamm}}}{\rho_{\text{Steg}}} \quad \text{A.3-3}$$

$$\varepsilon_{\text{ges}} = 1 - \frac{\rho_{\text{Schwamm}}}{\rho_{\text{fest}}} \quad \text{A.3-4}$$

mit  $m_{\text{Schwamm}}$  Masse des Schwamms in kg  
 $V_{\text{Schwamm}}$  Volumen des Schwamms über geometrische Abmessungen ermittelt in  $\text{m}^3$   
 $\varepsilon_{\text{Packung}}$  Packungporosität (Leerraumporosität)

$\rho_{Steg}$	Masse des Schwamms bezogen auf das Volumen, das die Stege einnehmen in $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (bulk density aus der Hg-Poro)
$\varepsilon_{ges}$	Gesamtporosität (mit Berücksichtigung der Porosität der Keramik)
$\rho_{fest}$	Masse des Schwamms bezogen auf das Volumen, dass die Keramik abzüglich des Keramikporosität einnimmt (tatsächliche Feststoffdichte) in $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (apparent density aus der Hg-Poro)

*Bestimmung der Porosität der TI-Schicht:*

Zur Bestimmung der Porosität der TI-Schicht kam die Quecksilberporosimetrie zum Einsatz (Kap. A.4.2).

$$\rho_{AK} = \frac{m_{AK}}{V_{AK}} \quad \text{A.3-5}$$

$$\varepsilon_K = 1 - \frac{\rho_{AK}}{\rho_{fest}} \quad \text{A.3-6}$$

mit	$m_{AK}$	Masse der Aktivkomponente in kg
	$V_{AK}$	Volumen der Aktivkomponente in $\text{m}^3$
	$\rho_{fest}$	Masse der Aktivkomponente bezogen auf das Feststoffvolumen in $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (apparent density aus der Hg-Poro)
	$\varepsilon_K$	Porosität des Katalysators

*Porosität der Partikel aus reiner Aktivkomponente:*

Für die Vollkontakte wurden die Porositäten der jeweiligen Splitpartikel sowie deren Dichte über Wägung und Volumenmessung und mit Hilfe der Gleichungen aus [7] bestimmt.

Bestimmung der Bettporosität  $\bar{\varepsilon}$  [7]:

$$\frac{\bar{\varepsilon}}{\varepsilon_{\infty}} = \left(1 - \frac{I}{D/d}\right)^2 + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_{\infty}} \left[1 - \left(1 - \frac{I}{D/d}\right)^2\right] \quad \text{A.3-7}$$

mit:

$$\varepsilon_2 = 1 - \frac{2}{3} \frac{D/d_p - 0,875}{D/d_p - 0,5} (1 - \varepsilon_{min}) \quad \text{A.3-8}$$

$$\varepsilon_{\infty} = 0,39; \varepsilon_{min} = 0,23$$

A.3-9

Durch Wägung und der Volumenbestimmung, und der sich daraus ergebenden Dichte des Bettes:

$$\rho_{Bett} = \frac{m_{AK}}{V_{Bett}} \quad \text{A.3-10}$$

ergibt sich mit  $\bar{\varepsilon}$  die Korndichte der einzelnen Splitpartikeln, welche folgendermaßen definiert ist:

$$\rho_{AK} = \frac{m_{AK}}{V_{AK}} = \frac{\rho_{Bett}}{1 - \bar{\varepsilon}} \quad \text{A.3-11}$$

Die Korndichte multipliziert mit dem Porenvolumen pro Masse Aktivkomponente (aus der Stickstoffadsorption (BJH)) ergibt dann die Porosität des Katalysators  $\varepsilon_K$ .

mit	$\bar{\varepsilon}$	Bettporosität
	$D$	Durchmesser des Reaktorrohres in m
	$d_p$	Partikeldurchmesser in m
	$\rho_{Bett}$	Bettdichte des Katalysators in $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
	$V_{Bett}$	Volumen das der Katalysator einnimmt in $\text{m}^3$
	$\rho_{AK}$	Dichte, des jeweiligen Splitpartikels in $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
	$V_{AK}$	Volumen eines Splitpartikels in $\text{m}^3$

*Porosität der direkt aus Flammensprühpyrolyse hergestellten Schicht:*

Ebenfalls durch Wägung einer gewissen Menge an Nanopartikel die ein bestimmtes Volumen einnehmen konnte wie aus Gl. A.3-10 die Bettporosität bestimmt werden.

Mit einer Korndichte  $\rho_{Korn}$  des einzelnen Nanopartikel von  $3820 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (Angabe von der ETH Zürich) und Gl. A.3-10 lässt sich die Porosität der Schicht wie folgt berechnen:

$$\varepsilon_K = 1 - \frac{\rho_{Bett}}{\rho_{Korn}} \quad \text{A.3-12}$$

**Tab. A.3-4:** Zusammenstellung der Dichten und Porositäten der verschiedenen Katalysatoren

<b>Katalysator</b>	<b>Schichtdichte bzw. Partikeldichte <math>\rho_{AK}</math> in <math>\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}</math></b>	<b>Porosität <math>\epsilon_K</math></b>
TI- Schicht	2520	0,29
Partikel aus reiner AK (konventioneller Katalysator mit $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ )	1623	0,43
Partikel aus reiner AK (konventioneller Katalysator mit $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (PC50))	775	0,43
Partikel aus reiner AK (konventioneller Katalysator mit $92 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (PC100))	968	0,43
Partikel aus reiner AK (aus FSP Nanopartikel mit $90 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ )	1110	0,43
Schicht aus FSP-Partikeln	$\rho_{Bett} = 272$	0,93

## A.4 Analytik

### A.4.1 Gasanalyse

#### Auswertung der Stoffmengenströme von CO<sub>2</sub> und CO

Zur Auswertung der Stoffmengenströme von CO<sub>2</sub> und CO musste der Gesamtvolumenstrom der durch das Infrarot-Spektrometer strömt bestimmt werden. Dieser setzt sich bei Normbedingungen wie folgt zusammen:

$$\dot{V}_{ges} = \dot{V}_{N_2} + \dot{V}_{O_2} + \dot{V}_{Druckluft} + \dot{V}_{Stan\,dard} - \dot{V}_{O_2,verbraucht} + \dot{V}_{CO,gebildet} + \dot{V}_{CO_2,gebildet} \quad A.4-1$$

mit  $\dot{V}_i$  Volumenstrom der Komponente i im m<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>

Der Stoffmengenstrom für die Reaktorbilanzen ergibt sich dann aus:

$$\dot{n}_i = \dot{V}_{ges} \cdot v_m \cdot \frac{p_N}{R \cdot T_N} \quad A.4-2$$

mit  $\dot{n}_i$  Stoffmengenstrom in mol min<sup>-1</sup>; i= CO<sub>2</sub>:CO

$v_m$  Messwertanzeige; Anteil CO<sub>2</sub>:CO in Vol. %

$p_N$  Druck bei Normbedingungen in Pa

$T_N$  Temperatur bei Normbedingungen in Pa

#### Auswertung der Stoffmengenströme aus der GC-Analyse

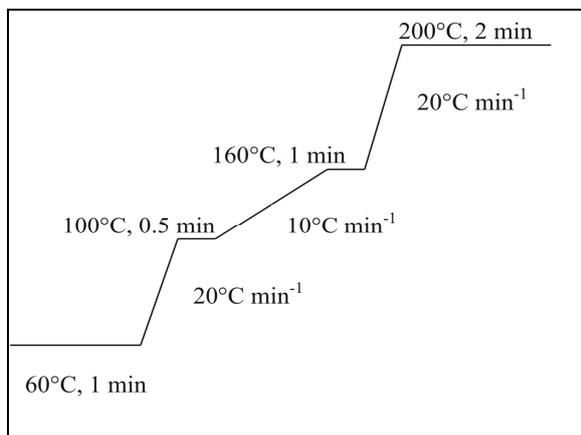
Die Gasanalyse erfolgte mit einem Gaschromatographen (Hewlett Packard GC 6890), der mit einer Kapillarsäule, einem Flammenionisationsdetektor und einem Split/Splitless Injektor ausgestattet war.

Ein Teil des Gesamtstroms aus der Anlage wurde über ein Nadelventil am GC vorbei geleitet und der andere Teil zur Analyse dem Gaschromatographen (Hewlett Packard GC 6890) zugeführt. Der zu analysierende Gasstrom wird über ein Probenschleifenventil (PS) (Valco, Typ C6WT) in eine Probenschleife (250 µL) geleitet. Der Inhalt der Probenschleife wurde alle 20 min mit Helium (Air liquide, > 99,996%) als Trägergasstrom in die Säule (WCOT, Quarzglas VF-5ms) gespült. Die einzelnen Komponenten des Gasstromes gelangen nach einer produktspezifischen Retentionszeit aus der Säule in den Flammenionisationsdetektor (FID) und wurden dort in einem Gasgemisch aus H<sub>2</sub> (Air liquide, > 99,999%) und synthetischer Luft (Air liquide, > 99,999%) verbrannt.

Die Betriebsbedingungen, sowie das Ofenprogramm zur Trennung der Komponenten sind in Tab. A.4-1 und Abb. A.4-1 dargestellt.

**Tab. A.4-1:** Betriebsbedingungen des Gaschromatographen

<b>Kapillarsäule</b>	WCOT, Quarzglas VF-5ms Länge: 30m Außendurchmesser: 0,45 mm Innendurchmesser: 0,32 mm Filmdicke: 0,25 mm
<b>Detektor</b>	Flammenionisationsdetektor
<b>Injektor-, Detektortemperatur</b>	300°C, 350 °C
<b>Säulenvordruck</b>	0,68 bar
<b>Temperatur Probenschleifenventil</b>	260 °C
<b>Volumen Probenschleife</b>	250 µL
<b>Gase</b>	
<b>Splitverhältnis</b>	1:20
<b>Trägas</b>	Helium: 2 mL/min
<b>Detektorgase:</b>	Wasserstoff: 30 mL/min Luft: 400 mL/min Makeup (Helium): 25 mL/min



**Abb. A.4-1:** Temperaturprogramm des GC-Ofens zur Trennung der Komponenten

In dem Gaschromatograph wird auf der Säule der zu analysierende Gasstrom in die einzelnen Komponenten aufgetrennt. Diese Auftrennung ergibt ein Chromatogram, in dem zur produktspezifischen Retentionszeit („Verweilzeit“ in der Säule) ein Peak aufgezeichnet wird. Es gilt ein linearer Zusammenhang zwischen der Peakfläche  $F_i$  und der aufgegebenen Stoffmenge  $n_i$ .

$$F_i = q_i \cdot n_i \quad \text{A.4-3}$$

$q_i$  ist der absolute Proportionalitätsfaktor der Spezies  $i$  und gibt die Empfindlichkeit des Detektors bezüglich der Spezies  $i$  an. In dieser Arbeit wurde ein relativer Proportionalitätsfaktor oder auch Korrekturfaktor  $f_i$  verwendet, der auf den Internen Standard Ethan bezogen ist.

$$f_{i,Ethan} = \frac{q_i}{q_{Ethan}} \quad \text{A.4-4}$$

Werden nun die Peakflächen des Edukts bzw. der Produkte mit der des Ethans ins Verhältnis gesetzt ergibt sich folgender Zusammenhang.

$$\frac{F_{o\text{-Xylol}}}{F_{Ethan}} = f_{i,Ethan} \frac{n_{o\text{-Xylol}}}{n_{Ethan}} \quad \text{A.4-5}$$

Die Korrekturfaktoren  $f_i$  der jeweiligen Spezies  $i$  werden über ein Kalibrierung des Gaschromatographen bestimmt und sind in Tab. A.4-2 aufgelistet.

**Tab. A.4-2:** Korrekturfaktoren

Korrekturfaktor	$f_{o\text{-Xylol},Ethan}$	$f_{PSA,Ethan}$	$f_{PA,Ethan}$	$f_{TA,Ethan}$	$f_{MSA,Ethan}$
<b>Wert</b> (neu ab Jan'06)	4,02	3,15	3,63	3,54	0,81
<b>Wert</b> (alt bis Jan'06)	3,92	2,90	3,63	3,53	0,81

Zur Kalibrierung wurden alle Produkte (PSA (Fluka, > 99 %), PA (Merck, > 98 %), TA (Fluka, > 98 %)) mit o-Xylol und Dodecan (Fluka, > 99,8 %) in Aceton (Merck, > 99,8 %) gelöst. Die jeweilige Lösung wurde dann in einem bestimmten Volumen direkt in den Injektor eingespritzt. Dodecan wurde in diesem Fall als Zwischenstandard verwendet, d.h. aus der Kalibrierung folgten Korrekturfaktoren, die auf Dodecan bezogen waren. Die Umrechnung von Dodecan auf Ethan erfolgte über eine Methode nach Ackman [8, 9], nach der die Intensität des FID-Signals in erster Linie von der Struktur und der Anzahl an Kohlenstoffatomen der untersuchten Substanz abhängt. Ein Molekül besitzt danach eine relative molare Anzeigeempfindlichkeit (RMR), an der jede funktionelle Gruppe des Moleküls mit einem bestimmten RMR-Inkrement (Dodecan: 600, Ethan: 100) beteiligt ist. Die Umrechnung der Proportionalitätsfaktoren von Dodecan auf Ethan ist in Formel A.4-6 dargestellt.

$$\frac{RMR_{Dodecan}}{RMR_{Ethan}} = \frac{q_{Dodecan}}{q_{Ethan}} = \frac{600}{100} = 6 = f_{Dodecan,Ethan}$$

A.4-6

$$f_{i,Ethan} = \frac{q_i}{q_{Dodecan}} \cdot \frac{q_{Dodecan}}{q_{Ethan}}$$

↑  
aus Kalibrierung

## A.4.2 Ex-situ Charakterisierung der Katalysatoren

### Temperatur-Programmierte Reduktion (TPR)

Mit Hilfe der Temperaturprogrammierten Reduktion (TPR) können die Reduzierbarkeit einer Probe und der Oxidationszustand von Elementen wie z.B. von Vanadiumoxid ermittelt werden.

Hierzu wurde ein Gemisch aus Wasserstoff und Argon über die Probe geleitet und bei kontinuierlich steigender Temperatur der Verbrauch an Wasserstoff gemessen.

Zum Einsatz kam ein Gerät von Micromeritics (Autochem II 2920) mit einem TCD-Detektor. Vor den eigentlichen Messungen wurde die Probe in Sauerstoff bei 300°C für 30 min oxidiert, um sicherzustellen, dass das Vanadium vollständig oxidiert ist.

Während der Messung wird ein Gasstrom aus 5 Vol. % Wasserstoff (H<sub>2</sub>, Air Liquide, > 99,9 %) in Argon (Air Liquide, >99,999 %, 20 ml min<sup>-1</sup>) über die Probe geleitet. Die Temperatur wird, mit einer Aufheizrate von 10°C min<sup>-1</sup>, von 50 auf 950°C erhöht. Über den TCD Detektors wird der Verbrauch an H<sub>2</sub> ermittelt. Wird die Signalstärke des Detektors über der Temperatur aufgetragen, entsteht ein für die Probe signifikanter Kurvenverlauf.

Die TPR Messungen wurden hier am Institut und in der Gruppe Professor Pratsinis an der ETH Zürich durchgeführt.

### Ramanspektroskopie

Die Untersuchungen im Ramanspektrometer wurden an der ETH-Zürich durchgeführt. Die Raman Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem Renishaw InVia Reflex Raman System, das mit einem 541 nm Dioden Laser (Ar-Ionen Laser, 25 mW) ausgestattet ist, aufgenommen. Die Leistung des Lasers betrug 0,1 %, um sicherzustellen, dass keine thermische Veränderung an der Probe durch die Laseranregung stattfindet. Die Proben wurden mit einem Mikroskop (Leica, magnification x50) fokussiert. Nach der Strahlenbeugung, wurde das Spektrum mit einer CCD Kamera aufgenommen (1200 Linien pro Millimeter). Für das Spektrum im Bereich 700-1100 cm<sup>-1</sup> wurden drei stationäre Messungen 30 sec lang bei 850 +/- 400

cm<sup>-1</sup> gemacht. Im Bereich 100-1100 cm<sup>-1</sup> wurden erweiterte „Scans“ für 50 sec pro Messung ausgeführt.

### **Stickstoffadsorptionsmessungen**

Die spezifische Oberfläche der Katalysatoren wurde bestimmt über die Brunauer-Emmet-Teller Methode (BET-Methode). Es wird bei 77 K eine Sorptions-Isotherme aufgenommen, indem der Partialdruck eines Gases, hier Stickstoff (Air-Liquide, > 99,9 %), variiert und die dabei adsorbierte Stoffmenge gemessen wird. Die Messung der Sorptionsisotherme erfolgte volumetrisch mit dem Gerät Micromeritics A-SAP 2010. Vor der Messung wurde die Probe evakuiert (10 µmHg) und ausgeheizt (350 °C), um physisorbierte Fremdgase zu entfernen.

Ferner konnte aus der Auswertung über die BJH-Methode (Barrett, Joyner und Halenda) die Porenradienverteilung ermittelt werden. Dazu wurde die Kelvin Gleichung verwendet. Diese Berechnung umfasst die Annahme der schrittweisen Entleerung der mit Kondensat (kondensiertes Adsorptiv) gefüllten Poren, gekoppelt an eine Abnahme des relativen Drucks.

### **Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Die Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (Zeiss DSM 940) wurden am Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe durchgeführt.

### **Quecksilberporosimetrie**

Die Porenradienverteilung und vor allem die Porosität der Aktivkomponente und der Schwammstruktur wurden über die Quecksilberporosimetrie (Hg-Poro) ermittelt. Zum Einsatz kam das Gerät Auto Pore III von Micromeritics. Durch schrittweise Erhöhung des Druckes gelangt das nicht benetzende Quecksilber in die Poren. Anhand des benötigten Druckes sind Rückschlüsse auf die Porengröße möglich. Der Bereich der messbaren Porengrößen liegt zwischen 0,003 und 360 µm. Durch die Gesamtmenge an eingedrunenem Quecksilber, den geometrischen Abmessungen der Probe, sowie dem Probengewicht, lässt sich die Porosität der untersuchten Probe bestimmen.



# Teil B - Reaktorsimulation

## B.1 Radiale Wärmeleitfähigkeit

Für die Bestimmung der radialen Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{rad}$  in Schüttungen werden folgende Korrelationen verwendet. [10, 11, 12] :

$$\lambda_0 = \left[ (1 - \sqrt{1 - \varepsilon(r)}) + (\sqrt{1 - \varepsilon(r)} * k_c) \right] \lambda_F \quad \text{B.1-1}$$

$$k_c = \frac{2}{N} * \left( \frac{B}{N^2} * \frac{k_p - 1}{k_p} * \ln \frac{k_p}{B} - \frac{B + 1}{2} - \frac{B - 1}{N} \right) \quad \text{B.1-2}$$

$$N = 1 - (B / k_p) \quad \text{B.1-3}$$

$$B = 1.25 * \left( \frac{1 - \varepsilon(r)}{\varepsilon(r)} \right)^{10/9} \quad \text{B.1-4}$$

$$k_p = \frac{\lambda_{grain}}{\lambda_F} \quad \text{B.1-5}$$

$$f(r, K_2) = \begin{cases} \left( \frac{R - r}{K_2 d_p} \right)^2 & \text{wenn : } r > R - K_2 d_p \\ I & \end{cases} \quad \text{B.1-6}$$

$$\frac{I}{K_1^\lambda} = 7 * \left[ 2 - \left( 1 - \frac{2}{D / d_p} \right)^2 \right] \quad \text{B.1-7}$$

$$K_2^\lambda = 0.44 + 4 \exp\left(-\frac{Re}{70}\right) \quad \text{B.1-8}$$

## B.2 Ruhewärmeleitfähigkeit der Schwämme

Die Koeffizienten für die Korrelation der Ruhewärmeleitfähigkeit  $\lambda_0$  in einer Schwammpackung nach Decker et. al [13] sind in Tab. B.2-1 zusammengefasst.

Tab. B.2-1: Koeffizienten für die Gleichung 4.1-11 in Kapitel 4

Material	Porendichte (ppi)	a	b	c	$K_{\text{rad}}$
Cordierit	20	0,79	$-3,65 \cdot 10^{-3}$	$4,50 \cdot 10^{-6}$	2,60
	10	-0,56	$2,40 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-7}$	3,07
SiC	20	-0,20	$2,40 \cdot 10^{-3}$	0	1,60
	45	1,20	$-3,90 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$	0,90

# Teil C - Verwendete Formelzeichen

## C.1 Lateinische Formelzeichen

Symbol	Dimension	Beschreibung
$A$	$m^2$	Strukturoberfläche
$A_c$	$m^2$	Querschnittsfläche des Reaktorrohres
$Bo$		Bodensteinzahl
$c_{i,bulk}$	$mol \cdot m^{-3}$	Konzentration von $i$ (o-Xylol) im Kern der Gasphase
$c_{i,in}$	$mol \cdot m^{-3}$	Konzentration der Spezies $i$ am Reaktoreingang
$c_{i,S}$	$mol \cdot m^{-3}$	Konzentration von $i$ an der Katalysatoroberfläche
$c_{o-X}$	$mol \cdot m^{-3}$	Konzentration des Eduktes o-Xylol
$C_p$	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	Spezifische Wärmekapazität der Gasphase bei konstantem Druck
$d_c$	$m$	Charakteristische Länge
$d_F$	$m$	Fensterdurchmesser der Schwämme
$d_p$	$m$	Partikeldurchmesser oder Porendurchmesser
$d_h$	$m$	Hydraulischer Durchmesser
$d_t$	$m$	Stegdicke
$d_x$	$\mu m$	Schichtdicke
$D$	$m$	Durchmesser des Reaktorrohres
$D_{ax}$	$m^2 \cdot s^{-1}$	axialer Dispersionskoeffizient
$D_{eff}$	$m^2 \cdot s^{-1}$	effektiver Diffusionskoeffizient
$D_{Pore}$	$m^2 \cdot s^{-1}$	Porendiffusionskoeffizient
$D_{Knudsen}$	$m^2 \cdot s^{-1}$	Knudson-Diffusionskoeffizient
$D_{rad,i}^{eff}$	$m^2 \cdot s^{-1}$	Effektiver Dispersionskoeffizient
$D_{12}$	$m^2 \cdot s^{-1}$	binärer Diffusionskoeffizient
$E_A$	$J \cdot mol^{-1}$	Aktivierungsenergie der jeweiligen Reaktion
$f_i$		Korrekturfaktor
$F_i$		Flächen im Gaschromatograph
$G_0$	$kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$	Massendurchfluss pro Reaktorquerschnitt
$h_{ext}$	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	Externer Wärmeübergangskoeffizient
$(\Delta H_r)_j$	$J \cdot mol^{-1}$	Molare Enthalpie der Reaktion $i$
$k_1/k_2$	-	Permeabilitätskonstanten

$k_i$	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $i$ , bezogen auf die Masse an Aktivkomponente.
$k_{i,0}$	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$	Vorexponentieller Faktor im Arrhenius Ansatz der Reaktion $i$ , bezogen auf die Masse an Aktivkomponente.
$k_{i,0}^*$	$\text{kmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$	Vorexponentieller Faktor im Arrhenius Ansatz der Reaktion $i$ , bezogen auf die gesamte Katalysatormasse
$k_m$	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante der Abreaktion von o-Xylol
$k_{rad}$	-	radialer Mischungskoeffizient
$L$	m	Länge des Reaktorrohres / Katalysatorbettes
$n$	-	Reaktionsordnung
$n_i$	mol	Stoffmenge der Spezies $i$
$\dot{n}_i$	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	Stoffmengenstrom der Spezies $i$
$\dot{n}_{i,0}$	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	Molenstrom der Spezies $i$ am Reaktoreingang
$\dot{n}_{total}$	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	Gesamtstrom durch den Reaktor
$Nu$		Nusselt Zahl
$Nu_w$		Wand Nusselt-Zahl
$m_{AK}$	kg	Masse der Aktivkomponente
$m_{Kat}$	g	Masse an Katalysator
$M_i$	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	Molares Gewicht der Spezies $i$
$p$	Pa	Druck
$p_i$	Pa	Partialdruck der Spezies $i$
$p_N$	Pa	Druck bei Normbedingungen
$P_{ep,ax}$		axiale Pecletzahl
$Pr$		Prandtl-Zahl
$q_i$		absoluter Proportionalitätsfaktor
$r$	m	Radiale Position im Reaktor
$r_j$	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion $j$ pro Masse Aktivkomponente
$r_m$	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit der Abreaktion von o-Xylol
$R$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Ideale Gaskonstante ( $R=8.314$ )
$R$	m	Durchmesser des Reaktorrohres
$Re_{sv}$		Reynoldszahl, definiert über die volumenspezifische Oberfläche

---

$R_i$	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$	Bildungsgeschwindigkeit der Spezies $i$ pro Masseneinheit Aktivkomponente
$RZA$	$\text{kg}_{\text{PA}} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$	Raum-Zeit-Ausbeute von PSA
$Sc$		Schmidt-Zahl
$Sh$		Sherwood-Zahl
${}^R S_i$		Reaktorselektivität der Spezies $i$ bezogen auf o-Xylol
$S_v$	$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	Volumenspezifische Oberfläche
$t$	m	Dicke des Schwammstegs
$t_{\text{Rohr}}$	m	Wanddicke des Reaktorrohres
$T$	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
$T_0$	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur am Reaktoreingang
$T_N$	Pa	Temperatur bei Normbedingungen
$T_R$	K	Reaktortemperatur
$T_w$	$^{\circ}\text{C}$	Wandtemperatur des Reaktors (innen)
$u_o$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Leerrohrgeschwindigkeit
$U^{\text{eff}}$	$\text{W} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}^{-1}$	Eindimensionaler Wärmedurchgangskoeffizient
$V$	$\text{m}^3$	Volumen des Katalysators
$V_{AK}$	$\text{m}^3$	Volumen der Aktivkomponente oder Volumen eines Splitpartikels
$V_{\text{Bett}}$	$\text{m}^3$	Volumen das der Katalysator einnimmt
$\dot{V}$	$\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen
$\dot{V}_N$	$\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	Volumenstrom bei Normbedingungen
$w$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Axiale Geschwindigkeit im Reaktor
$x$	m	Länge
$x_i$		Molenbruch der Spezies $i$
$x_{i,0}$		Molenbruch der Spezies $i$ am Reaktoreingang
$X_{\text{o-Xylol}}$		Umsatz o-Xylol
$y_i$		Molenbruch der Spezies $i$ , bezogen auf den Eingangsmolenbruch
$Y_i$		Molare Ausbeute der Spezies $i$ bezogen auf o-Xylol
$z$	m	Axiale Position im Reaktor
$Re_0$	-	Reynoldszahl: $Re_0 = \frac{w \cdot d_p}{\nu_F} = \frac{G \cdot d_p}{\rho_F \cdot \nu_F}$
$Pe_c^\lambda$	-	Pecletzahl: $Pe_c^\lambda = \frac{w \cdot \rho_F \cdot c_p \cdot d_p}{\lambda_F} = \frac{G \cdot c_p \cdot d_p}{\lambda_F}$

---

## C.2 Griechische Formelzeichen

<i>Symbol</i>	<i>Dimension</i>	<i>Bezeichnung</i>
$\alpha$	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	Wärmeübergangskoeffizient
$\alpha_w$	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	Wandwärmeübergangskoeffizient
$\beta$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Stoffübergangskoeffizient
$\delta$	m	Schichtdicke bzw. charakteristische Länge mit $d_p/6$
$\varepsilon$		Porosität des Festbettes
$\bar{\varepsilon}$		Mittlere Bettporosität
$\varepsilon_{ges}$		Gesamtporosität der Schwammpackung
$\varepsilon_i$		Anzahl Kohlenstoffatome in Spezies i
$\varepsilon_K$		Porosität der Katalysatorschicht
$\varepsilon_{Packung}$		Leerraumanteil in der Schwammpackung
$\eta$	$\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$	Dynamische Viskosität der Gasphase
$\eta$		Porennutzungsgrad
$\eta_{eff}$	$\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$	Effektive Viskosität
$\varphi$		Thiele-Modul
$\kappa$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Temperaturleitfähigkeit
$\lambda$	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	effektive Wärmeleitfähigkeit
$\lambda_0$	$\text{W} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit des Bettes
$\lambda_F$	$\text{W} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit der Gasphase
$\lambda_{grain}$	$\text{W} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit des Katalysators
$\lambda_{rad}$	$\text{W} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit in radialer Richtung
$\lambda_{rad}^{eff}$	$\text{W} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1}$	Effektive radiale Wärmeleitfähigkeit
$\nu_i$		Stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i
$\nu_m$	Vol. %	Messwertanzeige; Anteil $\text{CO}_2$ / CO
$\nu$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Kinematische Viskosität der Gasphase
$\rho_S$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Dichte: Masse an Aktivkomponente pro Reaktorvolumen
$\rho_{AK}$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Dichte Aktivkomponente oder Dichte des jeweiligen Splitpartikels
$\rho_{Bett}$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Dichte des Katalysatorbettes bzw. Katalysatorschicht
$\rho_i$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Dichte der Spezies i
$\rho_F$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Dichte der Gasphase
$\rho_{Korn}$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Korndichte
$\rho_{fest}$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Feststoffdichte
$\rho_{Luft}$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Dichte von Luft

---

$\rho_{\text{Schwamm}}$	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Dichte des Schwammes
$\rho_{\text{Steg}}$	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Dichte der Schwammstege
$\tau$	s	Verweilzeit
$\tau_{\text{mod}}$	$\text{kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$	Modifizierte Verweilzeit bezogen auf die Aktivmasse Katalysator

---

### C.3 Abkürzungsverzeichnis

---

<i>Abkürzung</i>	<i>Bezeichnung</i>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminiumoxid
CO	Kohlenmonoxid
$\text{CO}_2$	Kohlendioxid
FSP	Flammensprühpyrolyse
HCN	Cyanwasserstoff
MSA	Maleinsäureanhydrid
$\text{NO}_x$	Sickstoffoxide
PA	Phthalid
ppi	Pores per inch
PSA	Phthalsäureanhydrid
SiC	Siliziumcarbid
$\text{SiO}_2$	Siliziumoxid
TA	Tolualdehyd
TI	Tauchbeschichtung
$\text{TiO}_2$	Titandioxid
$\text{V}_2\text{O}_5$	Vanadiumpentoxid
VOC	Volatile Organic Compound (flüchtige organische Verbindungen)

---

- [1] Think Ceramics – Technische Keramik  
Thermische Eigenschaften der Technischen Keramik, [www.keramverband.de](http://www.keramverband.de) (2004)
- [2] R. Krauss  
*Stoffwerte von Luft*, in VDI-Wärmeatlas (VDI – Gesellschaft für Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Hrsg.), VDI-Verlag, 9. Auflage, 2002, Db 16
- [3] D. E. Maers  
*Tests for Transport Limitation in Experimental Catalytic Reactors*, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 10 (1971), 541-547
- [4] R.H. Perry, D.W. Green  
*Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill International Edition 7, 1998, 5-72
- [5] J.T. Richardson, D. Remue, J.-K. Hung  
*Properties of ceramic foam catalyst supports: Mass and heat transfer*, Appl. Catal., A 250 (2003), 319-329
- [6] P.B. Weisz  
*Diffusivity of Porous Particles*, Z. Phys. Chem., Neue Folge 11 (1957), 1-15
- [7] E. Tsotsas  
*Über die Wärme- und Stoffübertragung in durchströmten Festbetten*, Fortschrittsberichte VDI Nr. 223, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1990
- [8] R. Ackman  
*Fundamental Groups in the Response of Flame Ionization Detectors to Oxygenated Aliphatic Hydrocarbons*, J. Gaschromatography 2 (1964), 173
- [9] E. Leibnitz, H.Struppe  
Handbuch der Gaschromatographie, Akademie-Verlag, Leipzig (1984), 277

[10] E. Tsotsas

*Wärmeleitung und Dispersion in durchströmten Schüttungen*, in VDI Wärmeatlas (VDI – Gesellschaft für Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Hrsg.), VDI-Verlag, 9. Auflage, 2002, Mh1-Mh15

[11] E. Tsotsas

*Wärmeleitfähigkeit von Schüttschichten*, in VDI Wärmeatlas (VDI – Gesellschaft für Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Hrsg.), VDI-Verlag, 9. Auflage, 2002, Dee1-Dee5

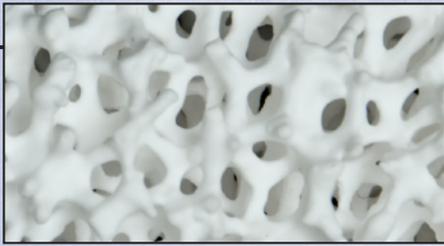
[12] E. Tsotsas

*Entwicklungsstand und Perspektiven der Modellierung von Transportvorgängen in durchströmten Festbetten*, Chem.-Ing.-Tech. 72 (2000), 313-321

[13] M. Becker, S. Decker, F. Durst, Th. Fend, B. Hoffschmidt, S. Nemoda, O. Reutter, V. Stamatov, M. Steven, D. Trimis

*Thermisch beaufschlagte Porenkörper und deren Durchströmungs- und Wärmeübertragungseigenschaften*, Abschlussbericht DFG-Projekt DU 101/55-1, Bonn 2002





Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Abschätzung des Potentials keramischer Schwämme als Katalysatorträger. Die dafür notwendigen Untersuchungen wurden mittels der partiellen Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid durchgeführt. Dabei lässt sich die Arbeit in zwei Untersuchungskomplexe unterteilen.

Im ersten Teil wurde ein rein theoretischer Vergleich von Festbettreaktoren mit Kugeln und Schwammpackungen für einen großtechnischen Maßstab durchgeführt. Mit der Software Matlab wurde dazu sowohl ein eindimensionales, als auch ein zweidimensionales Modell erstellt.

Im zweiten Teil wurden experimentelle Untersuchungen mit keramischen Schwämmen in der partiellen Oxidation von o-Xylol durchgeführt.

Es stellte sich die Aufgabe, einerseits einen geeigneten Katalysator zu verwenden und andererseits den Schwamm möglichst einfach und reproduzierbar mit diesem Katalysator zu beladen. Die Katalysatoren wurden durch das Verfahren der Flammensprühpyrolyse (FSP) und durch ein Imprägnierungsverfahren nach einer konventionellen Rezeptur hergestellt.

In der Literatur ist der Einsatz von Schwämmen als Katalysatorträger in der PSA-Synthese bisher noch nicht bekannt. Daher wurden zuerst Untersuchungen durchgeführt, die Rückschlüsse auf die Strömung in Schwämmen zulassen und den Einfluss von Schwammmaterial und Porendichte (ppi-Zahl) auf die Reaktion abklären.

Dann erst wurde der neuartige FSP-Katalysator auf Schwämmen hinsichtlich des reaktionskinetischen Verhaltens und möglichen Verbesserungspotentialen näher analysiert.