

Die partielle Oxidation von Propen mit N_2O in der Gasphase

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)
der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
des Karlsruher Institutes für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von
Dipl.-Ing. Thomas Thömmes
aus Speyer

Referentin: Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm, Universität Stuttgart
Tag der mündlichen Prüfung: 09. Juli 2010

Vorwort

Der wesentliche Teil der vorliegenden Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (seit 1. Oktober 2009: Karlsruhe Institut für Technologie) in der Zeit von Februar 2005 bis Juni 2009. Für die herzliche Atmosphäre und die gute Zusammenarbeit möchte ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Institutes ganz herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki, die mir die Bearbeitung dieses interessanten Themas voller Herausforderungen ermöglichte. Sie ließ mir viel Freiraum für eigene Ideen und unterstützte meine Arbeit durch fachliche Anregungen und Hilfestellung bei der Publikation der Ergebnisse.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm vom Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Ich möchte mich ganz herzlich bedanken bei Herrn Dr.-Ing. Andreas Reitzmann, der mich über lange Zeit bei meiner Arbeit begleitete. Er war immer offen für fachliche Diskussionen, führte mich ein in die mysteriöse Welt der Wissenschaft und war stets ein kritischer aber auch wohlwollender Begutachter meiner Arbeit.

Dank auch an Herrn Prof. Dr. Hans-Günther Lintz für das intensive Auseinandersetzen mit meiner schriftlichen Arbeit und die ergiebigen Diskussionen.

Frau Danuta Schymczyk, der Seele der CVT, möchte ich danken für die gewissenhafte Messung der BET-Oberflächen, für die Hilfe im täglichen Laborbetrieb und für die persönlichen Gespräche zwischendurch. Bald dürfen Sie Ihren wohlverdienten Ruhestand genießen!

Was wäre die Forschung ohne die Kollegen? Sie sorgen für die angenehme Atmosphäre, bieten Gelegenheiten zu fachlichen Diskussionen, helfen bei Problemen und nach harter Arbeit machen sie das Feierabendbier zu einer Wohltat! Danke an die Vorgänger, die alten Hasen und an die jungen Wilden, insbesondere an meinen langjährigen Zimmernachbarn Dr.-Ing. Oliver Richter.

Meine Studien- und Diplomarbeiten Dipl.-Ing. Sebastian Zürcher, Dipl.-Ing. Heike Kreuder, Dipl.-Ing. Ingo Gräf und Dipl.-Ing. Hussein Sahabi haben mich in meiner experimentellen und theoretischen Arbeit tatkräftig unterstützt und sind zu meiner Freude alle selbst Doktoranden geworden.

Einem weiteren ehemaligen Studenten gebührt ebenfalls Dank: Ryan Anderson kam über das RISE-Programm für ein Praktikum und ging als Freund, der mich in meiner Arbeit vor allem beim Erstellen der Publikationen in englischer Sprache unterstützte. Thanks for elucidating english grammar!

In dieser Aufzählung an letzter Stelle, im Leben jedoch ganz weit vorn, gilt mein Dank und meine tiefe Verbundenheit meiner Familie und meiner Freundin Ina, die mich stets unterstützten und mir, wenn nötig, einen Rückzugsort boten.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand von Technik und Forschung in der Herstellung von Propylenoxid	3
2.1	Eigenschaften und Verwendung von Propylenoxid	3
2.2	Industrielle Herstellungsverfahren für Propylenoxid	3
2.2.1	Chlorhydrinverfahren	4
2.2.2	Hydroperoxidverfahren	5
2.3	Forschungsansätze und Möglichkeiten zur Direktoxidation in Verfahren ohne N ₂ O	7
2.3.1	Direktoxidation mit Sauerstoff	7
2.3.2	Direktoxidation mit Sauerstoff und Wasserstoff	9
2.3.3	Direktoxidation mit H ₂ O ₂ in der Gasphase	9
2.3.4	Weitere Ansätze zur Direktoxidation	10
2.4	Stand der Forschung zur direkten Gasphasenepoxidierung mit N ₂ O	10
2.4.1	Katalysatorauswahl	10
2.4.2	Reaktionsbedingungen	14
2.4.3	Nebenprodukte und Reaktionspfade	15
2.4.4	Deaktivierung	16
3	Experimentelle Methoden	18
3.1	Herstellung und Charakterisierung der Katalysatoren	18
3.1.1	Katalysatorpräparation	18
3.1.2	Charakterisierungsmethoden	19
3.2	Reaktionstechnische Messungen	20
3.2.1	Aufbau der Anlage zur Epoxidierung von Propen	20
3.2.2	Durchführung von Versuchen zur Epoxidierung von Propen	24
3.2.3	Auswertung der Versuche und Ableitung von Vergleichsgrößen	24
3.2.4	Kennzahlen zur Aktivität und Selektivität der Katalysatoren	25
3.2.5	Kohlenstoffbilanz und Ermittlung der Masse an Kohlenstoff auf dem Katalysator	28
3.2.6	Versuche zur Zersetzung von N ₂ O	31
4	Ergebnisse I – Einfluss der Katalysatoreigenschaften auf Aktivität und Selektivität	33
4.1	Charakteristische Eigenschaften der Katalysatoren	33
4.1.1	Chemische Zusammensetzung und Struktur	33
4.1.2	Oberflächeneigenschaften	38
4.1.3	Zusammenfassung und Diskussion der Katalysator-Charakterisierung	44
4.2	Aktivität und Selektivität der Katalysatoren	47

4.2.1	Aktivität in der Umsetzung von Propen	47
4.2.2	Selektive Bildung von Propylenoxid	49
4.2.3	Weiterreaktion von Propylenoxid	50
4.2.4	Untersuchungen zur Zersetzung von N ₂ O	51
4.2.5	Diskussion der Einflüsse der Katalysatoreigenschaften auf Aktivität und Selektivität	52
4.3	Zusammenfassung der Untersuchungen zum Einfluss der Katalysatoreigenschaften	55
5	Ergebnisse II – Deaktivierung der Katalysatoren und Kohlenstoffbilanz	57
5.1	Deaktivierung und Regenerierbarkeit	57
5.2	Kohlenstoffbilanz	60
5.3	Einfluss von zusätzlichen Gasen im Feedstrom	62
5.4	Zusammenfassung und Diskussion der Untersuchungen zu Deaktivierung und Kohlenstoffbilanz	66
6	Ergebnisse III – Einfluss der Reaktionsbedingungen auf Aktivität, Selektivität und Deaktivierung	68
6.1	Einfluss der Eduktkonzentrationen	68
6.2	Einfluss der Reaktortemperatur	71
6.3	Zusammenfassung und Diskussion der Einflüsse der Reaktionsbedingungen	72
7	Ergebnisse IV – Untersuchungen zu Produktspektrum und Reaktionsnetzwerk	75
7.1	Produktspektren aus der Umsetzung verschiedener Edukte	75
7.1.1	Umsetzung von Propen	75
7.1.2	Umsetzung von Propylenoxid	77
7.1.3	Umsetzung von Propanal	79
7.2	Deutung und Diskussion	80
7.2.1	Ableitung eines Reaktionsnetzwerkes	80
7.2.2	Vergleich mit Produktspektren und Reaktionsnetzwerken in der Literatur	83
7.3	Zusammenfassung der Untersuchungen zu Produktspektrum und Reaktionsnetzwerk	85
8	Ergebnisse V – Modellierung der Reaktionskinetik	87
8.1	Vorgehen und Methoden	87
8.1.1	Auswahl von Katalysator und Betriebsbedingungen	87
8.1.2	Modellierung des Reaktors	88
8.1.3	Vereinfachung des Reaktionsnetzwerkes	89
8.1.4	Aufstellen der Geschwindigkeitsgesetze	89
8.1.5	Parameteranpassung	90
8.2	Schrittweise Entwicklung und Anpassung der Modelle	93
8.2.1	Schritt 1: Beschreibung der Umsetzung von Propanal	93
8.2.2	Schritt 2: Beschreibung der Umsetzung von Propylenoxid	95
8.2.3	Schritt 3: Gesamtmodell für die Epoxidierung von Propen	101
8.3	Diskussion der Modellierung und Ableitung von Erkenntnissen	104
8.4	Zusammenfassung der Modellierung	109

9	Zusammenfassung	110
10	Summary	115
	Literaturverzeichnis	119
	Abkürzungen und Symbole	129

Anhang

A	Anmerkungen zu Vorgehensweisen und Methoden	134
	A.1 Herstellung der Katalysatoren	134
	A.2 Geräte und Methoden zur Charakterisierung der Katalysatoren	137
	A.3 Angaben zur Versuchsanlage	140
	A.3.1 Aufbau der Sättiger-Kondensator-Einheit	140
	A.3.2 Spezifikationen der verwendeten Gase	141
	A.3.3 Temperaturprofil im Inneren des Reaktors	141
	A.3.4 Verlauf der CO ₂ -Konzentration ohne Reaktion	142
	A.4 Geräte und Methoden der Gasanalyse	143
	A.4.1 Geräte und Betriebsbedingungen	143
	A.4.2 Korrekturfaktoren und Retentionszeiten	144
B	Theoretische Betrachtungen	147
	B.1 Abschätzung von Stofftransport-Einflüssen	147
	B.1.1 Berechnungen zur axialen Dispersion	147
	B.1.2 Limitierung durch äußeren Stofftransport	150
	B.1.3 Limitierung durch inneren Stofftransport	151
	B.1.4 Stofftransporteffekte bei der Zersetzung von N ₂ O	155
	B.2 Volumenänderungen durch Reaktion	156
C	Ergänzende Angaben	157
	C.1 Ergänzende Diagramme zum Einfluss der Reaktortemperatur	157
	C.2 Ergänzende Diagramme zum Einfluss der Katalysatoreigenschaften	160
	C.2.1 Produkte der Umsetzung von Propen	160
	C.2.2 Produkte der Umsetzung von Propylenoxid	165
	C.3 Ergänzende Diagramme zum Reaktionsnetzwerk	169
D	Quellcodes zur Modellierung der Reaktionskinetik	171

1 Einleitung

Partielle Oxidationen von Olefinen und speziell die Epoxidierung von Olefinen stellen in der chemischen Industrie eine wichtige Klasse von Reaktionen dar. In den größten Mengen wird dabei Ethylenoxid mit etwa 15×10^6 t pro Jahr hergestellt [Rebsdats und Mayer, 2005]. Für heterogen katalysierte Reaktionen wird in den meisten Fällen Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet, da dieser ubiquitär vorhanden und preisgünstig einsetzbar ist. In der Herstellung von Ethylenoxid ist der Einsatz von Sauerstoff an Silber-Katalysatoren seit den 1930er Jahren erfolgreich industriell umgesetzt; bisher gelang dies jedoch nicht zur Epoxidierung anderer Olefine. Der Grund hierfür ist, dass Sauerstoff an der Katalysator-Oberfläche meist sehr reaktive Spezies bildet, die, im Fall von Ethen als Edukt, mit hoher Selektivität an der Doppelbindung angreifen und zur Bildung von Ethylenoxid führen. Beim Einsatz von höheren Olefinen ist jedoch neben dem Angriff an der Doppelbindung zusätzlich die Oxidation des allylischen Kohlenstoffes möglich, welche thermodynamisch begünstigt ist und zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte bis hin zur Totaloxidation führt.

Das bei der Epoxidierung von Propen erzeugte Propylenoxid (1,2-Epoxypropan) ist ein wichtiges Zwischenprodukt in der chemischen Industrie. Die weltweite Herstellungskapazität betrug im Jahr 2004 ca. $6,7 \times 10^6$ t mit einem jährlichen Zuwachs von 3–5 %. Hierfür wird mehr als 10 % des weltweit produzierten Propens als Edukt benötigt [Arpe, 2007]. Propylenoxid wird hauptsächlich (ca. 60 %) zur Herstellung von Schaumstoffen verwendet; aus der restlichen Menge wird ein breites Spektrum an Produkten wie z. B. Tenside, Schmierstoffe, Polyesterharze, Feuchthalte-, Frostschutz- und Lösungsmittel hergestellt.

Auf Grund der genannten Probleme mit der direkten Epoxidierung basieren die derzeitigen Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid – das Chlorhydrin- und das Hydroperoxidverfahren – darauf, die Oxidation von Propen indirekt durchzuführen. Dabei werden in einem vorgelagerten Prozessschritt Sauerstoffüberträger hergestellt, die dann als Oxidationsmittel für Propen fungieren. In beiden Prozessen, die in der Flüssigphase durchgeführt werden, werden zwar hohe Ausbeuten an Propylenoxid ($Y_{PO} > 90$ %) erzielt, jedoch ist eine mehrstufige Reaktionsführung notwendig und es fallen große Mengen von Abfall- und Koppelprodukten an. Da diese Nebenprodukte in einer Menge produziert werden, die etwa drei mal größer ist als die Menge an Propylenoxid, sind diese Prozesse in ihrer Wirtschaftlichkeit beeinträchtigt und im Sinne der Nachhaltigkeit wenig effizient. Deshalb wird intensiv nach neuen Reaktionswegen gesucht, die es erlauben, die Epoxidierung von Propen einstufig und in der Gasphase durchzuführen.

Bisher wurde dabei vor allem der Einsatz von O_2 , H_2/O_2 -Mischungen und H_2O_2 als Oxidationsmittel untersucht. Eine weitere erfolgsversprechende Möglichkeit für einen Prozess zur direkten Oxidation von Propen, die in der vorliegenden Arbeit behandelt wird, bietet die Verwendung von N_2O als Oxidationsmittel. N_2O ist ein klimaschädliches Gas, das als Nebenprodukt bei der Adipinsäureherstellung entsteht und ein etwa 300 mal höheres Treibhauspotential als CO_2 besitzt. Es besteht somit Interesse, N_2O aus diesen Abgasen zu entfernen. Zusätzlich wurde die Verwendung von N_2O als „mildes“ Oxidationsmittel bereits zur direkten Oxidation von Benzol zu Phenol eingesetzt [Panov, 2000; Parmon et al., 2005; Reitzmann et al., 2002]. In einer ersten Studie wurde von Duma

und Hönicke [2000] die Machbarkeit der Epoxidierung von Propen mit N_2O gezeigt, und es wurde eine Selektivität zu Propylenoxid von etwa 50 % bei 10 % Umsatz erreicht. Ananieva und Reitzmann [2004] und Wang et al. [2004] führten die Untersuchungen weiter, erzielten durch Weiterentwicklung des Katalysators Selektivitäten von etwa 80 % bei 10 % Umsatz und steckten die wesentlichen Bereiche der Reaktionsbedingungen ab. Zu dem Zeitpunkt, als die vorliegende Arbeit begann, gab es somit drei Veröffentlichungen, die die Epoxidierung von Propen mit N_2O behandelten. Abgesehen von Ananieva und Reitzmann [2004] waren diese Untersuchungen auf die Entwicklung von Katalysatoren fokussiert und dabei wurden fast ausschließlich Experimente bei konstanter Verweilzeit durchgeführt. Die Wirkungsweise des Katalysators war so gut wie unbekannt und die Einordnung der Produkte in ein Reaktionsnetzwerk nur zu einem kleinen Teil erfolgt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Gasphasenepoxidierung von Propen mit dem Oxidationsmittel N_2O insbesondere mit reaktionstechnischen Methoden. Das gewählte Katalysatorsystem basiert auf einem Katalysator, der in Untersuchungen von Ananieva und Reitzmann [2004] verwendet wurde und besteht aus einem Silica-Gel-Träger, der mit organischen Eisen- und Cäsium-Salzen imprägniert wurde. Der Schwerpunkt liegt somit nicht auf der Katalysatorentwicklung sondern darauf,

- ein Verständnis für die Abhängigkeit von Aktivität und Selektivität von den Betriebsbedingungen und von den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Katalysators zu entwickeln,
- die wichtigsten Reaktionspfade zu identifizieren und ein Reaktionsnetzwerk aufzustellen,
- die in bisherigen Veröffentlichungen nicht berücksichtigte Deaktivierung des Katalysators zu untersuchen und mögliche Einflussfaktoren zu identifizieren, sowie
- aus den gewonnenen Daten mit Hilfe geeigneter Software ein mathematisches Modell der Reaktionskinetik zu entwickeln, das die wichtigsten Vorgänge in ihrer Gesamtheit beschreibt.

2 Stand von Technik und Forschung in der Herstellung von Propylenoxid

Die folgenden Abschnitte geben eine Literaturübersicht über die Eigenschaften und die Verwendung von Propylenoxid sowie den derzeitigen Stand der Technik zur Herstellung von Propylenoxid. Zudem wird dargelegt, welche alternativen Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid in der Gasphase derzeit untersucht werden. Schwerpunkt ist dabei die Behandlung von Verfahren, die N_2O als Oxidationsmittel verwenden.

2.1 Eigenschaften und Verwendung von Propylenoxid

Propylenoxid (1,2-Epoxypropan, C_3H_6O , Strukturformel s. Abb. 2.1) ist eine farblose, niedrigsiedende Flüssigkeit (Siedepunkt 34 °C bei 1,013 bar) mit süßlichem Geruch. Es ist sehr reaktiv und hochentzündlich mit einem weiten Explosionsbereich (1,9–38,8 Vol.-% in Luft bei STP)[GESTIS, 2009]. Es existieren zwei Enantiomere von Propylenoxid; kommerzielles Propylenoxid liegt als racemisches Gemisch vor.

Praktisch die gesamte Menge an hergestelltem Propylenoxid wird zu Polyethern, Propylenglykolen und Propylenglykolethern weiterverarbeitet [Kahlich et al., 2005]. Diese Stoffe werden wiederum zu einer Vielzahl von (Zwischen-)Produkten verarbeitet, von denen Polyurethan-Schäume mit 60 % den größten Teil ausmachen. Eine Übersicht der wichtigsten Produkte ist Abbildung 2.1 zu entnehmen.

2.2 Industrielle Herstellungsverfahren für Propylenoxid

Im Gegensatz zur Herstellung von Ethylenoxid, die direkt durch die Reaktion von Ethen und Luft oder Sauerstoff an Silberkatalysatoren durchgeführt wird, gibt es derzeit kein industrielles Verfahren für die direkte Oxidation von Propen zu Propylenoxid in der Gasphase. Vielmehr erfolgt die Herstellung von Propylenoxid derzeit nahezu ausschließlich durch indirekte Oxidation in der Flüssigphase mit einer Produktionskapazität von ca. $6,7 \times 10^6$ t im Jahr 2004 [Arpe, 2007]. Es gibt hierbei im wesentlichen zwei Verfahren: das Chlorhydrinverfahren, mit einem Anteil an der Produktionskapazität von etwa 43 %, und die indirekte Oxidation mit organischen Hydroperoxiden (Hydroperoxidverfahren), mit einem Anteil von etwa 57 % [Nexant, 2009]. Eine Neuentwicklung, die im Jahre 2008 erstmals erfolgreich in einer industriellen Produktionsanlage umgesetzt wurde, ist die Verwendung von H_2O_2 als Oxidationsmittel [Alperowicz, 2009]. Im Folgenden werden die derzeitigen Herstellungsverfahren vorgestellt.

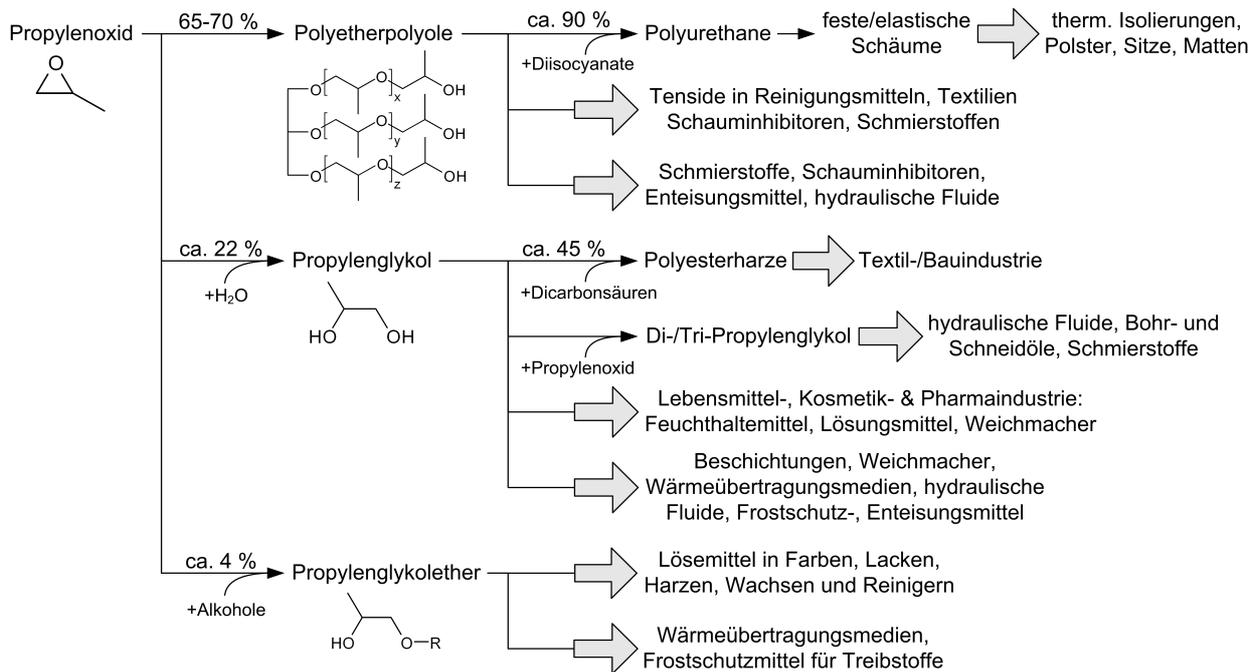


Abbildung 2.1: Verwendung von Propylenoxid in der chemischen Industrie [nach Bailey und Koleske, 2005; Kahlich et al., 2005; Sullivan, 2005].

2.2.1 Chlorhydrinverfahren

Die Herstellung von Propylenoxid über das Chlorhydrinverfahren erfolgt in zwei Reaktionsschritten, in denen zunächst Propenchlorhydrin hergestellt wird, welches anschließend zu Propylenoxid dehydrochloriert wird. Den Reaktionsschritten folgt die Produktreinigung und die Abwasserbehandlung.

Im ersten Schritt werden Propen und Chlor mit Wasser in einer Blasensäule umgesetzt (45–90 °C, 1,5 bar). In der Flüssigphase bildet sich zunächst ein Gleichgewicht zwischen HCl und HOCl aus. Propen reagiert mit HOCl unter Bildung zweier Propenchlorhydrin-Isomere (Reaktion I in Abb. 2.2). Nach Abtrennung der gasförmigen Komponenten (Propen, Chlor und das Nebenprodukt Dichlorpropan) wird die wässrige Propenchlorhydrin-Lösung zusammen mit einem leichten Überschuss einer

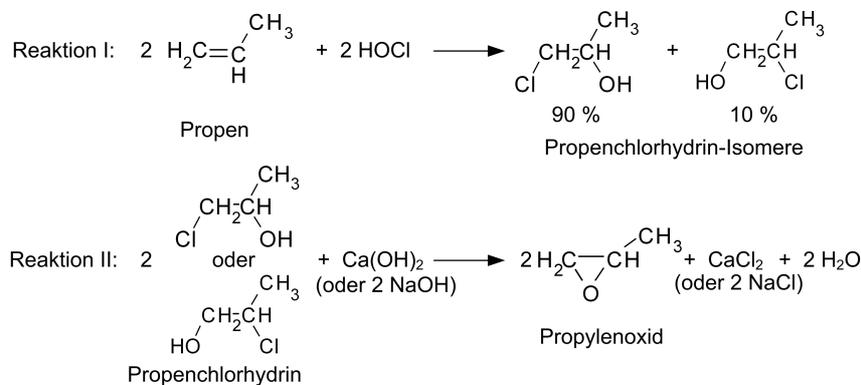


Abbildung 2.2: Hauptreaktionen im Chlorhydrinverfahren zur Herstellung von Propylenoxid.

Base (üblicherweise $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder NaOH) einer Plattenkolonne zugeführt, in der Propenchlorhydrin zu Propylenoxid umgesetzt wird, wobei gleichzeitig Wasser und das entsprechende Metallchlorid entstehen (Reaktion II in Abb. 2.2). Das entstandene Propylenoxid wird mit Wasserdampf (100°C , 1 bar) ausgetrieben, um dessen basenkatalysierte Hydrolyse zu verhindern. Reaktion und Abtrennung erfolgen dabei in derselben Kolonne.

Die anschließende Produktreinigung umfasst üblicherweise zwei Destillationsschritte, in denen vor allem chlorierte Kohlenwasserstoffe und Wasser entfernt werden. Das Abwasser aus dem Kolonnensumpf enthält ca. 5 Gew.-% CaCl_2 oder NaCl sowie Verunreinigungen an Propylenglykol und anderen organischen Verbindungen, die zunächst durch biologische Reinigung entfernt werden müssen. Das enthaltene Chlorid fällt als wertloses Abfallprodukt an und muss entsorgt werden.

Zusätzlich zur konventionellen Route existieren noch verschiedene Modifikationen, von denen jedoch keine großtechnisch umgesetzt ist. So kann bei der Verwendung von NaOH als Base die gereinigte Sole theoretisch der Chlorherstellung zugeführt und größtenteils wieder verwendet werden [Kahlich et al., 2005]. Weiterhin besteht die Möglichkeit, *tert*-Butylhypochlorid anstelle von Chlorgas zur Herstellung von Propylenchlorhydrin zu verwenden (Lummus-Prozess) und dadurch einen fast geschlossenen Chlor- und Wasser-Kreislauf zu realisieren [Gelbein und Kwon, 1985].

Die Entsorgungsproblematik ist der größte Nachteil des Chlorhydrinverfahrens. Zum einen fallen 40–50 kg niedrig konzentrierter Sole pro kg Propylenoxid an, die praktisch wertlos ist und aus der nur unter großem Aufwand alle organischen Verbindungen entfernt werden können. Zum anderen entstehen chlorierte Kohlenwasserstoffe (bis zu 10 % der Propylenoxid-Menge), deren Entsorgung aufwändig ist. Als weiterer Nachteil ist zu nennen, dass aufgrund der korrosiven Eigenschaften von Chlor in wässriger Lösung und dem gebildeten HCl der Einsatz von korrosionsbeständigen Materialien in großem Umfang erforderlich ist.

2.2.2 Hydroperoxidverfahren

Hydroperoxidverfahren sind Verfahren der indirekten Oxidation, bei denen Sauerstoff von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) oder einem organischen Hydroperoxid auf Propen übertragen wird. Je nach Oxidationsmittel entsteht zwangsläufig entweder Wasser oder ein Alkohol als Koppelprodukt. Da der Einsatz von H_2O_2 sicherheitstechnisch ein Problem darstellt und sich der Preis für H_2O_2 in der Vergangenheit in der Größenordnung des Preises für Propylenoxid bewegte [Nijhuis et al., 2006], sind bisher insbesondere organische Hydroperoxide zur Herstellung von Propylenoxid eingesetzt worden.

Verwendung von organischen Hydroperoxiden

Die Oxidation von Propen mit organischen Hydroperoxiden hat sich zu einer erfolgreichen Verfahrensroutenroute entwickelt, mit der inzwischen mehr als die Hälfte des weltweiten Bedarfs an Propylenoxid gedeckt wird. Derzeit sind zwei Varianten in industriellem Maßstab umgesetzt, die sich im wesentlichen nur in der Wahl der Kohlenwasserstoffe unterscheiden, die als Sauerstoffüberträger fungieren. Es sind eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen denkbar, industrielle Anwendung fanden jedoch nur Ethylbenzol (im SMPO-Prozess (=Styrol-Monomer-Propylenoxid)) und Isobutan (im PO-TBA-Prozess (= Propylenoxid-*tert*-Butylalkohol)), da der Verkauf der erzeugten Koppelprodukte, Styrol oder iso-Buten bzw. der daraus hergestellte Methyl-*tert*-Butylether (MTBE), einen großen Anteil an der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens hat. Aufgrund der Ähnlichkeit beider Verfahren werden im

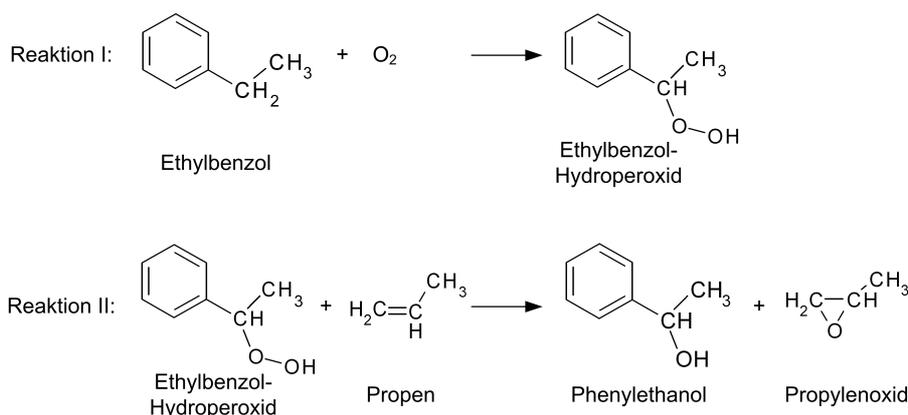


Abbildung 2.3: Hauptreaktionen im Hydroperoxidverfahren zur Herstellung von Propylenoxid am Beispiel von Ethylbenzol als Sauerstoff-Träger (SMPO Prozess).

Folgenden beide gleichzeitig diskutiert. Die Reaktionsgleichungen für den SMPO-Prozess sind in Abbildung 2.3 dargestellt.

Im ersten Schritt wird Ethylbenzol oder Isobutan mit Luft oder Sauerstoff in Flüssigphase zum jeweiligen Hydroperoxid umgesetzt. Dies geschieht unkatalytisch in einer Blasensäule bei 130-150 °C unter Rückführung der unreaktierten Kohlenwasserstoffe. In einem zweiten Reaktor reagieren die Hydroperoxide an einem Katalysator mit Propen zu Propylenoxid und dem jeweiligen Alkohol, Phenylethanol oder *tert*-Butylalkohol. Der zweite Schritt erfolgt üblicherweise bei ca. 100 °C und 30 bar unter gestufter Propenzugabe. Meist werden entweder homogene Wolfram-, Molybdän- oder Vanadium-basierte Katalysatoren oder heterogene, auf Titan basierende Katalysatoren verwendet. Nach der Abtrennung von Propen (Rückführung) und Propylenoxid werden aus dem Produktstrom Katalysator und Verunreinigungen entfernt und das jeweilige Koppelprodukt Phenylethanol oder *tert*-Butylalkohol erhalten. Der Alkohol wird unter Abspaltung von Wasser zu Styrol bzw. Isobuten umgesetzt. Aus Isobuten kann durch Reaktion mit Methanol das Wertprodukt Methyl-*tert*-butylether (MTBE) erhalten werden.

Im Vergleich zum Chlorhydrinverfahren hat die indirekte Oxidation mit organischen Hydroperoxiden den Vorteil, dass deutlich weniger Abfallstoffe erzeugt werden bei vergleichbaren Produktausbeuten ($Y_{PO} = 95-98\%$). Der größte Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch die Produktion von Koppelprodukten in einem festen Verhältnis von 2,2–2,5 kg Styrol/kg Propylenoxid bzw. 2,5–3,5 kg *tert*-Butylalkohol/kg Propylenoxid, die dazu führt, dass zwei unterschiedliche Märkte bedient werden. Dadurch wird die Möglichkeit eingeschränkt, auf Veränderungen in der Nachfrage zu reagieren. Zudem ist die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens von der Nachfrage nach beiden Produkten abhängig.

Die Umgehung dieser Nachteile gelingt bei Verwendung von Cumol (2-Phenylpropan) als Ausgangsstoff für die Hydroperoxidbildung. Der bei der Epoxidierung von Propen aus Cumol-Hydroperoxid entstehende Alkohol wird an einem Kupfer-Aluminium-Kontakt wieder zum Ausgangsstoff Cumol umgesetzt und wieder verwendet. Somit ist ein geschlossener Kreislauf möglich ohne Bildung von Koppelprodukten. Dieser Prozess wurde von Sumitomo Chemical entwickelt und in Japan großtechnisch umgesetzt [Seo und Tsuji, 2001].

Verwendung von Wasserstoffperoxid

Der Einsatz von H_2O_2 anstelle von organischen Hydroperoxiden zur Epoxidierung von Propen ist eine weitere Möglichkeit, das Bedienen zweier Märkte mit zwei Produkten zu umgehen, da als Koppelprodukt reines Wasser entsteht. Für das HPPO-Verfahren (Hydrogen-Peroxid-Propylenoxid) gibt es derzeit zwei sehr ähnliche Verfahren, die großtechnisch umgesetzt sind: Eine Anlage, die von Evonik, Uhde und Headwaters entwickelt und gebaut wurde, ging Mitte 2008 in Korea in Betrieb, und die Fertigstellung einer Anlage aus der Zusammenarbeit von BASF, Dow und Solvay in Antwerpen, Belgien, wurde Anfang 2009 bekannt gegeben [Alperowicz, 2009].

In beiden Verfahren wird die Oxidation von Propen mit H_2O_2 einstufig an Titansilicalithen (TS-1) durchgeführt, wobei Methanol als Lösungsmittel dient [Clerici, 2006] (Patente hierzu z. B. von BASF [Teles et al., 2002] und Degussa/Uhde [Haas et al., 2002; Hofen et al., 2002]). Wasserstoffperoxid wird in einer separaten Anlage in wässriger Lösung hergestellt. Da diese Lösung ohne Aufkonzentration lediglich 30 % H_2O_2 enthält, werden entweder große Mengen an Wasser mit in den Prozess dosiert, wodurch die einzusetzenden Apparate und Rohrleitungen entsprechend groß dimensioniert werden müssen, oder es muss zusätzlich eine Aufkonzentration der H_2O_2 -Lösung erfolgen.

Entscheidend für die Wirtschaftlichkeit des HPPO-Verfahrens ist die kostengünstige Herstellung von H_2O_2 . Hierzu wird insbesondere die großtechnische Umsetzung der direkten H_2O_2 -Herstellung aus Sauerstoff und Wasserstoff angestrebt [Clerici, 2006; Edwards und Hutchings, 2008].

2.3 Forschungsansätze und Möglichkeiten zur Direktoxidation mit Verfahren ohne N_2O

Die zuvor genannten Verfahren werden von der Industrie wirtschaftlich betrieben. Dennoch besteht der Wunsch, den wesentlichen Nachteil aller derzeit umgesetzten Verfahren auszugleichen: Die Oxidation von Propen erfolgt indirekt und dies entweder unter der Bildung von wertlosen Nebenprodukten aus hochwertigen Edukten (NaCl aus Cl_2 bzw. Wasser aus H_2O_2) oder von Koppelprodukten, deren Verkauf das Verfahren erst wirtschaftlich machen. Das Nebenprodukt-freie Cumol-Verfahren hat sich in den fünf Jahren seit seiner Einführung noch keine nennenswerten Marktanteile sichern können [Nexant, 2009], was auf die Möglichkeit einer fehlenden Wettbewerbsfähigkeit hinweist. Es gibt in Industrie und Wissenschaft nach wie vor das Bestreben, einen neuen, direkten Verfahrensweg zu erschließen, und dies bevorzugt in der Gasphase [Nijhuis et al., 2006]. Die größte Herausforderung hierbei stellt die Realisierung der hohen Umsätze und Selektivitäten der klassischen Verfahren dar, die jeweils größer sind als 95 %.

Die folgenden Abschnitte geben eine Übersicht über die Vielzahl der Forschungsansätze, eine direkte Epoxidierung von Propen in der Gasphase zu entwickeln. Abbildung 2.4 zeigt Daten aus der Literatur zu Selektivitäten und Umsätzen beim Einsatz verschiedener Oxidationsmittel. Die Verwendung von N_2O als Oxidationsmittel wird in Abschnitt 2.4 gesondert behandelt, da die Untersuchung eines solchen Verfahrens Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist.

2.3.1 Direktoxidation mit Sauerstoff

Sauerstoff ist ubiquitär vorhanden und kann ökonomisch günstig eingesetzt werden. Ein wünschenswerter Prozess für die Direktoxidation von Propen beinhaltet deshalb die Verwendung von Sauer-

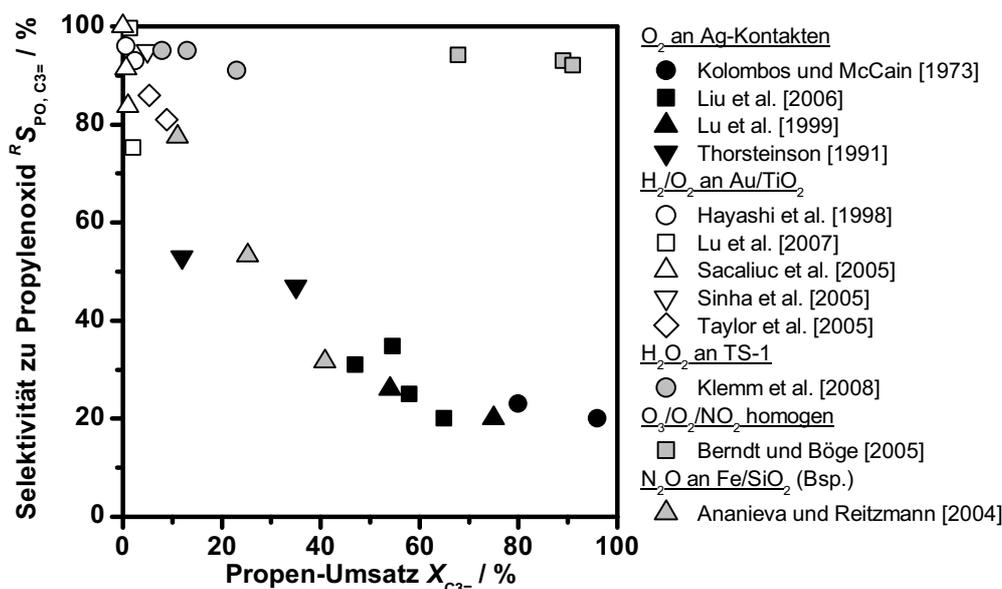


Abbildung 2.4: Literaturübersicht über die bei Verwendung verschiedener Oxidationsmittel erreichten Propen-Umsätze und Selektivitäten zu Propylenoxid bei der Epoxidierung von Propen in der Gasphase (Details für N_2O als Oxidationsmittel s. Abb. 2.5).

stoff als Oxidationsmittel, wie dies in der Herstellung von Ethylenoxid schon seit den 1940er Jahren höchst erfolgreich umgesetzt worden ist. Bei diesem Verfahren wird Ethen mit O_2 oder Luft an einem Katalysator, bestehend aus einem mit Silber beschichteten und mit Alkali-Salzen promotierten $\alpha-Al_2O_3$ Träger, direkt zu Ethylenoxid umgesetzt.

Ausgehend vom Ethylenoxid-Verfahren wurden viele Versuche unternommen, ein analoges Verfahren zur Epoxidierung von Propen mit Sauerstoff zu entwickeln. Obwohl viele Modifikationen untersucht wurden, wie zum Beispiel die Zugabe von Alkali- und Erdalkalimetall-Promotoren zum Katalysator in großer Menge oder die Zugabe von organischen Chloriden und NO in den Reaktor-zulauf, konnten Selektivitäten zu Propylenoxid von bis zu 47 % bei einem Propen-Umsatz von 34 % nicht überschritten werden [Kolombos und McCain, 1973; Lu und Zuo, 1999; Thorsteinson, 1991]. Diese Limitierung der Selektivität wird überwiegend dadurch erklärt, dass die an einer Silber-Oberfläche bevorzugt gebildeten radikalischen Sauerstoff-Spezies oftmals zur Totaloxidation von Propen führen [Carter und Goddard, 1988; Nijhuis et al., 2006]. Dies ist insbesondere auf die erhöhte Reaktivität der allylischen C-H-Bindung im Gegensatz zur vinyllischen C-H-Bindung zurückzuführen [Monnier, 2001].

Neben Untersuchungen mit Silber-basierten Katalysatoren gibt es auch Berichte über titan- und aluminiumhaltige Siliziumdioxid-Kontakte (Ti-Al-HMS), die die direkte Epoxidierung von Propen mit Sauerstoff katalysieren [Liu et al., 2006]. Durch Modifikation mit KNO_3 und $Ca(NO_3)_2$ konnte eine Selektivität von 35 % bei 55 % Umsatz erreicht werden. Allerdings wurde hierbei eine fast vollständige Deaktivierung durch Verkokung nach 3 Betriebsstunden festgestellt.

2.3.2 Direktoxidation mit Sauerstoff und Wasserstoff

Die Entdeckung, dass Gold in Form von Nanopartikeln in Verbindung mit Titanoxid als Katalysator wirken kann [Haruta et al., 1989], führte 1998 zur Entwicklung eines Katalysators, der eine direkte Epoxidierung von Propen mit Sauerstoff in Anwesenheit von Wasserstoff ermöglicht [Hayashi et al., 1998]. Dabei werden, von Au-Nanopartikeln katalysiert, aus H_2 und O_2 Hydroperoxid-Spezies ($-OOH$ oder H_2O_2) gebildet, die zur Epoxidierung von Propen unter Bildung von Wasser führen [Nijhuis et al., 2005]. In einer großen Anzahl von Veröffentlichungen wurde gezeigt, dass insbesondere mit Gold-Nanopartikeln mit Durchmessern von 2 bis 5 nm, aufgebracht auf kristalline oder mesoporöse Ti-SiO₂-Träger (z. B. TS-1), Propylenoxid-Selektivitäten von bis zu 100 % erzielt werden können [u. a. Lu et al., 2007; Sacaliuc et al., 2007; Sinha et al., 2005; Taylor et al., 2005]. Selektivitäten über 90 % werden jedoch nur bei Propen-Umsätzen kleiner 3 % erreicht. Darüber hinaus ist der maximale Gold-Gehalt auf 0,1–1 Gew.-% begrenzt, da bei höheren Gehalten eine schnelle Deaktivierung auftritt [Cumarantunge und Delgass, 2005], die entweder durch Adsorption von Propylenoxid und Derivaten an der Gold-Oberfläche [Mul et al., 2001; Nijhuis und Weckhuysen, 2006; Zwijnenburg, 2002] oder durch Sintern der Au-Nanopartikel verursacht wird [Yap et al., 2004]. Der geringe Gewichtsanteil des Aktivmaterials führt zu vergleichsweise niedrigen Produktionsraten bezogen auf das Katalysatorgewicht, obwohl die Produktionsraten bezogen auf die Goldmasse sehr hoch sind ($120 \text{ g}_{PO} \text{ kg}_{Kat.}^{-1} \text{ h}^{-1}$ gegenüber $2,4 \times 10^5 \text{ g}_{PO} \text{ kg}_{Au}^{-1} \text{ h}^{-1}$ [aus Taylor et al., 2005]). Ein weiteres Problem ist der schnelle Zerfall des adsorbierten H_2O_2 ohne dass es zur Reaktion mit Propen kommt und die damit verbundene niedrige Selektivität bezogen auf Wasserstoff (< 15 %).

2.3.3 Direktoxidation mit H_2O_2 in der Gasphase

Ausgehend von der erfolgreichen Verwendung von H_2O_2 zur Epoxidierung von Propen in der Flüssigphase wurde auch die Möglichkeit untersucht, diese Reaktion in der Gasphase durchzuführen [Schütte et al., 2000]. Vorteilhaft hierbei ist, dass kein Lösemittel verwendet werden muss. Die große Herausforderung bei einem solchen Prozess besteht darin, das Explosionsrisiko für die Prozessschritte der H_2O_2 -Verdampfung und der Gasphasenreaktion mit Propen zu minimieren. Von Markowz et al. [2004b] und Klemm et al. [2008] wurde gezeigt, dass insbesondere mikrostrukturierte Komponenten für diese Aufgabe sehr gut geeignet sind. Die Verdampfung von H_2O_2 erfolgt dabei in einem mikrostrukturierten Fallfilmverdampfer [Klemm et al., 2004] mit Stickstoff als Trägergas, und die Umsetzung von Propen mit H_2O_2 wird in einem Mikroreaktor mit schlitzförmigen Reaktionsräumen [Markowz et al., 2004a] durchgeführt. Als Katalysator dient – wie im Flüssigphasenverfahren – Titansilicalith TS-1, der durch Aufspritzen einer Suspension in die Mikrostruktur eingebracht wird [Schirrmeister et al., 2006].

Das Verfahren wurde bisher sowohl im Labormaßstab als auch in einer Pilotanlage untersucht. Je nach Reaktionsbedingungen konnten Produktionsraten zwischen $0,5$ und $2,5 \text{ kg}_{PO} \text{ kg}_{Kat.}^{-1} \text{ h}^{-1}$ erzielt werden, sowie Propylenoxid-Selektivitäten größer als 90 % bei Propen-Umsätzen zwischen 5 und 20 % [Klemm et al., 2008]. Ein Problem, das es bei diesem Verfahren noch zu lösen gilt, ist die niedrige Selektivität bezogen auf H_2O_2 , die bei den genannten Umsätzen 25 % beträgt.

2.3.4 Weitere Ansätze zur Direktoxidation

Berndt et al. [2003] zeigten, dass bei niedrigen Drücken (10–50 mbar) und einer Temperatur von 300–350 °C auch eine homogene Epoxidierung von Propen möglich ist. Mit einer Reaktionsmischung, die Propen, Ozon, Sauerstoff und NO₂ enthielt, konnten Selektivitäten zu Propylenoxid von etwa 90 % bei etwa 90 % Propenumsatz erzielt werden [Berndt und Böge, 2005]. Als Oxidationsmittel wirken dabei Stickstoff(V)-Oxide, die durch Reaktion von Ozon mit NO₂ gebildet werden. Da die Ozon-Herstellung sehr energieintensiv ist (ca. 10 MJ kg⁻¹ [Kirschner, 2005]), ist eine Selektivität bezüglich Ozon nahe 100 % erwünscht. Dies kann jedoch nur bei Propen-Umsätzen kleiner 30 % erreicht werden. Das Hauptproblem für eine industrielle Umsetzung ist, dass die genannten guten Produktausbeuten nur bei einem Druck von 10 mbar und einer Propen-Konzentration von 2 Vol.-% erreichbar sind. Da für die Reaktion nur Verweilzeiten von einigen Millisekunden benötigt werden, können mit angepassten Reaktionsbedingungen dennoch Raum-Zeit-Ausbeuten von bis zu 3,6 kg_{PO} l_{Reaktor}⁻¹ h⁻¹ erzielt werden [Berndt und Böge, 2005].

Dibenedetto et al. [2008] berichten über die erfolgreiche Epoxidierung von Propen durch Sauerstoffübertragung aus Übergangsmetall-Oxiden. An V₂O₅-Nanopulver und Al₂O₃- und SiO₂-geträgertem V₂O₅ wurden in Mikroreaktoren im Satzbetrieb Selektivitäten von bis zu 100 % bei Umsätzen kleiner 1 % beobachtet. Hierzu wurden die auf dem Katalysator adsorbierten Produkte nach der Reaktion mit Dimethylformamid ausgewaschen. Dieser Ansatz ist derzeit noch in einem sehr frühen Stadium, zeigt jedoch die Möglichkeit der Epoxidierung im Riser-Regenerator-Betrieb.

2.4 Stand der Forschung zur direkten Gasphasenepoxidierung mit N₂O

Die Verwendung von Distickstoffmonoxid (N₂O) als Oxidationsmittel für partielle Oxidationen geht zurück auf Untersuchungen von Bridson-Jones et al. [1951], die die homogene Gasphasenreaktion von N₂O mit verschiedenen organischen Komponenten bei bis zu 2000 bar untersuchten. Ward et al. [1977] zeigten, dass die oxidative Dehydrierung von Ethan mit N₂O an oxidischen Katalysatoren durchgeführt werden kann, und Liu et al. [1984] untersuchten die partielle Oxidation von Methan mit N₂O. In der Folgezeit wurde N₂O als „mildes“ Oxidationsmittel bekannt, insbesondere durch die erfolgreiche Entwicklung einer Verfahrensrouten zur direkten Oxidation von Benzol zu Phenol mit N₂O an Eisen-Zeolithen [Panov et al., 1993; Parmon et al., 2005; Reitzmann et al., 2002]. Zur Epoxidierung von Propen wurde N₂O erstmals von Duma und Hönicke [2000] eingesetzt, gefolgt von einer Reihe von Untersuchungen von verschiedenen Forschergruppen, die im Folgenden vorgestellt werden. Eine Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Katalysatoren und Reaktionsbedingungen, die dabei erzielten Propenumsätze und Selektivitäten zu Propylenoxid sowie Angaben zur Deaktivierung findet sich in Tabelle 2.1. Abbildung 2.5 gibt zusätzlich einen vergleichenden Überblick über die jeweils erzielten Propen-Umsätze und Selektivitäten zu Propylenoxid.

2.4.1 Katalysatorauswahl

Duma und Hönicke [Duma, 2001; Duma und Hönicke, 2000; Hönicke et al., 1998] entwickelten ein allgemeines Konzept, wie ein geeigneter Katalysator für die Epoxidierung von Propen mit N₂O beschaffen sein müsste. Danach ist insbesondere wichtig, dass der Katalysator N₂O adsorbiert und

Tabelle 2.1: Übersicht über die veröffentlichten Ergebnisse zur Epoxidierung von Propen mit N₂O. Angegeben ist die jeweilige Kombination aus Katalysator und Reaktionsbedingungen die zum „besten“ Selektivität-Umsatz-Verhalten führten.

Referenz	Katalysator ^{a)}	Reaktionsbedingungen	Selektivität und Umsatz	Deaktivierung
Ananieva und Reitzmann	T: Silica-Gel (Merck), $d_{\text{pore}} = 6 \text{ nm}$ A: 0,1 Gew.-% Fe (Fe-Acac)	$\text{C}_3^-/\text{N}_2\text{O}/\text{He} = 1/15/84 \text{ Vol.-%}$ $T = 375 \text{ °C}$, $p = 1,3 \text{ bar}$ $t_{\text{mod}} = 200\text{--}2000 \text{ s kg m}^{-3}$	$R_{\text{SPO}} = 75 \%$, $X = 10 \%$ $R_{\text{SPO}} = 55 \%$, $X = 23 \%$ $R_{\text{SPO}} = 35 \%$, $X = 38 \%$	beobachtet regenerierbar in Luft bei 520 °C, 12h
Costine et al. 2006	T: SBA-15, $d_{\text{pore}} = \text{o. Angabe}$ A: 1 Gew.-% Fe (FeCl ₃ , CVD) P: K/Fe = 5 (KCl), $T_{\text{Kalz}} = 550 \text{ °C}$	$\text{C}_3^-/\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2 = 1/15/84 \text{ Vol.-%}$ $T = 325 \text{ °C}$, $p = \text{atm.}$ $t_{\text{mod}} = 230 \text{ s kg m}^{-3}$	$R_{\text{SPO}} = 67 \%$, $X = 4 \%$	beobachtet
Duma und Hönicke 2000	T: Silica-Gel (Merck), $d_{\text{pore}} = 6 \text{ nm}$ A: 0,03 Gew.-% Fe (Fe-Acac) P: Na/Fe = o. Ang. (Na-Acetat), $T_{\text{Kalz}} = 700 \text{ °C}$	$\text{C}_3^-/\text{N}_2\text{O}/\text{He} = 1/15/84 \text{ Vol.-%}$ $T = 325\text{--}450 \text{ °C}$, $p = 1,3 \text{ bar}$ $t_{\text{mod}} = 300\text{--}900 \text{ s kg m}^{-3}$	$R_{\text{SPO}} = 70 \%$, $X = 2,6 \%$ $R_{\text{SPO}} = 48 \%$, $X = 10 \%$	$\Delta X/X_0 = -50 \%$ in 300 min regenerierbar in Luft bei 520 °C
Held und Florczak 2008	T: SBA-3, $d_{\text{pore}} = 2 \text{ nm}$ A: 1 Gew.-% V (NH ₄ VO ₃) + 1 Gew.-% Fe (Fe-Nitrat), $T_{\text{Kalz}} = 500 \text{ °C}$	$\text{C}_3^-/\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2 = 3,5/53/43,5 \text{ Vol.-%}$ $T = 380 \text{ °C}$, $p = \text{atm.}$ $t_{\text{mod}} = 420 \text{ s kg m}^{-3}$	$R_{\text{SPO}} = 20 \%$, $X = 16 \%$	beobachtet
Horvath et al. 2007	T: Silica-Aerogel (Degussa), $d_{\text{pore}} = 8 \text{ nm}$ A: 0,1 Gew.-% Fe (Fe-Acac) + Zugabe v. Ethylendiamin P: 11,6 Gew.-% K (K-Acetat), $T_{\text{Kalz}} = 600 \text{ °C}$	$\text{C}_3^-/\text{N}_2\text{O} = 3/97 \text{ Vol.-%}$ $T = 450 \text{ °C}$, $p = \text{atm.}$ $t_{\text{mod}} = 280 \text{ s kg m}^{-3}$	$Y_{\text{PO}} = 13,3 \%$ o. Ang. zu R_{SPO} oder X	beobachtet regenerierbar in Luft bei 580 °C, 1h
Horvath und Hronec 2008	T: Silica-Gel (o. Ang.) A: 1 Gew.-% Fe (Fe-Acac) + Zugabe v. Ethylendiamin P: 30 Gew.-% K (KCl), $T_{\text{Kalz}} = 600 \text{ °C}$	$\text{C}_3^-/\text{N}_2\text{O} = 5,4/94,6 \text{ Vol.-%}$ $T = 320 \text{ °C}$, $p = \text{atm.}$ $t_{\text{mod}} = 750 \text{ s kg m}^{-3}$	$R_{\text{SPO}} = 73 \%$, $X = 15 \%$ $R_{\text{SPO}} = 66 \%$, $X = 45 \%$ (kurzzeitig nach wdh. Regenerieren)	$\Delta X/X_0 = -50 \%$ in 30 min regenerierbar in Luft bei 550 °C, 1h
Chimentão et al. 2007	T: TiO ₂ (Anatase) A: 1,2 Gew.-% Au ₁ Cu ₃ -Nanopartikel ($d = 6 \text{ nm}$), $T_{\text{Kalz}} = 400 \text{ °C}$	$\text{C}_3^-/\text{N}_2\text{O}/\text{Ar} = 10/10/80 \text{ Vol.-%}$ $T = 300 \text{ °C}$, $p = \text{atm.}$ $t_{\text{mod}} = 50\text{--}140 \text{ s kg m}^{-3}$	$R_{\text{SPO}} = 52 \%$, $X = 4 \%$	$\Delta X/X_0 = -100 \%$ in 10 h regenerierbar
Llorca et al. 2008	T: Silica-Gel (Merck), $d_{\text{pore}} = 6 \text{ nm}$ A: 0,1 Gew.-% Fe (FeCl ₂) P: Rb/Fe = 9-12 (Rb ₂ SO ₄), $T_{\text{Kalz}} = 700 \text{ °C}$	$\text{C}_3^-/\text{N}_2\text{O}/\text{He} = 2,8/14/83,2 \text{ Vol.-%}$ $T = 325\text{--}420 \text{ °C}$, $p = \text{atm.}$ $t_{\text{mod}} = 320 \text{ s kg m}^{-3}$	$R_{\text{SPO}} = 62 \%$, $X = 13 \%$	$\Delta X/X_0 = -50 \%$ in 350 min regenerierbar
Wang et al. 2004, 2005	T: SBA-15, $d_{\text{pore}} = 6 \text{ nm}$ A: 1 Gew.-% Fe (Fe-Acac) P: K/Fe = 5 (KCl), $T_{\text{Kalz}} = 550 \text{ °C}$	$\text{C}_3^-/\text{N}_2\text{O}/\text{He} = 2,5/25/72,5 \text{ Vol.-%}$ $T = 325 \text{ °C}$, $p = \text{atm.}$ $t_{\text{mod}} = 10\text{--}300 \text{ s kg m}^{-3}$	$R_{\text{SPO}} = 80 \%$, $X = 2 \%$ $R_{\text{SPO}} = 72 \%$, $X = 4,5 \%$	$\Delta X/X_0 = -60 \%$ in 80 min regenerierbar
Yang et al. 2008	T: SBA-15, $d_{\text{pore}} = 6 \text{ nm}$ A: 1 Gew.-% Fe (Fe-Acac) P: K/Fe = 2,5 (K-Acetat) + B/K = 0,5 (H ₃ BO ₃), $T_{\text{Kalz}} = 550 \text{ °C}$	$\text{C}_3^-/\text{N}_2\text{O}/\text{He} = 2,5/25/72,5 \text{ Vol.-%}$ $T = 325 \text{ °C}$, $p = \text{atm.}$ $t_{\text{mod}} = 10\text{--}300 \text{ s kg m}^{-3}$	$R_{\text{SPO}} = 80 \%$, $X = 2 \%$ $R_{\text{SPO}} = 79 \%$, $X = 4,8 \%$ $R_{\text{SPO}} = 72 \%$, $X = 7 \%$	$\Delta X/X_0 = -80 \%$ in 200 min regenerierbar in O ₂ /He bei 550 °C, 0,5h
Zhang et al. 2006	T: MCM-41, $d_{\text{pore}} = 3 \text{ nm}$ A: 0,5-1 Gew.-% Fe (Fe-Acac) P: K/Fe = 2 (KCl), $T_{\text{Kalz}} = 550 \text{ °C}$	$\text{C}_3^-/\text{N}_2\text{O}/\text{He} = 2,5/25/72,5 \text{ Vol.-%}$ $T = 350 \text{ °C}$, $p = \text{atm.}$ $t_{\text{mod}} = 90 \text{ s kg m}^{-3}$	$R_{\text{SPO}} = 85 \%$, $X = 2 \%$ $R_{\text{SPO}} = 73 \%$, $X = 3,7 \%$	$\Delta X/X_0 = -70 \%$ in 120 min regenerierbar in O ₂ /He bei 550 °C, 0,5h

^{a)}T = Träger, A = Aktivkomponente (+ Vorläufer), P = Promotor (Verhältnis Promotor/Fe, Vorläufer), Fe-Acac = Eisen(III)-Acetylacetonat, CVD = Chemical Vapour Deposition

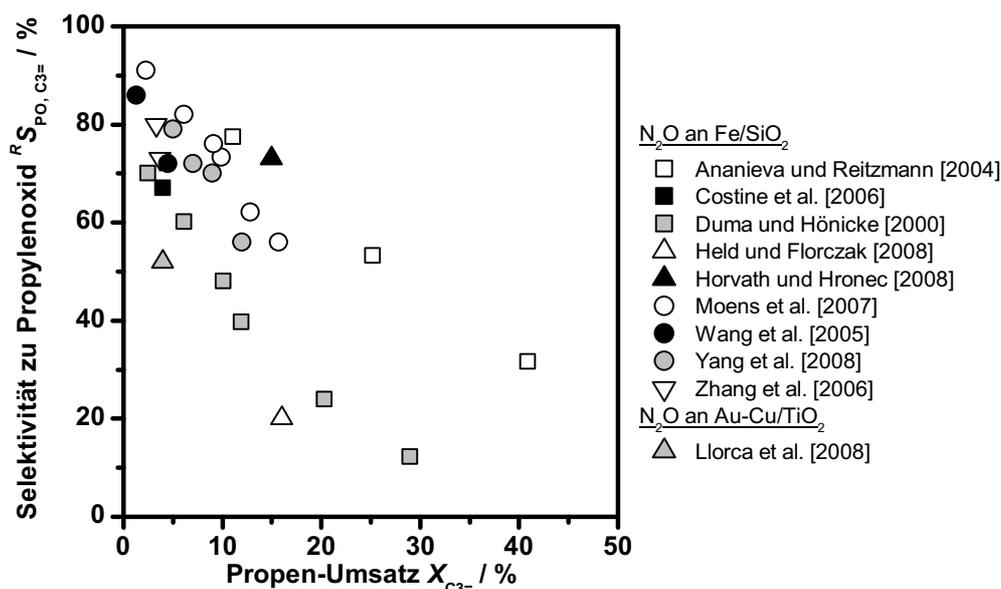


Abbildung 2.5: Literaturübersicht über die bei der Verwendung von N_2O als Oxidationsmittel erreichten Propen-Umsätze und Selektivitäten zu Propylenoxid bei der Epoxidierung von Propen in der Gasphase.

aktiviert ohne N_2O zu zersetzen und keine stark sauren oder basischen Eigenschaften aufweist, da diese die Isomerisierung von Propylenoxid katalysieren [Molnar et al., 1991]. Nach diesem Konzept sollte ein geeigneter Katalysator die folgende Komponenten enthalten:

- Ein Trägermaterial mit hoher spezifischer Oberfläche und geringer Säurestärke (Azidität) welches keine oder sehr niedrige Aktivität hinsichtlich der Zersetzung von N_2O aufweist.
- Ein hoch dispergiertes Übergangsmetalloxid als Aktivkomponente, das durch die Ausbildung von isolierten kationischen Zentren die Adsorptionsfähigkeit des Trägers für N_2O verbessert.
- Eine basische Komponente (Alkali- oder Erdalkalimetall-Ionen oder -Oxide) als Promotor sowie das Kalzinieren des Katalysators bei hohen Temperaturen (600–800 °C) um die Azidität des Katalysators weiter zu senken.

Als **Trägermaterial** wird in vielen Untersuchungen amorphes Silica-Gel verwendet [Ananieva und Reitzmann, 2004; Duma und Hönicke, 2000; Horvath und Hronec, 2008; Horvath et al., 2007; Moens et al., 2007]. Duma und Hönicke [Duma, 2001; Duma und Hönicke, 2000] zeigten, dass Silica-Gel die oben genannten Anforderungen erfüllt, einfach herzustellen ist und sich somit als Träger eignet. Darüber hinaus wurden auch die mikro- bzw. mesoporösen Siliziumoxide Fe-MFI (lineare und sinusförmige Poren mit $d_{\text{Pore}} = 0,5$ nm in zwei Raumrichtungen), MCM-41 (lineare Poren mit $d_{\text{Pore}} = 3$ nm, hexagonal angeordnet [Beck et al., 1992]) und SBA-15 (lineare Poren mit $d_{\text{Pore}} = 6$ nm, hexagonal angeordnet [Zhao et al., 1998]), die eine definierte kristalline Porenstruktur aufweisen, erfolgreich als Trägermaterialien eingesetzt [Costine et al., 2006; Wang et al., 2004, 2005, 2006; Yang et al., 2008; Zhang et al., 2006]. Bei Verwendung der kristallinen Materialien nahmen die Selektivität zu Propylenoxid und der Propenumsatz mit dem Porendurchmesser ab; mit SBA-15 wurden die

besten Ergebnisse erzielt [Wang et al., 2004, 2005; Zhang et al., 2006]. Auch SBA-3 (lineare Poren mit $d_{\text{pore}} = 2$ nm, hexagonal angeordnet [Huo et al., 1996]) kann als Träger verwendet werden [Held und Florczak, 2008]. Ein Vergleich zwischen amorphen und kristallinen Trägern unter gleichen Bedingungen wurde bisher nicht durchgeführt.

Des Weiteren wurden von Moens et al. [2007] ZSM-5, Al_2O_3 , TiO_2 , CaCO_3 , BaCO_3 und amorphes $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ als Trägermaterialien eingesetzt (beladen mit 0,1 Gew.-% Fe und imprägniert mit 0,1 M Na-Acetat-Lösung), an denen jedoch fast ausschließlich Totaloxidation beobachtet wurde.

Zur Verwendung als **Aktivkomponente** sind vor allem Übergangsmetalloxide geeignet (s. o.). Aufgrund seiner geringen Aktivität für die Zersetzung von N_2O wird Eisenoxid (Fe_2O_3) von Duma und Hönicke [2000] als am besten geeignet vorgeschlagen und auch erfolgreich in der Epoxidierung von Propen eingesetzt. Von Moens et al. [2007] wurde neben Eisenoxid nur an Chromoxid eine nennenswerte Selektivität zu Propylenoxid beobachtet. Untersuchungen von Wang et al. [2006] ergaben, dass darüber hinaus auch die Oxide von Molybdän, Kupfer und Zink sowie Silber und Gold Aktivität hinsichtlich der Epoxidierung von Propen zeigen, dies jedoch in deutlich geringerem Maße und mit niedrigerer Selektivität zu Propylenoxid. Mit Ausnahme von Gold als Aktivkomponente erfolgt die Bildung von Propylenoxid ausschließlich in Anwesenheit eines Promotors. Held und Florczak [2008] hingegen beobachteten auch an unpromotierten Katalysatoren, die Eisen-, Vanadium-, oder Tantal-Oxid als Aktivkomponente enthielten, eine nennenswerte Bildung von Propylenoxid. Besonders erfolgreich war dabei die Kombination aus Eisen- und Vanadium-Oxid auf SBA-3 als Trägermaterial.

Grundsätzlich wird ohne **Promotor** (mit Ausnahme des SBA-3-Trägers [Held und Florczak, 2008]) kein oder nur sehr wenig Propylenoxid gebildet [Costine et al., 2006; Duma und Hönicke, 2000; Moens et al., 2007; Wang et al., 2005, 2006; Zhang et al., 2006]. Untersuchungen von Wang et al. [2005] und Moens et al. [2007] zeigten, dass lediglich die Dotierung mit Alkali- und Erdalkalimetallen zu einer nennenswerten Bildung von Propylenoxid führt, bei Verwendung von Alkalimetallen jedoch mit weitaus höherer Aktivität und Selektivität. Obwohl es die Übereinstimmung in der Tatsache gibt, dass Alkalimetalle die bevorzugten Promotoren darstellen, kommt jede Forschergruppe zu einem anderen Ergebnis, welches der Alkalimetalle den besten Promotor abgibt. Da sich sowohl Trägermaterialien, Eisen- und Promotorgehalte unterscheiden, als auch die Reaktionsbedingungen unter denen die Katalysatoren untersucht wurden, fällt ein direkter Vergleich schwer. Aus diesem Grund werden im folgenden die Ergebnisse der einzelnen Gruppen vorgestellt, für Angaben zu Katalysatorzusammensetzung und Reaktionsbedingungen sei auf Tabelle 2.1 verwiesen.

- Ananieva und Reitzmann [2004] zeigten, dass die Verwendung von Cäsium-Acetat anstelle von Natrium-Acetat (Alkali/Fe = 2,4) zu einer Steigerung der Selektivität führt, bei gleichbleibender Aktivität. Die Erhöhung des Eisen-Gehaltes (von 0,03 auf 0,1 Gew.-%), bei gleichzeitiger Verringerung des Alkali/Fe-Verhältnisses auf 0,73, führte zu einer weiteren Verbesserung des Selektivität-Umsatz-Verhaltens ($R_{\text{SPO}} = 75$ %, $X_{\text{C}_3} = 10$ %).
- Moens et al. [2007] stellen für Aktivität und Selektivität die Reihenfolge $\text{Na} > \text{K} > \text{Li} > \text{Rb} > \text{Cs}$ auf, sofern der Katalysator mit Alkali-Acetat (Alkali/Fe = 36) imprägniert wurde. Unter Verwendung von Alkali-Sulfaten (Alkali/Fe = 9) ergibt sich eine Verbesserung des Selektivität-Umsatz-Verhaltens und eine Veränderung in der Reihenfolge der Alkali-Metalle: mit Rb_2SO_4 und Cs_2SO_4 wurden Selektivitäten von über 70 % bei $X_{\text{C}_3} = 10$ % erzielt. Mit Na-

und K-Sulfaten wird die gleiche Selektivität erreicht, jedoch bei deutlich geringeren Umsätzen. Unter Verwendung von Rb_2SO_4 wurde bei einem Rb/Fe-Verhältnis von 12 eine maximale Ausbeute an Propylenoxid von $Y_{\text{PO}} = 8\%$ ($R_{\text{SPO}} = 62\%$, $X_{\text{C}_3=} = 13\%$) erreicht.

- Wang et al. [2005] geben für Alkali-Chloride die Reihenfolge $\text{K} > \text{Na} > \text{Rb} > \text{Cs} > \text{Li}$ an. Mit KCl, NaCl und RbCl, konnten Selektivitäten zu Propylenoxid von mehr als 60 % bei $X_{\text{C}_3=} = 3\text{--}5\%$ erzielt werden. Beim Vergleich verschiedener Kalium-Salze wurde gezeigt, dass die Verwendung von KCl, KBr und KBH_4 zu Selektivitäten größer als 70 % im genannten Umsatzbereich führt. Im Gegensatz dazu wurden z. B. mit Kalium-Acetat und Kalium-Nitrat nur Selektivitäten unterhalb von 40 % erreicht. Unter Verwendung von KCl wird bei Eisen-Gehalten unterhalb von 5 Gew.-% von maximalen Aktivitäten und Selektivitäten bei einem Alkali/Fe-Verhältnis von $\text{K/Fe} = 5$ berichtet.
- Yang et al. [2008] veränderten die Methode der Imprägnierung mit Alkali-Acetaten von Wang et al. [2005] durch Zugabe von Borsäure (H_3BO_3) zur Imprägnierlösung. Dadurch ergab sich eine deutliche Verbesserung des Selektivität-Umsatz-Verhaltens gegenüber der Imprägnierung ohne Borsäure: K-, Cs- und Rb-promotierte Katalysatoren wiesen sehr ähnliche Selektivitäten im Bereich von 75 bis 80 % bei ca. 4,5 % Umsatz auf, gefolgt von Na- und mit großem Abstand zu Li-promotierten. Im Gegensatz zur Dotierung mit KCl liegt das Alkali/Fe-Verhältnis für höchste Aktivität und Selektivität hier bei 2,5.

Abweichend von dem genannten Konzept verwenden Chimentão et al. [2007] und Llorca et al. [2008] einen Katalysator bei dem Nanopartikel (6 nm Durchmesser) aus einer Gold-Kupfer-Legierung hochdispers auf einen Titanoxid-Träger (Anatase) aufgebracht sind. Dabei wurden Selektivitäten zu Propylenoxid von 52 % bei $X_{\text{C}_3=} = 4\%$ mit einem Au/Cu-Verhältnis von 1/3 erzielt.

2.4.2 Reaktionsbedingungen

Untersuchungen mit den genannten Katalysatoren wurden im **Temperaturbereich** 280–450 °C und bei atmosphärischem oder leicht erhöhtem Druck (bis 1,3 bar) durchgeführt. Bei Temperaturen unterhalb von 325 °C ist die Aktivität der Katalysatoren sehr gering, Yang et al. [2008] sprechen von einer „Zündtemperatur“ für die Epoxidierung bei 325 °C. Mit zunehmender Temperatur wird ein erhöhter Umsatz an Propen beobachtet, gleichzeitig nimmt jedoch die Selektivität zu Propylenoxid ab [Duma, 2001; Moens et al., 2007; Yang et al., 2008]. Da alle dahingehenden Untersuchungen bei konstanten Verweilzeiten durchgeführt wurden, hängt die Angabe einer „optimalen“ Reaktionstemperatur davon ab, was das Ziel der Untersuchung war: bei 325 °C wird eine hohe Selektivität zu Propylenoxid bei gleichzeitig niedrigem Umsatz (z. B. $R_{\text{SPO}} = 86\%$ bei $X_{\text{C}_3=} = 1,3\%$ [Wang et al., 2005]) erreicht, wohingegen hohe Produktausbeuten von bis zu 9 % (z. B. $R_{\text{SPO}} = 56\%$ bei $X_{\text{C}_3=} = 16\%$ [Moens et al., 2007]) bei 420 °C erzielt wurden.

Für die **Zusammensetzung des Eduktgemisches** sind ein hoher Überschuss an N_2O und niedrige Propenkonzentrationen von Vorteil. Duma [2001] und Ananieva und Reitzmann [2004] zeigten, dass mit steigendem N_2O -Volumenanteil bei gleicher Verweilzeit sowohl der Propenumsatz als auch die Selektivität zu Propylenoxid ansteigen. Dies trifft jedoch nur bei N_2O -Volumenanteilen unterhalb von 15 Vol.-% zu, eine weitere Erhöhung über 15 Vol.-% hinaus führte zu keiner weiteren Änderung in Umsatz und Selektivität. Im Gegensatz dazu nehmen mit steigender Propenkonzentration Umsatz

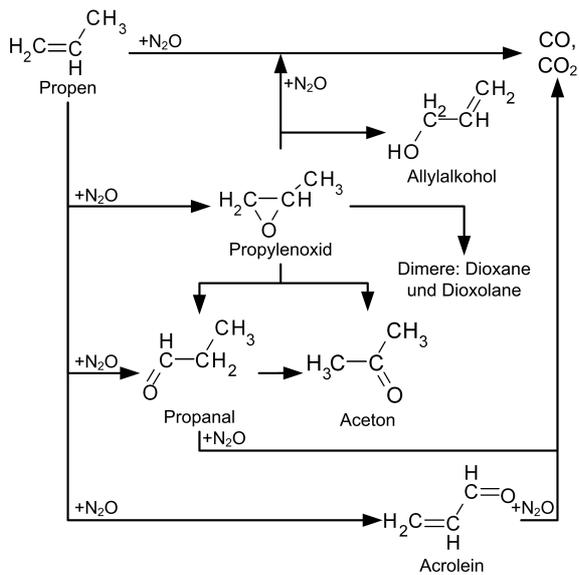
und Selektivität ab. Als Kompromiss zwischen hoher Selektivität zu Propylenoxid (bei niedrigen Propen-Konzentrationen) und hoher Produktionsrate (bei hohen Propen-Konzentrationen) gilt ein Propen-Volumenanteil von 1 Vol.-% [Ananieva und Reitzmann, 2004; Duma, 2001].

2.4.3 Nebenprodukte und Reaktionspfade

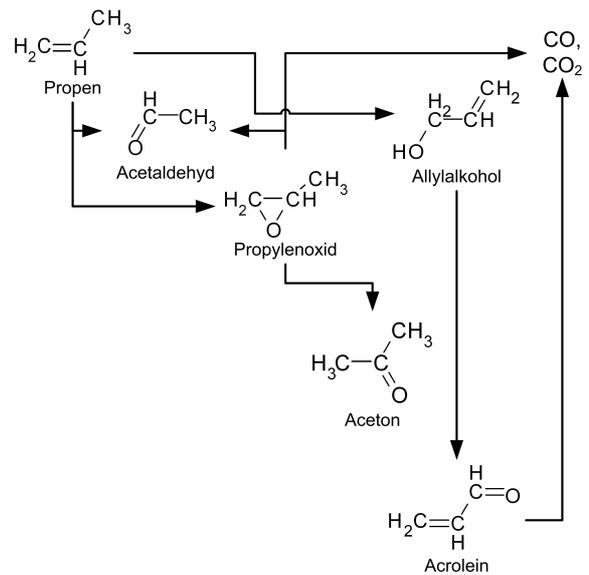
Wie zuvor gezeigt wird Propylenoxid unter geeigneten Bedingungen mit hoher Selektivität gebildet und gilt als das Hauptprodukt der Reaktion. Als wichtigste Nebenprodukte werden (ohne Reihenfolge) Propanal, Aceton, Acrolein, Allylalkohol und CO/CO₂ genannt. Wang und Zhang [Wang et al., 2005; Yang et al., 2008; Zhang et al., 2006] wiesen darüberhinaus auch Acetaldehyd in nennenswerter Konzentration nach, detektierten jedoch kein Propanal. Es wird zwar in fast allen Veröffentlichungen von einer Deaktivierung des Katalysators berichtet (s. u.), die vermutlich durch Kohlenstoffablagerungen auf dem Katalysator verursacht wird, diese werden jedoch nur von Moens et al. [2007] als Nebenprodukt der Reaktion betrachtet. In geringer Konzentration wurden auch C₁-C₄-Alkane und Alkene [Ananieva und Reitzmann, 2004; Moens et al., 2007], Dimere von Propylenoxid [Ananieva und Reitzmann, 2004] und 1,5-Hexadien [Horvath und Hronec, 2008] im Produktgemisch identifiziert.

Bislang wurde in der Literatur von drei Versuchen berichtet, wie diese Produkte in ein Reaktionsnetzwerk einzuordnen sind und wie die Reaktionspfade verlaufen. Die Reaktionsnetzwerke von Ananieva und Reitzmann [2004], Wang et al. [2005] und Moens et al. [2007] sind in Abbildung 2.6 dargestellt. Die wichtigsten Unterschiede, Gemeinsamkeiten und Widersprüche dieser Netzwerke werden im Folgenden kurz vorgestellt:

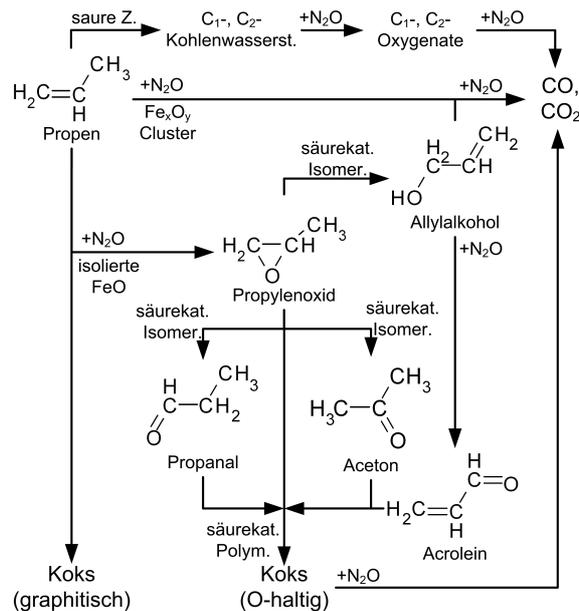
- Alle Autoren nennen Propylenoxid als primäres Produkt der Reaktion von Propen und N₂O und stimmen darin überein, dass Propylenoxid zu Aceton weiter reagiert.
- Ananieva und Reitzmann [2004] und Moens et al. [2007] geben als weitere Folgereaktionen von Propylenoxid die Isomerisierung zu Propanal und Allylalkohol an, wohingegen Wang et al. [2005] nur die Bildung von Acetaldehyd berücksichtigen.
- Propanal wurde von Wang et al. [2005] nicht als Produkt identifiziert und ist deshalb nicht im Reaktionsnetzwerk enthalten. Spätere Veröffentlichungen der Gruppe [Wang et al., 2006; Yang et al., 2008] berichten von Propanal als Nebenprodukt, jedoch ohne Einordnung in ein Reaktionsnetzwerk.
- Im Netzwerk von Moens et al. [2007] werden Propylenoxid, die Isomere von Propylenoxid sowie Acrolein durch Polymerisation zu höhermolekularen Produkten umgesetzt, die sich auf dem Katalysator als (sauerstoffhaltiger) Koks niederschlagen. Ebenso kann Propen zu (graphitischem) Koks reagieren. Bei Ananieva und Reitzmann [2004] und Wang et al. [2005] hingegen, die Koks nicht als Nebenprodukt der Reaktion betrachten, stellt die Oxidation zu CO oder CO₂ den Hauptpfad für die Weiterreaktion von Propylenoxid und der Nebenprodukte dar.



Reaktionsnetzwerk von Ananieva und Reitzmann [2004]



Reaktionsnetzwerk von Wang et al. [2005]



Reaktionsnetzwerk von Moens et al. [2007]

Abbildung 2.6: In der Literatur vorgeschlagene Reaktionsnetzwerke für die Epoxidierung von Propen mit N₂O an Eisen-Siliziumdioxid-Katalysatoren

2.4.4 Deaktivierung

An sämtlichen Katalysatoren wurde eine mehr oder minder schnelle Abnahme des Umsatzes mit zunehmender Standzeit beobachtet (s. Tabelle 2.1). Je nach Reaktionsbedingungen sinkt der Umsatz auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes innerhalb einer Zeitspanne zwischen 30 min [Horvath

und Hronec, 2008] und 350 min [Moens et al., 2007]. Die ursprüngliche Aktivität des Katalysators kann durch Behandlung mit Luft oder Sauerstoff (evtl. verdünnt mit He) bei Temperaturen von 520–580 °C wieder hergestellt werden. Duma [2001] stellte zusätzlich eine schwache irreversible Deaktivierung fest, die bei mehr als zehn Regenerationszyklen auch die Selektivität zu Propylenoxid beeinträchtigt.

Die Deaktivierung wird mit hoher Wahrscheinlichkeit durch Koksablagerungen auf der Katalysatoroberfläche verursacht, die vermutlich durch Polymerisation von Propen, Propylenoxid und/oder seiner Isomere gebildet werden [Moens et al., 2007]. Als Beleg für diese These nennen einige Arbeiten die Schwarzfärbung der Katalysatoren nach einem Experiment sowie die Bildung von CO und CO₂ bei der Regenerierung mit Sauerstoff [Held und Florczak, 2008; Moens et al., 2007; Wang et al., 2008; Zhang et al., 2006].

3 Experimentelle Methoden

3.1 Herstellung und Charakterisierung der Katalysatoren

3.1.1 Katalysatorpräparation

Die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren wurden unter Verwendung von amorphem Silica-Gel als Trägermaterial, Eisenoxid als Aktivkomponente und Cäsium als Promotor mit geringen Modifikationen nach der von Ananieva und Reitzmann [2004] beschriebenen Methode hergestellt. Im Folgenden wird die Katalysatorherstellung skizziert; eine detaillierte Beschreibung der Vorgehensweise zur Herstellung und Extrusion der Katalysatoren sowie eine Aufstellung der verwendeten Substanzen findet sich in Anhang A.1.

Materialien

Als Trägermaterial wurde Silica-Gel mit einem mittleren Porendurchmesser von 6 nm und einem Korndurchmesser von 63–200 μm (Kieselgel 60, Merck) verwendet.

Als Vorläufersubstanz für die Aktivkomponente wurde Eisen(III)-Acetylacetonat verwendet, das in Toluol gelöst wurde. Der Promotor-Vorläufer war Cäsium-Acetat, welches in wässriger Lösung zur Imprägnierung verwendet wurde.

Für die Extrusion von Formkörpern aus den Katalysator-Pulvern wurden SiO_2 -Nanopartikel ($d = 20 \text{ nm}$) als Binder eingesetzt. Der Binder wurde in Form einer wässrigen kolloidalen Suspension (40 Gew.-%, Ludox AS-40) zugegeben. Als Plastifizierungsmittel wurde eine wässrige Lösung von Hydroxyethylcellulose (8,5 Gew.-%, Fluka) verwendet.

Imprägnierung

Die Lösungen der Vorläufersubstanzen wurden so hergestellt, dass ein Eisen-Gehalt im fertigen Katalysator zwischen 0,1 und 1,0 Gew.-% bzw. ein Cs-Gehalt zwischen 0,17 und 5,2 Gew.-% erreicht wurde. Für einen Ansatz wurde zwischen 10 und 100 g Trägermaterial eingesetzt. Vor der Imprägnierung wurde das Trägermaterial bei 120 °C und Umgebungsdruck und anschließend in einem Rotationsverdampfer bei 35 °C und 10 mbar getrocknet. Die Imprägnierung des Trägermaterials mit der gewünschten Komponente erfolgte im Rotationsverdampfer bei 35 °C unter Helium-Atmosphäre bei drehendem Verdampferkolben. Dabei wurde ein leichter Überschuss an Lösung verwendet (1,7 ml/g Träger), so dass eine Suspension entstand. Die Mischung wurde über Nacht (15 h) bei diesen Bedingungen bewegt. Nach Abziehen des Lösemittels im Vakuum wurde der imprägnierte Träger an Luft kalziniert, um die organischen Reste zu entfernen und das Metall zu oxidieren. Eisen und Cäsium wurden in zwei aufeinanderfolgenden Imprägnierungsschritten aufgebracht.

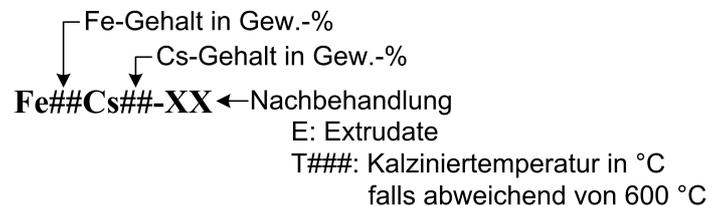
Die Kalzinierung erfolgte üblicherweise bei 600 °C und dauerte 5 Stunden. Um den Einfluss der Kalzinierstemperatur auf die Katalysatoreigenschaften zu untersuchen, wurden jedoch auch Katalysatoren hergestellt, die bei 450 °C, 480 °C, 510 °C oder 550 °C kalzinieren wurden.

Formgebung

Nach der Imprägnierung und Kalzinierung lagen die Katalysatoren als Pulver vor. Sie wurden entweder in diesem Zustand belassen, oder sie wurden zu Formkörpern verarbeitet. Hierzu wurde das Katalysator-Pulver mit der Suspension des Binderausgangsmaterials (SiO_2 -Nanopartikel, $d_{\text{Partikel}} = 20 \text{ nm}$) und dem Plastifizierungshilfsmittel im Massen-Verhältnis 10/5,4/15,15 (für Binder und Plastifizierungshilfsmittel bezogen auf die Masse der flüssigen Materialien) in einer Porzellanschale gründlich gemischt und zu einer Paste verarbeitet. Das Plastifizierungshilfsmittel dient zur Herstellung einer extrudierbaren Paste aus den pulverförmigen Ausgangsmaterialien. Die Paste wurde anschließend in einem Kolbenextruder extrudiert. Bei der Extrusion wurden zylindrische Grünkörper mit einer Länge von ca. 30 cm und einem Durchmesser von 2 mm erhalten. Diese wurden mindestens 15 h bei Raumtemperatur getrocknet, anschließend in ca. 5 mm lange Stücke gebrochen und 5 h bei der gleichen Temperatur wie das ursprüngliche Katalysator-Pulver kalzinieren. Dabei wird das Plastifizierungshilfsmittel vollständig oxidiert und aus dem Katalysator entfernt.

Bezeichnung der Katalysatoren

Für eine bessere Lesbarkeit und für eine Vereinfachung der Legenden in Diagrammen wurden die verwendeten Katalysatoren mit einer eindeutigen Kurzbezeichnung versehen. Diese ist wie folgt aufgebaut:



Korrektur des Alkali/Fe-Verhältnisses für extrudierte Kontakte

Es wurde festgestellt, dass das zur Herstellung der Extrusionsmischung verwendete Hydroxyethylcellulose-Pulver einen nicht unerheblichen Natrium-Gehalt aufweist. Dieser wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie zu 1,36 Gew.-% bestimmt. Somit enthalten extrudierte Katalysatoren neben dem durch Imprägnieren aufgebrauchten Cäsium zusätzlich etwa 0,14 Gew.-% Natrium. Für extrudierte Katalysatoren wird deshalb das Alkali/Fe-Verhältnis entsprechend korrigiert, so dass sowohl Cs als auch Na berücksichtigt werden.

3.1.2 Charakterisierungsmethoden

Die Katalysatoren wurden mit einer Reihe von Methoden analysiert und dadurch nach verschiedenen Eigenschaften charakterisiert. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht der eingesetzten Methoden und

die damit untersuchten Eigenschaften der Katalysatoren. Ausführliche Angaben zu den verwendeten Geräten und zur Durchführung der Analysen sind in Anhang A.2 zu finden. Für weitergehende Informationen zum theoretischen Hintergrund der Charakterisierungsmethoden sei auf die entsprechende Literatur verwiesen (z. B. Ertl et al. [2008], Thomas und Thomas [1997], Niemantsverdriet [1993]).

3.2 Reaktionstechnische Messungen

3.2.1 Aufbau der Anlage zur Epoxidierung von Propen

Ein R&I-Fließschema der verwendeten Versuchsanlage ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Versuchsanlage besteht im Wesentlichen aus Eduktdosierung, Reaktor, Gasanalyse und einem katalytischen Nachverbrenner. In den folgenden Abschnitten wird die Anlage näher beschrieben.

Die Steuerung der Anlage erfolgt rechnergestützt durch die Software Mini Plant Control¹. Diese

¹Ingenieurbüro Dipl.-Ing. M. Weiß, Weingarten, <http://www.in-we.com>

Tabelle 3.1: Eingesetzte Charakterisierungsmethoden (Geräte und Abläufe: s. Anhang A.2)

Charakterisierungsmethode	untersuchte Eigenschaft
Elektronendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDXRF),	chemische Zusammensetzung
Tieftemperatur-Stickstoff-Sorption	spezifische Oberfläche (BET-Methode ^{a)}) Porendurchmesserverteilung (BJH-Methode ^{b)})
Rasterelektronenmikroskopie (REM)	Morphologie, Partikelgröße
Röntgendiffraktometrie (XRD)	Kristallinität
Thermogravimetrische Analyse (TGA)	OH-Gruppen der Katalysatoren verkokte Katalysatoren: Kohlenstoff-Gehalt Abbrand-Temperatur der Ablagerungen
Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak (NH ₃ -TPD)	Anzahl und Säurestärke saurer Zentren
Temperaturprogrammierte Reduktion mit Wasserstoff (H ₂ -TPR)	Oxidationszustand der Eisen-Spezies
Temperaturprogrammierte Oxidation mit Sauerstoff (O ₂ -TPO)	verkokte Katalysatoren: Abbrand-Temperatur der Ablagerungen
Temperaturprogrammierte Zersetzung in Helium-Atmosphäre (TPZ)	verkokte Katalysatoren: Zusammensetzung der Ablagerungen

^{a)} Brunauer et al. [1938]

^{b)} Barrett et al. [1951]

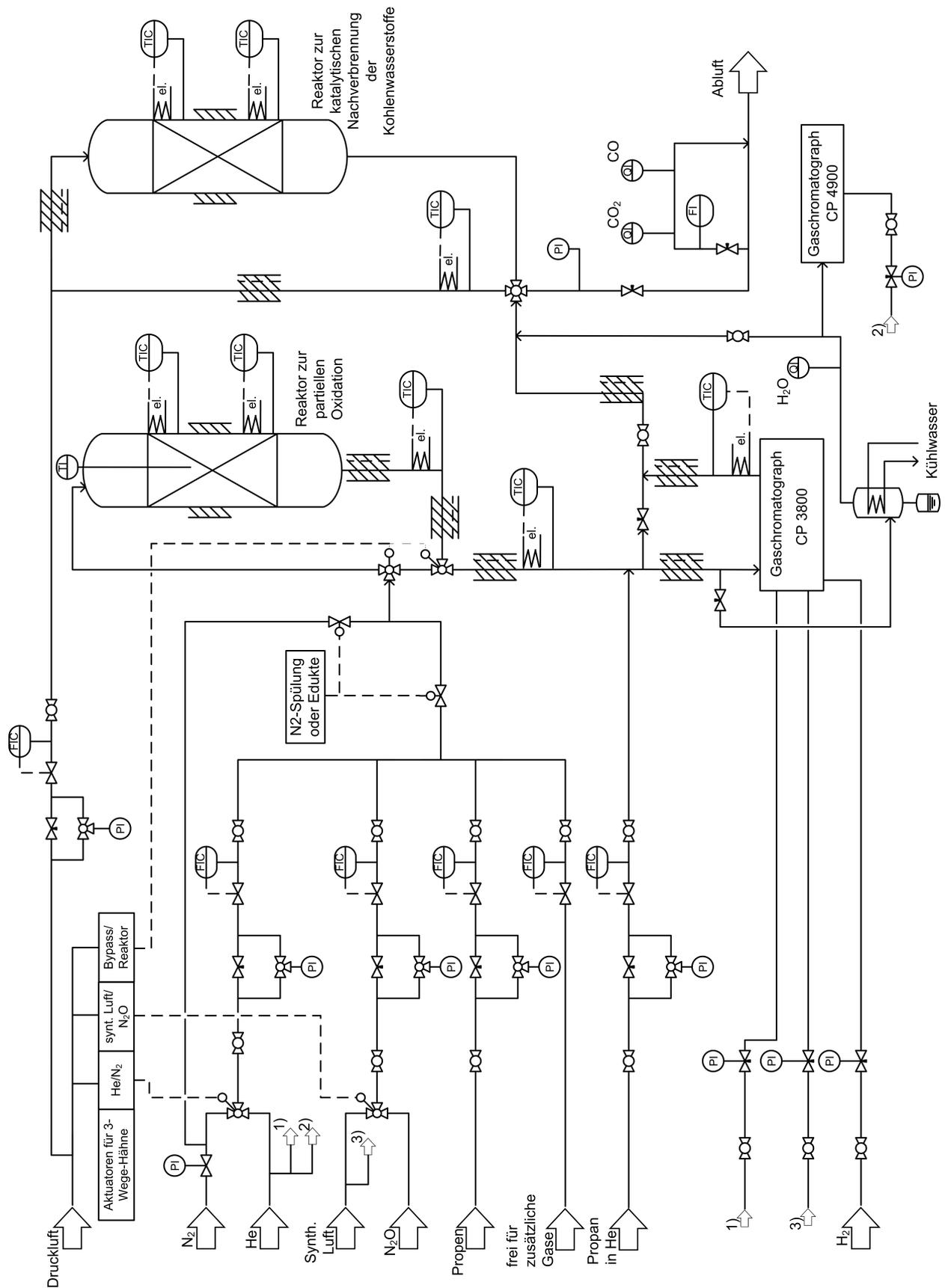


Abbildung 3.1: R&I-Fließschema der Versuchsanlage

ermöglicht die Steuerung der Gasdosierung, das Messen und Regeln der Temperaturen in den Rohrleitungen und dem Reaktor, das Auslesen der Daten des CO/CO₂-Analysegerätes sowie das Protokollieren und Speichern ausgewählter Parameter während der Versuchsdurchführung. Darüber hinaus ist durch das Programmieren von Arbeitsschritten eine vollautomatische Versuchsdurchführung möglich.

Alle Rohrleitungen nach dem Reaktor werden auf 200 °C beheizt, um ein Kondensieren von Produkten zu verhindern. Die Druckregelung der Anlage erfolgt manuell mittels zweier Nadelventile.

Eduktdosierung

Die zur Durchführung der Versuche benötigten Gase (Spezifikationen s. Tabelle A.3 in Anhang A.3) werden über thermische Massendurchflussregler (Brooks 5850E) dosiert. Als Edukte dienen im Standardfall Propen (Reinheit 99,5 Vol.-%), N₂O (Reinheit 99,995 Vol.-%) und Helium (Reinheit 99,995 Vol.-%). Mit Druckluft-Aktuatoren gesteuerte Drei-Wege-Hähne erlauben auch die Verwendung von synthetischer Luft anstelle von N₂O und von Stickstoff anstelle von Helium. Aus einer über einen Druckminderer angeschlossenen Gasflasche können zusätzlich beliebige andere Gase, z. B. Propylenoxid (in Helium), in die Anlage dosiert werden.

Zusätzlich besteht durch einen Vier-Wege-Hahn die Möglichkeit, den Helium- oder Stickstoff-Strom durch eine Sättiger-Kondensator-Einheit zu leiten und den Strom mit Wasserdampf anzureichern. Diese besteht aus einem mit Wasser gefüllten beheizten Erlenmeyerkolben (2 dm³, 85 °C) auf dem ein Intensivkühler angebracht ist (Aufbauskizze s. Abbildung A.3 im Anhang). Der Gasstrom wird durch eine an ein Glasrohr angebrachte Glasfritte am Boden des Kolbens aufgegeben und mit Wasser beladen. Im Intensivkühler wird der Gasstrom abgekühlt (im Standardfall auf 18 °C) und dadurch die Sättigung des Gasstromes mit einem über die Dampfdruckkurve definierten Wasser-Partialdruck sichergestellt.

Reaktor

Der Reaktor besteht aus einem 300 mm langen, vertikal aufgehängten Stahlrohr mit einem Innendurchmesser von 16 mm und ist von einem Heizmantel umgeben. Zwei an der Außenseite des Heizmantels angebrachte elektrische Widerstandsheizungen können getrennt geregelt werden und sorgen für die benötigte Reaktortemperatur. Im Reaktor befindet sich mittig ein längs verlaufendes Führungsrohr ($d = 2$ mm), in das ein Thermoelement eingeführt werden kann, um die Temperatur im Inneren des Reaktors zu bestimmen. Das damit aufgenommene axiale Temperaturprofil weist eine isotherme Zone (± 1 °C) von 10 cm Länge im unteren Teil des Reaktors auf (s. Abbildung A.4 im Anhang).

Der Reaktor wird von oben nach unten durchströmt. Die Katalysatorschüttung wurde innerhalb der isothermen Zone platziert. In ersten Versuchen zeigte sich, dass die entstehende Reaktionswärme nur ungenügend aus der Katalysatorschüttung abgeführt werden kann. Aus diesem Grund wurde die Katalysatorschüttung in allen Versuchen durch Verdünnung mit Glaskugeln ($d = 1,25$ – $1,5$ mm) etwa auf das Dreifache verlängert. Dadurch konnte die maximale Temperaturerhöhung auf 3 °C begrenzt werden. Vor der Katalysatorschüttung und von dieser abgetrennt durch Glaswolle wurde eine 0,20–0,25 m lange Einlaufzone bestehend aus Glaskugeln ($d = 1,25$ – $1,5$ mm) angebracht, die dazu dient, den Eduktstrom vorzuheizen und eine Pfropfströmung auszubilden (s. Anhang B.1.1).

Der Reaktor kann mittels zweier Drei-Wege-Hähne im Bypass umgangen werden. Diese Hähne werden immer automatisch gemeinsam geschaltet.

Gasanalyse

Nach dem Reaktor wird dem Gasgemisch Propan (2 Vol.-% in He, 120 ml_N/min) als Standard für den Gaschromatographen zugeführt. Ein Teil des Gesamtstromes wird durch die Probenschleife des online betriebenen Gaschromatographen (GC, Varian CP-3800) geleitet. Zur Analyse der Gaszusammensetzung wird das Probenschleifenventil pneumatisch geschaltet und der Inhalt der Probenschleife mit Helium als Trägergas zum GC transportiert. Dort werden die Komponenten in einer Kapillarsäule (Varian PoraPlotQ-HT) aufgetrennt und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und einem Flammenionisationsdetektor (FID) zugeführt. Der FID dient zum Nachweis der organischen Anteile, der WLD zum Nachweis von CO₂, N₂ und N₂O.

Zusätzlich ist ein mit zwei Trennsäulen (PoraPlotQ und Mole Sieve 5) ausgestatteter Mikro-GC (Varian CP-4900) in die Anlage integriert. Dieser ermöglicht, im Gegensatz zum vorher beschriebenen GC, zusätzlich die Trennung von O₂, N₂ und CO und darüber hinaus den Nachweis von anderen Komponenten wie z. B. H₂O. Weiterhin ist die Messgenauigkeit des Mikro-GC höher. Da jedoch nur Komponenten bis zu C₃ mit dem Mikro-GC analysiert werden können, ist diesem eine Kühlfalle ($T = 25\text{ °C}$) vorgeschaltet, in der höhere organische Substanzen kondensiert werden.

Die Eduktzusammensetzung kann mit beiden GC durch Analyse des am Reaktor vorbei geleiteten Gastromes bestimmt werden. Die Dauer einer Analyse beträgt 36 min für den GC und 10 min für den Mikro-GC. Spezifikationen und Betriebsweise der GC sowie die ermittelten Retentionszeiten und Korrekturfaktoren finden sich in Anhang A.4.

Die Ermittlung der Stoffmengenströme im Edukt- und Produktgemisch aus den Chromatogrammen erfolgt aus den Peakflächen A_i der jeweiligen Komponenten relativ zur Peakfläche des internen Standards Propan A_{Propan} unter Verwendung eines für die jeweilige Substanz charakteristischen Korrekturfaktors ($RMR = \text{relative molar response}$) und dem bekannten Stoffmengenstrom an internem Standard \dot{n}_{Propan} :

$$\dot{n}_i = \frac{A_i \cdot RMR_i}{A_{\text{Propan}}} \cdot \dot{n}_{\text{Propan}} \quad (3.1)$$

Die Korrekturfaktoren der zu bestimmenden Substanzen wurden im Verhältnis zum internen Standard entweder experimentell oder rechnerisch ermittelt (Vorgehen und ermittelte Werte siehe Anhang A.4).

Katalytischer Nachverbrenner

Nach der Gasanalyse wird dem Gasstrom gereinigte Druckluft zugegeben (2,2 dm³_N/min) und einem Reaktor zur katalytischen Nachverbrennung (KNV, $L = 500\text{ mm}$, $d = 72\text{ mm}$, $T = 460\text{ °C}$) zugeführt. In diesem werden die organischen Komponenten des Gases an einem Pd/Al₂O₃-Trägerkatalysator (0,125 Gew.-% Pd, BASF R 0-20/13, $d = 2\text{--}4\text{ mm}$) mit dem zugesetzten Sauerstoff vollständig zu CO₂ und H₂O umgesetzt.

Ein konstanter Teilstrom des Abgases aus dem KNV wird durch ein Infrarotspektrometer (BINOS, Leybold-Heraeus) geleitet, welches kontinuierlich die Konzentrationen an CO und CO₂ misst. Das Auftreten von CO im Abgas weist auf eine unvollständige Oxidation im KNV hin und kommt

im Normalbetrieb nicht vor. Der Verlauf der CO_2 -Konzentration dient zur Überprüfung der Kohlenstoffbilanz durch Vergleich der Werte im Edukt- und Produktstrom (Abschnitt 3.2.5), sowie der Beobachtung des Stationaritätsverhaltens.

3.2.2 Durchführung von Versuchen zur Epoxidierung von Propen

Abhängig von der Zielsetzung einer Versuchsreihe wurden jeweils unterschiedliche Betriebsparameter variiert oder konstant gehalten. Diese sind in Tabelle 3.2 für die durchgeführten Versuchsreihen aufgeführt.

Vor Beginn eines Versuches wurde der Reaktor in den Bypass-Betrieb geschaltet, und es wurden die gewünschten Eduktströme, der Anlagendruck und die Reaktortemperatur eingestellt. In der Zeit, die der Reaktor zum Aufheizen und zur thermischen Stabilisierung benötigte (ca. 150 min), wurden drei Analysen des Eduktgemisches am GC durchgeführt (Bypass-Messung). Danach wurde der Eduktstrom in den Reaktor geleitet und es wurden 6–10 Analysen der Gaszusammensetzung durchgeführt (Reaktor-Messung). Die erste Reaktormessung erfolgte 30 min nach dem Umschalten von Bypass auf Reaktor, und ein Versuch dauerte insgesamt 210 min (6 Reaktor-Messungen) bzw. 354 min (10 Reaktor-Messungen). In den Versuchen, bei denen zusätzliche Gase in den Eduktstrom zugegeben wurden, wurde zusätzlich der Mikro-GC zur Gasanalyse verwendet. Neben den Daten der GC wurden während eines Versuches die Verläufe der CO - und CO_2 -Konzentrationen sowie die der Temperatur in der Katalysatorschüttung aufgezeichnet und gespeichert.

Nach Beendigung eines Versuches wurde der Reaktor für 10 min mit Helium gespült. Da der Katalysator während eines Versuches deaktiviert, wurde der Katalysator anschließend mit einem Gemisch aus synthetischer Luft ($210 \text{ ml}_\text{N}/\text{min}$) und Stickstoff ($60 \text{ ml}_\text{N}/\text{min}$) bei 450°C 2 Stunden behandelt. Dabei wurde die anfängliche Aktivität des Katalysators wieder hergestellt. Nach erneutem Spülen mit Helium und Abkühlen auf die gewünschte Versuchstemperatur konnte ein weiterer Versuch durchgeführt werden. Untersuchungen zu Deaktivierung und Regenerierbarkeit des Katalysators sind in Kapitel 5 dargestellt.

3.2.3 Auswertung der Versuche und Ableitung von Vergleichsgrößen

Modifizierte Verweilzeit

Die modifizierte Verweilzeit wird definiert als das Verhältnis zwischen Katalysatoraktivmasse und dem Volumenstrom unter Reaktionsbedingungen:

$$t_{\text{mod}} = \frac{m_{\text{Kat}}}{\dot{V}(T, p)} \quad (3.2)$$

Die Katalysatoraktivmasse m_{Kat} enthält dabei die Masse des Trägermaterials und der aufgetragenen Komponenten im kalzinierten, wasserfreien Zustand, nicht jedoch die Masse des Binders in extrudierten Katalysatoren. Dies dient der direkten Vergleichbarkeit von Versuchsergebnissen, die mit Katalysatoren in Extrudat- und Pulverform erhalten werden.

Tabelle 3.2: Betriebsparameter, deren Einflüsse untersucht wurden

Parameter	Untersuchungen mit dem Schwerpunkt		
	Katalysator- Charakterisierung	Betriebs- bedingungen	Netzwerk und Kinetik
Katalysator	verschiedene (s. Tabelle 4.1)	Fe0,1Cs0,2-E Fe1,0Cs3,6-E	Fe0,1Cs0,2-E
Reaktortemperatur T_R	375 °C	300–450 °C	375 °C
Anlagendruck p	1,3 bar	1,3–2,3 bar	1,3 bar
Katalysatoraktivmasse m_{Kat}	0,2–1,7 g	0,2–1,7 g	0,2–3,4 g
Volumenstrom Reaktor \dot{V}	90–520 ml _N /min	90–800 ml _N /min	90–800 ml _N /min
Volumenanteil Propen im Feed $y_{\text{C}_3=}$	1 Vol.-%	0,5–40 Vol.-%	1–5 Vol.-%
Volumenanteil N ₂ O im Feed $y_{\text{N}_2\text{O}}$	15 Vol.-%	5–99 Vol.-%	5–30 Vol.-%
Volumenanteil Propylenoxid y_{PO}	0,2 Vol.-% ^{a)}	0,1–0,3 Vol.-% ^{a)}	0,1–0,3 Vol.-% ^{a)}
Volumenanteil Propanal y_{PA}	-	0,1–0,4 Vol.-% ^{a)}	0,1–0,4 Vol.-% ^{a)}
Gaszusätze	-	s. Tabelle 5.1	-

^{a)} Zugabe von Propylenoxid bzw. Propanal anstelle von Propen in einem Teil der Versuche

Umsatz und Selektivität

Sowohl Propen und N₂O als auch Propylenoxid und Propanal wurden als Edukte eingesetzt. Der Umsatz X dieser Edukte wurde definiert als

$$X_A = \frac{\dot{n}_{A,\text{ein}} - \dot{n}_{A,\text{aus}}}{\dot{n}_{A,\text{ein}}} \quad (3.3)$$

Die Reaktorselectivität $R_{S_{P,A}}$ gibt an, welche Stoffmenge eines Produktes P bezogen auf die umgesetzte Stoffmenge an Edukt A durch Reaktion entstanden ist. Um die unterschiedlichen Kohlenstoffgehalte der Komponenten zu berücksichtigen, werden sowohl Edukt- als auch Produktstoffmengenstrom mit der entsprechenden Kohlenstoffzahl α multipliziert:

$$R_{S_{P,A}} = \frac{\alpha_P \cdot \dot{n}_{P,\text{aus}}}{\alpha_A \cdot (\dot{n}_{A,\text{ein}} - \dot{n}_{A,\text{aus}})} \quad (3.4)$$

In ähnlicher Weise wird auch eine Selektivität bezüglich N₂O definiert, die die Sauerstoffzahl des Produkts β_P enthält:

$$R_{S_{P,N_2O}} = \frac{\beta_P \cdot \dot{n}_{P,\text{aus}}}{\dot{n}_{N_2O,\text{ein}} - \dot{n}_{N_2O,\text{aus}}} \quad (3.5)$$

3.2.4 Kennzahlen zur Aktivität und Selektivität der Katalysatoren

In einer umfassenden Reihe von Vorversuchen wird der Einfluss von Katalysatorzusammensetzung und -vorbehandlung auf Aktivität und Selektivität untersucht. Zum Vergleich der an verschiedenen Katalysatoren erhaltenen Ergebnisse sind Umsatz und Reaktorselectivität nicht direkt verwendbar, da die letztere zum einen vom Umsatz und zum anderen von der Reaktorkonfiguration und den Strömungsverhältnissen abhängig ist [Hutchings und Higgins, 1996; Lintz und Reitzmann, 2007; Riekert, 1985]. Für einen direkten Vergleich von Katalysatoren unterschiedlicher Aktivität werden im Folgenden drei Kennzahlen abgeleitet:

- ein Geschwindigkeitskoeffizient k_A als Maß für die Aktivität in der Umsetzung der Komponente A;
- die Kornselektivität $^K S$ als Maß für die selektive Bildung des Wertproduktes Propylenoxid aus Propen;
- die Kornstabilität $^K \lambda$ als Maß für die Stabilität des Wertproduktes Propylenoxid.

Reaktorbilanz und Aktivität

Wie später in Abschnitt 8.1.2 gezeigt, kann für den Reaktor das Modell des stationär betriebenen Pfropfströmungsreaktors verwendet werden. Damit folgt aus der Bilanz für das Edukt A mit Hilfe der massenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit r_A

$$r_A = \frac{1}{m_{\text{Kat}}} \cdot \frac{dn_A}{dt} \quad (3.6)$$

der Zusammenhang zwischen Umsatz X_A und modifizierter Verweilzeit t_{mod} :

$$c_{A,\text{ein}} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = \frac{m_{\text{Kat}}}{\dot{V}} = t_{\text{mod}}. \quad (3.7)$$

Im Fall der partiellen Oxidation von Propen mit N_2O kann bei Umsätzen kleiner 0,3 die Reaktion in genügender Näherung mit einem Ansatz 1. Ordnung bezüglich Propen beschrieben werden:²

$$r_A = -k_A \cdot c_A. \quad (3.8)$$

Damit führt die Integration von Gleichung (3.7) zur Bestimmungsgleichung des Geschwindigkeitskoeffizienten k_A ($[k_A] = \text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$):

$$-\ln(1 - X_A) = k_A \cdot t_{\text{mod}} \quad (3.9)$$

Bei Auftragung der gemessenen Werte von $-\ln(1 - X_A)$ gegen t_{mod} entspricht k_A der Steigung der Ausgleichsgeraden.

Weiterhin wird ein oberflächenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient k'_A definiert, der sich aus k_A und der spezifischen Oberfläche ableitet und der die Anzahl umgesetzter Moleküle pro Katalysatorfläche angibt:

$$k'_A = \frac{k_A \cdot y_A \cdot N_A}{A_{\text{BET}} \cdot V_M}, \quad [k'_A] = \text{s}^{-1} \text{nm}^{-2}. \quad (3.10)$$

Standzeitabhängige relative Aktivität

Im vorliegenden System tritt eine Deaktivierung der Katalysatoren während eines Versuches auf (s. Kapitel 5). Dadurch werden mit dem zuvor beschriebenen Verfahren je nach Versuchsdauer t_V

²Die Grenzen der Näherung bei kleinen Umsätzen lassen sich mit Hilfe der in Kapitel 8 durch Simulation und Anpassung erhaltenen Koeffizienten der Geschwindigkeitsgleichungen abschätzen. Unterhalb von $X = 30\%$ ist demnach die Abweichung zum Geschwindigkeitsansatz 1. Ordnung kleiner als 20 %.

unterschiedliche Geschwindigkeitskoeffizienten bestimmt. Um eine Vergleichbarkeit der Deaktivierung in verschiedenen Messreihen zu ermöglichen wird eine standzeitabhängige relative Aktivität k_A^* eingeführt:

$$k_A^*(t_V) = \frac{k_A(t_V)}{k_A(t_V = 30 \text{ min})} \quad (3.11)$$

Kornselektivität und Kornstabilität

Im vorliegenden Fall interessieren primär die selektive Umsetzung von Propen zu Propylenoxid und die Stabilität von Propylenoxid. Das komplexe Reaktionsgeschehen kann deshalb mit Hilfe des in Abbildung 3.2 gezeigten vereinfachten Schemas abgebildet werden, in dem alle parallel und nachfolgend zu Propylenoxid gebildeten Komponenten zu einer Pseudospezies „Nebenprodukte“ (NP) zusammengefasst sind. Unter der Annahme von drei Reaktionen erster Ordnung³ ergeben sich die folgenden Geschwindigkeitsgleichungen:

$$r_{C3=} = -(k_1 + k_3) \cdot c_{C3=} \quad (3.12)$$

$$r_{PO} = k_1 \cdot c_{C3=} - k_2 \cdot c_{PO} \quad (3.13)$$

$$r_{NP} = 3 \cdot (k_2 \cdot c_{PO} + k_3 \cdot c_{C3=}) \quad (3.14)$$

Das System der gekoppelten Differentialgleichungen lässt sich geschlossen lösen und man erhält nach Riekert [1985] die Abhängigkeit der Reaktorselectivität der Bildung von Propylenoxid aus Propen als Funktion des Umsatzes zu

$$R_{S_{PO,C3=}} = \frac{K_S}{1 - \frac{K_S}{K_\lambda}} \left[\frac{(1-X)^{\frac{K_S}{K_\lambda}} - (1-X)}{X} \right]. \quad (3.15)$$

Hierin bezeichnet K_S die Kornselectivität, definiert als Grenzwert der Reaktorselectivität bei Annäherung an $X = 0$:

$$K_S = \lim_{X \rightarrow 0} R_{S_{PO,C3=}} \quad (3.16)$$

$$= \frac{k_1}{k_1 + k_3}, \quad (3.17)$$

³s. vorherige Seite

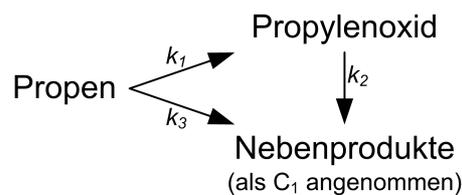


Abbildung 3.2: Vereinfachtes Reaktionsnetzwerk der Epoxidierung von Propen (Dreieckschema). Die Komponente „Nebenprodukte“ enthält sämtliche Produkte außer Propylenoxid.

und $K\lambda$ die Kornstabilität

$$K\lambda = \frac{k_1}{k_2}. \quad (3.18)$$

Die Geschwindigkeitskoeffizienten sind experimentell nicht direkt zugänglich, jedoch können die Parameter K_S und $K\lambda$ als Anpassungsparameter durch Anpassen von Gleichung (3.15) an den gemessenen Verlauf der Reaktorselectivität $^R S_{\text{PO}, \text{C}_3=}$ als Funktion des Umsatzes erhalten werden. Dies ist in Abbildung 3.3 beispielhaft dargestellt. In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Anpassung mit der Software OriginPro⁴.

3.2.5 Kohlenstoffbilanz und Ermittlung der Masse an Kohlenstoff auf dem Katalysator

In sämtlichen Versuchen wurde festgestellt, dass die Aufsummierung der Selektivitäten aller kohlenstoffhaltigen Produkte, die vom GC detektiert werden, nicht 100 Prozent ergibt. Dies wird dem Entstehen von höhermolekularen Produkten (HMP) zugeschrieben, die mit dem GC nicht nachgewiesen werden können. Zusätzlich ist im Verlauf des CO_2 -Signals ein deutliches Absinken der Konzentration während eines Versuches zu beobachten (s. Abb. 3.4). Die Katalysatoren sind nach einem Versuch schwarz verfärbt, was auf die Bildung von festen Kohlenstoffablagerungen auf dem Katalysator hinweist. In Kapitel 5 wird auf diese Phänomene näher eingegangen, hier sollen lediglich die Möglichkeiten dargestellt werden, den Fehler in der Kohlenstoffbilanz zu quantifizieren.

⁴OriginPro 7.5, OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA, <http://www.originlab.com>

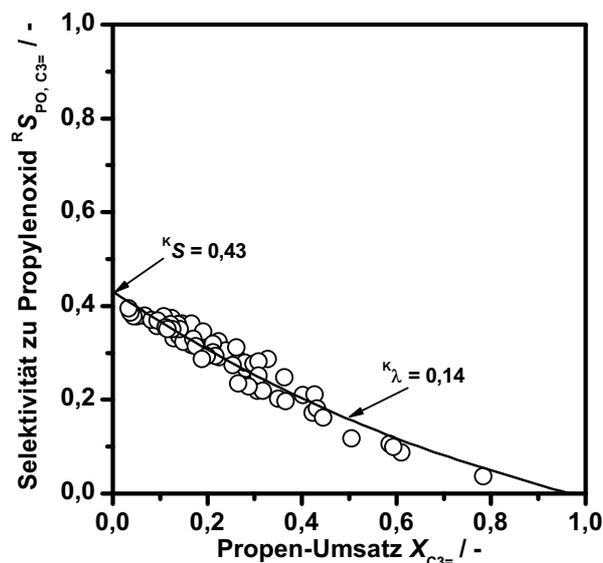


Abbildung 3.3: Beispielhafte Darstellung der Anpassung von Gleichung (3.15) an die gemessenen Reaktor-Selektivitäten zu Propylenoxid zur Ermittlung der Selektivitätsparameter Kornselectivität K_S und Kornstabilität $K\lambda$.

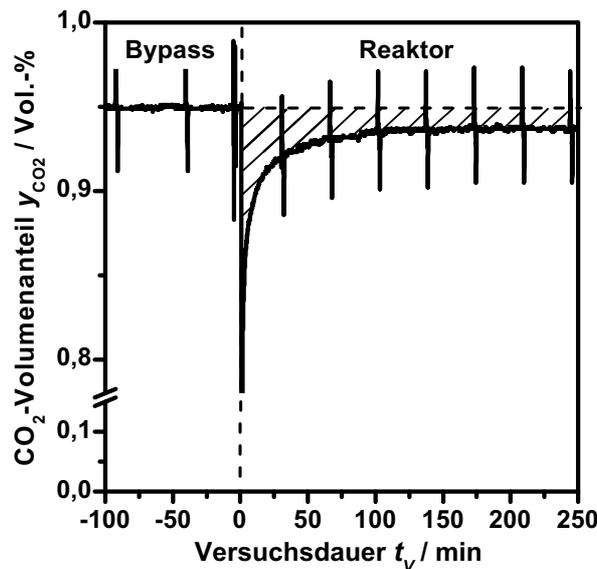


Abbildung 3.4: Beispiel für den zeitlichen Verlauf der CO_2 -Konzentration im Abgas nach dem katalytischen Nachverbrenner während der Durchführung eines Versuches. Die scharfen Konzentrationschwankungen sind verursacht durch Druckstöße, die durch die Entnahme der Proben am Gaschromatographen entstehen. Die schraffierte Fläche gibt den Fehler in der Kohlenstoffbilanz an.

Bilanzierung der Kohlenstoffströme mit Hilfe des katalytischen Nachverbrenners (KNV)

Die Stoffmengenbilanz für Kohlenstoff der gesamten Versuchsanlage ist definiert als

$$\dot{n}_{\text{C,ein}} = \dot{n}_{\text{C,aus}} + \dot{n}_{\text{C,akk}} \quad (3.19)$$

Der eintretende Stoffmengenstrom an Kohlenstoff ist gegeben durch die Beziehung

$$\dot{n}_{\text{C,ein}} = \alpha_{\text{A}} \cdot \dot{n}_{\text{A,ein}} \quad (3.20)$$

Wird der Eduktstrom (\dot{n}_{Edukte}) im Bypass am Reaktor vorbei geleitet, mit Druckluft (\dot{n}_{Luft}) vermischt und dem katalytischen Nachverbrenner (KNV) zugeführt, so kann aus dem Volumenanteil des bei der vollständigen Verbrennung im KNV entstehenden CO_2 ($y_{\text{CO}_2,\text{ein}}$), der in die Anlage eintretende Stoffmengenstrom an Kohlenstoff bestimmt werden. Der CO_2 -Volumenanteil wird mit einem Infrarotspektrometer kontinuierlich gemessen und sein zeitlicher Verlauf ist in Abbildung 3.4 beispielhaft dargestellt. Unter der Annahme, dass die Gase sich ideal verhalten, gilt

$$\dot{n}_{\text{C,ein}} = \underbrace{(\dot{n}_{\text{Edukte}} + \dot{n}_{\text{Luft}})}_{=\dot{n}_{\text{gesamt,aus}}} \cdot y_{\text{CO}_2,\text{Bypass}} \quad (3.21)$$

da die Volumenänderung durch die Reaktion im KNV aufgrund des hohen Luftüberschusses (max. Volumenstrom Propen: $14 \text{ ml}_\text{N} \text{ min}^{-1}$, Volumenstrom Luft $2200 \text{ ml}_\text{N} \text{ min}^{-1}$) vernachlässigbar ist.

In Abbildung 3.4 ist dargestellt, wie sich der CO_2 -Volumenanteil nach dem KNV ändert, wenn von Bypass- in Reaktorbetrieb geschaltet wird. Dabei ist die Abnahme des CO_2 -Volumenanteiles

weder durch eine Verweilzeitverteilung noch durch Inertgase verursacht, die sich im Bypass-Betrieb im Inneren des Reaktors befanden. Dies wurde gezeigt durch Messungen ohne Katalysator (s. Anhang A.3). In gleicher Weise wie für den eintretenden wird der im Reaktorbetrieb aus dem Reaktor austretende Stoffmengenstrom an Kohlenstoff bestimmt. Dabei wird zusätzlich angenommen, dass sämtliche gasförmigen kohlenstoffhaltigen Produkte im KNV vollständig zu CO_2 und H_2O umgesetzt werden. Da der Katalysator im Verlauf eines Versuches deaktiviert, ist der austretende Kohlenstoffstrom eine Funktion der Versuchsdauer t_V :

$$\dot{n}_{\text{C,aus}}(t_V) = \dot{n}_{\text{gesamt,aus}} \cdot y_{\text{CO}_2,\text{Reaktor}}(t_V). \quad (3.22)$$

Im Bypass- und im Reaktor-Betrieb wurden die Stoffströme der Edukte und der Verbrennungsluft innerhalb eines Versuches konstant gehalten. Da darüber hinaus die Volumenänderung durch Reaktion aufgrund des hohen Inertgasanteiles vernachlässigbar ist (s. Anhang B.2), kann durch Zusammenfassen der Gleichungen (3.20) - (3.22) der austretende Stoffmengenstrom an Kohlenstoff direkt aus den CO_2 -Volumenanteilen bestimmt werden:

$$\dot{n}_{\text{C,aus}}(t_V) = \frac{\alpha_A \cdot \dot{n}_{\text{A,ein}}}{y_{\text{CO}_2,\text{Bypass}}} \cdot y_{\text{CO}_2,\text{Reaktor}}(t_V). \quad (3.23)$$

Unter Verwendung der Gleichungen (3.20) und (3.23) kann aus der Stoffmengenbilanz der im Reaktor verbleibende Stoffstrom bestimmt werden:

$$\dot{n}_{\text{C,akk}}(t_V) = \dot{n}_{\text{C,ein}} - \dot{n}_{\text{C,aus}}(t_V) \quad (3.24a)$$

$$= \alpha_A \cdot \dot{n}_{\text{A,ein}} \cdot \left(1 - \frac{y_{\text{CO}_2,\text{Reaktor}}(t_V)}{y_{\text{CO}_2,\text{Bypass}}} \right) \quad (3.24b)$$

Der im Reaktor akkumulierte Kohlenstoff wird, wie in Kapitel 5 gezeigt wird, auf der Katalysatoroberfläche abgelagert und wird in dieser Arbeit als Koks bezeichnet. Analog zu Gleichung (3.4) und mit $\alpha_{\text{Koks}} = 1$ ergibt sich die Selektivität zu Koks nach einer bestimmten Versuchsdauer aus

$$R_{\text{S}_{\text{Koks,A}}}(t_V) = \frac{\dot{n}_{\text{C,akk}}(t_V)}{\alpha_A \cdot [\dot{n}_{\text{A,ein}} - \dot{n}_{\text{A,aus}}(t_V)]}. \quad (3.25)$$

Die Gesamtmasse an Kohlenstoff, die während eines Versuches im Reaktor verblieben ist, wird durch Integration von Gleichung (3.24) und Multiplikation mit der molaren Masse von Kohlenstoff erhalten:

$$m_{\text{C,akk}} = \alpha_A \cdot \dot{n}_{\text{A,ein}} \cdot \tilde{M}_{\text{C}} \int_0^{t_V,\text{end}} \left(1 - \frac{y_{\text{CO}_2,\text{Reaktor}}(t_V)}{y_{\text{CO}_2,\text{Bypass}}} \right) dt_V. \quad (3.26)$$

In Abbildung 3.4 entspricht die schraffierte Fläche der im Reaktor verbliebenen Kohlenstoffmenge.

Bestimmung der Masse an Kohlenstoff durch thermogravimetrische Messungen

Die Gesamtmasse an Kohlenstoff auf dem Katalysator kann auch durch thermogravimetrische Messungen (TGA) bestimmt werden. Dazu wird der Katalysator in einer Thermowaage unter Luftzufuhr von Raumtemperatur auf $1100\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und die Massenänderung aufgezeichnet. Dabei kann

der auftretende Gewichtsverlust oberhalb von 300 °C dem Abbrand der Kohlenstoffablagerungen zugeordnet werden. Unter der Annahme, dass die Ablagerungen ausschließlich aus Kohlenstoff bestehen, kann die Kohlenstoffmasse bestimmt werden mit

$$m_{C,Kat} = \Delta m_{TGA,rel} \cdot \frac{m_{Kat,Reaktor}}{m_{Kat,TGA}}. \quad (3.27)$$

Hierbei ist zu beachten, dass die gesamte Masse an Katalysator in die Berechnung einfließt und nicht nur die Aktivmasse. Weiterhin müssen die Messdaten der TGA mit einer Auftriebskorrektur versehen werden, die in einer Blindmessung bestimmt wurde (s. Anhang A.2).

Kohlenstoffbilanz anhand der GC-Analysen

Höhermolekulare aromatische, aliphatische und sauerstoffhaltige Verbindungen können mit dem vorhandenen GC nicht detektiert werden. Zusätzlich fehlen im Chromatogramm die Kohlenstoffablagerungen auf dem Katalysator. Aus diesem Grund wird eine Produktgruppe definiert, die alle diese Substanzen enthält und im Folgenden als „höhermolekulare Produkte“ (HMP) bezeichnet wird. Die Selektivität zu den HMP wird mit Hilfe der Selektivitätssumme aller kohlenstoffhaltigen Produkte bestimmt:

$$R_{S_{HMP,A}} = 1 - \sum_i R_{S_{i,A}}. \quad (3.28)$$

Der Kohlenstoff-Stoffmengenstrom in den HMP kann aus der Selektivität wie folgt berechnet werden:

$$\dot{n}_{C,HMP} = R_{S_{HMP,A}} \cdot \alpha_A \cdot (\dot{n}_{A,ein} - \dot{n}_{A,aus}). \quad (3.29)$$

3.2.6 Versuche zur Zersetzung von N₂O

Die Katalysatoren wurden hinsichtlich ihrer Aktivität in der Zersetzung von N₂O untersucht. Dies wurde in einem separaten Versuchsaufbau, bestehend aus einem Micromeritics AutoChem 2910 Analysengerät, durchgeführt. Die Gasdosierung erfolgt über einen thermisch geregelten Massendurchflussregler mit der Möglichkeit, eines von drei angeschlossenen Gasen in die Anlage zu leiten. Die verwendeten Gase können entweder durch den Reaktor oder im Bypass am Reaktor vorbei geleitet werden. Der Reaktor besteht aus einem U-förmigen Quarzglasrohr (mit $d_1 = 11$ mm) der sich in einem elektrisch beheizten Ofen befindet. Der Katalysator wird so in den Reaktor eingebracht, dass die Katalysatorschüttung von oben nach unten durchströmt wird. Innerhalb der Katalysatorschüttung befindet sich ein Thermoelement, mit dem die Ofentemperatur geregelt wird. Für einen Versuch wurden etwa 0,3 g pulverförmiger Katalysator verwendet. Daraus ergab sich eine Schütthöhe von etwa 2 cm. Zur Gasanalyse dient ein Quadrupol-Massenspektrometer (MS, Pfeiffer Vacuum QMG 422). Zur Bestimmung des N₂O-Umsatzes wurde das Signal der Massenzahl $m/q = 44$ verwendet.

Vor dem Durchführen eines Versuches wurden die Katalysatoren bei 575 °C in Helium-Atmosphäre (Reinheit 99,999 Vol.-%, 25 ml/min) ausgeheizt. Anschließend wurde der Reaktor in den Bypass-Modus geschaltet und N₂O (25 ml/min 1000 ppmv in He) in die Anlage dosiert. Nach 60 min war das N₂O-Signal in allen Fällen stabil. Nach dieser Zeit wurde das Edukt N₂O in den Reaktor geleitet.

Die Versuche zur N₂O-Zersetzung wurden wie folgt durchgeführt: Beginnend mit 550 °C wurde die Temperatur in Stufen um jeweils 25 °C gesenkt bis auf 475 °C. Jede Temperaturstufe wurde

für 30 min gehalten und der Umsatz an N_2O über diese Zeit gemittelt. Zum Abschluss wurde die Temperatur 375 °C eingestellt und der entsprechende N_2O -Umsatz ermittelt.

Nach der Versuchsreihe wurde erneut eine Bypass-Messung durchgeführt. Aus den Signalintensitäten I der Bypass- und der Reaktor-Messungen wurde der N_2O -Umsatz berechnet nach:

$$X_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{I_{44,\text{Bypass}} - I_{44,\text{Reaktor}}}{I_{44,\text{Bypass}}} . \quad (3.30)$$

Innere und äußere Stofftransporteffekte können bei der N_2O -Umsetzung vernachlässigt werden, wie die Abschätzungen von Weisz-Modul und Konzentrationsgradient in der Grenzschicht um ein Katalysatorpartikel zeigen, die in Anhang B.1.4 dargestellt sind. Zur Bilanzierung kann in guter Näherung das Modell des idealen Pfropfstromreaktors herangezogen werden, da die axiale Dispersion vernachlässigbar ist. Dies wurde durch das Kriterium nach Mears [1971] nachgewiesen (s. Anhang B.1.1).

4 Ergebnisse I – Einfluss der Katalysatoreigenschaften auf Aktivität und Selektivität

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse der physikalisch-chemischen Charakterisierung der Katalysatoren vorgestellt und daraus unter Berücksichtigung der aktuellen Literatur über vergleichbare Katalysatoren Aussagen über die Oberflächeneigenschaften der Katalysatoren abgeleitet. Anschließend werden die Katalysatoren hinsichtlich ihrer Eigenschaften bezüglich der selektiven Epoxidierung von Propen untersucht, und es wird versucht, Zusammenhänge zwischen den physikalisch-chemischen und den reaktionstechnischen Eigenschaften herzustellen.

4.1 Charakteristische Eigenschaften der Katalysatoren

4.1.1 Chemische Zusammensetzung und Struktur

Übersichten über die hergestellten Katalysatoren und einige Ergebnisse der physikalisch-chemischen Analysen sind in Tabelle 4.1 gegeben. Es sei darauf hingewiesen, dass nicht alle Katalysatoren mit gleichem Aufwand analysiert wurden.

Spezifische Oberfläche

Wie in Abbildung 4.1 dargestellt, wird die spezifische Oberfläche der Katalysatoren nicht durch den Eisen-Gehalt beeinflusst; sie sinkt jedoch mit steigendem Cäsium-Gehalt. Extrudierte Katalysatoren weisen eine um einen nahezu konstanten Betrag verminderte spezifische Oberfläche auf, da die Nanopartikel des Bindermaterials Ludox nur eine spezifische Oberfläche von $124 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ besitzen. Die Kalzinierstemperatur hat lediglich auf die spezifische Oberfläche Cs-haltiger Katalysatoren einen Einfluss, wie Abbildung 4.2 zeigt. Dabei weisen Katalysatoren, die bei $510 \text{ }^\circ\text{C}$ kalzinieren, eine erhöhte Oberfläche auf.

Morphologie und Porenstruktur

Die Ergebnisse der **Röntgenbeugungsuntersuchungen (XRD)** in Abbildung 4.3A zeigen, dass das verwendete Silica-Gel röntgenamorph vorliegt. Auch die Imprägnierung mit Eisen oder Cäsium führt im untersuchten Beladungs-Bereich nicht zur Bildung von detektierbaren kristallinen Strukturen.

In Abbildung 4.3B sind die **Porendurchmesser-Verteilungen** des verwendeten Trägermaterials vor und nach der Imprägnierung sowie nach der Extrusion dargestellt. Diese wurden mit der Me-

Tabelle 4.1: Übersicht über die untersuchten Katalysatoren und zugehörige Analyseergebnisse (-: keine Angaben)

Bezeichnung ^{a)}	Elementaranalyse		Alkali/Fe- Ver- hältnis ^{b)}	Spez. Oberfl. aus BET (m ² g ⁻¹)	Massen- verlust aus TGA ^{c)} (Gew.-%)	Desorb. NH ₃ - Menge (μmol g ⁻¹)
	Fe- Gehalt (Gew.-%)	Cs- Gehalt (Gew.-%)				
Si60 (frisch)	-	-	-	524	3,82	-
Si60 (kalz. bei 600 °C)	0,01	0,00	-	471	1,86	15,6
Fe0,1	0,12	0,00	0	484	2,05	22,6
Fe0,3	0,38	0,00	0	503	2,18	41,3
Fe1,0	0,98	0,00	0	499	2,44	52,4
Fe0,1Cs0,2	0,14	0,13	0,39	451	1,96	19,9
Fe1,0Cs1,2	1,14	1,27	0,47	461	2,25	20,4
Fe1,0Cs1,7	1,06	1,67	0,66	415	2,02	15,7
Fe1,0Cs2,4	1,03	2,23	0,91	398	1,81	14,2
Fe1,0Cs3,6	1,09 ^{d)}	3,44 ^{d)}	1,33	302	1,46	9,7
Fe1,0Cs5,2	0,99	4,59	1,95	203	1,21	9,5
Fe1,0-T450	-	-	0	522	3,28	83,4
Fe1,0-T480	-	-	0	498	3,16	95,1
Fe1,0Cs3,6-T480	-	-	1,50	357	1,99	11,9
Fe1,0-T510	-	-	0	504	2,97	91,4
Fe1,0Cs3,6-T510	-	-	1,50	421	1,94	11,1
Fe1,0-T550	-	-	0	522	2,88	75,4
Fe1,0Cs3,6-T550	-	-	1,50	334	1,64	9,8
Extrudierte Katalysatoren						
Si60-E	0,01	0,00	-	375	1,58	12,3
Fe0,1-E	0,11 ^{d)}	0,00 ^{d)}	3,24	321	1,95	16,2
Fe0,3-E	0,31 ^{d)}	0,00 ^{d)}	1,07	336	2,04	14,7
Fe1,0-E	0,85	0,00	0,41	381	1,88	33,5
Fe0,1Cs0,2-E	0,11	0,14	4,01	344	1,45	16,4
Fe1,0Cs1,2-E	0,94 ^{d)}	1,04 ^{d)}	0,83	332	1,65	15,2
Fe1,0Cs1,7-E	0,87 ^{d)}	1,37 ^{d)}	1,06	287	1,62	13,6
Fe1,0Cs2,4-E	0,87	1,85	1,29	267	1,51	10,7
Fe1,0Cs3,6-E	0,90	2,82	1,69	206	1,54	7,6
Fe1,0Cs5,2-E	0,81 ^{d)}	3,76 ^{d)}	2,36	113	0,99	6,2

^{a)} Si60: reines Trägermaterial, weitere Erläuterungen zur Kurzbezeichnung siehe Kap. 3.1.1

^{b)} aus Elementaranalysen, korrigiert mit 0,14 Gew.-% Na bei Extrudaten (s. Abschnitt 3.1.1)

^{c)} Massenverlust im Temperaturintervall zwischen 190 °C und 1100 °C

^{d)} Indirekt bestimmt aus dem Fe- bzw. Cs-Gehalt der entsprechenden extrudierten bzw. nicht-extrudierten Probe

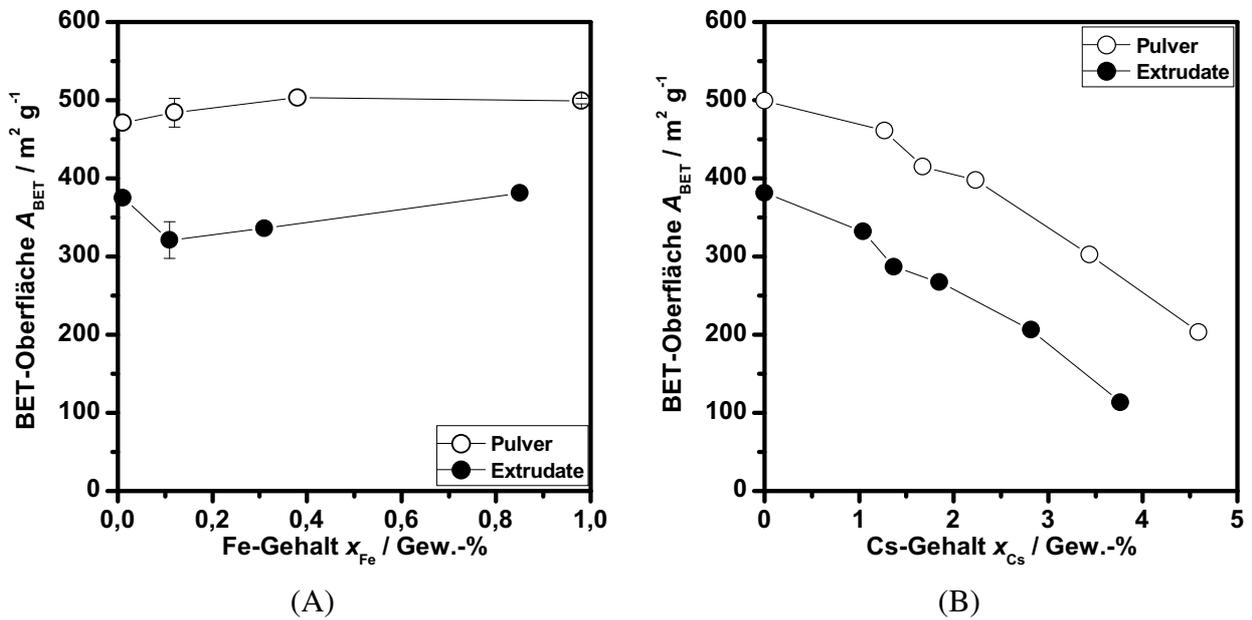


Abbildung 4.1: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche der Katalysatoren von A) Eisen-Gehalt (ohne Cs) und B) Cäsium-Gehalt ($x_{\text{Fe}} = 1,0 \text{ Gew.-%}$).

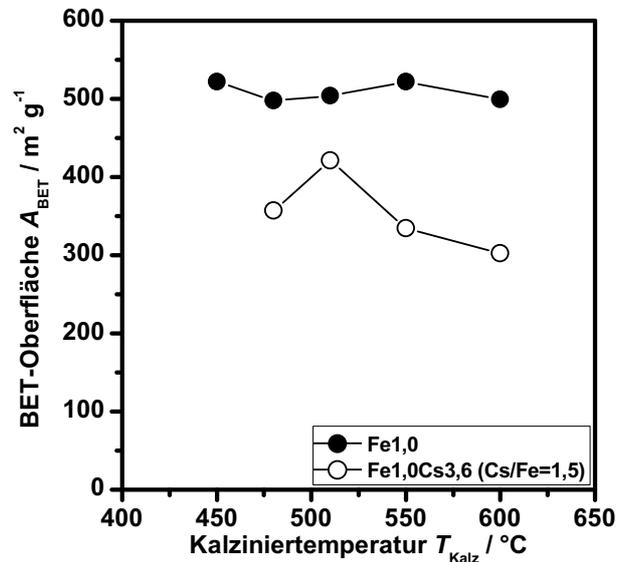


Abbildung 4.2: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von Katalysatoren mit und ohne Cs von der Kalzinertemperatur. $x_{\text{Fe}} = 1,0 \text{ Gew.-%}$.

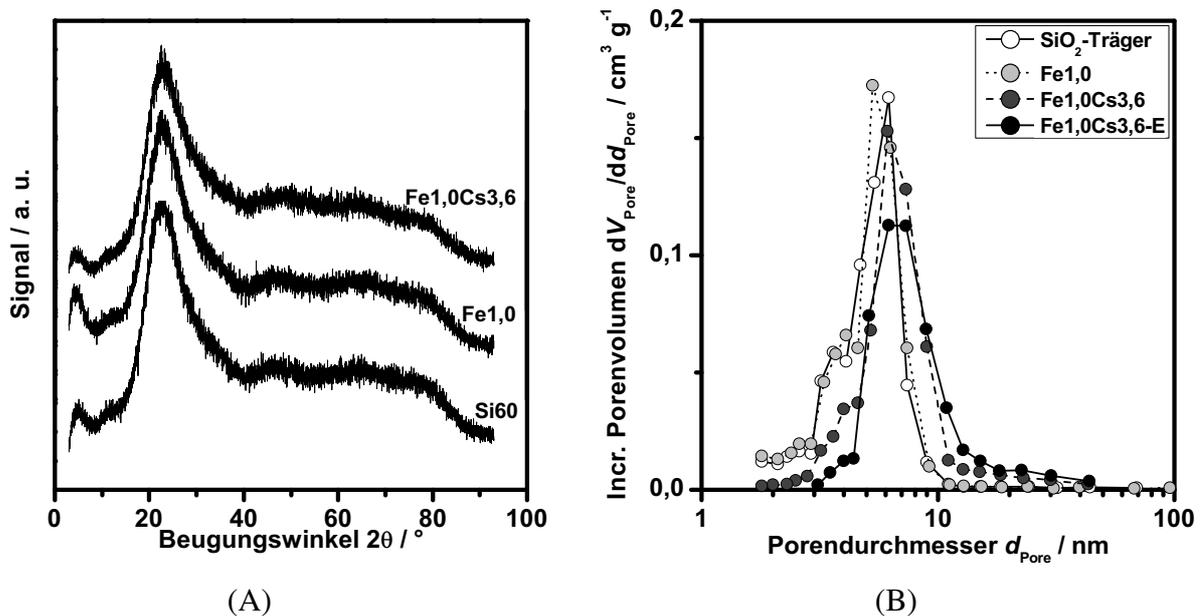


Abbildung 4.3: A) Röntgenbeugungsmuster und B) Porendurchmesser-Verteilungen (bestimmt aus Daten der N₂-Tiefteempersorption mittels der BJH-Methode [Barrett et al., 1951]) des reinen Silica-Gel-Trägers und von Eisen- und Cäsium-beladenen Katalysatoren.

thode nach Barrett et al. [1951] (BJH-Methode) aus den Daten der N₂-Tiefteempersorption bestimmt. Die erhaltenen mittleren Porendurchmesser stimmen mit den Herstellerangaben überein, und die Verteilungsbreiten der Porendurchmesser sind sehr eng. Die Imprägnierung der Katalysatoren mit Aktivkomponente sowie die Extrusion haben auf die Porendurchmesser keinen signifikanten Einfluss. Nach der Imprägnierung mit Cäsium ist die Größenverteilung um etwa 1 nm zu größeren Durchmessern verschoben.

Die **Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (REM)** in Abbildung 4.4 geben Aufschluss über die Oberflächenstruktur der Katalysatorkörner und ihre Veränderung durch Extrusion. Deutlich erkennbar sind die Primärpartikel des Bindermaterials Ludox AS-40 (Abb. 4.4 unten rechts, $d_{\text{Partikel}} \approx 20 \text{ nm}$), die die Oberfläche der Katalysatorkörner ($d_{\text{Partikel, SiO}_2} \approx 60\text{-}200 \mu\text{m}$) überziehen und die Verbindung zwischen den einzelnen Körnern herstellen (oben rechts).

Im Vergleich zu der rauhen und erkennbar porösen Oberfläche des nicht imprägnierten SiO₂-Kornes (Abb. 4.4 unten links) erscheint die Oberfläche nach der Imprägnierung mit Eisen-Acetylacetonat und dem anschließenden Kalzinieren sehr glatt und fast unporös (Abb. 4.5A). Die Zugabe von Cs scheint diesen Trend weiter zu verstärken (Abb. 4.5B). Wie schon zuvor gezeigt, führt jedoch ausschließlich die Imprägnierung mit Cäsium zu einer signifikanten Verringerung der BET-Oberfläche, nicht jedoch die Imprägnierung mit Eisen.

Bei Untersuchungen der Katalysatoroberfläche mittels EDXRF (Energiedispersive Röntgenspektroskopie), die gleichzeitig mit den REM-Aufnahmen gemacht wurden, konnten keine Spuren von Eisen oder Cäsium festgestellt werden. Die zum Teil erkennbaren Agglomerate auf der Katalysatoroberfläche (z. B. in Abb. 4.5) besitzen demnach die gleiche Zusammensetzung wie das Trägermaterial und stellen keine Eisen- oder Cäsium-reichen Phasen dar.

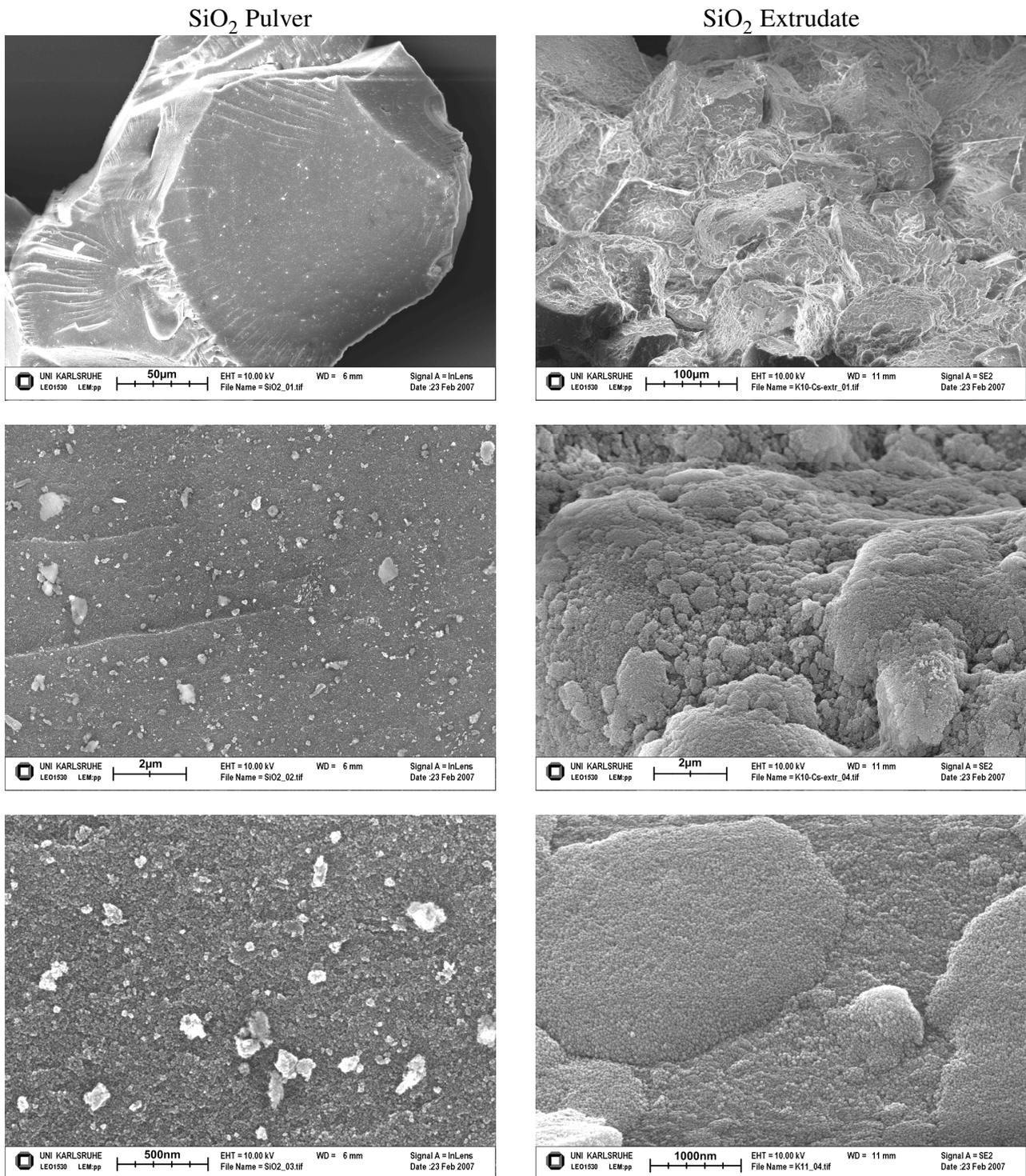


Abbildung 4.4: REM-Aufnahmen von Katalysator-Partikeln. Linke Spalte: einzelne Körner des reinen SiO₂-Pulvers (Si60, kalziniert); rechte Spalte: Extrudate (Si60-E) mit dem Binder Ludox AS-40 (kolloidales Silica-Gel).

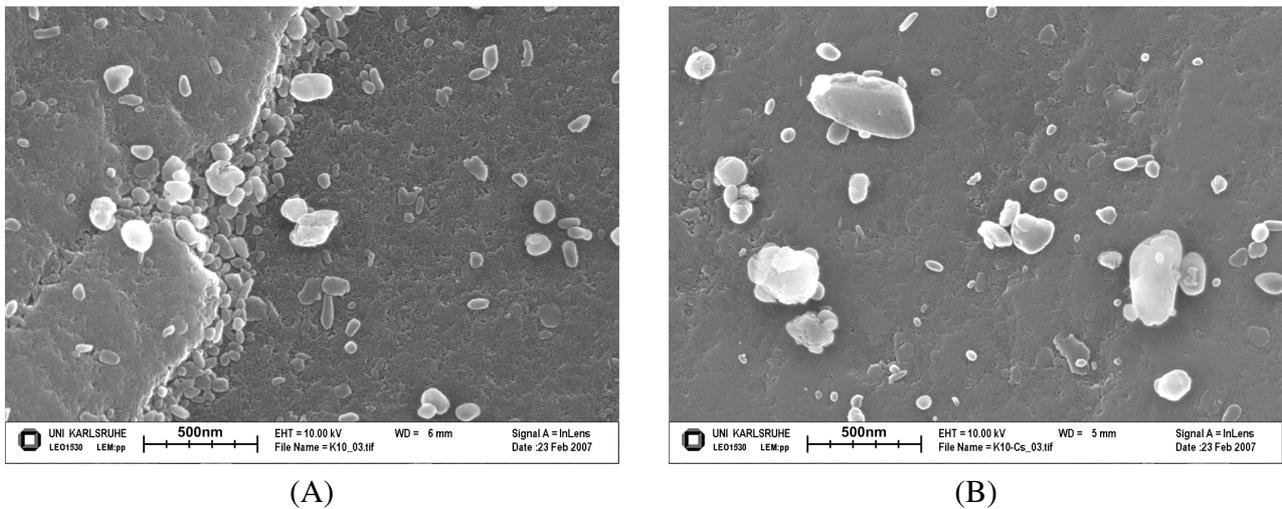


Abbildung 4.5: REM-Aufnahmen der Katalysator-Oberfläche: A) Imprägniert mit 1,0 Gew.-% Fe (Katalysator Fe1,0) B) zusätzlich imprägniert mit 1,7 Gew.-% Cs (Katalysator Fe1,0Cs1,7).

4.1.2 Oberflächeneigenschaften

Hydroxylgruppen der Katalysatoren

In Abbildung 4.6 ist für zwei Proben beispielhaft der Verlauf der Massenänderung beim Erhitzen im Luftstrom während der thermogravimetrischen Analyse (TGA) dargestellt. Der Massenverlust von Silica-Gelen oberhalb von 190 °C kann der Dehydroxylierung von Silanol-Gruppen (Si-OH) unter Ausbildung von Siloxan-Gruppen (Si-O-Si) durch Abspaltung von Wasser zugeschrieben werden [Zhuravlev, 1989]. Somit kann aus dem Massenverlust die Anzahl der OH-Gruppen n_{OH} auf der Oberfläche bestimmt werden [Ek et al., 2001; Mueller et al., 2003]:

$$n_{OH} = 2n_{H_2O} = 2 \cdot \frac{m_{Kat}(190 \text{ °C}) - m_{Kat}(1100 \text{ °C})}{\tilde{M}_{H_2O}} \quad (4.1)$$

Daraus kann dann unter Kenntnis der spezifischen Oberfläche die OH-Gruppen-Dichte ρ_{OH} bestimmt werden:

$$\rho_{OH} = \frac{n_{OH} \cdot N_A}{m_{Kat} \cdot A_{BET}}, \quad [\rho_{OH}] = nm^{-2}. \quad (4.2)$$

Für nicht kalziniertes Silica-Gel beträgt der Massenverlust zwischen 190 und 1100 °C 3,8 % (s. Abbildung 4.6). Dies entspricht einer OH-Gruppen-Dichte von 5,1 Si-OH/nm². Nach dem Kalzinieren bei 600 °C beträgt der Massenverlust nur noch 1,5 %, was 2,1 Si-OH/nm² entspricht. Wie aus Abbildung 4.7A ersichtlich ist, führt die Imprägnierung des Trägers mit Eisen mit steigenden Eisen-Gehalten zu leicht steigenden Massenverlusten in der TGA. Da die spezifische Oberfläche nahezu nicht vom Eisen-Gehalt abhängt (s. Abb. 4.1A), steigt entsprechend die OH-Gruppen-Dichte mit zunehmendem Eisen-Gehalt leicht an (s. Abb. 4.7B). Eine Ausnahme hiervon stellt der Katalysator Fe1,0-E dar, der eine vergleichsweise niedrige OH-Gruppen-Dichte aufweist. Dies liegt vermutlich an der im Vergleich zu den anderen Extrudaten hohen spezifischen Oberfläche.

Mit zunehmendem Cäsium-Gehalt nimmt der Massenverlust in der TGA linear ab (Abb. 4.8A). Da die spezifische Oberfläche durch Cs stark reduziert wird, resultiert eine zunehmende OH-Gruppen-Dichte, die Werte bis zu 6 Si-OH/nm² erreicht (Abb. 4.8B).

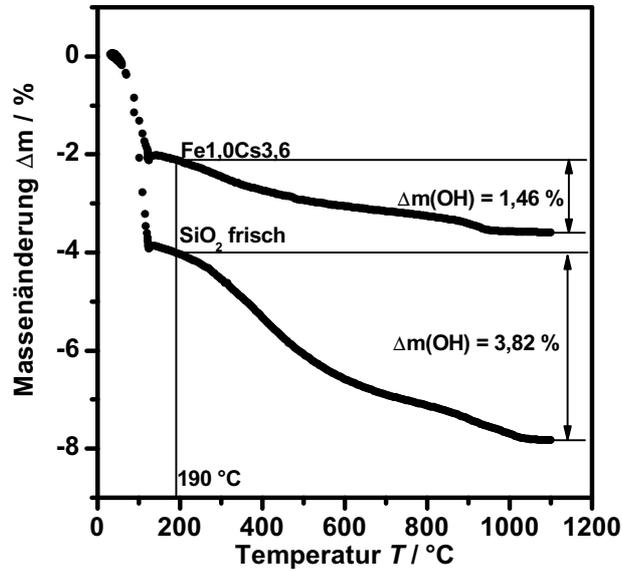


Abbildung 4.6: Beispiele für die Massenänderung von Katalysatoren beim Erhitzen im Luftstrom. Der Massenverlust unterhalb von 190 °C wird adsorbiertem Wasser zugeschrieben. Aus dem Massenverlust oberhalb von 190 °C kann nach Gleichung (4.1) die Anzahl der OH-Gruppen an der Oberfläche bestimmt werden. (Analysebedingungen: 16 ml min⁻¹ Luft, mit 10 K/min bis 120 °C, 2 h halten bei 120 °C, mit 2 K/min bis 1100 °C).

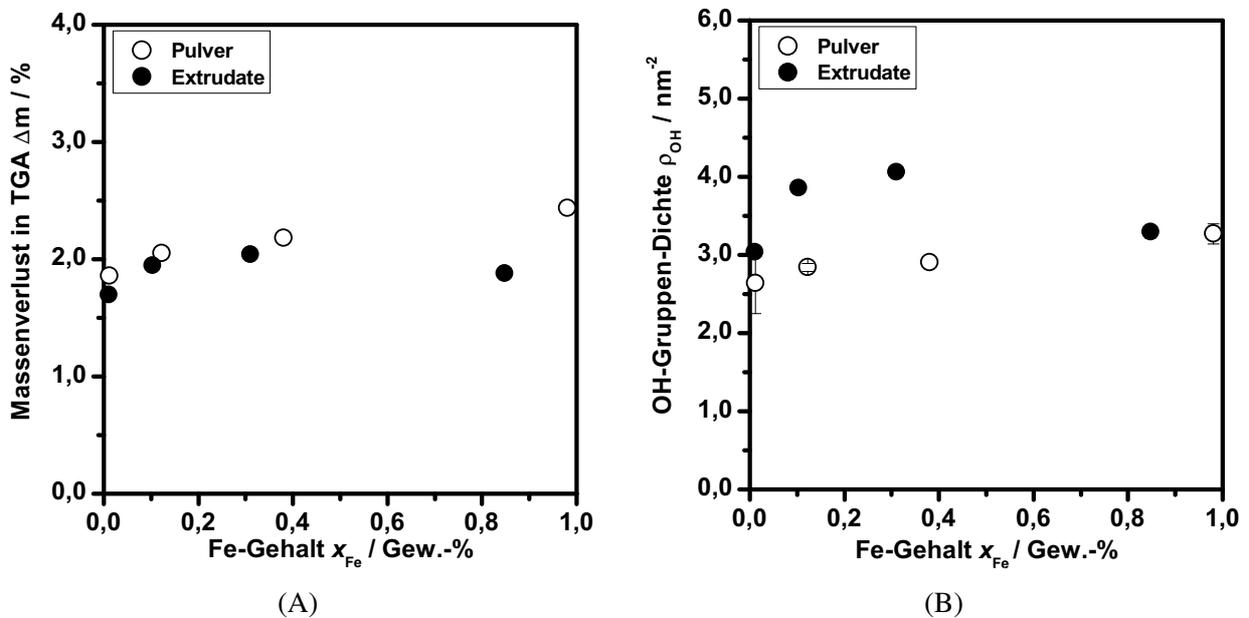


Abbildung 4.7: A) Massenverlust und B) OH-Gruppen-Dichte als Funktion des Eisen-Gehaltes ($T_{\text{Kalz}} = 600\text{ °C}$).

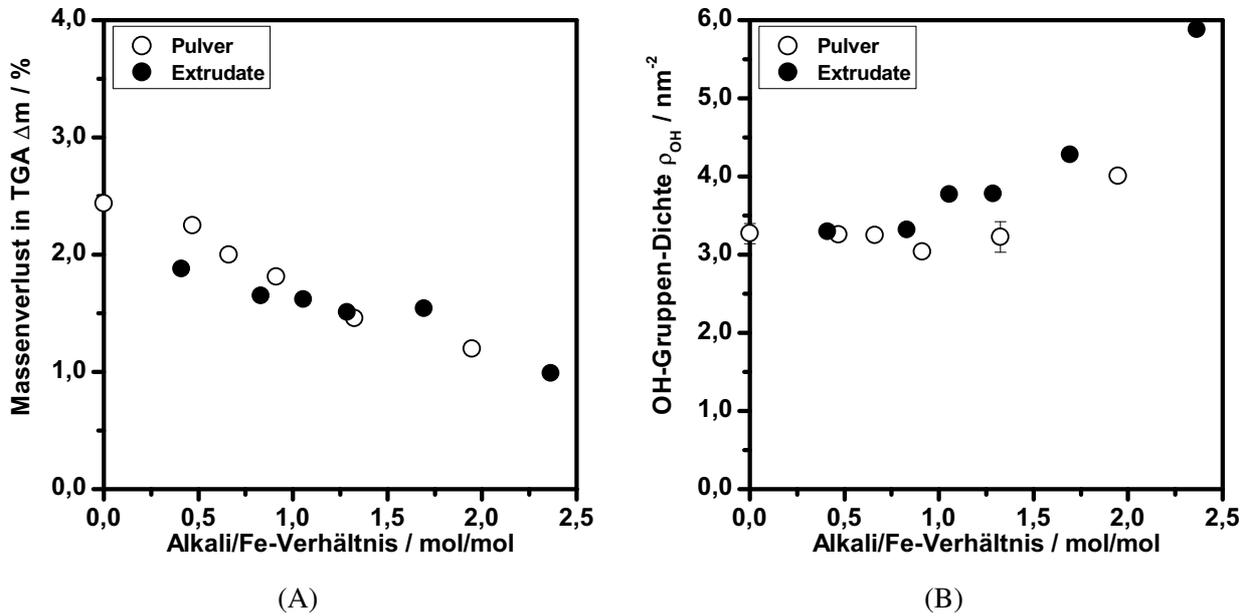


Abbildung 4.8: A) Massenverlust und B) OH-Gruppen-Dichte als Funktion des Alkali/Eisen-Verhältnisses (1,0 Gew.-% Fe, $T_{Kalz} = 600$ °C).

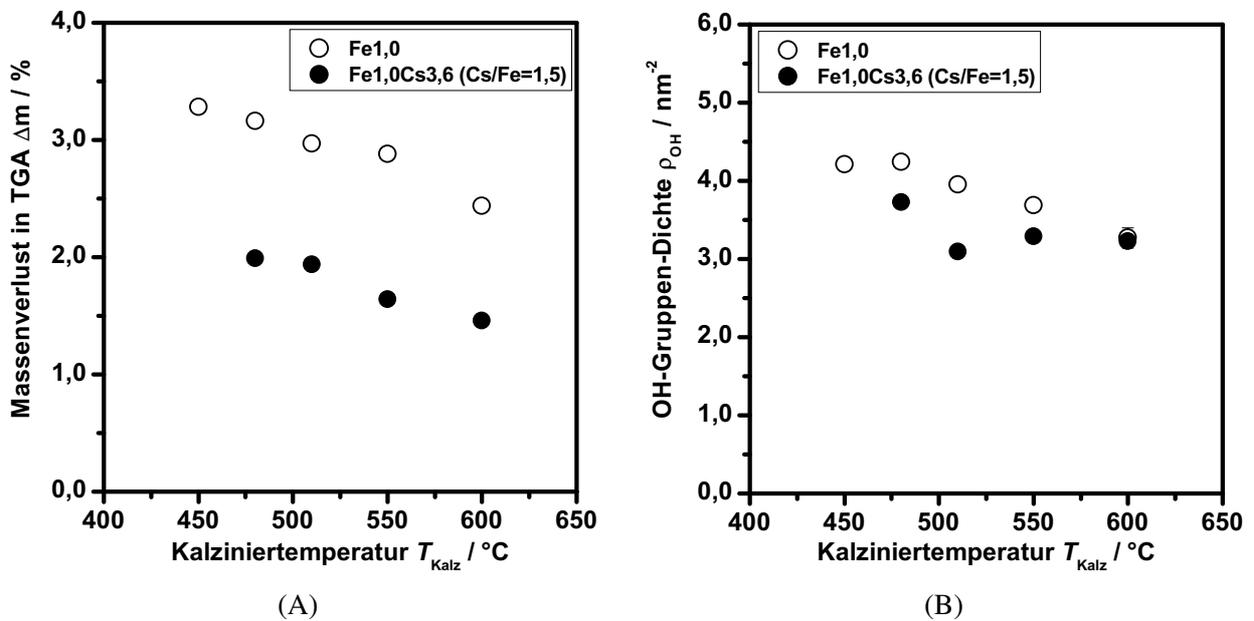


Abbildung 4.9: A) Massenverlust und B) OH-Gruppen-Dichte als Funktion der Kalziniertemperatur (1 Gew.-% Fe, nicht-extrudierte Proben).

Mit steigender Kalziniertemperatur nehmen der Massenverlust während der TGA und die OH-Gruppen-Dichte ab (Abb. 4.9). Im Falle der mit Cs imprägnierten Katalysatoren ist trotz abnehmenden Massenverlustes eine nahezu von der Kalziniertemperatur unbeeinflusste OH-Gruppen-Dichte zu beobachten (Abb. 4.9B).

Temperaturprogrammierte Desorption von NH₃ (NH₃-TPD)

Zur Quantifizierung der desorbierenden NH₃-Moleküle bei der NH₃-TPD wurde ein Massenspektrometer verwendet. Während dem Aufheizen der Katalysator-Probe desorbiert nicht nur NH₃, sondern es tritt auch eine Abspaltung von Wasser durch Dehydroxylierung von Si-OH-Gruppen auf, wie zuvor gezeigt wurde. Bei der Ionisierung des entstandenen Wassers im Massenspektrometer werden hauptsächlich Fragmente mit den Massenzahlen $m/q = 18$ (100 %), $m/q = 17$ (21,2 %) und $m/q = 16$ (0,9 %) erzeugt [NIST Mass Spec Data Center, 2010]. Dadurch wird der Verlauf der üblicherweise bei der NH₃-TPD verwendeten Massenzahl $m/q = 17$ verfälscht. Deshalb wird in der vorliegenden Arbeit die Massenzahl $m/q = 16$ zur Quantifizierung von NH₃ verwendet, die weniger von Wasser-Fragmenten beeinflusst ist und noch 80 % der Signalintensität von $m/q = 17$ aufweist [NIST Mass Spec Data Center, 2010]. Die Verwendung von $m/q = 16$ in der NH₃-TPD wurde mit der gleichen Begründung auch von Wang et al. [2005] durchgeführt.

Beispiele für typische Verläufe des Signales der Massenzahl $m/q = 16$ (normiert auf das Proben-gewicht) während der NH₃-TPD von der Oberfläche verschiedener Katalysatoren sind in Abbildung 4.10A dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei allen Proben nur ein Desorptions-Peak vorhanden ist, mit einem Maximum bei einer Temperatur von etwa 123 °C (± 2 °C). Der erneute Anstieg des Signales bei Temperaturen oberhalb von 450 °C ist mit großer Wahrscheinlichkeit nicht der Desorption von Ammoniak zuzuordnen, sondern der bei diesen Temperaturen deutlich verstärkten Dehydroxylierung des Silica-Gel-Trägers. Die dadurch erzeugten Mengen an Wasser sind ausreichend groß um ein signifikantes Signal der Massenzahl $m/q = 16$ zu erzeugen. Im Signal von $m/q = 18$ (H₂O) wurde ein entsprechender Anstieg in diesem Temperaturbereich beobachtet.

Aus dem Flächeninhalt des Desorptions-Peaks kann nach vorheriger Kalibrierung die desorbierte Stoffmenge n_{NH_3} bestimmt werden. Wird diese auf die spezifische Oberfläche des jeweiligen Katalysators bezogen, so wird die Oberflächendichte der NH₃-Adsorptionsplätze erhalten:

$$\rho_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3} \cdot N_A}{m_{\text{Kat}} \cdot A_{\text{BET}}}, \quad [\rho_{\text{NH}_3}] = \text{nm}^{-2}. \quad (4.3)$$

Die Abhängigkeit der Oberflächendichte der NH₃-Adsorptionsplätze vom Eisen-Gehalt, vom Alkali/Fe-Verhältnis und von der Kalziniertemperatur ist in den Abbildungen 4.10B-D dargestellt.

Mit steigendem Eisen-Gehalt wurde für Kontakte ohne Cäsium eine zunehmende Oberflächendichte der NH₃-Adsorptionsplätze beobachtet (Abb. 4.10B). Diese Zunahme ist jedoch nicht linear sondern scheint mit einem logarithmischen Zusammenhang einem Grenzwert zuzustreben. Aus der Ableitung dieser Funktion wird erhalten, dass die Anzahl der NH₃-Adsorptionsplätze, die pro Eisen-Atom erzeugt werden, im betrachteten Intervall von 0,5 auf 0,1 NH₃/Fe abnimmt (Abb. 4.10B).

Die Zugabe von Cäsium zu diesen Katalysatoren führt zu einer Abnahme der Menge an adsorbiertem NH₃ und einer Reduktion der Dichte der sauren Zentren auf das Niveau des reinen Silica-Gel-Trägers (s. Abb. 4.10C).

Niedrigere Kalziniertemperaturen führen zu erhöhter NH₃-Sorptionskapazität, wie Abbildung 4.10D zeigt, mit einem Maximum bei $T_{\text{Kalz}} = 480$ °C. Dies gilt jedoch nur für Katalysatoren, die

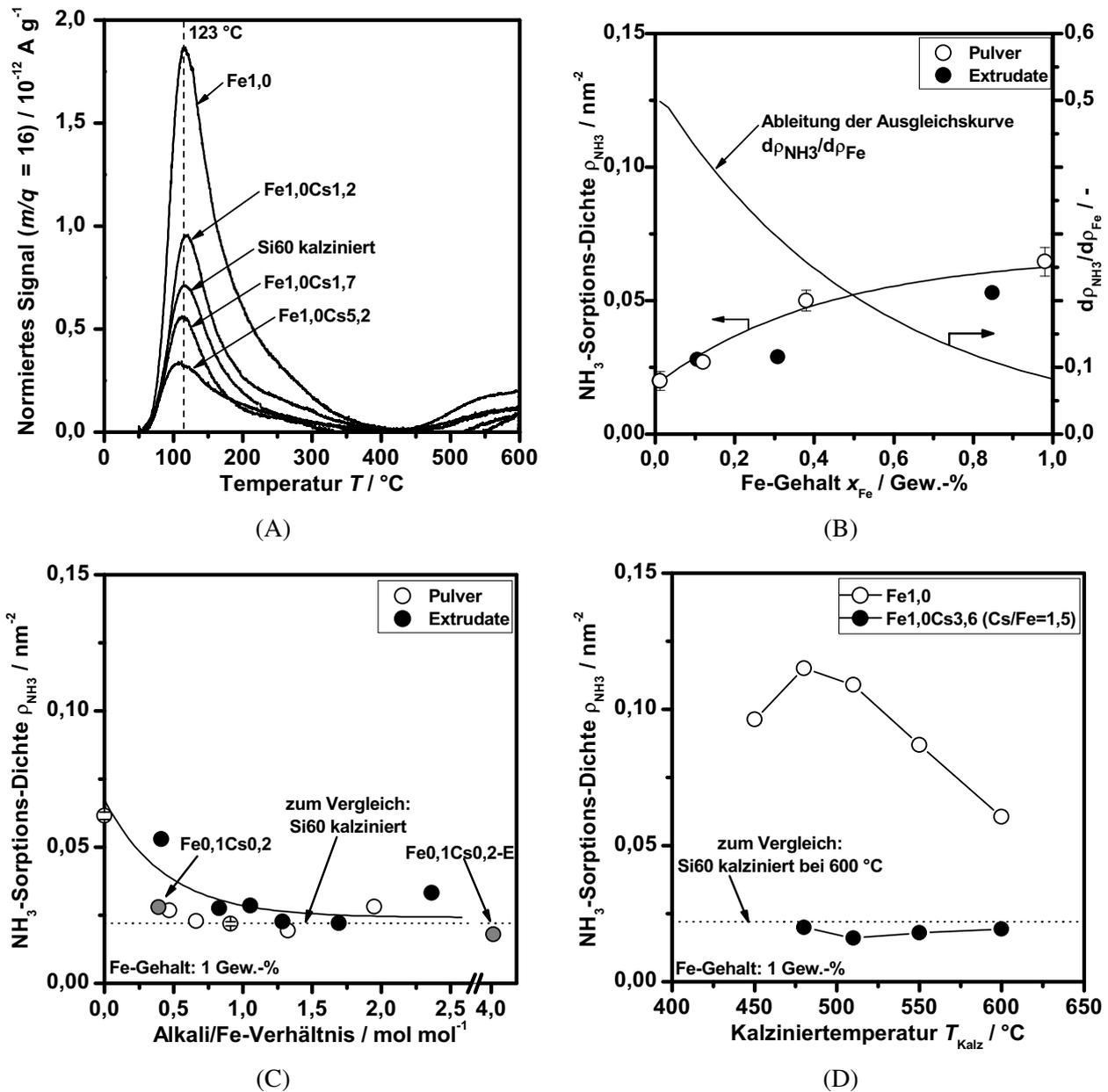


Abbildung 4.10: (A) Beispiele typischer Verläufe des auf das Probengewicht normierten MS-Signales für $m/q = 16$ bei der NH_3 -TPD als Funktion der Temperatur. (B)-(D) Oberflächendichte der NH_3 -Adsorptionsplätze in Abhängigkeit von (B) Eisen-Gehalt (ohne Promotor, $T_{Kalz} = 600$ °C), (C) Alkali/Fe-Verhältnis (1 Gew.-% Fe, $T_{Kalz} = 600$ °C) und (D) der Kalziniertemperatur (1 Gew.-% Fe, nur pulverförmige Proben).

kein Cäsium enthalten. Cs-haltige Katalysatoren weisen unabhängig von ihrer Kalziniertemperatur eine konstante NH_3 -Sorptionskapazität auf (Abb. 4.10D).

Oxidationszustand und Reduzierbarkeit der Eisenspezies

Abbildung 4.11 zeigt den H_2 -Verbrauch als Funktion der Zeit für verschiedene Katalysatoren während der temperaturprogrammierten Reduktion mit Wasserstoff (H_2 -TPR). Der H_2 -Verbrauch bei der Reduktion des Silica-Gel-Trägers findet erst bei sehr hohen Temperaturen und in einem weiten Bereich statt. Mit steigendem Eisen-Gehalt verschiebt sich dieser Reduktionspeak zu niedrigeren Temperaturen (Abb. 4.11A). Bei niedrigerem Eisen-Gehalt ist nur ein einziger Reduktionspeak vorhanden. Im Reduktionsprofil des Katalysators mit 1,0 Gew.-% Fe erscheinen noch zwei weitere Peaks bei 405 °C und bei 900 °C.

Die physikalische Mischung aus Fe_2O_3 und Si60 (1,0 Gew.-% Fe) weist einen breiten Reduktionspeak zwischen 300 und 800 °C auf mit einem Maximum bei 535 °C. Dies ist in guter Übereinstimmung mit TPR-Profilen von reinem Fe_2O_3 [Munteanu et al., 1997] und von Fe/SiO₂-Katalysatoren mit höheren Fe-Gehalten (> 1,5 Gew.-%) [Decyk et al., 2003; Lobree et al., 1999].

Die Interpretation der Stoffmenge an Wasserstoff, die in der Reduktion umgesetzt wird, bereitet für die Katalysatoren mit niedrigem Eisen-Gehalt Schwierigkeiten, da hierbei unerwartet hohe H_2 /Fe-Verhältnisse erhalten wurden. Dies kann entweder durch die Reduktion von Eisen-Verun-

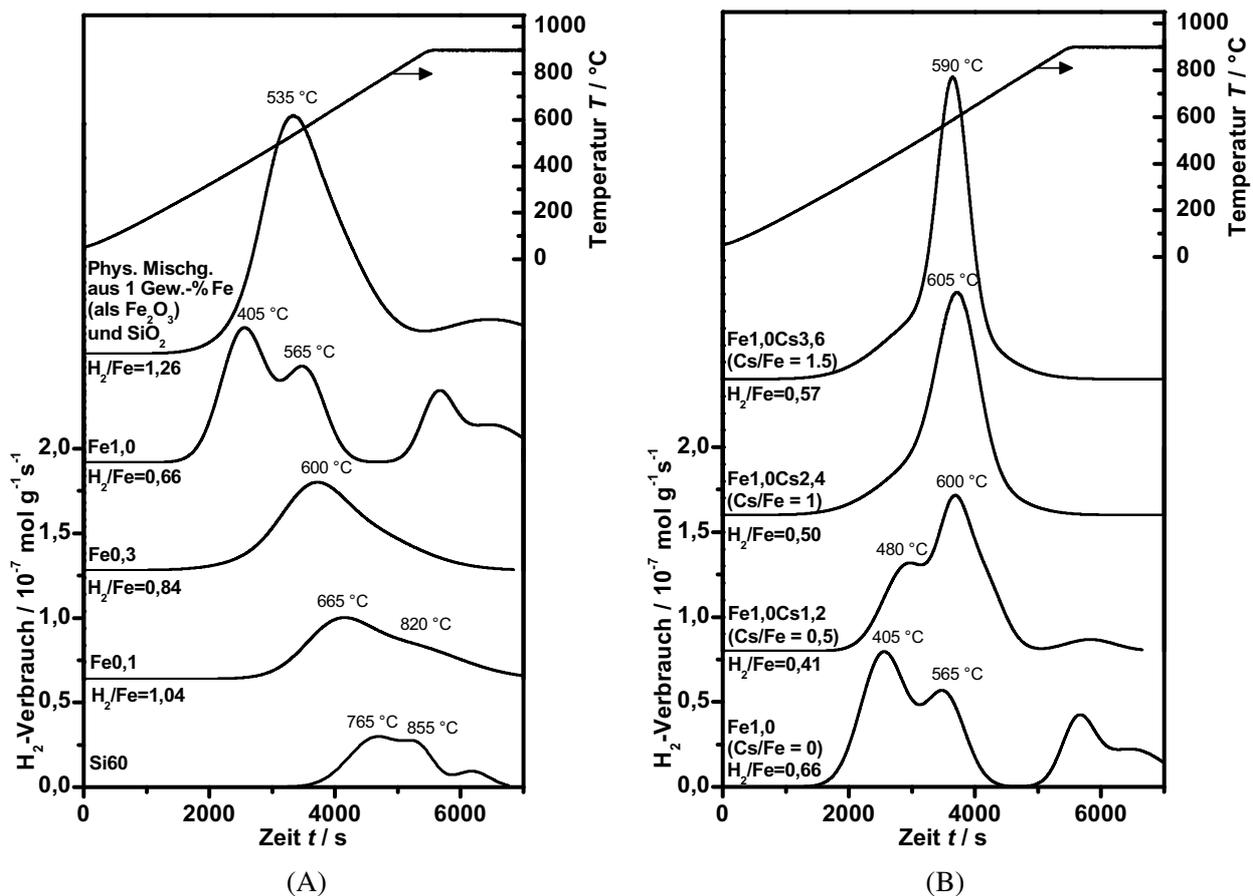


Abbildung 4.11: Verläufe des H_2 -Verbrauchs während Reduktionsversuchen (H_2 -TPR) von Katalysatoren mit (A) unterschiedlichem Eisen-Gehalt und (B) unterschiedlichen Alkali/Eisen-Verhältnissen (1 Gew.-% Fe).

reinigung verursacht sein oder durch eine von Wasserstoff induzierte Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen an der Oberfläche unter Umsetzung von H_2 [Ciuparu et al., 2004]. Zwar wurde bei der Berechnung der H_2 -Verbrauch des Trägers stets vom H_2 -Verbrauch des Katalysators abgezogen, doch da nur kleine Unterschiede zwischen den Signalverläufen für die niedrig-beladenen Katalysatoren – vor allem der Probe Fe0,1 – und dem Silica-Gel-Träger bestehen, wird die Messgenauigkeit für diese Messungen stark reduziert. Mit ausreichender Genauigkeit können somit nur die H_2/Fe -Verhältnisse für Katalysatoren mit 1 Gew.-% Fe zur Interpretation des Oxidationszustandes der Eisen-Spezies herangezogen werden.

Aufgrund der Stöchiometrie ist für eine Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} ein H_2/Fe -Verhältnis von 0,5 zu erwarten. Für eine vollständige Reduktion zu Fe^0 beträgt das H_2/Fe -Verhältnis 1,5. Für die physikalische Mischung aus Fe_2O_3 und Si60 wurde ein H_2/Fe -Verhältnis von 1,26 beobachtet. Dies deutet auf eine fast vollständige Reduktion der Eisen-Spezies hin. Im Gegensatz dazu weist der mit Eisen imprägnierte Träger Fe1,0 nur einen Wert von $H_2/Fe = 0,66$ auf. Daraus kann auf eine vollständige Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} und eine nur teilweise Reduktion zu Fe^0 geschlossen werden.

Wie in Abbildung 4.11B gezeigt ist, führt die Zugabe von Cäsium bei konstantem Eisen-Gehalt zu drei Veränderungen des TPR-Profiles:

- die Reduktionspeaks werden zu höheren Temperaturen verschoben,
- der Hochtemperatur-Peak bei 900 °C verschwindet und
- der erste Reduktionspeak im Bereich 400–500 °C wird stark verkleinert.

4.1.3 Zusammenfassung und Diskussion der Katalysator-Charakterisierung

Die untersuchten Katalysatoren weisen hohe spezifische Oberflächen auf, die mit zunehmendem Cs-Gehalt abnehmen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Alkali-Ionen zur Verglasung der Oberfläche von Silica-Gelen führen [Iler, 1979, S. 548f]. Die Porendurchmesser sind im vom Hersteller angegebenen Bereich um 6 nm, und das Silica-Gel-Trägermaterial liegt röntgen-amorph vor. Die Imprägnierung mit Eisen oder Cäsium-Salzen führt zu keiner mit REM oder XRD erkennbaren Bildung von Kristallen oder amorphen Anhäufungen dieser Stoffe. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen von Wang et al. [2005], die erst ab Fe-Gehalten größer 5 Gew.-% Fe_2O_3 -Kristalle detektieren konnten. Die Porenstruktur wird durch Imprägnierung und Extrusion ebenfalls nicht signifikant verändert.

Mit steigendem Eisen-Gehalt nimmt bei konstant bleibender spezifischer Oberfläche die Anzahl der OH-Gruppen der Katalysatoren zu. Daraus kann geschlossen werden, dass durch das Aufbringen von Eisen höchstwahrscheinlich Eisen-Hydroxo-Spezies gebildet werden. Die Imprägnierung mit Cäsium führt zu einer abnehmenden Anzahl an OH-Gruppen; jedoch sinkt die spezifische Oberfläche bei zunehmendem Cs-Gehalt so stark ab, dass die OH-Gruppen-Dichte gleichzeitig zunimmt. Höhere Kalzinertemperaturen haben eine verringerte OH-Gruppen-Dichte zur Folge, was zeigt, dass während des Kalzinierens eine Dehydroxylierung der OH-Gruppen an der Oberfläche stattfindet.

Untersuchungen zur temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak (NH_3 -TPD) ergaben, dass für alle Katalysatoren nur ein einziges Desorptions-Maximum bei einer Temperatur von etwa 120 °C existiert. Eine veränderte Katalysatorzusammensetzung ändert nicht die Lage des Desorptions-Maximums sondern nur dessen Fläche. Da die NH_3 -Sorption an sauren Zentren erfolgt, zeigt

dies, dass sich durch das Aufbringen von Eisen und/oder Cäsium lediglich die Anzahl der sauren Zentren verändert, jedoch nicht deren spezifische Eigenschaften, wie z. B. die Säurestärke. Die vergleichsweise niedrige NH_3 -Desorptionstemperatur weist auf eine schwache Wechselwirkung zwischen den NH_3 -Molekülen und der Katalysator-Oberfläche hin, in der die Physisorption gegenüber der Chemisorption überwiegt [Lok et al., 1986]. Diese Interpretation stammt jedoch aus Untersuchungen mit Zeolithen. Im Gegensatz dazu zeigten Untersuchungen zur Dehydrierung von iso-Propanol von Moens et al. [2007], dass Eisen-Silica-Gel-Katalysatoren saure Zentren aufweisen, die mit hoher Wahrscheinlichkeit Lewis-sauer sind, wie Messungen der IR-Absorptionsspektren von adsorbiertem Pyridin an Eisen-Silica-Gel-Proben nahelegen [Connell und Dumesic, 1987].

Mit zunehmendem Eisen-Gehalt steigt die Anzahl der sauren Zentren auf Katalysatoren ohne Cäsium. Da dies nicht linear erfolgt, sondern logarithmisch einem Grenzwert zustrebt, deutet dies auf eine zunehmende Aggregation und eine abnehmende Dispersion der Eisen-Spezies mit zunehmendem Eisen-Gehalt hin. Bestätigt wird dies durch Moens et al. [2007], die – in Anwesenheit eines Promotors ($\text{Rb}/\text{Fe} = 10$) – mittels UV-vis-Spektroskopie feststellten, dass sich bei Eisen-Gehalten oberhalb von 0,2 Gew.-% und insbesondere oberhalb von 1 Gew.-% oligonukleare Eisenoxid-Cluster bilden können.

Die Zugabe von Cäsium zu diesen Katalysatoren führt ab einem Alkali/Eisen-Verhältnis von etwa 0,5 zum Rückgang der Dichte der sauren Zentren auf das Niveau des reinen Silica-Gels. Dies zeigt, dass Cäsium die von den Eisen-Spezies erzeugten sauren Zentren vollständig neutralisiert.

Zusätzlich zur Zusammensetzung hat auch die Kalziniertemperatur einen wesentlichen Einfluss auf die sauren Zentren, sofern diese nicht schon durch Cäsium neutralisiert wurden. Für unpromotierte Katalysatoren wurde eine maximale Dichte saurer Zentren bei einer Kalziniertemperatur von 480 °C beobachtet. Dies legt den Schluss nahe, dass niedrigere Kalziniertemperaturen zu einer erhöhten Eisen-Dispersion führen, gekoppelt mit einem erhöhten Anteil an Einzelatomen. Von Duma und Hönicke [2000] wurde vorgeschlagen, Katalysatoren bei hoher Temperatur, mindestens bei 600 °C, zu kalzinieren. Als Begründung wurde eine dadurch erzielte verringerte Azidität des Trägers genannt. Dies ist nach der vorliegenden Untersuchung nur insofern richtig, als dass unpromotierte Katalysatoren mit steigender Kalziniertemperatur ihre sauren Zentren zu einem großen Teil verlieren. Promotierte Katalysatoren mit ausreichendem Alkali-Gehalt weisen jedoch unabhängig von der Kalziniertemperatur nahezu keine Lewis-sauren Zentren auf.

Wie zuvor gezeigt, führen erhöhte Eisen-Gehalte und niedrige Kalziniertemperaturen bei Katalysatoren ohne Promotor zur Erhöhung der Oberflächendichten von OH-Gruppen und sauren Zentren. In Abbildung 4.12 ist dargestellt, dass für unpromotierte Katalysatoren zwischen diesen Oberflächendichten ein linearer Zusammenhang besteht, der nach der Zugabe von Cäsium sehr stark reduziert wird. Da zuvor gezeigt wurde, dass die Eisen-Kationen Lewis-saure Zentren bilden, kann dieser Zusammenhang wie folgt erklärt werden: Wassermoleküle aus der Umgebungsluft können unter Ausbildung von Eisen-Hydroxo-Spezies an den Lewis-sauren Zentren adsorbieren. Diese führen zu einem zusätzlichen Massenverlust während der TGA und somit zu einer erhöhten OH-Gruppen-Dichte. Ebenso adsorbieren bei der NH_3 -TPD NH_3 -Moleküle an den sauren Zentren. Die Imprägnierung mit Cäsium neutralisiert die sauren Zentren und führt somit zu einer Entkoppelung von sauren Zentren und OH-Gruppen an der Oberfläche.

Versuche zur Reduzierbarkeit der Eisen-Spezies des Katalysators ergaben, dass mit steigendem Eisen-Gehalt die Reduktionstemperatur sinkt. Die dadurch angezeigte erhöhte Reduzierbarkeit weist auf die Bildung von kleinen Eisenoxid-Clustern hin. Nach Untersuchungen von Arena et al. [2005]

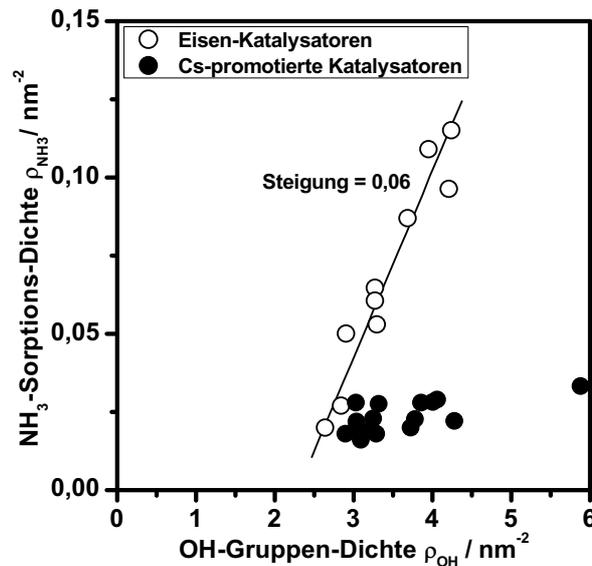


Abbildung 4.12: Zusammenhang zwischen NH_3 -Sorptions-Dichte und OH-Gruppen-Dichte an der Oberfläche promotierter und nicht-promotierter Katalysatoren.

und Yamada et al. [2003] mittels H_2 -TPR und verschiedener spektroskopischer Techniken (UV-vis, Mössbauer, EXAFS) führt die Imprägnierung von Silica-Gel mit Eisen-Salz-Lösungen, speziell mit Eisen(III)-Acetylacetonat, gefolgt von einer Kalzinierung an Luft bei Temperaturen um $600\text{ }^\circ\text{C}$ je nach Eisen-Gehalt zu einem bestimmten Anteil tetraedrisch koordinierter Fe^{3+} -Einzelatome auf der Silica-Gel-Oberfläche. Diese sind sehr stark mit der Silica-Gel-Matrix verbunden, so dass unterhalb von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ nur eine Reduktion zu Fe^{2+} , nicht jedoch zu Fe^0 möglich ist. Die in der vorliegenden Untersuchung erzeugten TPR-Profile von Katalysatoren mit niedrigem Eisen-Gehalt weisen nur einen einzigen Reduktionspeak auf. Somit kann geschlossen werden, dass in diesen Katalysatoren fast ausschließlich isolierte Fe^{3+} -Einzelatome in tetraedrischer Koordination vorliegen. Bei höheren Fe-Gehalten erscheint ein zweiter Reduktionspeak bei niedrigerer Temperatur, der eine zweite Eisen-Spezies andeutet, die leichter zu reduzieren ist. Dies deutet auf größere Eisen-Cluster hin, in denen ein Teil der Eisen-Atome nicht nur zu Fe^{2+} , sondern vollständig reduziert werden kann, wie der zusätzliche Peak bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ zeigt. Auch das gemessene H_2/Fe -Verhältnis von 0,66 lässt diesen Schluss zu, denn zur Reduktion aller Fe^{3+} zu Fe^{2+} sind $0,5\text{ H}_2$ -Moleküle pro Fe-Atom notwendig, zur vollständigen Reduktion 1,5.

Die zusätzliche Imprägnierung der $\text{FeO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren mit Cäsium führt dazu, dass die Reduzierbarkeit der Eisen-Spezies mit steigendem Cäsium-Gehalt verringert wird. Zusätzlich kann im TPR-Experiment nur noch eine Eisen-Spezies unterschieden werden. Gemäß den Untersuchungen von Arena et al. [2005] zeigt dies, dass die Dispersion der Eisen-Spezies erhöht wird und dass die Bildung von „Single-Sites“ bevorzugt stattfindet. Es wurde von Wang et al. [2005] und von Moens et al. [2007] durch Untersuchungen mit UV-vis, EPR und XANES gezeigt, dass in Abwesenheit von Alkalimetallen die Bildung größerer Eisenoxid-Cluster auf der Silica-Gel-Oberfläche stattfindet. Die Zugabe eines Alkalimetall-Promotors (in diesen Untersuchungen KCl bzw. Rb_2SO_4) führt dann zu einer Umwandlung dieser Cluster zu isolierten, tetraedrisch koordinierten Eisen-Spezies. Auf Grund der ähnlichen Eigenschaften der Alkalimetalle kann geschlossen werden, dass diese Umwandlung

auch bei Verwendung von Cs-Acetat als Promotor auftritt.

Die hier gezeigten Ergebnisse und die Literaturangaben stimmen darin überein, dass die Imprägnierung mit Alkalimetall-Salzen zu einer erhöhten Dispersion der Eisen-Spezies und zu einer Neutralisierung der sauren Zentren führt. Außerdem werden tetraedrisch koordinierte Eisen-Spezies gebildet. Über die Struktur der Alkalimetalle kann jedoch nur spekuliert werden: Es ist zum einen möglich, dass diese als Ionen vorliegen und die Gegenionen einer Polykieselsäure ($\equiv\text{Si}-\text{O}^-\text{Cs}^+$) oder einer sauren Fe^{3+} -Spezies bilden. Zum anderen ist es denkbar, dass die Alkalimetalle als Oxide (Cs_2O) oder als Hydroxide (CsOH) vorliegen. Es ist keine Literaturstelle bekannt, die Hinweise zur Struktur der Alkalimetalle liefern könnte. Untersuchungen mittels Röntgenbeugung [Moens et al., 2007; Wang et al., 2005; Zhang et al., 2006], Raman-Spektroskopie und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) [Moens et al., 2007] an ähnlichen Katalysatoren lieferten lediglich den Nachweis, dass die Alkalimetalle auf dem Katalysator vorhanden sind und dass diese bei höheren Beladungen ($>2,7$ Gew.-%) kristallin vorliegen. In den genannten Fällen wurden dabei die zur Imprägnierung verwendeten Salze KCl bzw. Rb_2SO_4 nachgewiesen.

4.2 Aktivität und Selektivität der Katalysatoren

Die Katalysatoren wurden in der Epoxidierung von Propen mit N_2O eingesetzt und reaktionstechnisch charakterisiert. Zur Beschreibung der Einflüsse von Katalysatorzusammensetzung und -Herstellung auf Aktivität und Selektivität werden die Größen Aktivität k , Kornselektivität $^K S$ und Kornstabilität $^K \lambda$ verwendet. Zusätzlich wurde auch die Umsetzung des Wertproduktes Propylenoxid an den Katalysatoren untersucht, um den Einfluss des Katalysators auf die Stabilität von Propylenoxid direkt zu bestimmen. Darüber hinaus wurde untersucht, ob eine Zersetzung von N_2O am Katalysator unter Reaktionsbedingungen stattfindet.

4.2.1 Aktivität in der Umsetzung von Propen

Die Einflüsse von Eisen-Gehalt und Alkali/Eisen-Verhältnis auf den Geschwindigkeitskoeffizienten k_{C_3} (nach $t_V = 30$ min) sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Der Einfluss der Kalziniertemperatur wird in Abbildung 4.14 gezeigt.

Für Katalysatoren ohne Cäsium nimmt die Aktivität mit steigendem Eisen-Gehalt zu (Abb. 4.13A), dies jedoch nicht linear sondern anscheinend einem Grenzwert zustrebend. Die Imprägnierung mit Cäsium führt insgesamt zu höherer Aktivität der Katalysatoren (Abb. 4.13B). Hierbei wurde für Katalysatoren mit 1 Gew.-% Fe eine maximale Aktivität für Alkali/Eisen-Verhältnisse zwischen 1,2 und 1,7 beobachtet. Da für Katalysatoren mit anderen Eisen-Gehalten keine systematische Variation des Cs-Gehaltes durchgeführt wurde, kann für diese lediglich bestätigt werden, dass die Zugabe von Cs zu einer erhöhten Aktivität führt (Abb. 4.13B).

Die Kalziniertemperatur hat auf die Aktivität der Katalysatoren einen deutlichen Einfluss, wie Abbildung 4.14 zeigt. Dabei wurde durch das Absenken der Kalziniertemperatur von der Standardtemperatur 600°C auf 510 – 550°C nahezu eine Verdoppelung der Aktivität erreicht. Weiteres Absenken der Kalziniertemperatur führte wiederum zu sinkender Aktivität, insbesondere bei Cs-haltigen Katalysatoren.

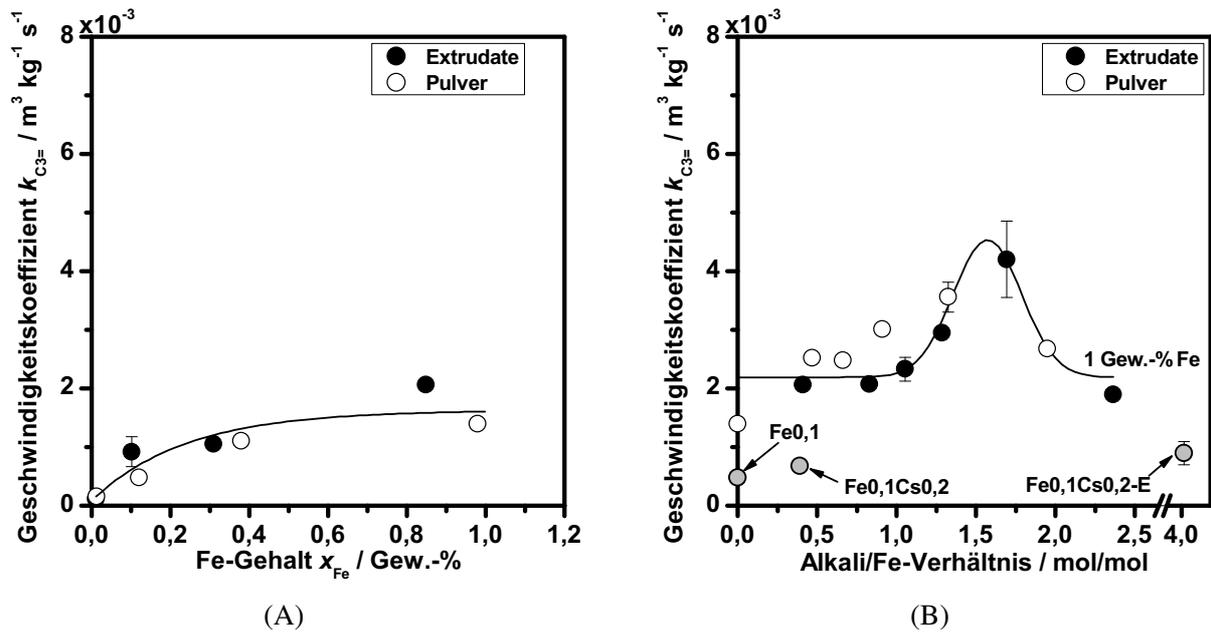


Abbildung 4.13: Geschwindigkeitskoeffizient der Propenumsetzung $k_{C_3=}$ in Abhängigkeit A) des Eisen-Gehaltes (Cs-freie Katalysatoren) und B) des Alkali/Eisen-Verhältnisses (1 Gew.-% Fe). Die eingezeichneten Kurven stellen als Trendlinien lediglich mögliche Verläufe der Aktivität dar; die maximale Aktivität in Abbildung B) liegt nicht unbedingt bei Alkali/Eisen = 1,5 sondern vielmehr im Bereich zwischen 1,2 und 1,7. $T_{Kalz} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_R = 375 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_V = 30 \text{ min}$, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .

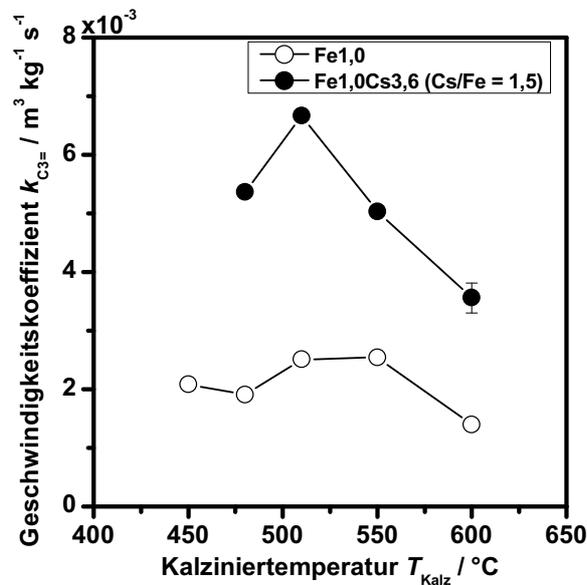


Abbildung 4.14: Geschwindigkeitskoeffizient der Propenumsetzung $k_{C_3=}$ in Abhängigkeit der Kalzinier-temperatur. 1 Gew.-% Fe, $T_R = 375 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_V = 30 \text{ min}$, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten wurde nur die Aktivmasse der Katalysatoren verwendet, die die Masse des Trägermaterials und der aufgetragenen Komponenten beinhaltet, nicht jedoch die Masse des Binders. Dadurch kann die Aktivität extrudierter und pulverförmiger Katalysatoren trotz der unterschiedlichen Gesamtmasse im Reaktor verglichen werden. Unter dieser Voraussetzung zeigt der Vergleich in Abbildung 4.13, dass die Formgebung keinen signifikanten Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren hat.

4.2.2 Selektive Bildung von Propylenoxid

Neben Propylenoxid werden bei der Umsetzung von Propen hauptsächlich höhermolekulare Produkte (HMP) gebildet. Mit Selektivitäten von jeweils kleiner als 10 % entstehen auch die Isomere von Propylenoxid Propanal, Allylalkohol und Aceton, sowie Acrolein, CO₂ und kurzkettige Alkane und Alkene. Einen detaillierten Überblick über das Produktspektrum gibt Kapitel 7. Auf den Einfluss der Katalysatoreigenschaften auf die Produktverteilung soll hier nicht näher eingegangen werden. Es sei lediglich angemerkt, dass ohne Promotor neben HMP vor allem Propanal, Acrolein und CO₂ gebildet wurde, bei zu hohen Promotor-Gehalten fast ausschließlich HMP und CO₂. Die Selektivitäts-Umsatz-Diagramme für alle Substanzen in Abhängigkeit der Katalysatorzusammensetzung finden sich in Anhang C.2. Im Folgenden wird ausschließlich die Selektivität zu Propylenoxid betrachtet.

Wie Abbildung 4.15A zeigt, weisen die beiden Selektivitätsparameter Kornselektivität K_S und Kornstabilität K_λ für Katalysatoren ohne Cäsium Werte von praktisch Null auf. Mit steigendem Gehalt an Promotor steigen auch die Werte der Selektivitätsparameter, bis bei einem Alkali/Eisen-Verhältnis von etwa 1,5 ein Maximum erreicht wird. Bei weiterer Erhöhung von Alkali/Eisen bleibt die Kornselektivität K_S in etwa konstant bei einem Wert von ca. 0,43, während die Kornstabilität K_λ

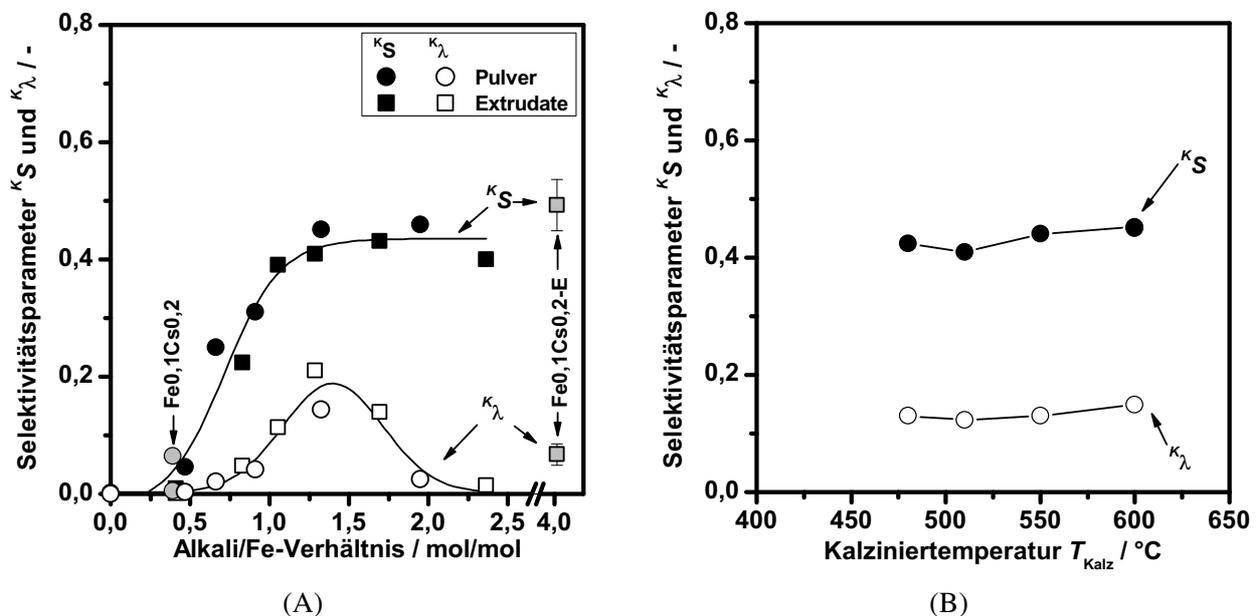


Abbildung 4.15: Kornselektivität K_S und Kornstabilität K_λ in Abhängigkeit A) vom Alkali/Eisen-Verhältnis ($T_{Kalz} = 600$ °C) und B) von der Kalziniertemperatur (Alkali/Fe = 1,5). 1 Gew.-% Fe, $T_R = 375$ °C, $t_V = 30$ –210 min, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N₂O.

wieder auf einen Wert nahe Null absinkt. Gleichzeitig wurde auch eine verstärkte Bildung von CO_2 an diesen Katalysatoren beobachtet.

Der Vergleich zwischen den Selektivitätsparametern extrudierter und pulverförmiger Katalysatoren in Abbildung 4.15A zeigt, dass die Formgebung keinen Einfluss auf die Selektivität zu Propylenoxid hat, sofern der Eintrag von Natrium durch das Bindermaterial Ludox (1,36 Gew.-% Na) in der Berechnung des Alkali/Eisen-Verhältnisses berücksichtigt wird (s. Abschnitt 3.1.1). Dies wird besonders deutlich beim Vergleich der Katalysatoren $\text{Fe}_{0,1}\text{Cs}_{0,2}$ und $\text{Fe}_{0,1}\text{Cs}_{0,2}\text{-E}$, die nur 0,1 Gew.-% Eisen enthalten. Durch die Extrusion kommen zusätzlich zu den 0,2 Gew.-% Cs, die durch Imprägnierung aufgebracht wurden, noch 0,14 Gew.-% Na hinzu, so dass sich das Alkali/Eisen-Verhältnis von 0,39 auf 4,0 erhöht. Der extrudierte Katalysator zeigt dabei eine seinem hohen Alkali/Eisen-Verhältnis entsprechende hohe Kornselektivität und gleichzeitig eine vergleichsweise hohe Kornstabilität (Abb. 4.15A).

Die Kalziniertemperatur hat keinen nennenswerten Einfluss auf die Selektivitätsparameter, wie Abbildung 4.15B zeigt.

4.2.3 Weiterreaktion von Propylenoxid

Für eine erweiterte Betrachtung des Einflusses der Katalysatorzusammensetzung auf die Stabilität von Propylenoxid wurde die direkte Umsetzung von Propylenoxid in Anwesenheit von N_2O untersucht. Bei konstanten Reaktionsbedingungen (0,15 Vol.-% Propylenoxid, 15 Vol.-% N_2O , 375 °C, $t_V = 30$ min) wurde der Geschwindigkeitskoeffizient erster Ordnung für die Umsetzung von Propylenoxid, k_{PO} , bestimmt. Abbildung 4.16 zeigt dessen Abhängigkeit vom Alkali/Eisen-Verhältnis.

Verglichen mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten der Propen-Umsetzung ist k_{PO} um etwa eine Größenordnung größer. Aus Abbildung 4.16 ist ersichtlich, dass für Katalysatoren mit Alkali/Eisen-

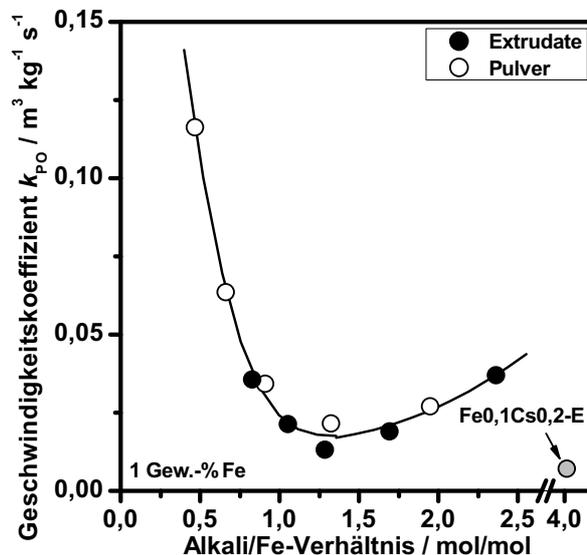


Abbildung 4.16: Geschwindigkeitskoeffizient der Umsetzung von Propylenoxid k_{PO} in Abhängigkeit vom Alkali/Eisen-Verhältnis. $T_{\text{Kalz}} = 600$ °C, $T_{\text{R}} = 375$ °C, $t_V = 30$ min, 0,15 Vol.-% Propylenoxid, 15 Vol.-% N_2O .

Verhältnissen zwischen 1,0 und 1,7 minimale Werte für k_{PO} erreicht werden, was einer maximalen Stabilität von Propylenoxid entspricht. Höhere Alkali/Eisen-Verhältnisse als 1,7 führen wieder zu einer ansteigenden Umsetzungsgeschwindigkeit von Propylenoxid.

Die Umsetzung von Propylenoxid verläuft an unpromotierten Katalysatoren hauptsächlich zu Propanal und Allylalkohol; es werden nur geringe Mengen an höhermolekularen Produkten (HMP) und CO_2 gebildet. Mit steigendem Cs-Gehalt kehrt sich dieses Verhältnis um bis bei Alkali/Eisen-Verhältnissen größer als 1,7 vor allem CO_2 und HMP und auch Aceton mit hohen Selektivitäten gebildet werden. Detailliertere Ergebnisse zum Produktspektrum der Umsetzung von Propylenoxid sind in Kapitel 7 dargestellt. Zudem finden sich die Selektivität-Umsatz-Diagramme aller Produkte der Umsetzung von Propylenoxid in Abhängigkeit vom Alkali/Eisen-Verhältnis in Anhang C.2.

4.2.4 Untersuchungen zur Zersetzung von N_2O

Es ist bekannt, dass N_2O an sauren Zentren, insbesondere an mit Eisen-Oxid dotierten Zeolithen zu N_2 und O_2 zersetzt wird [z. B. Ates und Reitzmann, 2005]. Bei Verwendung von N_2O als Oxidationsmittel ist diese Reaktion unerwünscht. Aus diesem Grund wurden die hergestellten Katalysatoren dahingehend untersucht, ob an ihnen eine Zersetzung von N_2O unter den für die Epoxidierung von Propen üblichen Reaktionsbedingungen stattfindet. Diese Untersuchungen wurden in einem separaten Versuchsaufbau durchgeführt, der in Abschnitt 3.2.6 beschrieben ist. Um eine Vergleichbarkeit mit den Versuchen zur Epoxidierung von Propen herzustellen wurden ähnliche Verweilzeiten gewählt ($t_{mod} = 270\text{--}340 \text{ s kg m}^{-3}$). Es wurde der Temperaturbereich zwischen 375 und 550 °C untersucht.

Die Aktivität ausgewählter Katalysatoren für die Zersetzung von N_2O ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Die Geschwindigkeitskoeffizienten zur Erstellung des Arrhenius-Diagrammes in Abbildung 4.17B wurden unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung ermittelt. Aus dem Arrhenius-Diagramm wurden Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren für die untersuchten Katalysatoren bestimmt, welche in Tabelle 4.2 zu finden sind. Mit steigendem Eisen-Gehalt steigt auch die Zersetzungs-Aktivität der Katalysatoren, während der Cäsium-Gehalt keinen signifikanten Einfluss auf die N_2O -Zersetzung hat. An den verwendeten Katalysatoren konnte eine nennenswerte Zersetzung von N_2O (> 3 %) erst bei Temperaturen oberhalb von 475 °C beobachtet werden. Der Katalysator Fe0,1 zeigt erst bei 550 °C einen N_2O -Umsatz von > 3 % (Abb. 4.17A).

Tabelle 4.2: Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren ausgewählter Katalysatoren für die Zersetzung von N_2O (Daten aus Abbildung 4.17).

Katalysator- bezeichnung	Aktivierungsenergie E_A in kJ mol^{-1}	Frequenzfaktor k_0 in $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Geschwindigkeits- koeffizient bei 500 °C k_{500} in $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Fe0,1	119	$4,46 \times 10^3$	$3,94 \times 10^{-5}$
Fe0,3	116	$8,71 \times 10^3$	$1,24 \times 10^{-4}$
Fe1,0	141	$8,55 \times 10^5$	$2,24 \times 10^{-4}$
Fe1,0Cs3,6	141	$6,80 \times 10^5$	$2,01 \times 10^{-4}$

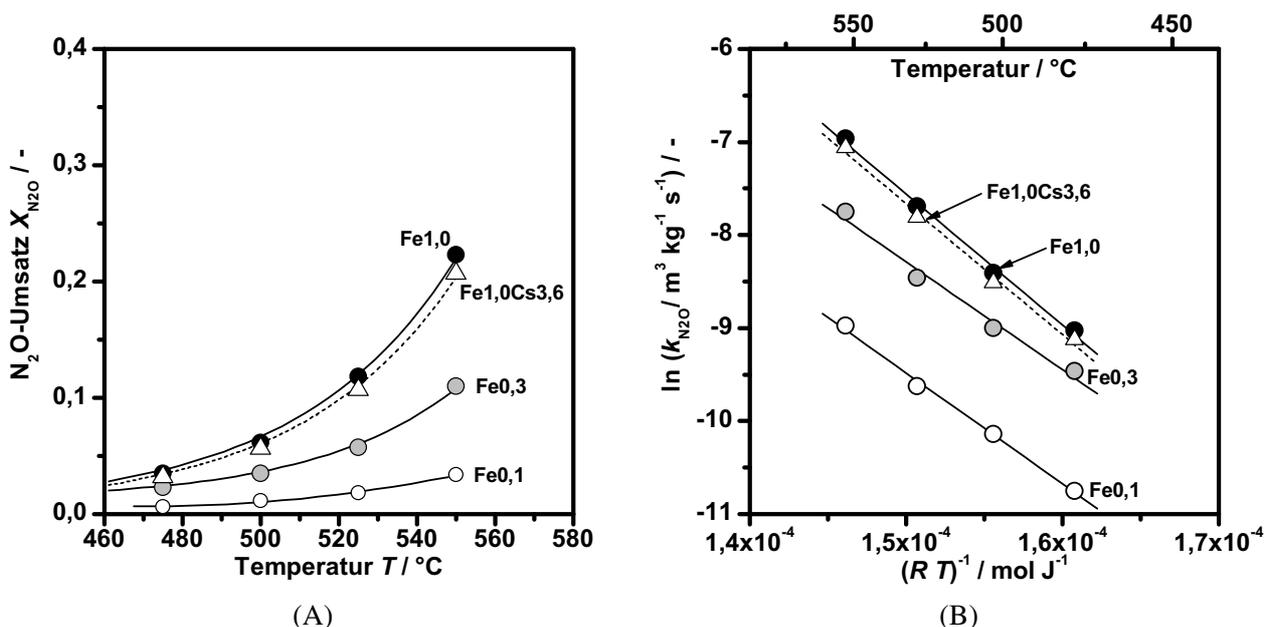


Abbildung 4.17: Temperaturabhängigkeit A) des N_2O -Umsatzes und B) der Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung für die N_2O -Zersetzung an ausgewählten Katalysatoren. $m_{\text{Kat}} = 0,34 \text{ g}$, $t_{\text{mod}} = 270\text{--}340 \text{ s kg m}^{-3}$, $0,1 \text{ Vol.-% } N_2O$.

4.2.5 Diskussion der Einflüsse der Katalysatoreigenschaften auf Aktivität und Selektivität

Eisen stellt die Aktivkomponente für die Epoxidierung von Propen mit N_2O dar. Die **Aktivität** der Katalysatoren steigt nur mäßig mit dem Eisen-Gehalt, nimmt jedoch dann stark zu, wenn der Katalysator zusätzlich Cäsium enthält. Eine maximale Aktivität wird bei einem Alkali/Eisen-Verhältnis von etwa 1,5 erreicht. Der Grund für die steigende Aktivität mit zunehmenden Cs-Gehalt ist die zunehmende Dispersion der Eisen-Atome, die durch Cäsium verursacht wird, wie auch die durchgeführten TPR-Experimente (s. Abschnitt 4.1.1, Abb. 4.11B) zeigen. Untersuchungen von Wang et al. [2005] und von Moens et al. [2007], die reaktionstechnische und spektroskopische Methoden einsetzten, konnten belegen, dass für eine hohe Aktivität der Katalysatoren insbesondere eine hohe Eisen-Dispersion und tetraedrisch koordinierte Eisen-Spezies notwendig sind. Bisher konnte nicht geklärt werden, aus welchem Grund die Aktivität für Alkali/Fe-Verhältnisse größer als 1,7 wieder abnimmt. Es wird jedoch vermutet, dass die durch die hohen Cs-Gehalte stark abnehmende spezifische Oberfläche dieser Katalysatoren damit in Zusammenhang steht.

Neben der Zugabe von Cäsium führt auch die Anwendung von niedrigeren Kalziniertemperaturen – 480 bis 550 °C statt 600 °C – zu einer Steigerung der Aktivität. Ebenso wie die erhöhte Dichte der NH_3 -Adsorptionsplätze dieser Katalysatoren (s. Abschnitt 4.1) wird die Steigerung der Aktivität durch eine erhöhte Dispersion der Eisen-Spezies verursacht. Niedrigere Kalziniertemperaturen führen somit zu einer erhöhten Dispersion der Eisen-Spezies. Diese Hypothese erscheint gerechtfertigt, da bei hohen Temperaturen während des Kalzinierens die Eisen-Spezies beweglicher sind und die Wahrscheinlichkeit deutlich höher ist, dass sich in diesem Fall größere Cluster bilden. Ist die Temperatur jedoch zu niedrig ($\leq 480 \text{ °C}$), ist anzunehmen, dass die Zersetzung des Eisen-Precursors nicht

vollständig ablaufen kann und somit die Aktivität niedriger ist.

In Abschnitt 4.1 wurde gezeigt, dass Eisen-Kationen saure Zentren bilden und für unpromotierte Katalysatoren niedrige Kalziniertemperaturen zu erhöhter Dichte der sauren Zentren führen. Wenn diese sauren Zentren auf unpromotierten Katalysatoren durch die Imprägnierung mit Cäsium nicht nur neutralisiert sondern in aktive Zentren umgewandelt werden, so müsste ein linearer Zusammenhang bestehen zwischen der Oberflächendichte der sauren Zentren und dem auf die spezifischen Oberfläche bezogenen Geschwindigkeitskoeffizienten. In Abbildung 4.18 sind die oberflächenbezogenen Geschwindigkeitskoeffizienten *promotierter* Katalysatoren über der Oberflächendichte der sauren Zentren der entsprechenden *unpromotierten* Katalysatoren aufgetragen. Alle Katalysatoren weisen den selben Eisen-Gehalt auf sowie im promotierten Fall das gleiche Alkali/Eisen-Verhältnis, unterscheiden sich jedoch in der Kalziniertemperatur. Durch den linearen Zusammenhang wird die Annahme bestätigt, dass Cäsium sowohl zu einer Neutralisierung als auch zu einer Aktivierung der Eisen-Kationen führt.

Die Erhöhung der Aktivität bei gleichbleibender Selektivität durch Senken der Kalzinierungstemperatur steht im Widerspruch zu den Vorhersagen von Duma und Hönicke [2000], die eine Kalzinierung bei Temperaturen von 600 °C oder höher als notwendig erachten, um die Azidität des Trägermaterials zu eliminieren und somit für hohe Selektivitäten zu sorgen. Es wurde jedoch schon durch die Messungen der Azidität in Abschnitt 4.1 gezeigt, dass die Kalziniertemperatur keinen Einfluss auf die Anzahl der sauren Zentren hat, sofern die Katalysatoren mit ausreichend Alkali-Metall promotiert sind.

Für die **Selektivität** zu Propylenoxid sind die Geschwindigkeitskoeffizienten sowohl der Bildung als auch der Weiterreaktion von Propylenoxid zu betrachten. Wie in Abschnitt 3.2.4 dargestellt, ist die Kornselektivität KS definiert als Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeit von Propylenoxid zur

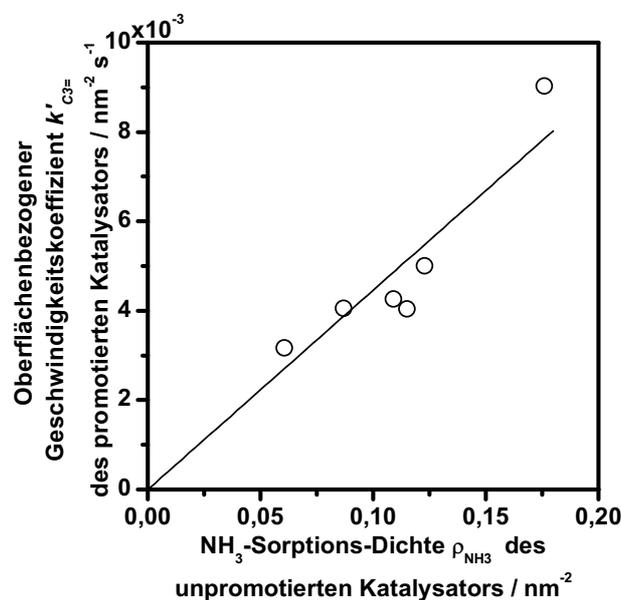


Abbildung 4.18: Zusammenhang zwischen der NH₃-Sorptions-Dichte unpromotierter Katalysatoren (1 Gew.-% Fe) und der oberflächenbezogenen Aktivität ($k'_{C_3=}$) der zugehörigen mit Cs promotierten Katalysatoren (1 Gew.-% Fe, Cs/Fe = 1,5, unterschiedliche Kalziniertemperaturen, $T_R = 375$ °C, $t_V = 30$ –210 min, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N₂O).

Gesamtgeschwindigkeit der Umsetzung von Propen, während die Kornstabilität $K\lambda$ definiert ist als das Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten von Bildung und Weiterreaktion von Propylenoxid.

Die Untersuchungen zur Selektivität ergaben, dass an unpromotierten Katalysatoren beide Selektivitätsparameter Werte von praktisch Null aufweisen, welche mit steigendem Cs-Gehalt bis zu einem Maximum bei einem Alkali/Eisen-Verhältnis von etwa 1,5 ansteigen. Der Anstieg der Kornselektivität weist darauf hin, dass die Bildung von Propylenoxid mit steigendem Cs-Gehalt gegenüber der Bildung der Nebenprodukte bevorzugt wird. Diese Veränderung einzelner Reaktionsgeschwindigkeiten wurde auch von Wang et al. [2005] beschrieben und mit der zuvor erwähnten Veränderung in Struktur und Koordination der Eisen-Spezies, sowie der reduzierten Azidität der Katalysatoren erklärt. Zudem wurde von Moens et al. [2007] gezeigt, dass die selben hochdispersen Eisen-Spezies in tetraedrischer Koordination, die für eine hohe Aktivität sorgen, ebenso notwendig sind, um hohe Propylenoxid-Selektivitäten zu erzielen.

Gleichzeitig mit der Kornselektivität steigt zunächst auch die Kornstabilität mit steigendem Alkali/Eisen-Verhältnis. Dies ist auf eine Veränderung einzelner Reaktionsgeschwindigkeiten zurückzuführen, die von der Promotierung mit Cäsium verursacht wird:

- Mit steigendem Alkali/Eisen-Verhältnis steigt die Geschwindigkeit der Propen-Umsetzung, verursacht durch eine erhöhte Eisen-Dispersion. Da die Kornselektivität ebenfalls ansteigt ist dies gleichbedeutend mit einer steigenden Bildungsgeschwindigkeit von Propylenoxid.
- Gleichzeitig sinkt mit steigendem Alkali/Eisen-Verhältnis die Geschwindigkeit der Umsetzung von Propylenoxid. Dies ist verursacht durch die Neutralisierung der sauren Zentren durch Cs-Spezies. Okamoto et al. [1973] zeigten in Untersuchungen zur Umsetzung von Propylenoxid an verschiedenen Metalloxiden und Silica-Gel-Magnesia-Mischoxiden dass saure Zentren eine hohe Aktivität für die Isomerisierung von Propylenoxid aufweisen. Auch Studien von Moens et al. [2007] belegen, dass die sauren Zentren von unpromotierten Eisen-Silica-Gel-Katalysatoren die Umsetzung von Propylenoxid beschleunigen.

Für Alkali/Eisen-Verhältnisse größer als 1,5 bleibt die Kornselektivität konstant, während die Kornstabilität abnimmt, verursacht durch eine Kombination aus zunehmender Umsetzungsgeschwindigkeit von Propylenoxid und abnehmender Bildungsgeschwindigkeit. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Bildung und die Umsetzung von Propylenoxid an unterschiedlichen aktiven Zentren ablaufen. Es scheint, als sei ein Alkali/Eisen-Verhältnis von etwa 1,5 ausreichend, um alle Eisen-Spezies in ihre aktive und selektive Form zu überführen und gleichzeitig alle sauren Zentren zu neutralisieren. Zu hohe Alkali-Gehalte führen höchstwahrscheinlich zur Bildung von basischen Zentren, die ebenfalls die Umsetzung von Propylenoxid katalysieren. Dies wird in Untersuchungen von [Okamoto et al., 1973] bestätigt, in denen gezeigt wurde, dass basische Katalysatoren zwar nicht so hohe Aktivitäten für die Umsetzung von Propylenoxid aufweisen wie saure Katalysatoren, diese aber deutlich aktiver sind als z. B. reines Silica-Gel.

Bei der Formgebung wurde durch das Bindermaterial Ludox ein Eintrag von 0,14 Gew.-% Natrium auf die Katalysatoren verursacht. Wird dies in der Berechnung des Alkali/Eisen-Verhältnisses berücksichtigt, ist im Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten extrudierter und pulverförmiger Katalysatoren kein Unterschied mehr feststellbar. Dies zeigt, dass Natrium und Cäsium als Promotoren in

gleicher Weise wirken und eine Austauschbarkeit dieser Stoffe besteht. Somit gilt für beide Promotoren das gleiche Alkali/Eisen-Verhältnis bei dem maximale Aktivität und maximale Selektivität zu Propylenoxid erreicht werden.

Untersuchungen von Ananieva und Reitzmann [2004] zeigten im Gegensatz zu den Ergebnissen der vorliegenden Studie, dass Cs- gegenüber Na-promotierten Katalysatoren bei gleicher Aktivität leicht erhöhte Selektivitäten zu Propylenoxid aufweisen. Darüber hinaus gibt es in der Literatur unterschiedliche Angaben über das günstigste Alkali/Fe-Verhältnis: Moens et al. [2007] berichten für Rb/Fe-Verhältnisse zwischen 9 und 12 von Maxima in Aktivität und Selektivität, Wang et al. [2005] geben ein K/Fe-Verhältnis von 5–10 an, oder, bei Zugabe von Borsäure zur Imprägnierlösung, einen Wert von 2,5 [Yang et al., 2008]. Die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse deuten im Gegensatz dazu an, dass für alle verwendeten Alkalimetalle nur ein einziges günstigstes Alkali/Eisen-Verhältnis existiert. Übereinstimmung besteht jedoch mit den Literaturangaben, dass die selektivsten Katalysatoren auch die höchste Aktivität aufweisen.

An allen Katalysatoren konnte unterhalb von 475 °C nahezu keine Aktivität für die Zersetzung von N₂O festgestellt werden. Da diese Versuche mit vergleichbaren Verweilzeiten wie in den Epoxidierungsversuchen durchgeführt wurden, zeigt dies, dass unter den Reaktionsbedingungen, wie sie bei Versuchen zur Epoxidierung von Propen herrschen, keine Zersetzung von N₂O am Katalysator stattfinden sollte. Dies wird von Untersuchungen von Drago et al. [1997] bestätigt, die zeigten, dass die Umsetzung von N₂O an Fe₂O₃/SiO₂-Katalysatoren erst oberhalb von 500 °C in signifikantem Maße abläuft.

4.3 Zusammenfassung der Untersuchungen zum Einfluss der Katalysatoreigenschaften

Aus den durchgeführten Untersuchungen können die folgenden wesentlichen Einflussfaktoren für die Herstellung eines Katalysators mit hoher Aktivität und Selektivität in der Epoxidierung von Propen aufgestellt werden:

- Ein Eisen-Gehalt von 1 Gew.-% oder höher führt zu einer hohen Aktivität, sofern das Alkali/Eisen-Verhältnis richtig eingestellt wird. In der Abwesenheit des Promotors werden größere Eisen-Cluster gebildet, die für die Reaktion nur eine niedrige Aktivität aufweisen.
- Die Zugabe eines Alkalimetall-Promotors ist essentiell für die Bildung (= Kornselektivität) und zur Vermeidung der Weiterreaktion (= Kornstabilität) von Propylenoxid. Hierbei ist ebenfalls das richtige Verhältnis zwischen Promotor und Eisen entscheidend.
- Bei Verwendung von Cäsium als Promotor, aufgebracht durch Imprägnieren mittels einer Cäsium-Acetat-Lösung, zeigen Katalysatoren mit einem Alkali/Eisen-Verhältnis von etwa 1,5 sowohl maximale Aktivität als auch maximale Selektivität.
- Es scheint eine direkte Austauschbarkeit zwischen den Promotoren Cäsium und Natrium zu bestehen. Hierzu sollten weitere Untersuchungen durchgeführt werden, idealerweise auch unter Einbeziehung weiterer Alkalimetalle.

- Eine zusätzliche Rolle bei der Katalysatorherstellung spielt die Kalziniertemperatur. Wird ein Katalysator bei 510 °C anstatt bei 600 °C kalziniert, so kann nahezu eine Verdoppelung der Aktivität ohne Verlust in der Selektivität erzielt werden.

Der Alkali-Promotor hat im Katalysator zwei Aufgaben:

1. Zunächst liegen die Eisen-Spezies auf der Katalysatoroberfläche als Cluster oder in oktaedrischer Koordination vor. Die Zugabe von Alkali-Metallen erhöht die Dispersion der Eisen-Spezies erheblich und führt zur Ausbildung von tetraedrisch koordinierten Einzelatomen („Single-Sites“) der Eisen-Spezies. Diese bilden die aktiven Zentren und besitzen eine hohe Aktivität für die Propen-Umsetzung und eine hohe Selektivität für die Bildung von Propylenoxid.
2. Die Isomerisierung von Propylenoxid wird katalysiert sowohl durch saure als auch durch basische Zentren. Der Silica-Gel-Träger ist weitgehend neutral, jedoch führt die Aufbringung von Eisen zur Bildung von sauren Zentren. Die Zugabe von Alkali-Metallen führt zur Neutralisierung dieser sauren Zentren und verlangsamt somit die Weiterreaktion von Propylenoxid. Da auch basische Zentren die Isomerisierung katalysieren, darf der Gehalt an Alkali-Metallen nicht zu hoch sein.

Es ist bislang nicht geklärt, in welcher Form der Alkalimetall-Promotor auf der Katalysator-Oberfläche vorliegt. Es sind sowohl Ionen als auch Oxide oder Hydroxide denkbar. Ein experimenteller Nachweis war jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht möglich, und auch in der Literatur finden sich darüber keine Angaben. Die Hydroxid-Form könnte bei hohen Alkali-Gehalten für die Bildung von basischen Zentren verantwortlich sein.

5 Ergebnisse II – Deaktivierung der Katalysatoren und Kohlenstoffbilanz

Für die in Kapitel 4 gezeigten Ergebnisse wurden zur Bestimmung der Aktivität nur Messwerte nach einer Versuchsdauer von 30 min verwendet. Die Aktivität der Katalysatoren ist jedoch nicht konstant, sondern nimmt mit steigender Versuchsdauer ab. Im Folgenden wird beschrieben, welchen Einfluss die Edukte und deren Konzentrationen auf die Deaktivierung haben und in welchem Maße eine Regenerierung möglich ist. Neben Propen wurden dabei auch dessen Umsetzungsprodukte Propylenoxid und Propanal in den Reaktor dosiert, um die Ursachen der Deaktivierung besser zu verstehen. Zusätzlich zur Aktivität wird auch die Kohlenstoffbilanz betrachtet, die weitere Hinweise zu den Gründen für die Deaktivierung liefert. Darüber hinaus wurde untersucht, inwieweit sich zusätzliche Gase im Reaktorzulauf auf Aktivität, Selektivität und Deaktivierung auswirken und ob sich dadurch eine geeignete Maßnahme ergibt, die Deaktivierung zu verringern.

5.1 Deaktivierung und Regenerierbarkeit

Die Geschwindigkeit der Deaktivierung (d. h. der Gradient der Abnahme des Geschwindigkeitskoeffizienten) ist unabhängig von der modifizierten Verweilzeit und nimmt mit der Zeit ab. In Langzeitversuchen, wie exemplarisch in Abbildung 5.1A dargestellt, konnte jedoch beobachtet werden, dass auch nach 18 Stunden Versuchsdauer noch kein stationärer Zustand erreicht wird, sondern die Deaktivierung weiter fortschreitet.

Abbildung 5.1B zeigt den Verlauf der relativen Aktivität als Funktion der Versuchsdauer in Abhängigkeit von verschiedenen Edukten und deren Konzentration. Daraus ist ersichtlich, dass beim Einsatz von Propylenoxid die Deaktivierung langsamer abläuft als beim Einsatz von Propen, und dass sie bei beiden unabhängig von der Konzentration der Edukte ist, N_2O eingeschlossen. Beim Einsatz von Propanal als Edukt ist die Geschwindigkeit der Deaktivierung stark von der N_2O -Konzentration abhängig, nicht jedoch von der Propanal-Konzentration. Niedrigere N_2O -Konzentrationen führen zu einer verlangsamt Deaktivierung. In Abwesenheit von N_2O findet nach einer Anfangsphase praktisch keine Deaktivierung mehr statt.

In Abbildung 5.2 ist die Selektivität zu Propylenoxid als Funktion des Propen-Umsatzes in Abhängigkeit von der Versuchsdauer für drei verschiedene Verweilzeiten aufgetragen. Innerhalb eines Versuches nimmt der Umsatz trotz konstanter Verweilzeit aufgrund der Deaktivierung ab, wie dies zuvor gezeigt wurde. Gleichzeitig steigt jedoch die Selektivität an und es ist zu erkennen, dass sich die Verläufe der Selektivitäten überdecken. Dadurch ergibt sich eine einzige Verlaufskurve der Selektivität als Funktion des Umsatzes. Dies zeigt, dass die Selektivität nicht von der Deaktivierung beeinflusst ist. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit zur Darstellung von Selektivität-Umsatz-Diagrammen die Versuchsergebnisse bis zu einer Versuchsdauer von 210 min verwendet.

Während der Reaktion verändert sich die Farbe des Katalysators von ursprünglich weiß oder leicht

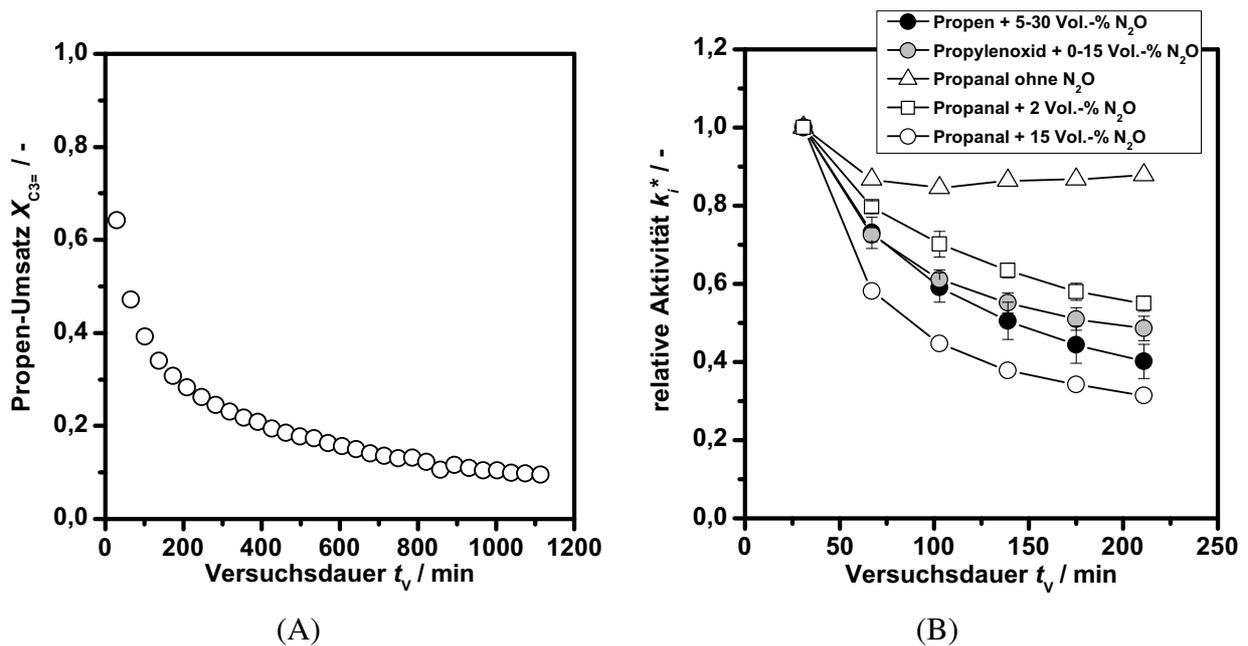


Abbildung 5.1: Deaktivierung des Katalysators: A) Propen-Umsatz als Funktion der Versuchsdauer während eines Langzeitversuches (Katalysator: Fe1,0Cs3,6-E, $T_R = 375$ °C, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O , $t_{mod} = 223$ s $kg^{-1} m^{-3}$); B) Abnahme der relativen Aktivität $k_{C_3=}^*$ mit der Versuchsdauer in Abhängigkeit von den Edukten (Katalysator: Fe0,1Cs0,2-E, $T_R = 375$ °C, Propen: 1-5 Vol.-%, Propylenoxid: 0,1-0,4 Vol.-%, Propanal: 0,1-0,3 Vol.-%).

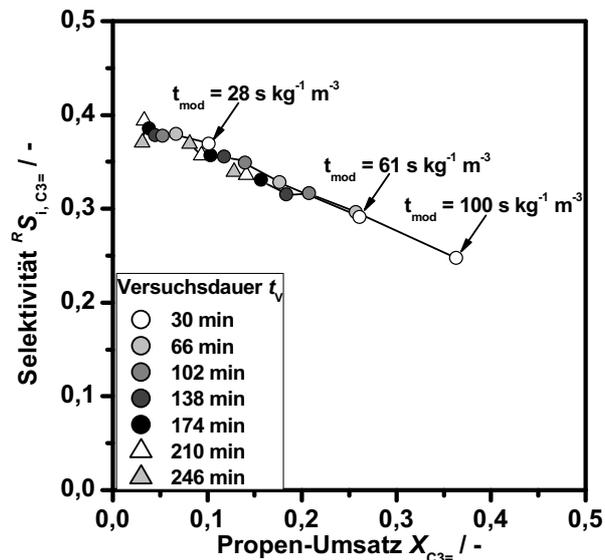


Abbildung 5.2: Einfluss des Umsatz-Rückganges mit zunehmender Versuchsdauer durch Deaktivierung auf die Selektivität zu Propylenoxid für verschiedene modifizierte Verweilzeiten. Katalysator: Fe1,0Cs3,6-E, $T_R = 375$ °C, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .

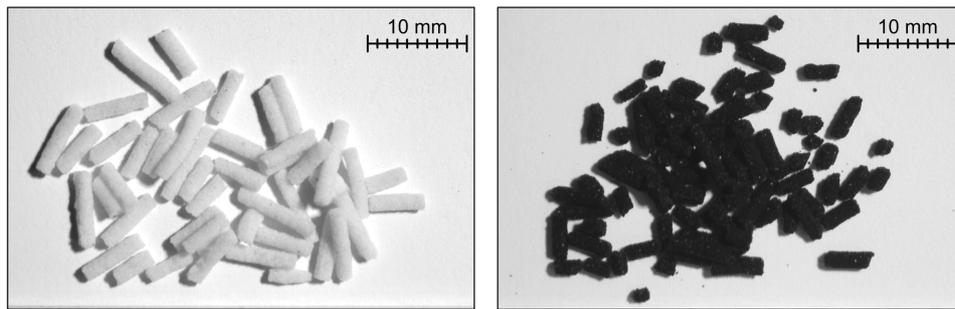


Abbildung 5.3: Katalysator vor (links) und nach (rechts) Durchführung eines Versuches. Katalysator: Fe_{1,0}Cs_{3,6}-E, Reaktionsbedingungen: $T_R = 375\text{ °C}$, $t_V = 210\text{ min}$, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N₂O.

orange zu einem kräftigen schwarz wie in Abbildung 5.3 zu sehen ist. Durch die Behandlung an Luft oder mit einem O₂/N₂-Gemisch bei 450 °C (2 h) lässt sich diese Farbänderung rückgängig machen. In Abbildung 5.4 ist dargestellt, wie sich die Regenerierung und die Anzahl der Zyklen von Reaktion und Regeneration auf Umsatz und Selektivität zu Propylenoxid auswirken. Der Katalysator zeigt ein schwach ausgeprägtes Aktivierungsverhalten. Das heißt, dass die Aktivität während der ersten zehn Reaktion-Regeneration-Zyklen leicht ansteigt und dann annähernd stabil bleibt (Abb. 5.4A). Die Selektivität sinkt nach einmaligem Regenerieren leicht ab und bleibt dann bis zu 21 Zyklen lang konstant (Abb. 5.4B). Üblicherweise wurden Katalysatoren nicht mehr als zehnmal regeneriert und die Ergebnisse mit dem frischen Katalysator nicht verwendet.

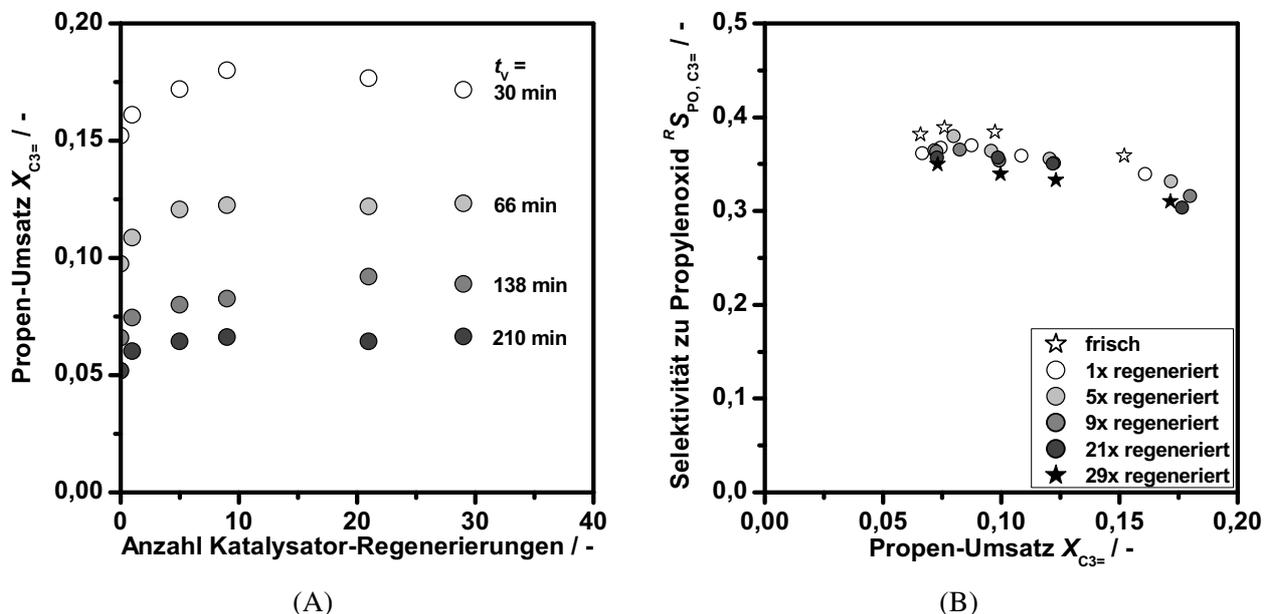


Abbildung 5.4: Einfluss der Regenerierungs-Zyklen, denen ein Katalysator unterzogen wurde auf A) den Umsatz nach unterschiedlicher Versuchsdauer t_V und B) das Selektivität-Umsatz-Verhalten ($t_V = 30\text{--}210\text{ min}$). Katalysator: Fe_{1,0}Cs_{3,6}-E, $T_R = 375\text{ °C}$, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N₂O, $t_{\text{mod}} = 41\text{ s kg m}^{-3}$.

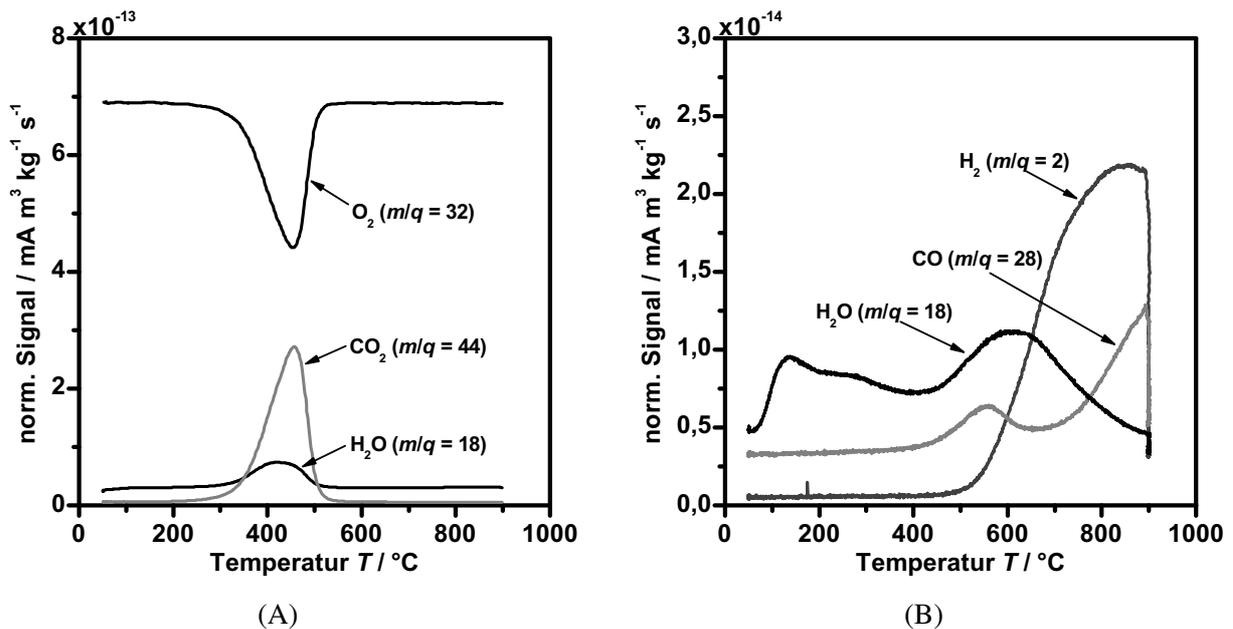


Abbildung 5.5: Versuche zur temperaturprogrammierten A) Oxidation (O₂-TPO) und B) Zersetzung (in He-Atmosphäre) der Ablagerungen auf einem deaktivierten Katalysator. Katalysator: Fe_{1,0}Cs_{3,6}E; Reaktionsbedingungen beim letzten Versuch vor der Analyse: $T_R = 375\text{ °C}$, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N₂O, $t_{\text{mod}} = 41\text{ s kg m}^{-3}$, $t_V = 354\text{ min}$.

Während des Regenerierens ist die Bildung von CO₂ und H₂O zu beobachten. Die temperaturprogrammierte Oxidation (O₂-TPO) deaktivierter Katalysatoren zeigt ebenfalls die Bildung von CO₂ und H₂O und eine maximale Umsetzungsgeschwindigkeit der Ablagerungen bei 450 °C an (Abb. 5.5A). Versuche, bei denen der deaktivierte Katalysator unter Helium-Atmosphäre erhitzt wurde, ergaben, dass bei Temperaturen oberhalb von 500 °C H₂, CO und H₂O entstehen (Abb. 5.5B).

Die genannten Beobachtungen lassen nur den Schluss zu, dass die Deaktivierung durch Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen (Koks) verursacht werden, die mit Sauerstoff wieder abgebrannt werden können. Die Bildung von H₂ und CO beim Erhitzen verkokter Katalysatoren unter Helium-Atmosphäre weist deutlich darauf hin, dass die Ablagerungen neben Kohlenstoff auch Wasserstoff und Sauerstoff enthalten.

5.2 Kohlenstoffbilanz

Durch die Möglichkeit, den Reaktor im Bypass zu umgehen und mit Hilfe der Kombination aus katalytischem Nachverbrenner und anschließender CO₂-Analyse (NDIR-Spektrometer) konnte in allen Versuchen die Kohlenstoffbilanz überwacht werden. In Abbildung 5.6 ist exemplarisch der Verlauf der CO₂-Konzentration nach dem katalytischen Nachverbrenner während eines Versuches dargestellt. Wird der Reaktor im Bypass umgangen, so wird eine konstante CO₂-Konzentration gemessen, nur unterbrochen von den Druckstößen, die durch die Entnahme der Proben am Gaschromatographen verursacht werden. Nach dem Umschalten des Eduktstromes in den Reaktor ist ein deutlicher Abfall in der CO₂-Konzentration zu erkennen, gefolgt von einem allmählichen Ansteigen auf einen nahezu konstanten Wert, der jedoch deutlich unterhalb der CO₂-Konzentration im Bypass liegt. Es

sei angemerkt, dass hier nicht die Sprungantwort des Reaktors beobachtet wird, denn in Versuchen ohne Katalysator ist der Übergang von Bypass auf Reaktor im Verlauf der CO_2 -Konzentration nahezu nicht erkennbar (s. Anhang A.3). Somit kann die fehlende Menge an CO_2 einem Defizit in der Kohlenstoffbilanz zugeordnet werden und der Unterschied zwischen den CO_2 -Konzentrationen in Bypass- und Reaktorbetrieb (schraffierte Fläche in Abbildung 5.6) entspricht der im Reaktor verbliebenen Menge an Kohlenstoff (zur Berechnung dieser Stoffmenge siehe Abschnitt 3.2.5).

Zur Validierung dieser Methode wurden deaktivierte Katalysatoren in einer Thermowaage aufgeheizt und mit Luft überströmt. Der dabei auftretende Massenverlust wurde der aus der Kohlenstoffbilanz erhaltenen akkumulierten Kohlenstoffmasse gegenübergestellt. Wie aus Abbildung 5.6B ersichtlich ist, besteht eine hohe Übereinstimmung zwischen beiden Werten. Somit kann geschlossen werden, dass die Koks-Ablagerungen auf dem Katalysator, die sich während der Reaktion bilden, das Defizit in der Kohlenstoffbilanz verursachen.

Auch in der gaschromatographischen Analyse der Reaktionsprodukte kann ein Defizit in der Kohlenstoffbilanz beobachtet werden, denn es wurde festgestellt, dass in allen Versuchen die Summe aller Selektivitäten stets kleiner als 100 % ist. Da die zuvor erwähnten Koks-Ablagerungen im Reaktor nicht bis zum GC transportiert werden und somit dort auch nicht detektiert werden können, muss zumindest ein Teil des Defizits im GC vom Koks verursacht sein. Abbildung 5.7 zeigt einen Vergleich zwischen der Selektivität zu Stoffen, die im Reaktor verbleiben, berechnet aus dem Verlauf der CO_2 -Konzentration nach dem Nachverbrenner, und der Selektivität zu Produkten, die nicht im

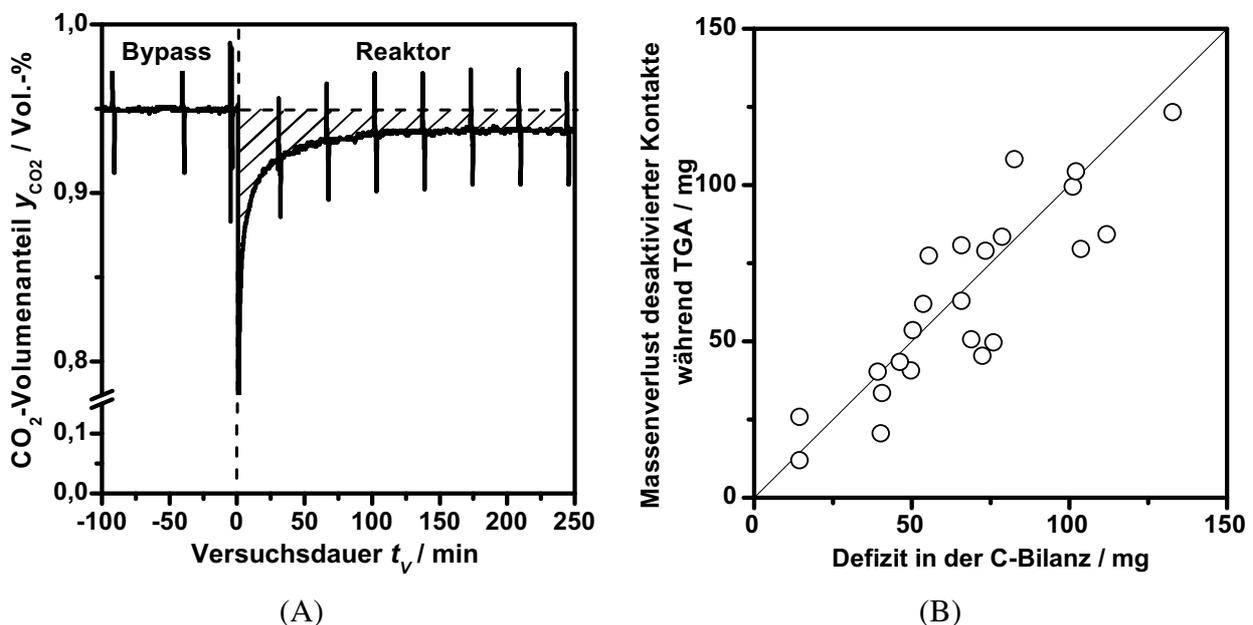


Abbildung 5.6: A) Kohlenstoffbilanz: Verlauf der CO_2 -Konzentration im Abgas des katalytischen Nachverbrenners während der Durchführung eines Versuchs (Die Spitzen sind verursacht durch Druckstöße, die durch die Entnahme der Proben am Gaschromatographen entstehen). B) Vergleich zwischen dem Massenverlust deaktivierter Katalysatoren während der Behandlung an Luft zwischen 300 und 1100 °C und dem Defizit in der Kohlenstoffbilanz durch Überwachung der CO_2 -Konzentration.

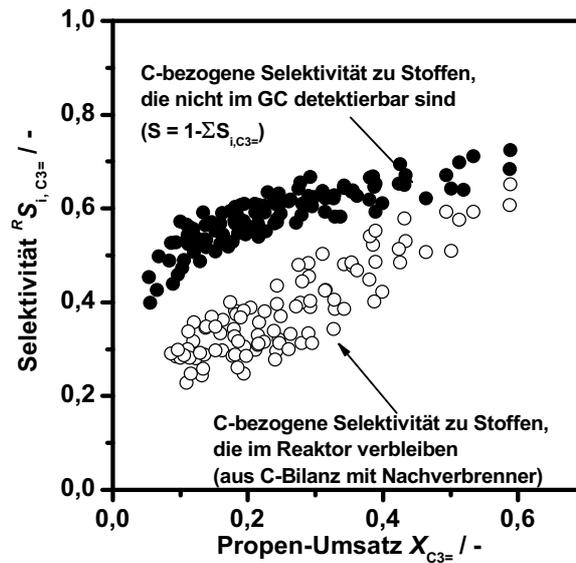


Abbildung 5.7: Vergleich der Selektivitäten zu Substanzen, die nicht mit dem GC detektiert werden können (Bestimmt aus der Differenz zwischen der Summe aller Produktselektivitäten und 100 %, vgl. Abschnitt 3.2.5) und zu Stoffen, die im Reaktor verblieben (berechnet aus der Kohlenstoffbilanz, mit Hilfe des Verlaufs der CO_2 -Konzentration nach dem Nachverbrenner). Katalysator: $\text{FeO}, 1\text{CsO}, 2\text{-E}$, $T_R = 375\text{ °C}$, $t_V = 30\text{--}210\text{ min}$, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .

GC detektiert werden können. Letztere wurde aus der Differenz zwischen der Summe aller Produktselektivitäten und 100 % bestimmt (vgl. Abschnitt 3.2.5). Aus dem Vergleich, der in ähnlicher Form auch für die Edukte Propylenoxid und Propanal gültig ist, wird deutlich, dass die Koksbildung nur für etwa die Hälfte der Produkte, die im GC nicht detektiert werden können, verantwortlich sein kann. Somit müssen zusätzlich höhermolekulare Stoffe bei der Umsetzung von Propen, Propylenoxid und Propanal gebildet werden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese aus alkylierten Aromaten, Dimeren von Propylenoxid (Alkyl-Dioxane und -Dioxolane) oder langkettigen Alkanen und Alkenen bestehen. Auch von Ananieva und Reitzmann [2004] wurde die Vermutung aufgestellt, dass sich Dimere von Propylenoxid bilden, dies wurde jedoch nicht experimentell nachgewiesen. Horvath und Hronec [2008] detektierten Hexadien als Nebenprodukt der Epoxidierung von Propen an vergleichbaren Katalysatoren und Fasi et al. [2001] wiesen eine Reihe von Dioxanen und Dioxolanen als Produkte der Umsetzung von Propylenoxid an Zeolithen und an MCM-41 nach. In Untersuchungen zur Umsetzung von Propen in Zeolithen von Misk et al. [2000] wurden alkylierte Polyaromaten detektiert, die als Kokspräkursoren fungieren. Für die Untersuchungen zum Produktspektrum und zum Reaktionsnetzwerk in Kapitel 7 werden die Koksablagerungen auf dem Katalysator und die nicht-identifizierbaren Produkte zusammengefasst unter der Sammelbezeichnung „höhermolekulare Produkte“ (HMP).

5.3 Einfluss von zusätzlichen Gasen im Feedstrom

Die schnelle Deaktivierung des Katalysators stellt, wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt, ein großes Problem dar. Aus diesem Grund wurde untersucht, ob durch die Zugabe von zusätzlichen Gasen zum Feedstrom (Zugegebene Konzentrationen s. Tabelle 5.1) eine Verbesserung erzielt werden

kann. Als erfolgsversprechend wurden die folgenden Stoffe ausgewählt:

- Die Zugabe von H_2 soll trotz Abwesenheit einer H_2 -aktivierenden Komponente zu einer Hydrierung der Olefine führen und somit die Neigung dieser Koks-vorläufersubstanzen zur Polymerisation mindern. Von Liu et al. [2006] wurde dies in der Epoxidierung von Propen mit Sauerstoff erfolgreich eingesetzt.
- Durch das basische Gas NH_3 sollen saure Zentren auf der Katalysatoroberfläche blockiert und die Koks-bildung unterdrückt werden.
- O_2 soll den auf der Katalysatoroberfläche abgelagerten Koks schon während der Reaktion abbrennen und somit die Deaktivierung verlangsamen.
- Der Zusatz von H_2O wird in vielen katalytischen Prozessen genutzt, um Verkokungen zu verhindern.

Die Effekte der verschiedenen Zusatzstoffe auf die Aktivität nach 30 und 140 min Standzeit sowie auf Kornselektivität und Kornstabilität sind in Tabelle 5.2 dargestellt. Durch Regenerieren mit einem Gemisch aus synthetischer Luft und Stickstoff bei 450 °C (2 h) konnte bei allen Versuchen mit Zusatzstoffen die ursprüngliche Aktivität des Katalysators wieder hergestellt werden.

H_2 -Zudosierung

Die Zugabe von H_2 führt erst bei einem Volumenanteil von 1,0 Vol.-% H_2 zu einem leichten Anstieg der Katalysatoraktivität (s. Tab. 5.2). Gleichzeitig wurde eine leicht erhöhte Reaktor-Selektivität zu Propylenoxid beobachtet (s. Abb. 5.8A), da bei gleichbleibender Kornselektivität die Kornstabilität deutlich erhöht wird. Bei Volumenanteilen kleiner als 1,0 Vol.-% H_2 wurde kein signifikanter Einfluss der Zudosierung beobachtet. Auf die Deaktivierung und auf die Bildung von HMP konnte kein Einfluss der Zugabe von H_2 festgestellt werden.

NH_3 -Zudosierung

Ein Volumenanteil von 1,0 Vol.-% NH_3 führt zu einer deutlichen Abnahme der Selektivität zu Propylenoxid und zu einer erhöhten Selektivität zu HMP (s. Abb. 5.8B). Dabei wird die Kornselektivität erniedrigt bei gleichzeitig steigender Kornstabilität (s. Tab. 5.2). Die Zunahme der Kornstabilität kann jedoch die Abnahme der Kornselektivität nicht kompensieren. Andere Produkte werden durch NH_3 nicht beeinflusst. Die Katalysatoraktivität wird durch die Zugabe von NH_3 nicht signifikant beeinflusst. Es wurde jedoch eine gegenüber dem Versuch ohne Zusatzstoff leicht erhöhte Restaktivität nach 140 min beobachtet (s. Tab. 5.2), die auf eine verlangsamte Deaktivierung schließen lässt.

Tabelle 5.1: Im Reaktorzulauf zugegebene Gase^{a)}

Gas	zugegebene Volumenanteile
H_2	500, 1000, 10000 ppm
NH_3	100, 500, 1000, 5000, 10000 ppm
O_2	100, 500, 800 ppm
H_2O	1,3 Vol.-%

^{a)}Es wurde jeweils nur ein Gas pro Versuch zugegeben

Tabelle 5.2: Einflüsse verschiedener Zusatzstoffe auf den Geschwindigkeitskoeffizienten erster Ordnung nach $t_V = 30$ min, auf die relative Aktivität nach $t_V = 140$ min, auf die Kornselektivität und auf die Kornstabilität. Katalysator: Fe1,0Cs3,6-E, $T_R = 375$ °C, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N₂O.

Zusatzstoff	Geschwindigkeitskoeffizient nach 30 min k_{C_3} in $m^3 kg^{-1} s^{-1}$	relative Aktivität nach 140 min $k_{C_3}^*, 140min$	Kornselektivität K_S	Kornstabilität K_λ
ohne (Referenz)	$4,20 \times 10^{-3}$	0,43	0,43	0,14
1,0 Vol.-% H ₂	$4,35 \times 10^{-3}$	0,44	0,43	0,19
1,0 Vol.-% NH ₃	$4,10 \times 10^{-3}$	0,46	0,32	0,20
800 ppmv O ₂	$3,90 \times 10^{-3}$	0,50	0,32	0,15
1,3 Vol.-% H ₂ O	$3,46 \times 10^{-3}$	0,31	0,31 ^{a)}	0,17 ^{a)}

^{a)} $t_V = 30-70$ min; Einbruch der Selektivität für höhere t_V (s. Abb. 5.10B)

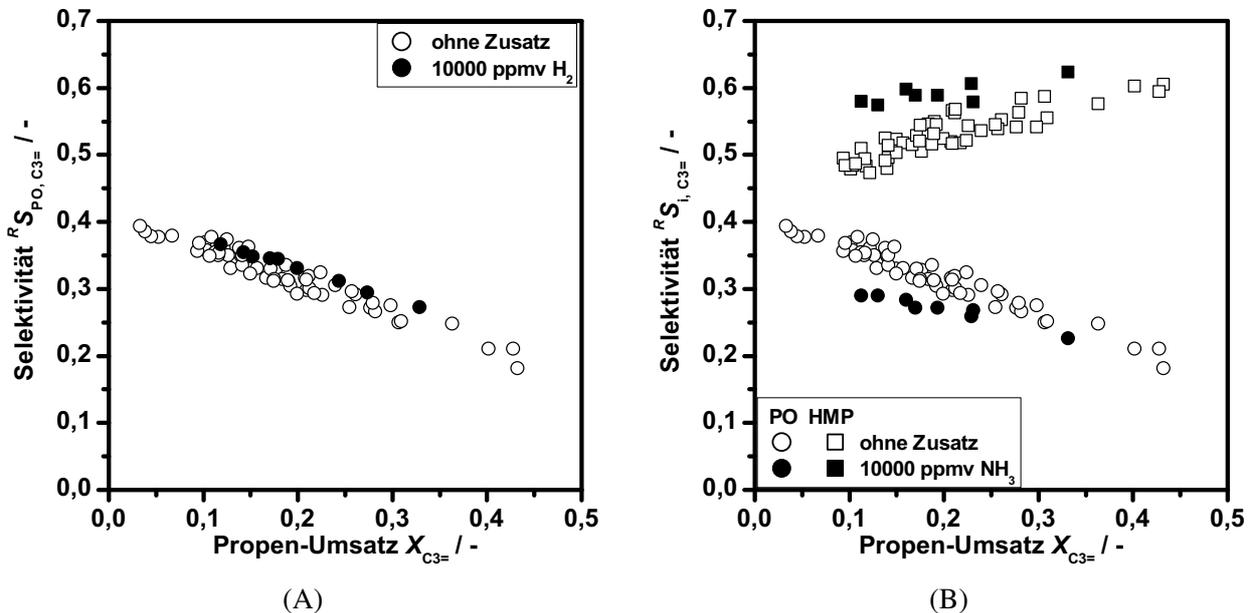


Abbildung 5.8: Einfluss der Zugabe von A) H₂ auf die Selektivität zu Propylenoxid und B) NH₃ auf die Selektivität zu Propylenoxid und HMP, jeweils als Funktion des Propen-Umsatzes. Katalysator: Fe1,0Cs3,6-E, $T_R = 375$ °C, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N₂O, $t_V = 30-210$ min.

O₂-Zudosierung

Die Zugabe von 800 ppmv O₂ führt zu einer Abnahme der Aktivität und gleichzeitig zu einer verlangsamteten Deaktivierung, wie durch die erhöhte Restaktivität nach 140 min angezeigt wird (s. Tab. 5.2). Die Selektivität zu Propylenoxid nimmt mit steigender O₂-Konzentration stetig ab (s. Abb. 5.9, verbunden mit einer abfallenden Kornselektivität und einer nur unwesentlich erhöhten Kornstabilität (s. Tab. 5.2). Es scheint gleichzeitig eine zusätzliche Bildung von CO₂ erfolgen. Aufgrund der breiten Streuung der CO₂-Selektivitäten ist deren Signifikanz jedoch unklar (s. Abb. 5.9). Auf die anderen Produkte wurde kein signifikanter Einfluss festgestellt.

H₂O-Zudosierung

Die Zugabe von H₂O erfolgte über Verdampfung in den Helium-Strom, der durch eine Sättiger-Kondensator-Einheit geleitet wurde. Über die Temperatur des Kondensators (18 °C) wurde der Volumenanteil von H₂O im Reaktorzulauf auf 1,3 Vol.-% eingestellt. Die Zugabe von H₂O führte gegenüber dem Versuch ohne Zusatzstoffe sowohl zu einer niedrigeren Anfangsaktivität wie auch zu einer deutlich beschleunigten Deaktivierung, wie die Werte für k_{C_3} und $k_{C_3}^*, 140\text{min}$ zeigen (Tab. 5.2), und wie dies auch Abbildung 5.10A zu entnehmen ist. Innerhalb der ersten 70 min ist eine niedrigere Selektivität zu Propylenoxid zu beobachten als ohne H₂O-Dosierung, verbunden mit einer deutlich niedrigeren Kornselektivität, jedoch bei vergleichsweise hoher Kornstabilität (s. Tab. 5.2). Wie Abbildung 5.10B zeigt, ist ab einer Versuchsdauer von etwa 80 min eine deutliche Abnahme der Selektivität zu Propylenoxid zu beobachten, verbunden mit einer steigenden Selektivität zu CO₂.

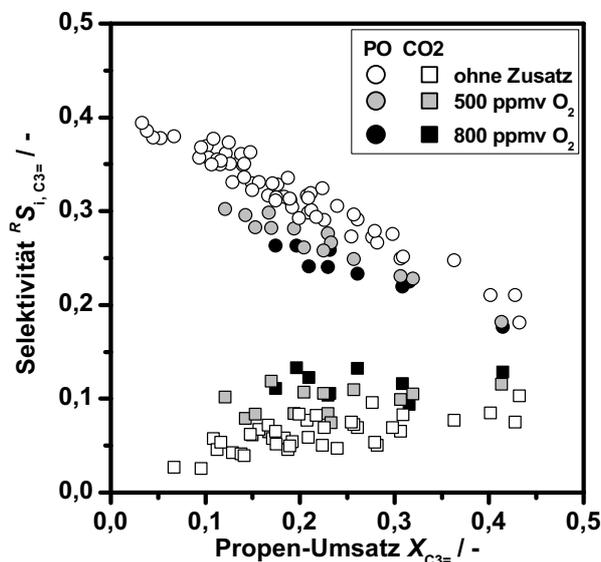


Abbildung 5.9: Einfluss der Zugabe von O₂ auf die Selektivität zu Propylenoxid und CO₂ als Funktion des Propen-Umsatzes. Katalysator: Fe1,0Cs3,6-E, $T_R = 375$ °C, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N₂O, $t_V = 30\text{--}210$ min.

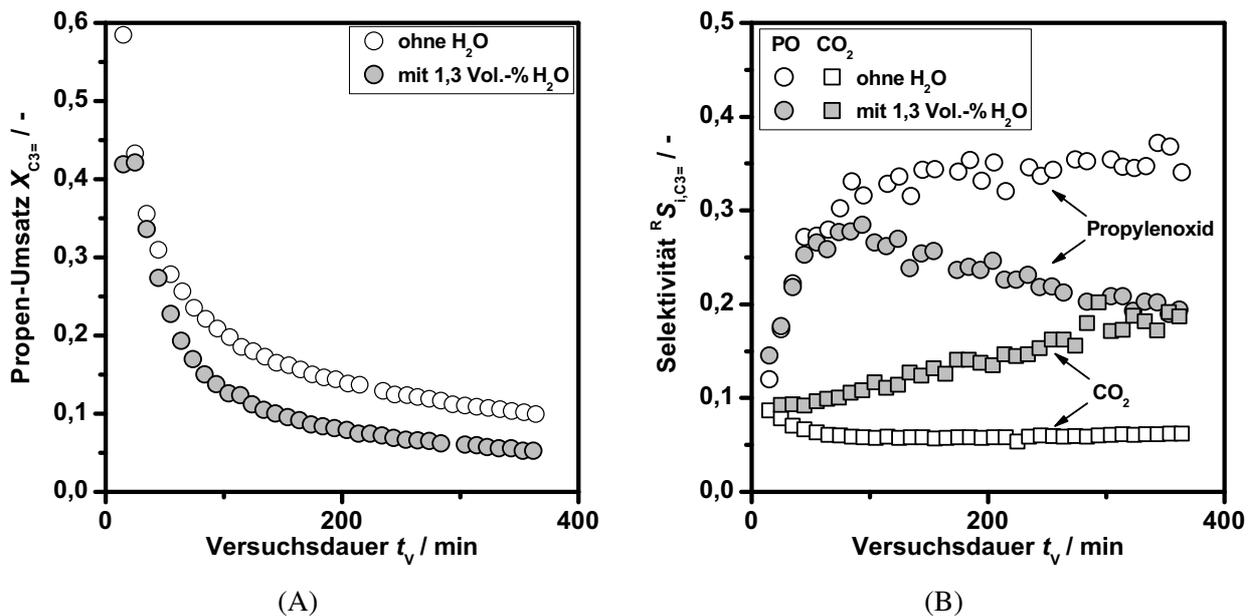


Abbildung 5.10: Einfluss der Zugabe von H₂O (1,3 Vol.-%) auf A) den Propen-Umsatz und auf B) die Selektivitäten zu Propylenoxid und CO₂ in Abhängigkeit von der Versuchsdauer. Katalysator: Fe_{1,0}Cs_{3,6}-E, $T_R = 375$ °C, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N₂O, $t_{mod} = 99$ s kg m⁻³.

5.4 Zusammenfassung und Diskussion der Untersuchungen zu Deaktivierung und Kohlenstoffbilanz

Es wird eine beträchtliche Menge an Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltigen Ablagerungen (Koks) auf dem Katalysator abgeschieden. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit für die Deaktivierung des Katalysators verantwortlich. Die Koks-Ablagerungen bedecken vermutlich die aktiven Zentren, an denen ihre Bildung erfolgt, und da die Geschwindigkeit der Deaktivierung mit der Zeit abnimmt, ist anzunehmen, dass dies dieselben aktiven Zentren sind an denen die Umsetzung von Propen abläuft. Deshalb bleibt auch die Selektivität von der Deaktivierung unbeeinflusst. In der unselektiven Reaktion von Propen mit N₂O zu CO₂ kann auch Wasser im Reaktor entstehen, welches als Katalysatorgift identifiziert wurde. Es ist somit nicht auszuschließen, dass auch dieses zur Deaktivierung beiträgt.

Da die Deaktivierung bei Einsatz von Propanal mit 15 Vol.-% N₂O deutlich beschleunigt abläuft als bei Verwendung von Propen oder Propylenoxid, scheinen vor allem Produkte der Reaktion von Propanal mit N₂O die Deaktivierung des Katalysators zu verursachen. Die Koks-Ablagerungen enthalten neben Kohlenstoff auch Wasserstoff und Sauerstoff. Dadurch ist nachgewiesen, dass auch die Oxygenate zur Verkokung beitragen.

Beim Regenerieren werden die Koksablagerungen abgebrannt und die anfängliche Aktivität wiederhergestellt. Dies kann bis zu 20 mal ohne signifikante Veränderungen in Aktivität und Selektivität durchgeführt werden.

Zusätzlich werden höhermolekulare Produkte in der Gasphase gebildet, die im GC nicht detektierbar sind und nur über das Defizit in der Kohlenstoffbilanz des GC nachgewiesen werden können.

Die Zugabe der Stoffe H₂, O₂ oder NH₃ in Mengen bis zu 1 Vol.-% zum Eduktgemisch hat einen

positiven Effekt auf die Kornstabilität $^K\lambda$, woraus geschlossen werden kann, dass die Abreaktion von Propylenoxid unter diesen Bedingungen verlangsamt wird. Gleichzeitig wird jedoch, außer im Fall von H_2 , die Kornselektivität KS reduziert. Somit führt nur die Zugabe von H_2 zu einer leicht erhöhten Reaktorselectivität zu Propylenoxid. NH_3 und O_2 senken KS in solchem Umfang, dass die positiven Effekte dieser Gase auf $^K\lambda$ mehr als ausgeglichen werden. Zusätzlich wird bei Zugabe von O_2 und NH_3 die Deaktivierung reduziert. Im Fall von O_2 ist dies begründet durch eine verstärkte Totaloxidation, jedoch auch verbunden mit deutlich niedrigeren Selektivitäten zu Propylenoxid. Im Gegensatz dazu führt NH_3 zu einer erhöhten Interaktion von Propen mit dem Katalysator, so dass die direkte Bildung von Koks mit höherer Selektivität abläuft. Da jedoch gleichzeitig die säurekatalysierte Abreaktion von Propylenoxid zu Koks vorläufer-substanzen vermindert wird resultiert eine verlangsamte Deaktivierung. Mit H_2 konnte kein Einfluss auf die Deaktivierung festgestellt werden. Dies zeigt, dass die Hydrierung von olefinischen Koks vorläufern ohne eine H_2 -aktivierende Komponente nicht stattfindet.

Die Zugabe von 1,0 Vol.-% H_2 führte zu einer geringen Steigerung der Aktivität. Abgesehen davon wurden für alle anderen Zusatzstoffe niedrigere Geschwindigkeitskoeffizienten beobachtet. Dies gilt insbesondere für die Zugabe von H_2O , wodurch die Aktivität um fast 20 % reduziert wurde. Zusätzlich führt Wasser zu einer deutlich beschleunigten Deaktivierung, bei der nach 140 min lediglich 30 % der Anfangsaktivität gemessen werden konnte, und zu einem starken Selektivitätsverlust nach einer Versuchsdauer größer als etwa 80 min.

Wasser ist als Katalysatorgift anzusehen, zumindest in Volumenanteilen größer als 1 Vol.-%. Da als Nebenprodukte der Epoxidierung von Propen sowohl CO_2 als auch Wasser entsteht, ist es möglich, dass dieses auch einen Teil zur Deaktivierung der Katalysatoren beiträgt. Eine Abschätzung der entstehenden H_2O -Konzentrationen über das gebildete CO_2 ergab, dass üblicherweise 0,03–0,05 Vol.-% H_2O während der Reaktion im Reaktor vorhanden sind; bei sehr hohen Umsätzen sind bis zu 0,3 Vol.-% H_2O möglich. Welche Effekte Wasser am Katalysator auslöst ist bislang unklar. Es erscheint möglich, dass Wasser dazu führt, dass die beim Kalzinieren entfernten OH-Gruppen neu gebildet werden oder dass sich der Promotor verändert. Um den Beitrag von H_2O zur Deaktivierung zu klären sind weitere Untersuchungen notwendig, bei denen H_2O in einem größeren Konzentrationsbereich zudosiert wird oder auch versucht wird, H_2O z. B. durch eine Membran oder andere Maßnahmen aus dem Reaktor zu entfernen.

6 Ergebnisse III – Einfluss der Reaktionsbedingungen auf Aktivität, Selektivität und Deaktivierung

Die Variation der Reaktionsbedingungen wurde für zwei unterschiedliche Katalysatoren durchgeführt, die beide unter Standardbedingungen hohe Selektivitäten zu Propylenoxid aufweisen. An Katalysator Fe_{0,1}Cs_{0,2}-E, der 0,1 Gew.-% Fe enthält, wurde insbesondere der Einfluss der Eintrittskonzentrationen von Propen (0,5–5 Vol.-%) und von N₂O (5–30 Vol.-%) auf Aktivitäts- und Selektivitäts-Verhalten untersucht, sowie der Einfluss der Reaktortemperatur (300–450 °C). Aktivität und Selektivität des Katalysators Fe_{1,0}Cs_{3,6}-E, der 1,0 Gew.-% Fe enthält, wurden ebenfalls bei unterschiedlichen Reaktortemperaturen (325–420 °C) sowie bei niedrigen N₂O-Konzentrationen (1–7,5 Vol.-%) untersucht.

Im Folgenden werden die Ergebnisse zum Einfluss der Reaktionsbedingungen auf Aktivität und Selektivität zum Teil in Selektivität-Umsatz-Diagrammen und zum Teil unter Verwendung der Parameter k_{C_3} , K_S und K_λ vorgestellt.

6.1 Einfluss der Eduktkonzentrationen

In Abbildung 6.1A ist zu erkennen, dass mit steigender Konzentration von Propen im Zulauf die Aktivität abnimmt. Im Gegensatz dazu führen steigende N₂O-Konzentrationen zu ansteigender Aktivität (Abb. 6.1B).

Der Einfluss der Propen-Konzentration auf die Reaktor-Selektivität zu Propylenoxid und auf die Selektivitätsparameter Kornselektivität K_S und Kornstabilität K_λ ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit steigender Propen-Konzentration die Reaktor-Selektivität zu Propylenoxid sinkt. Dies ist insbesondere durch die kontinuierliche Abnahme der Kornstabilität verursacht (Abb. 6.2B). Propen-Konzentrationen höher als 1 Vol.-% führen zu einer deutlich verringerten Kornselektivität, die jedoch bei weiter ansteigender Propen-Konzentration annähernd konstant bleibt.

Die N₂O-Konzentration hat auf die Selektivitätsparameter einen gegenläufigen Einfluss: mit steigender N₂O-Konzentration sinkt die Kornselektivität während die Kornstabilität zunimmt (Abbildung 6.3). Hier unterscheiden sich die Katalysatoren in ihrer Sensitivität, denn für den Katalysator Fe_{1,0}Cs_{3,6}-E ist schon ab 7,5 Vol.-% N₂O kein Einfluss mehr feststellbar, während die Abnahme in der Kornselektivität am Katalysator Fe_{0,1}Cs_{0,2}-E erst oberhalb von 15 Vol.-% N₂O stattfindet. Niedrige N₂O-Konzentrationen sind zwar mit hohen Kornselektivitäten verbunden, jedoch hat die dann deutlich niedrigere Kornstabilität zur Folge, dass die Reaktor-Selektivität abnimmt. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 6.4 für verschiedene N₂O-Konzentrationen dargestellt.

Auch eine zu hohe N₂O-Konzentration hat negative Auswirkungen, wie das Absinken der Selektivitätsparameter bei N₂O-Konzentrationen oberhalb von 15 Vol.-% zeigt (Abb. 6.3). Zusätzlich

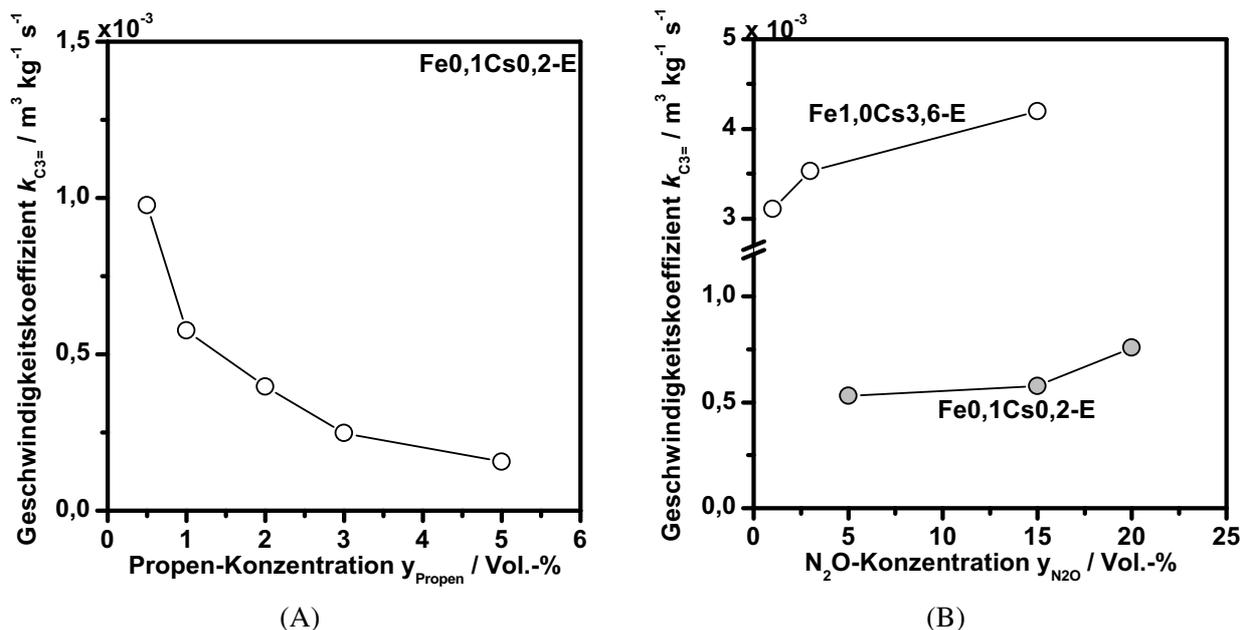


Abbildung 6.1: Einfluss von A) Propen-Konzentration (Katalysator: Fe0,1Cs0,2-E, 15 Vol.-% N_2O) und B) N_2O -Konzentration (1 Vol.-% Propen) auf den Geschwindigkeitskoeffizienten erster Ordnung für die Umsetzung von Propen. $T_R = 375^\circ\text{C}$, $t_V = 30$ min.

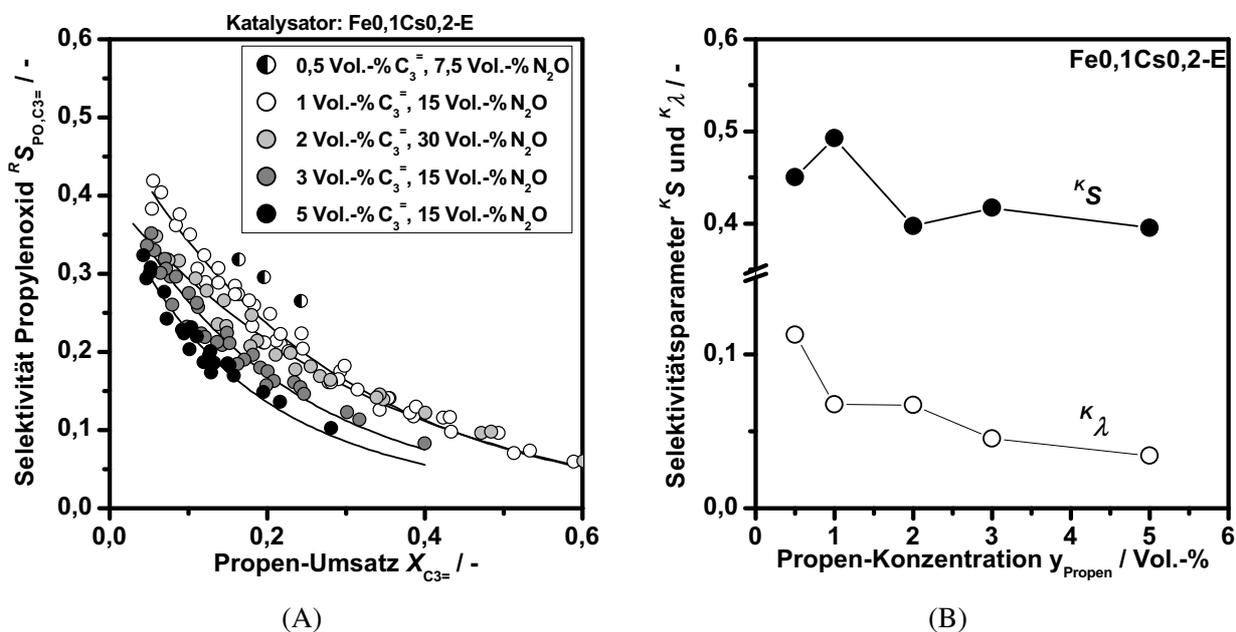


Abbildung 6.2: Einfluss der Propen-Konzentration A) auf die Reaktor-Selektivität zu Propylenoxid als Funktion des Propen-Umsatzes und B) auf die daraus abgeleiteten Parameter Kornselektivität K_S und Kornstabilität K_λ . Katalysator: Fe0,1Cs0,2-E, $T_R = 375^\circ\text{C}$, $t_V = 30\text{--}210$ min, 7,5–30 Vol.-% N_2O .

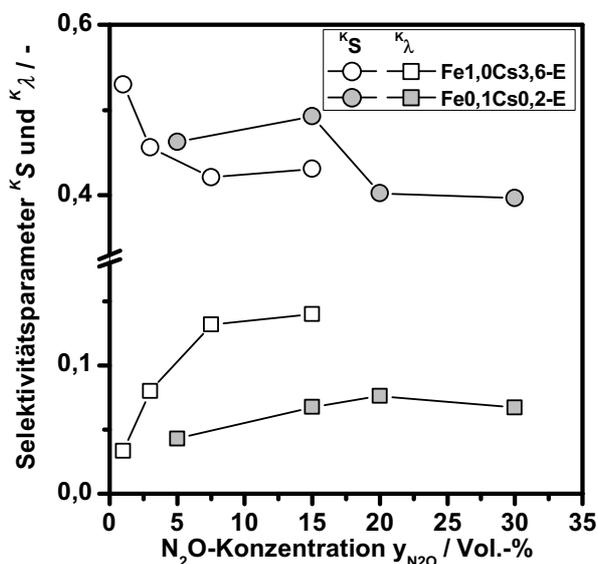


Abbildung 6.3: Einfluss der N_2O -Konzentration auf Kornselektivität K_S und Kornstabilität K_λ . Katalysatoren: Fe1,0Cs3,6-E und Fe0,1Cs0,2-E, $T_R = 375^\circ C$, $t_V = 30-210$ min, 0,5–1 Vol.-% Propen.

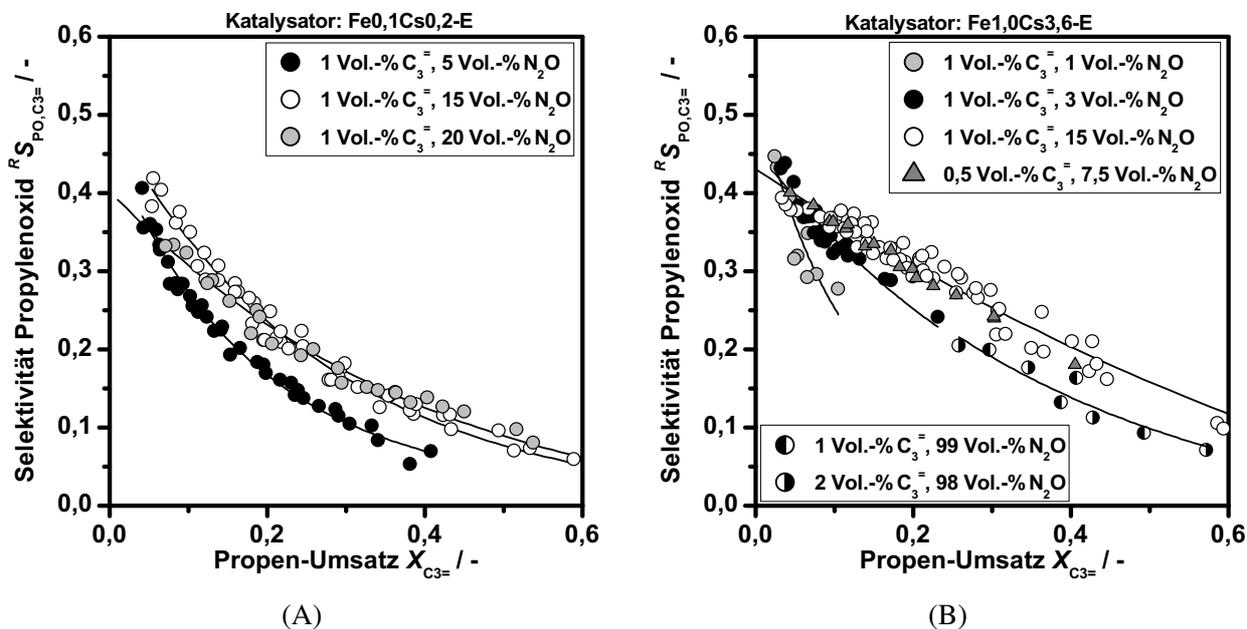


Abbildung 6.4: Einfluss der N_2O -Konzentration auf die Reaktor-Selektivität zu Propylenoxid als Funktion des Umsatzes für die Katalysatoren A) Fe0,1Cs0,2-E und B) Fe1,0Cs3,6-E. $T_R = 375^\circ C$, $t_V = 30-210$ min, 1 Vol.-% Propen.

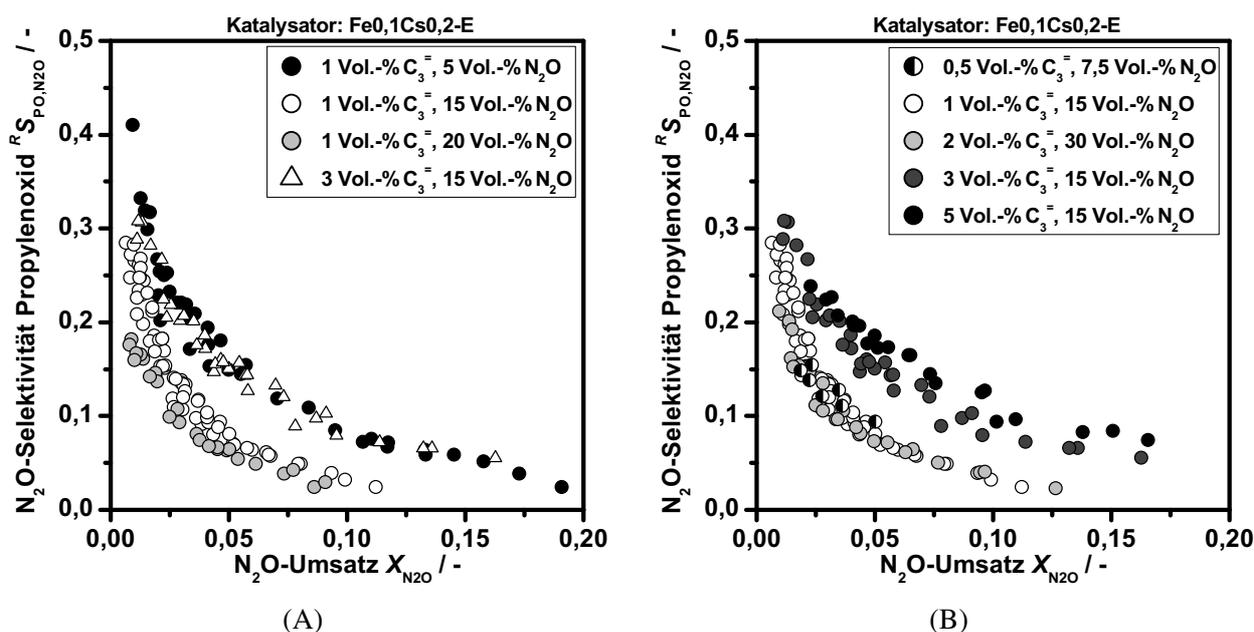


Abbildung 6.5: Einfluss von A) N_2O -Konzentration und B) Propen-Konzentration auf die N_2O -bezogene Reaktor-Selektivität zu Propylenoxid als Funktion des N_2O -Umsatzes. Katalysator: Fe_{0,1}Cs_{0,2}-E, $T_R = 375\text{ °C}$, $t_V = 30\text{--}210\text{ min}$.

zeigen auch Versuche ohne das Inertgas Helium, bei denen 98–99 Vol.-% N_2O eingesetzt wurde, dass dann niedrigere Reaktor-Selektivitäten erzielt werden (halb ausgefüllte Symbole in Abb. 6.4B).

Wird die Reaktor-Selektivität zu Propylenoxid nicht auf Propen, sondern auf das Edukt N_2O bezogen, so wird gezeigt, wie effizient bzw. wie selektiv die Übertragung des Sauerstoff-Atoms von N_2O auf Propen abläuft. In Abbildung 6.5 ist die N_2O -bezogene Reaktor-Selektivität zu Propylenoxid $^R S_{PO, N_2O}$ als Funktion des N_2O -Umsatzes dargestellt. Bei sehr niedrigen N_2O -Umsätzen können N_2O -bezogene Reaktor-Selektivitäten von über 30 % erreicht werden, jedoch nehmen diese mit steigendem N_2O -Umsatz schnell ab. Ein hohes Propen/ N_2O -Verhältnis führt zu höheren Werten von $^R S_{PO, N_2O}$. Ist das Propen/ N_2O -Verhältnis konstant, bleibt auch der Verlauf von $^R S_{PO, N_2O}$ konstant, unabhängig von den absoluten Konzentrationen, wie der Vergleich zwischen 1/5 und 3/15 Propen/ N_2O (Abb. 6.5A) bzw. zwischen 0,5/7,5, 1/15 und 2/30 Propen/ N_2O zeigt (Abb. 6.5B).

6.2 Einfluss der Reaktortemperatur

Wie zu erwarten ist, nimmt die Geschwindigkeit der Umsetzung von Propen mit zunehmender Reaktortemperatur zu. Die Geschwindigkeitskoeffizienten erster Ordnung für beide Katalysatoren wurden zur Darstellung dieses Zusammenhanges in ein Arrhenius-Diagramm eingetragen, welches in Abbildung 6.6A dargestellt ist. Zusätzlich sind darin die zugehörigen Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren eingetragen.

Der Einfluss der Reaktortemperatur auf Kornselektivität $^K S$ und Kornstabilität $^K \lambda$ ist in Abbildung 6.6B gezeigt. Im untersuchten Temperaturintervall nimmt die Kornselektivität mit steigender Reaktortemperatur stetig ab. Oberhalb von 375 °C ist bei beiden Katalysatoren ein Einbruch der Kornselektivität erkennbar. Die Kornstabilität $^K \lambda$ verläuft unterhalb von 400 °C gegensätzlich zu $^K S$

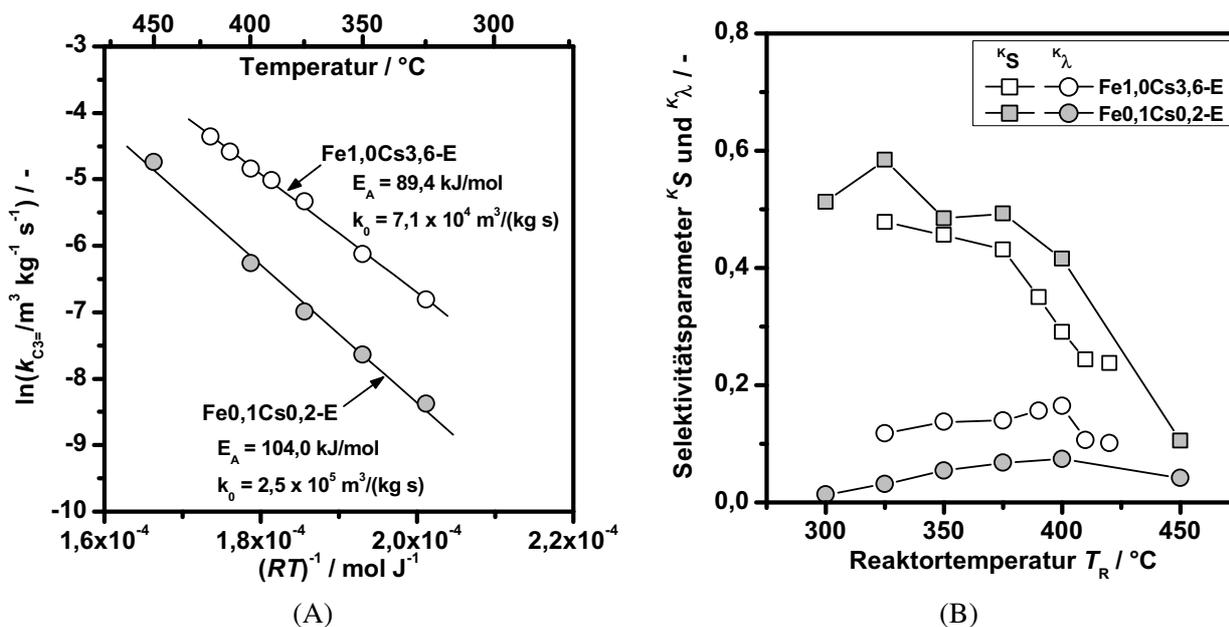


Abbildung 6.6: Einfluss der Reaktortemperatur A) auf den Geschwindigkeitskoeffizienten für die Umsetzung von Propen $k_{C_3=}$ ($t_V = 30 \text{ min}$) und B) auf Kornselektivität K_S und Kornstabilität K_λ ($t_V = 30\text{--}210 \text{ min}$). Katalysatoren: Fe1,0Cs3,6-E und Fe0,1Cs0,2-E, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .

und steigt mit steigender Temperatur leicht an. Reaktortemperaturen oberhalb von $400 \text{ }^\circ\text{C}$ führen zu einer deutlichen Abnahme von K_λ .

Wie in Kapitel 5 gezeigt, wurde in allen Versuchen eine Deaktivierung des Katalysators beobachtet. Die Abnahme des Geschwindigkeitskoeffizienten der Propenumsetzung mit der Versuchsdauer ist in Abbildung 6.7A für verschiedene Reaktortemperaturen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Deaktivierung mit steigender Temperatur beschleunigt abläuft. In Abbildung 6.7B ist ein direkter Vergleich der Katalysatoren Fe1,0Cs3,6-E und Fe0,1Cs0,2-E dargestellt, bei dem die Reaktortemperaturen so gewählt wurden, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten beider Katalysatoren nach einer Versuchsdauer von 30 min annähernd gleich sind. Für den weniger aktiven Katalysator Fe0,1Cs0,2-E muss dabei eine um etwa $50 \text{ }^\circ\text{C}$ höhere Temperatur eingestellt werden als für den Katalysator Fe1,0Cs3,6-E. Bei diesem Vergleich ist zu erkennen, dass die Geschwindigkeit der Deaktivierung nicht von der Reaktortemperatur abhängt sondern nur von der anfänglichen Aktivität.

6.3 Zusammenfassung und Diskussion der Einflüsse der Reaktionsbedingungen

Es wurde beobachtet, dass bei steigender **Eingangskonzentration** von Propen der Umsatz und auch der Geschwindigkeitskoeffizient abnehmen. Der Geschwindigkeitskoeffizient ist somit von der Eduktkonzentration abhängig, was bedeutet, dass die Annahme einer Reaktion erster Ordnung nicht zutreffend ist. Vielmehr liegt eine Reaktionsordnung kleiner als eins vor, gleichbedeutend mit einer Selbsthemmung durch das Edukt Propen. Weitergehende Betrachtungen zur Reaktionskinetik

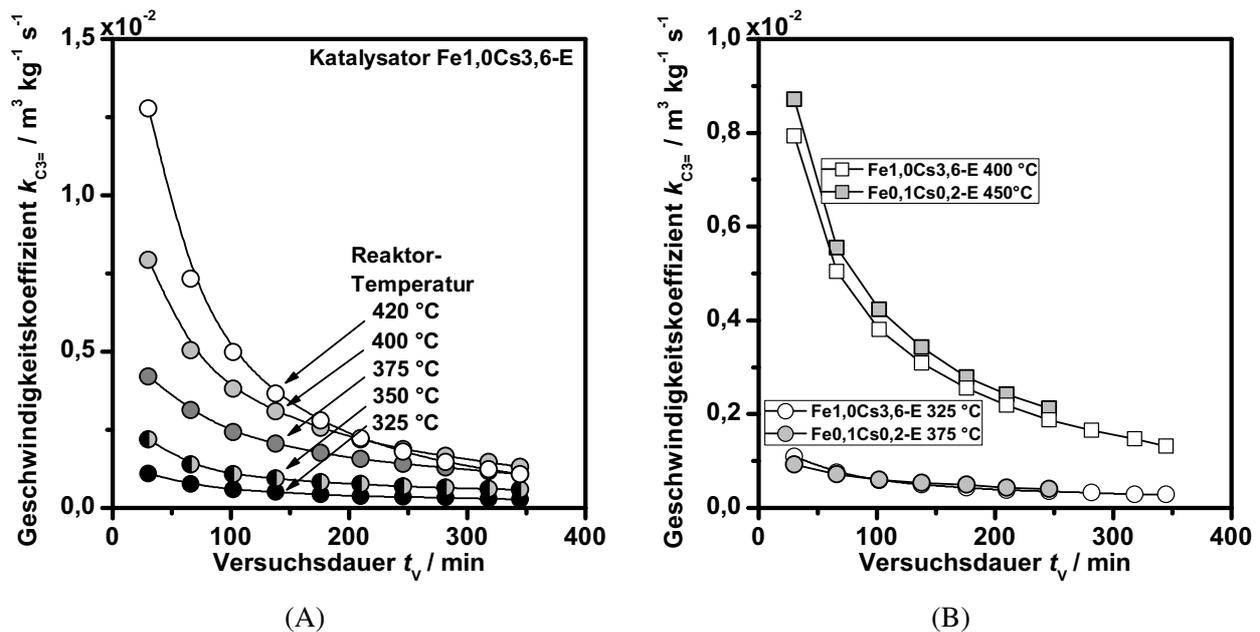


Abbildung 6.7: Deaktivierung: Einfluss der Reaktortemperatur auf die Abnahme des Geschwindigkeitskoeffizienten der Propenumsetzung mit der Versuchsdauer A) für Katalysator Fe1,0Cs3,6-E und B) für die Katalysatoren Fe1,0Cs3,6-E und Fe0,1Cs0,2-E im Vergleich. 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .

in Kapitel 8 legen dar, wie diese Hemmung mathematisch beschrieben werden kann. Mit zunehmender N_2O -Konzentration steigt die Aktivität leicht an, so dass ein Überschuss an N_2O vorteilhaft erscheint.

Die Propen-Konzentration hat auf beide Selektivitätsparameter einen gleichgerichteten Einfluss. Propen-Konzentrationen höher als 1 Vol.-% führen zu sinkender Kornselektivität und Kornstabilität und dadurch auch zu sinkender Reaktor-Selektivität zu Propylenoxid.

Für Kornselektivität und Kornstabilität bestehen unterschiedliche Abhängigkeiten von der N_2O -Konzentration. Hohe Kornselektivitäten sind nur bei niedrigen N_2O -Konzentrationen erreichbar, während für eine hohe Kornstabilität mindestens 15 Vol.-% N_2O notwendig sind. Die Versuche zeigen, dass der Kompromiss für eine Propen-Konzentration von 1 Vol.-% bei etwa 15 Vol.-% N_2O liegt, denn N_2O -Konzentrationen kleiner und größer als 15 Vol.-% führen zu einer deutlich niedrigeren Reaktor-Selektivität zu Propylenoxid. Im Gegensatz dazu wurden am Katalysator Fe1,0Cs3,6-E hohe Reaktor-Selektivitäten und Kornstabilitäten mit N_2O -Konzentrationen zwischen 7,5 und 15 Vol.-% beobachtet. Erst unterhalb von 7,5 Vol.-% N_2O sinken Reaktor-Selektivität und Kornstabilität signifikant ab. Es ist somit ein niedrigerer N_2O -Überschuss zum Erreichen der maximalen Reaktor-Selektivität notwendig als mit dem Katalysator Fe0,1Cs0,2-E. Eine mögliche Erklärung für diesen Unterschied ist, dass der Katalysator Fe1,0Cs3,6-E durch einen Entwicklungsprozess ausgewählt wurde und somit verbesserte Selektivitäts-Eigenschaften gegenüber dem Katalysator Fe0,1Cs0,2-E aufweist, bei dem zum Zeitpunkt der Herstellung die Wichtigkeit des Alkali/Eisen-Verhältnisses noch nicht bekannt war. Weiterhin ist denkbar, dass durch den höheren Eisen-Gehalt eine verbesserte Aktivierung von N_2O stattfinden kann, so dass zur selektiven Bildung von Propylenoxid ein geringerer N_2O -Überschuss notwendig ist.

Bei zusätzlicher Betrachtung der Reaktor-Selektivität zu Propylenoxid bezogen auf N_2O wurde beobachtet, dass genau die gegensätzlichen Abhängigkeiten von den Eduktkonzentrationen gelten wie für die Reaktor-Selektivität bezogen auf Propen: hohe Propen- und niedrige N_2O -Konzentrationen führen zu einer hohen Reaktor-Selektivität bezüglich N_2O .

Höhere **Reaktortemperaturen** führen zu einer erhöhten Aktivität, wie dies zu erwarten ist. Die Aktivierungsenergie der Propen-Umsetzung beträgt je nach Katalysator zwischen 90 und 100 kJ mol⁻¹ ($t_V = 30$ min) und liegt somit deutlich höher als in der Literatur für ähnliche Systeme genannte Werte, die sich im Bereich von 70 kJ mol⁻¹ ($t_V = 30$ min, Yang et al. [2008]) bis 80 kJ mol⁻¹ ($t_V = 180$ min, Moens et al. [2007]) bewegen. Die letztgenannten Werte wurden mit Katalysatoren mit unterschiedlichen Eisen-Gehalten (0,1 bzw. 1,0 Gew.-% Fe) und unterschiedlichen Alkali-Metall-Promotoren (Rb_2SO_4 bzw. KCl) bestimmt, und die Reaktionsbedingungen unterscheiden sich zusätzlich zu den in der vorliegenden Arbeit verwendeten durch höhere Propen-Konzentrationen (2,5–2,8 Vol.-%). Aus diesen Gründen ist die Vergleichbarkeit der Aktivierungsenergien sehr eingeschränkt. Die hier bestimmten Temperaturabhängigkeiten der Reaktion befinden sich jedoch in der selben Größenordnung wie die an ähnlichen Katalysatoren bestimmten Daten aus der Literatur.

Ähnlich wie die N_2O -Konzentration hat auch die Reaktortemperatur unterschiedlichen Einfluss auf die Selektivitätsparameter. Hohe Kornselektivitäten werden bei niedrigen Temperaturen, bevorzugt bei 300–350 °C, erreicht. Temperaturen oberhalb von 375 °C führen zu einem Einbruch der Kornselektivität. Für die Kornstabilität wurde ein Maximum bei 400 °C beobachtet. Eine Reaktortemperatur von 350–375 °C stellt hierbei einen gangbaren Kompromiss zum Erreichen hoher Reaktor-Selektivitäten zu Propylenoxid dar. Die Geschwindigkeit der Deaktivierung ist nicht von der Temperatur abhängig, sondern lediglich von der Anfangsaktivität des Katalysators.

Für die Auswahl der günstigsten Reaktortemperatur muss ein Kompromiss zwischen Aktivität und Reaktor-Selektivität zu Propylenoxid gefunden werden. Aus den Versuchsergebnissen lässt sich ableiten, dass dieser Kompromiss bei einer Reaktortemperatur von 375 °C liegt, da höhere Temperaturen zu einem Absinken der Reaktor-Selektivität führen. Gleichzeitig ist eine akzeptable Aktivität des Katalysators bei 375 °C vorhanden.

7 Ergebnisse IV – Untersuchungen zu Produktspektrum und Reaktionsnetzwerk

Aus der Auftragung der Reaktorselectivität $^R S$ über dem Umsatz X können Informationen über das zugrundeliegende Reaktionsnetzwerk gewonnen werden, sofern Stofftransporteffekte vernachlässigt werden können [Ananieva und Reitzmann, 2004; Lintz, 2002; Riekert, 1985]:

- Substanzen, die mit einer Kornselectivität im Bereich $0 < ^K S \leq 1$ gebildet werden, sind direkte Produkte der Umsetzung des Eduktes, wohingegen Substanzen, die mit einer Kornselectivität von $^K S = 0$ gebildet werden, über eine Folgereaktion aus einem anderen Produkt entstehen.
- Produkte, die bei steigendem Umsatz mit zunehmender Reaktorselectivität gebildet werden, entstehen über einen konsekutiven Reaktionspfad aus einem anderen Produkt; Produkte, deren Reaktorselectivität mit steigendem Umsatz abnimmt, werden zu Folgeprodukten umgesetzt.

Die Bestimmung der Kornselectivität der verschiedenen Reaktionsprodukte erfolgt hierbei durch Extrapolation der jeweiligen Reaktorselectivität zu einem Umsatz von 0 %.

Für einen erweiterten Einblick in das Reaktionsnetz wurde nicht nur die Umsetzung von Propen untersucht, sondern es wurden auch dessen Reaktionsprodukte Propylenoxid und Propanal in den Reaktor dosiert, um aus deren Produktspektren zusätzliche Informationen zu erhalten. Es werden im Folgenden zunächst die Produkte der Umsetzung von Propen, Propylenoxid und Propanal, sowie die Abhängigkeit der jeweiligen Produktzusammensetzungen vom Umsatz dargestellt. Aus den vorgestellten Selectivität-Umsatz-Diagrammen wird dann ein Reaktionsnetzwerk aufgestellt, das die wichtigsten Produkte der Reaktion von Propen mit N_2O und ihre Bildungspfade enthält. Dazu werden die Katalysatoren und Reaktionsbedingungen verwendet, die in den Kapiteln 4 und 6 zu hoher Aktivität und Selectivität führten: Es wurden die Katalysatoren $Fe_{0,1}Cs_{0,2}$ -E und $Fe_{1,0}Cs_{3,6}$ -E bei 375 °C eingesetzt, und die Eduktkonzentrationen wurden niedrig gehalten für Propen, Propylenoxid und Propanal und hoch für N_2O . Die Verweilzeiten wurden in einem großen Bereich variiert, um einen möglichst großen Umsatzbereich abzudecken.

7.1 Produktspektren aus der Umsetzung verschiedener Edukte

7.1.1 Umsetzung von Propen

In den Abbildungen 7.1 und 7.2 sind die Selectivität-Umsatz-Diagramme für die wichtigsten Produkte der Umsetzung von Propen am Katalysator $Fe_{1,0}Cs_{3,6}$ -E dargestellt. Die Hauptprodukte der Reaktion sind Propylenoxid und höhermolekulare Produkte (HMP), die zusammen etwa 80–90 % der umgesetzten Kohlenstoffmenge ausmachen (Abb. 7.1), weitere Produkte sind Propanal, Allylalkohol, Aceton, kurzkettige Alkane und Alkene (Methan, Ethan, Ethen, Butane und Butene) sowie

CO₂ (Abb. 7.2). Darüber hinaus wurden auch Spuren von Acrolein und Acetaldehyd mit Selektivitäten kleiner als 1 % nachgewiesen.

Bei Extrapolation der Reaktorselectivität sowohl von Propylenoxid als auch der HMP zu einem Umsatz von 0 % werden Kornselectivitäten erhalten, die größer als Null sind. Somit können diese Produkte als Primärprodukte der Propen-Umsetzung angesehen werden, die direkt aus Propen gebildet werden. Die abnehmende Selektivität zu Propylenoxid mit steigendem Umsatz zeigt die geringe Stabilität von Propylenoxid an, das zu Folgeprodukten umgesetzt wird, wie dies auch beim Einsatz von Propylenoxid als Edukt beobachtet wurde (Abschnitt 4.2). Gleichzeitig steigt die Selektivität zu HMP mit steigendem Umsatz an, was darauf hinweist, dass HMP noch über einen zusätzlichen Pfad als Folgeprodukte gebildet werden.

Die Reaktorselectivitäten zu kurzkettigen Alkanen und Alkenen (detailliert dargestellt in Abb. C.22 in Anhang C.3), Aceton und CO₂ können zu einer Kornselectivität von Null extrapoliert werden (Abb. 7.2) und lassen den Schluss zu, dass diese über Folgereaktionen aus den Primärprodukten gebildet werden. Allylalkohol und Propanal stellen einen Sonderfall dar: Es ist ein Maximum in der Selektivität bei etwa 10 % Umsatz erkennbar, das insbesondere für Allylalkohol nur sehr schwach ausgeprägt ist (Abb. 7.2A). Propanal scheint somit nicht direkt aus Propen gebildet zu werden, für Allylalkohol kann zunächst keine eindeutige Aussage getroffen werden. Im Folgenden Abschnitt wird gezeigt, dass beide Substanzen aus Propylenoxid entstehen. Das Maximum in der Selektivität kann dann dadurch erklärt werden, dass die Geschwindigkeit der Bildung von Propanal und Allylalkohol von der Konzentration von Propylenoxid abhängig ist und die Geschwindigkeit der Abreaktion von der Konzentration der jeweiligen Komponente. Bei niedrigem Propen-Umsatz überwiegt zunächst die Bildung dieser Produkte; ist die Konzentration von Propanal bzw. Allylalkohol jedoch ausreichend hoch führt die dann signifikante und mit dem Umsatz zunehmende Geschwindigkeit der Abreaktion zu einer Abnahme der Selektivität. Durch die mit steigendem Umsatz stetig steigende

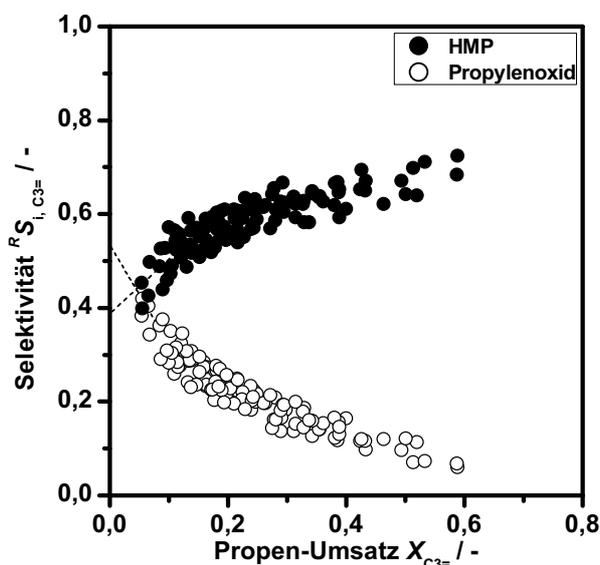


Abbildung 7.1: Propen-Umsetzung: Selektivität zu Propylenoxid und zu höhermolekularen Produkten (HMP) als Funktion des Propen-Umsatzes. Katalysator: Fe_{0,1}Cs_{0,2}-E, $T_R = 375$ °C, $t_V = 30$ – 210 min, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N₂O.

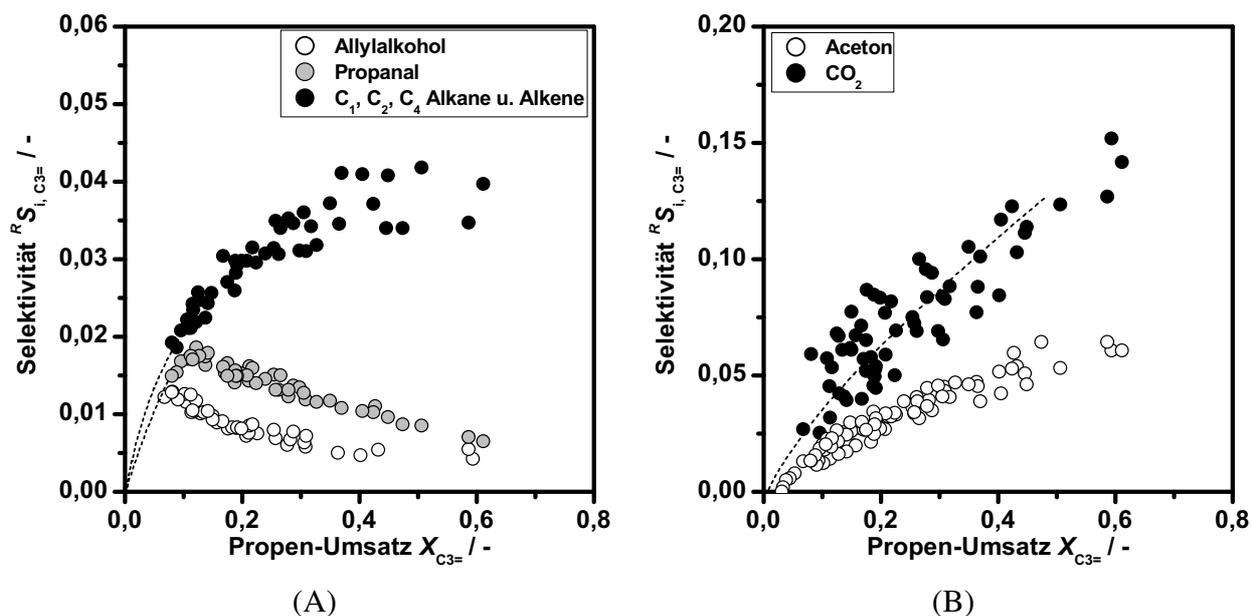


Abbildung 7.2: Propen-Umsetzung: Selektivität zu A) Allylalkohol, Propanal und kurzkettingen Kohlenwasserstoffen (Methan, Ethan, Ethen, Butane und Butene, detailliert für jeden einzelnen Stoff in Abb. C.22 in Anhang C.3), sowie zu B) Aceton und CO_2 als Funktion des Propen-Umsatzes. Katalysator: Fe_{1,0}Cs_{3,6}-E, $T_R = 375$ °C, $t_V = 30$ –210 min, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .

Selektivität zu kurzkettingen Alkanen und Alkenen, zu Aceton und zu CO_2 wird angezeigt, das diese vermutlich nicht oder mit vergleichsweise niedriger Geschwindigkeit zu Folgeprodukten umgesetzt werden.

7.1.2 Umsetzung von Propylenoxid

Die Umsetzung von Propylenoxid verläuft hauptsächlich zu Allylalkohol, Propanal und HMP, wie dem Selektivität-Umsatz-Diagramm in Abbildung 7.3A zu entnehmen ist. Weitere Produkte sind kurzkettinge Alkane und Alkene (Methan, Ethan, Ethen, Propen, Butane und Butene, detailliert für jeden einzelnen Stoff in Abb. C.23 in Anhang C.3) und CO_2 (Abb. 7.3B), sowie Aceton, Acrolein und Acetaldehyd (Abb. 7.4). Die Konzentration von Propylenoxid hat dabei keinerlei Einfluss auf die Selektivitäten, es wurde jedoch ein Einfluss der N_2O -Konzentration festgestellt, der in Abschnitt 8.2.2 beschrieben wird.

Die Extrapolation der Selektivitätsverläufe zu einem Umsatz von 0 % ergibt, dass lediglich Propanal und Allylalkohol direkt aus Propylenoxid gebildet werden, während alle anderen Stoffe über Konsekutivreaktionen entstehen. Die abnehmende Selektivität zu Propanal und Allylalkohol mit steigendem Umsatz weist darauf hin, dass diese zu Folgeprodukten umgesetzt werden. Im Gegensatz dazu zeigt der Verlauf der Selektivitäten zu HMP, CO_2 , Aceton und zu den kurzkettingen Kohlenwasserstoffen, dass diese relativ stabil sind. Die Selektivitätsverläufe von Acrolein und Acetaldehyd, die jeweils ein Maximum bei einem Umsatz von etwa 40 % aufweisen, zeigen, dass die konsekutive Umsetzung dieser Produkte erst bei höheren Verweilzeiten – und dadurch höheren Propylenoxid-Umsätzen – eine Rolle spielt.

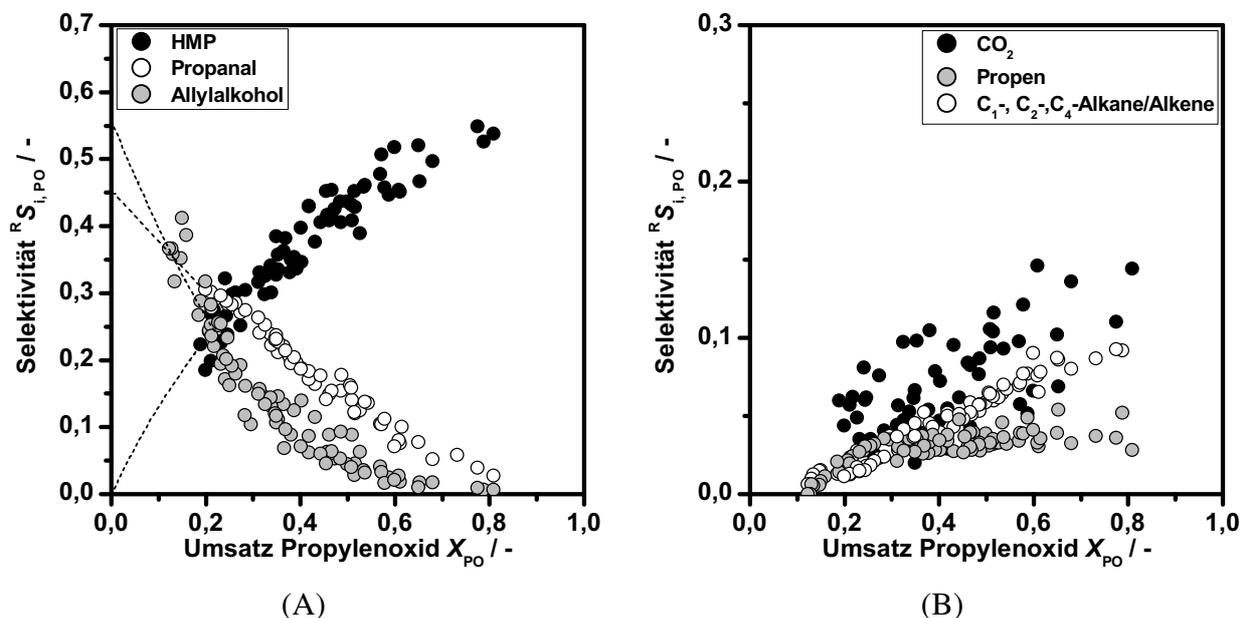


Abbildung 7.3: Propylenoxid-Umsetzung: Selektivität zu A) Propanal, Allylalkohol und höhermolekularen Produkten (HMP), sowie zu B) kurzkettingen Kohlenwasserstoffen (Methan, Ethan, Ethen, Propen, Butane und Butene, detailliert für jeden einzelnen Stoff in Abb. C.23 in Anhang C.3) und CO_2 als Funktion des Propylenoxid-Umsatzes. Katalysator: $Fe_{0,1}Cs_{0,2}-E$, $T_R = 375\text{ °C}$, $t_V = 30\text{--}210\text{ min}$, $0,1\text{--}0,4\text{ Vol.-%}$ Propylenoxid, 15 Vol.-% N_2O .

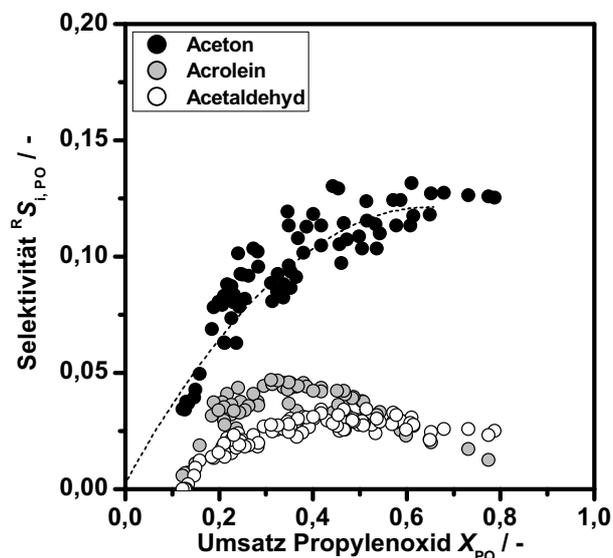


Abbildung 7.4: Propylenoxid-Umsetzung: Selektivität zu Aceton, Acrolein und Acetaldehyd als Funktion des Propylenoxid-Umsatzes. Katalysator: $Fe_{0,1}Cs_{0,2}-E$, $T_R = 375\text{ °C}$, $t_V = 30\text{--}210\text{ min}$, $0,1\text{--}0,4\text{ Vol.-%}$ Propylenoxid, 15 Vol.-% N_2O .

7.1.3 Umsetzung von Propanal

Bei Verwendung von Propanal als Edukt sind in Anwesenheit von N_2O HMP, Ethan, Ethen und Acrolein die Hauptprodukte (Abb. 7.5). In kleineren Mengen werden andere kurzkettige Kohlenwasserstoffe (Methan, Propen, Butane und Butene) sowie CO_2 gebildet. In Spuren ($RS \leq 2\%$) konnten auch Propen, Allylalkohol und Acetaldehyd nachgewiesen werden (s. Abbildung C.24 in Anhang C.3). Die Variation der Konzentration von Propanal im Bereich 0,1–0,3 Vol.-% und von N_2O im Bereich 2–15 Vol.-% hatte keinen Einfluss auf die Produktselektivitäten. Es wurde jedoch ein Einfluss auf den Umsatz festgestellt, der in Abschnitt 8.2.1 beschrieben wird.

Wie in Abbildung 7.5A erkennbar ist, wurde ein steiler Anstieg der Selektivität zu HMP im Umsatzbereich zwischen 15 und 30 % beobachtet. Die Extrapolation dieses Trends zu einem Umsatz von 0 % führt zu einer sehr niedrigen Kornselektivität (0–20 %) der HMP. Es kann nicht mit Sicherheit geschlossen werden, ob die HMP aus Propanal direkt oder konsekutiv gebildet werden; vermutlich sind beide Reaktionen möglich. Aufgrund der niedrigen Kornselektivität zu den HMP kann jedoch geschlossen werden, dass die konsekutive Bildung der HMP deutlich schneller abläuft als die direkte. Da die Selektivität zu den HMP ab einem Umsatz von 30 % konstant bei etwa 55–60 % bleibt, ist anzunehmen, dass diese nicht weiter umgesetzt werden.

Für die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe wurde ein steiler Abfall der Selektivität mit steigendem Umsatz beobachtet, bis bei Umsätzen oberhalb von 30 % die Selektivitäten zu allen Kohlenwasserstoffen jeweils konstant bleiben (Abb. 7.5B). Aus diesen Selektivitätsverläufen ist zu erkennen, dass alle kurzkettigen Kohlenwasserstoffe direkt aus Propanal gebildet werden. Ebenso kann aus den Selektivität-Umsatz-Diagrammen geschlossen werden, dass Acrolein direkt aus Propanal gebildet wird, während CO_2 ein Folgeprodukt darstellt. Aceton konnte in der Umsetzung von Propanal nicht nachgewiesen werden.

Die komplementären Verläufe der Selektivitäten zu HMP einerseits und zu den Kohlenwasserstoffen andererseits legen den Schluss nahe, dass zumindest ein Teil der HMP aus den Kohlenwasserstoffen gebildet werden. Die konstanten Selektivitäten zu diesen Stoffen oberhalb von Propanal-Umsätzen von 30 % könnten darauf hindeuten, dass zwischen HMP und kurzkettigen Kohlenwasserstoffen eine Reaktion in beiden Richtungen möglich ist. Somit könnten die Kohlenwasserstoffe polymerisieren unter Bildung von HMP und aus den HMP könnten durch Spaltung von C-C-Bindungen wiederum kurzkettige Kohlenwasserstoffe entstehen.

In ähnlicher Weise deuten die komplementären Selektivitätsverläufe von Acrolein und CO_2 darauf hin, dass Acrolein zu CO_2 umgesetzt wird.

In Abwesenheit von N_2O konnte neben Spuren von Allylalkohol ($RS \leq 1\%$) nur ein einziges Produkt mit signifikantem Signal im GC detektiert werden. Dieses Produkt konnte nicht eindeutig identifiziert werden, aufgrund seiner Retentionszeit ($t_R = 27,7$ min) wird jedoch angenommen, dass es sich dabei um ein Dimer von Propanal handelt. Unter dieser Annahme wurde ein Korrekturfaktor nach Ackman [1964] abgeschätzt (s. Anhang A.4), mit dem die Selektivität zu diesem Stoff zu etwa 65–75 % bei einem Umsatz von Propanal von 26 % bestimmt wurde. In Anwesenheit von N_2O konnte diese Spezies nicht nachgewiesen werden, was entweder dadurch begründet sein kann, dass die Dimerisierung dann nicht stattfindet oder dass die Dimere in Anwesenheit von N_2O sehr schnell umgesetzt werden.

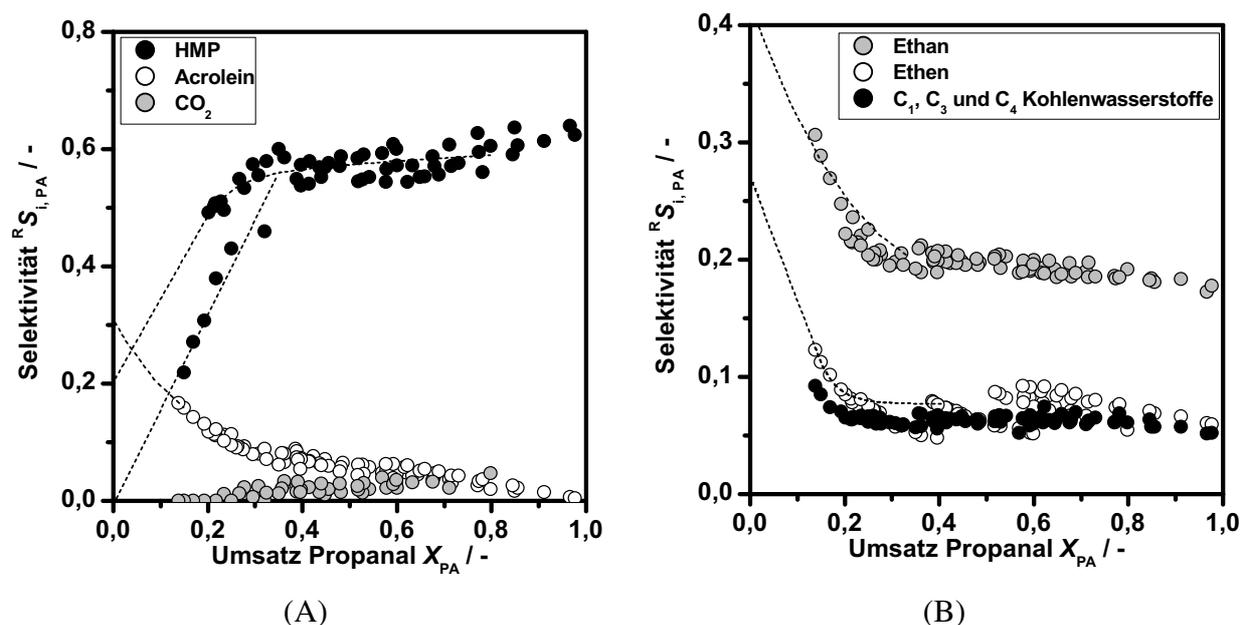


Abbildung 7.5: Propanal-Umsetzung: Selektivität zu A) höhermolekularen Produkten (HMP), Acrolein und CO_2 und zu B) kurzkettigen Kohlenwasserstoffen als Funktion des Propanal-Umsatzes. Katalysator: $\text{Fe}_{0,1}\text{Cs}_{0,2}\text{-E}$, $T_R = 375\text{ °C}$, $t_V = 30\text{--}210\text{ min}$, $0,1\text{--}0,3\text{ Vol.-%}$ Propanal, $2\text{--}15\text{ Vol.-%}$ N_2O .

7.2 Deutung und Diskussion

7.2.1 Ableitung eines Reaktionsnetzwerkes

Aus den in den vorherigen Abschnitten vorgestellten Verläufen der Selektivität kann zwischen Primär- und Folgeprodukten unterschieden werden, sowie über möglicherweise ablaufende weitere Umsetzung dieser Stoffe. Aus der Gesamtheit dieser Erkenntnisse kann ein Reaktionsnetzwerk aufgestellt werden für die Reaktionen, die an den untersuchten Katalysatoren bei der Epoxidierung von Propen mit N_2O ablaufen. Dabei gewähren vor allem die Ergebnisse der Umsetzung der Reaktionsprodukte Propylenoxid und Propanal einen Einblick in das Reaktionsnetzwerk. Das aufgrund dieser Untersuchungen vorgeschlagene Reaktionsnetzwerk ist in Abbildung 7.6 dargestellt und im Folgenden werden die aufgestellten Reaktionspfade diskutiert. Es sei darauf hingewiesen, dass ein möglichst einfaches Reaktionsnetz vorgeschlagen wird, das nur die Reaktionspfade enthält, die sich zwingend aus den Selektivität-Umsatz-Diagrammen ergeben.

Es wurde gezeigt, dass Propylenoxid und HMP die einzigen direkten Produkte der Umsetzung von Propen sind. Diese läuft ausschließlich unter Verwendung eines Katalysators und in Anwesenheit von N_2O ab. Der Selektivitätsverlauf für die CO_2 -Bildung bei der Propen-Umsetzung ist nicht ganz eindeutig aufgrund der großen Streuung der Messwerte, jedoch ist eine konsekutive Bildung aus Oxygenaten eher anzunehmen als eine direkte Bildung aus Propen. Aus diesem Grund ist kein direkter Pfad von Propen zu CO_2 im Netzwerk vorgesehen.

Die Umsetzung von Propylenoxid erfolgt nur durch Isomerisierung zu Propanal und Allylalkohol.

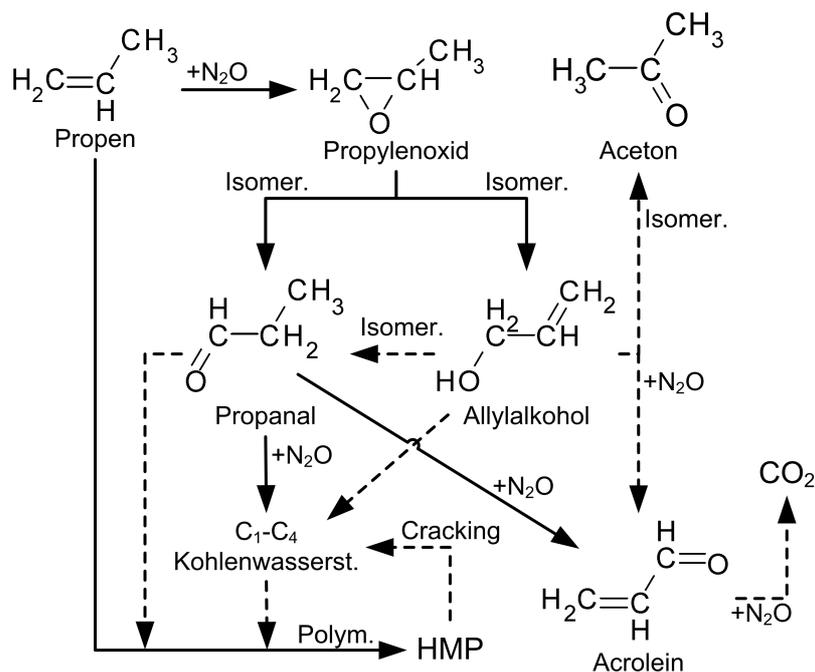


Abbildung 7.6: Aus der Dosierung von Propen, Propylenoxid und Propanal abgeleitetes Reaktionsnetzwerk für die Epoxidierung von Propen mit N_2O (HMP = höhermolekulare Produkte). Gestrichelt eingezeichnete Reaktionspfade stellen mit hoher Wahrscheinlichkeit die Realität dar, sind jedoch experimentell noch nicht abschließend geklärt. Hinweis: im Vergleich zu den Netzwerken in Abb. 2.5 wurde die Position von Aceton und Allylalkohol vertauscht.

Ein weiteres mögliches Isomer, Methylvinylether, das in der homogenen Umsetzung von Propylenoxid erhalten wird [Dubnikova und Lifshitz, 2000; Flowers, 1977], wurde in der vorliegenden Untersuchung nicht nachgewiesen. Die Isomerisierung von Propylenoxid ist weitgehend unabhängig von der Anwesenheit oder der Konzentration von N_2O .

Für die Umsetzung von Propanal mit N_2O wurden die kurzkettenigen Kohlenwasserstoffe Methan, Ethan, Ethen, Propen, Butane und Butene sowie Acrolein als direkte Produkte identifiziert. Diese Produkte werden nur in Anwesenheit von N_2O gebildet. Ohne N_2O findet vermutlich eine Dimerisierung von Propanal statt. Acs et al. [1974] und Lifshitz et al. [1990] berichten für die thermische Zersetzung von Propanal ebenfalls von den Hauptprodukten Ethen und Ethan sowie CO. Nach beiden Veröffentlichungen werden Ethen und Ethan über einen radikalischen Mechanismus aus Ethylradikalen gebildet, die bei der Spaltung von Propanal entstehen. Gleichzeitig werden CO und H_2 gebildet. Die Kohlenwasserstoffe Methan, Propan und Propen werden demnach entweder durch Spaltreaktionen aus längeren Zwischenprodukten oder durch Kombination kurzer Radikale gebildet. CO konnte aufgrund von Beschränkungen bei der Gasanalyse in der vorliegenden Arbeit nicht nachgewiesen werden. Bei der Spaltung von Propanal zu kurzkettenigen Kohlenwasserstoffen muss jedoch aufgrund der Stöchiometrie zwangsläufig CO entstehen.

Acrolein kann sowohl durch oxidative Dehydrierung aus Propanal gebildet werden als auch durch Dehydrierung von Allylalkohol. Die Bildung aus Allylalkohol konnte in der vorliegenden Arbeit

nicht nachgewiesen werden, sie ist jedoch thermodynamisch möglich (s. Abb. 7.7). Von Okamoto et al. [1973] wurde bei Untersuchungen zur Isomerisierung von Propylenoxid ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem Allylalkohol an sauren Zentren zu Acrolein umgesetzt wird.

In der Umsetzung aller drei untersuchten Edukte wurde CO_2 nicht als Primärprodukt identifiziert, somit ist der genaue Bildungspfad nicht bekannt. Mit großer Wahrscheinlichkeit wird CO_2 aus der weiteren Umsetzung von Acrolein mit N_2O gebildet, möglicherweise auch durch Oxidation von Allylalkohol.

Aceton wurde nicht in der Umsetzung von Propanal gebildet und auch nicht als direktes Produkt der Umsetzung von Propen oder Propylenoxid identifiziert. Auf Basis der Thermodynamik besteht die Möglichkeit, dass Aceton aus Allylalkohol durch Isomerisierung entsteht ($\Delta G_{375^\circ\text{C}} = -77 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die thermodynamischen Daten legen auch den Schluss nahe, dass Allylalkohol durch Isomerisierung zu Propanal umgesetzt wird ($\Delta G_{375^\circ\text{C}} = -58 \text{ kJ mol}^{-1}$). Von Hutchings und Mitarbeitern [Hutchings und Lee, 1995; Hutchings et al., 1990] wurden Aceton und Propanal, sowie kurzkettige Alkene als Produkte der Umsetzung von Allylalkohol an Zeolithen nachgewiesen. Demnach laufen diese Reaktionen an sauren Zentren ab.

Es wurde kein Pfad zur weiteren Umsetzung von Aceton vorgesehen, da in allen Untersuchungen die Selektivität zu Aceton bei hohen Umsätzen entweder konstant oder mit dem Umsatz ansteigend war. Durch diese Selektivitätsverläufe und durch die Tatsache, dass Aceton das stabilste der $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ -Isomere ist (s. Abb. 7.7), wird die Annahme gestützt, dass Aceton nicht oder nur in geringem Maße weiter reagiert.

Neben der direkten Bildung der HMP aus Propen muss zusätzlich eine Bildung über Konsekutivreaktionen erfolgen, da die Selektivität zu HMP bei der Umsetzung von Propen und von Propylenoxid mit zunehmenden Umsatz ansteigt. Aus Propylenoxid werden die HMP mit großer Sicherheit nicht direkt gebildet. Bei der Verwendung von Propanal als Edukt ist die direkte Bildung aufgrund der hohen Selektivitäten und dem Selektivitätsverlauf nicht auszuschließen. Aufgrund der komplementären Selektivitätsverläufe der Kohlenwasserstoffe und der HMP in der Umsetzung von Propanal wird vermutet, dass HMP durch Oligomerisation oder Polymerisation der ungesättigten Kohlenwas-

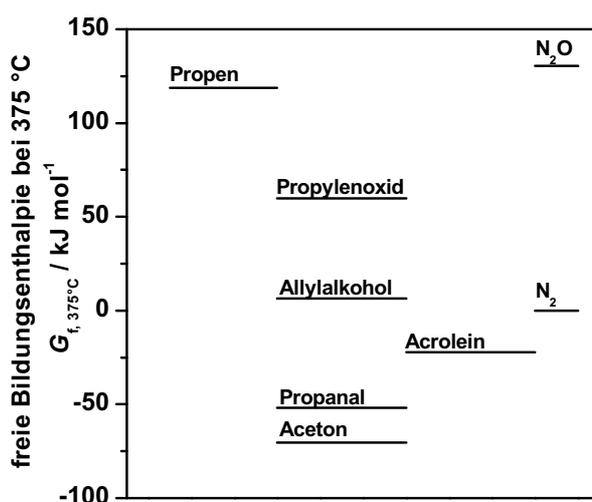


Abbildung 7.7: Freie Bildungsenthalpien ausgewählter Substanzen bei 375 °C [Barin, 1993; Yaws et al., 1999].

serstoffe (Ethen, Propen, Butene) an sauren Zentren entsteht. Es wurde jedoch festgestellt, dass sich, wenn auch in geringem Maße, Sauerstoff-Verbindungen in den Koks-Ablagerungen auf dem Katalysator befinden (Kapitel 5). Somit scheinen auch die Oxygenate direkt an der Koksbildung beteiligt zu sein. Möglicherweise ist die Polymerisation von Propanal dafür verantwortlich. Von Moens et al. [2007], der einzigen Gruppe, die auch Kohlenstoffablagerungen im Produktspektrum berücksichtigt, wird unterschieden zwischen graphitischem Koks, der durch Polymerisation von Propen entsteht, und sauerstoffhaltigem Koks, der durch säurekatalysierte Polymerisation der C₃-Oxygenate Propylenoxid, Propanal, Aceton und Acrolein entsteht. Aufgrund der geringen Mengen an Koks auf ihrem Katalysator war eine Unterscheidung mittels IR-Spektroskopie nicht erfolgreich [Moens et al., 2007]. Zur Klärung der Mechanismen, die zur Verkokung und zur Bildung von HMP führen, sind weitere Untersuchungen notwendig. Eine Analyse der Zusammensetzung der Ablagerungen auf dem Katalysator und eine verbesserte Gasanalyse, die auch die Quantifizierung höhermolekularer Produkte zulässt, könnten hierzu wichtige Beiträge liefern.

Es wird vermutet, dass die gebildeten HMP in der Gasphase über thermische oder katalytische Crack-Reaktionen wieder zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden können. Diese Hypothese stützt sich auf die Beobachtung, dass bei Umsätzen von Propanal größer als 30 % die Selektivitäten zu HMP und zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen unabhängig vom Umsatz sind.

7.2.2 Vergleich mit Produktspektren und Reaktionsnetzwerken in der Literatur

Wie in Abschnitt 2.4.3 dargestellt ist, wurden bisher drei Reaktionsnetzwerke von verschiedenen Autoren vorgeschlagen. Im Folgenden werden Übereinstimmungen und Widersprüche zwischen diesen und dem in der aktuellen Untersuchung vorgestellten Reaktionsnetzwerk diskutiert.

Völlige Übereinstimmung im Produktspektrum besteht mit den Ergebnissen von Moens et al. [2007]. In Ananieva und Reitzmann [2004] sind lediglich die Koksablagerungen nicht berücksichtigt, während in den Untersuchungen von Wang et al. [2005] weder HMP noch Propanal oder kurzkettige Kohlenwasserstoffe enthalten sind.

Die direkte Bildung von Propylenoxid aus Propen scheint außer Frage zu stehen, da dieser Pfad in allen Netzwerken enthalten ist. Ebenso wie von Ananieva und Reitzmann [2004] und Moens et al. [2007] wurde auch in der vorliegenden Untersuchung die Isomerisierung von Propylenoxid zu Propanal und Allylalkohol beobachtet. In allen drei genannten Veröffentlichungen wird jedoch vorgeschlagen, dass auch die Isomerisierung von Propylenoxid zu Aceton auf direktem Wege erfolgt. Die Dosierung von Propylenoxid in den Reaktor zeigte jedoch deutlich, dass diese Reaktion nicht stattfindet. Dieser Widerspruch resultiert daher, dass bisher die Umsetzung von Propylenoxid an Epoxidierungs-Katalysatoren in der Literatur nicht eingehend untersucht wurde und eine Isomerisierung von Propylenoxid zu Aceton thermodynamisch möglich erscheint ($\Delta G_{375^\circ\text{C}} = -130 \text{ kJ mol}^{-1}$). Der Bildungspfad von Aceton ist noch nicht vollständig aufgedeckt, denn auch die im vorgestellten Netzwerk vorgesehene Bildung von Aceton aus Allylalkohol stützt sich nur auf Hinweise aus der Literatur, die mit anderen Katalysatoren gewonnen wurden [Hutchings und Lee, 1995; Hutchings et al., 1990].

Die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnisse sprechen dafür, dass CO₂ nicht direkt aus Propen, Propylenoxid oder Propanal, sondern durch weitere Oxidation aus deren Folgeprodukten gebildet wird. Diese These wird von durch Literaturangaben nur teilweise gestützt, da zusätzlich

zur Bildung von CO_2 aus Acrolein [Ananieva und Reitzmann, 2004; Wang et al., 2005] oder aus Allylalkohol, C_1 - C_2 -Oxygenaten und sauerstoffhaltigem Koks [Moens et al., 2007] auch die direkte Bildung aus Propen [Ananieva und Reitzmann, 2004; Moens et al., 2007], Propylenoxid [Ananieva und Reitzmann, 2004; Wang et al., 2005] oder Propanal [Ananieva und Reitzmann, 2004] angegeben wird.

Allylalkohol kann im vorgestellten Netzwerk durch Isomerisierung zu Aceton, durch Spaltung zu kurzkettigen Alkanen und Alkenen und durch Oxidation zu Acrolein umgesetzt werden. Die Bildung von Acrolein aus Allylalkohol wird durch die Ergebnisse von Moens et al. [2007] und von Wang et al. [2005] bestätigt. Die weiteren Reaktionen von Allylalkohol wurden bisher nur an Zeolithen beobachtet [Hutchings und Lee, 1995; Hutchings et al., 1990]. Ananieva und Reitzmann [2004] gehen im Gegensatz dazu davon aus, dass Allylalkohol nicht weiter umgesetzt wird.

Die Bildung von HMP wird nur von Moens et al. [2007] im Reaktionsnetzwerk berücksichtigt. In sämtlichen Veröffentlichungen zur Epoxidierung von Propen mit N_2O wird von einer Deaktivierung des Katalysators durch Verkokung berichtet, jedoch wurden höhermolekulare Produkte oder Kohlenstoffablagerungen auf dem Katalysator bisher in keiner Veröffentlichung als Produkte angesehen, die in die Berechnung der Selektivitäten mit eingehen. Es ist wichtig zu betonen, dass die Berücksichtigung der HMP bzw. die Aufstellung einer Kohlenstoffbilanz unerlässlich ist für eine korrekte Berechnung der Produktselektivitäten.

Oftmals werden in der Gasanalyse Trennsäulen verwendet, die für eine Trennung von Kohlenwasserstoffen nur bis C_6 geeignet sind. Kohlenwasserstoffe mit C_{6+} und Oxygenate mit C_{4+} können

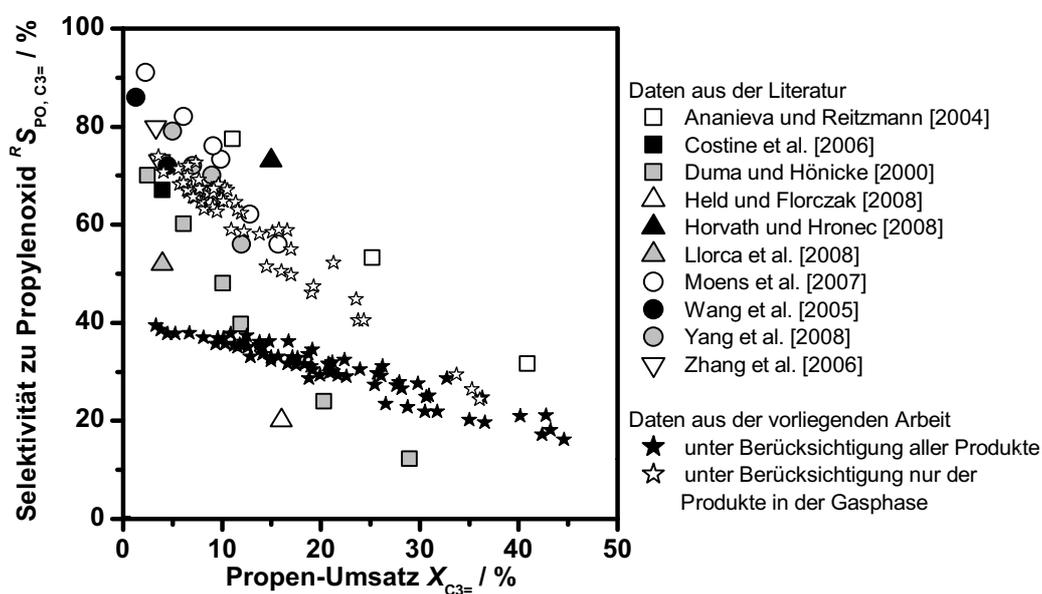


Abbildung 7.8: Literaturübersicht über die bei der Verwendung von N_2O als Oxidationsmittel erreichten Propen-Umsätze und Selektivitäten zu Propylenoxid bei der Epoxidierung von Propen in der Gasphase. Zusätzlich die Selektivitäten zu Propylenoxid eingetragen, die in der vorliegenden Arbeit erzielt wurden. Diese wurden auf zwei unterschiedliche Weisen bestimmt: unter Berücksichtigung aller Produkte, wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben (schwarze Sterne) und nach der Methode von Yang et al. [2008], bei der nur die Produkte in der Gasphase berücksichtigt werden (weiße Sterne).

damit nicht nachgewiesen werden. Wenn für die Berechnung von Umsatz und Selektivitäten nur die im GC detektierbaren Substanzen berücksichtigt werden [Wang et al., 2005; Yang et al., 2008], ist jedoch die Kohlenstoffbilanz nicht erfüllt und es werden Produktselektivitäten erhalten, die zu hoch und Umsätze, die zu niedrig sind. In der vorliegenden Arbeit wurde ebenfalls eine Trennsäule verwendet, mit der nur Oxygenate bis C₃ und Kohlenwasserstoffe bis C₉ nachgewiesen werden können. Der Einsatz eines internen Standards erlaubte es jedoch, den Fehler in der Kohlenstoffbilanz aufzudecken und Umsätze und Selektivitäten korrekt zu bestimmen.

In Abbildung 7.8 ist erneut die Übersicht über die in der Literatur erreichten Selektivitäten zu Propylenoxid bei Verwendung von N₂O als Oxidationsmittel aus Kapitel 2.4 gezeigt. Zusätzlich sind darin die Selektivitäten zu Propylenoxid eingetragen, die in der vorliegenden Arbeit erzielt wurden. Diese wurden auf zwei unterschiedliche Weisen bestimmt: einmal unter Berücksichtigung aller Produkte, so wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben (schwarze Sterne) und einmal nach der Methode von Yang et al. [2008], bei der nur die Produkte in der Gasphase berücksichtigt werden (weiße Sterne). Der Vergleich beider Methoden macht deutlich, dass die Vernachlässigung der HMP zu verfälschten Selektivitäten führt. Dadurch wird zum einen gezeigt, dass mit den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Katalysatoren und Reaktionsbedingungen ähnlich hohe Selektivitäten erzielt werden können wie sie von anderen Forschergruppen berichtet wurden, sofern nur Produkte in der Gasphase bei der Berechnung berücksichtigt werden. Zum anderen wird dadurch jedoch auch die Korrektheit der Literaturdaten in Frage gestellt.

7.3 Zusammenfassung der Untersuchungen zu Produktspektrum und Reaktionsnetzwerk

Bei der Epoxidierung von Propen mit N₂O läuft eine große Zahl von Reaktionen ab, die ein komplexes Reaktionsnetzwerk bilden. Durch die Dosierung von Zwischenprodukten – Propylenoxid und Propanal – ist es gelungen, einen Einblick in dieses Reaktionsnetzwerk zu erhalten und die wichtigsten Reaktionspfade zu identifizieren. Die wichtigsten Erkenntnisse sind:

- Propen wird parallel zu Propylenoxid und höhermolekularen Produkten (HMP) umgesetzt; alle anderen Produkte entstehen durch Konsekutivreaktionen von Propylenoxid.
- Die Weiterreaktion von Propylenoxid erfolgt durch Isomerisierung parallel zu Propanal und Allylalkohol.
- Propanal und Allylalkohol werden über noch nicht vollständig aufgeklärte Reaktionspfade zu C₁-C₄-Kohlenwasserstoffen, Acrolein, Aceton, CO₂ und höhermolekularen Produkten umgesetzt.

Für ein tieferes Verständnis der Vorgänge und zur Klärung der Frage, auf welchem Wege die höhermolekularen Produkte und die Koksablagerungen gebildet werden, ist es notwendig, weitere Untersuchungen durchzuführen, in denen insbesondere die Umsetzung der Zwischenprodukte Propanal und Allylalkohol im Fokus steht. Zusätzlich sollte untersucht werden, welchen Einfluss eine Zudosierung von Zwischenprodukten zum Propen/N₂O-Eduktstrom auf das Produktspektrum und auf die Bildung von höhermolekularen Produkten und von Koksablagerungen hat.

Die größten Probleme der Reaktion stellen die schnelle Abreaktion von Propylenoxid und die Bildung großer Mengen höhermolekularer Produkte (HMP) dar, die zum einen die Selektivität zu Propylenoxid limitieren und zum anderen durch Ablagerung auf der Katalysatoroberfläche zu einer schnellen Deaktivierung führen. Die HMP müssen als Nebenprodukte der Epoxidierung von Propen vor allem in der Berechnung der Produkt-Selektivitäten berücksichtigt werden, da für die Selektivitäten sonst zu hohe Werte erhalten werden.

Aufgrund von Limitierungen in der Analytik konnten die HMP nicht genau spezifiziert werden. Es kann jedoch klar unterscheiden werden zwischen kohlenstoffreichen Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche (Koks) und anderen höhermolekularen Stoffen in der Gasphase. Beide Stoffgruppen entstehen mit hoher Wahrscheinlichkeit durch Polymerisationsreaktionen aus Olefinen und/oder Oxygenaten. Für die Koksablagerungen wurde nachgewiesen, dass ein Anteil Sauerstoff enthalten ist, der jedoch nicht quantifiziert werden konnte. Zum genaueren Verständnis der Deaktivierung und der Bildung von höhermolekularen Nebenprodukten sind weitere Untersuchungen notwendig, die sich insbesondere der Analyse der Koksablagerungen und der gasförmigen HMP widmen sollten. Dazu ist vor allem eine verbesserte Gasanalyse einzusetzen. Die Untersuchung der Koksablagerungen kann durch IR-Spektroskopie sowie durch die Behandlung von verkokten Katalysatoren mit verschiedenen Lösungsmitteln gefolgt von einer Analyse der Lösung erfolgen.

8 Ergebnisse V – Modellierung der Reaktionskinetik

Ziel bei der Modellierung der Reaktionskinetik war es, ein formalkinetisches Modell zu erstellen, das so einfach wie möglich ist und dennoch eine gute Beschreibung der Konzentrationsverläufe während der Epoxidierung von Propen liefert. Ein detailliertes mechanistisches Modell würde es notwendig machen, zusätzliche Informationen über die Natur der Zwischenprodukte an der Katalysatoroberfläche zu sammeln und die Abhängigkeit der Zwischenprodukte vom Bedeckungsgrad. Für den gegebenen Fall ist es fraglich, ob ein solcher Aufwand gerechtfertigt wäre, da sich die Katalysatoren noch im Anfangsstadium der Entwicklung befinden und es zunächst zweckmäßiger erscheint, mit geringem Aufwand eine Reaktorsimulation zu ermöglichen.

Die Strategie der Modellentwicklung war, das Reaktionsschema schrittweise zu erweitern. Beginnend von der Modellierung der Umsetzung von Propanal, einem wichtigen Folgeprodukt, wurde diese in ein Modell der Umsetzung von Propylenoxid, dem Wertprodukt, integriert und dieses wiederum erweitert zur Beschreibung der Umsetzung von Propen. Somit enthält das Gesamtmodell beide Untermodelle. Der Einfluss der Eduktkonzentration auf die Umsetzung von Propylenoxid und Propanal wird in den Abschnitten 8.2.1 und 8.2.2 im Hinblick auf kinetische Effekte vorgestellt.

8.1 Vorgehen und Methoden

8.1.1 Auswahl von Katalysator und Betriebsbedingungen

Die experimentelle Basis für die Modellierung der Reaktionskinetik bilden im Wesentlichen die in den Kapiteln 6 und 7 vorgestellten Ergebnisse. Daraus wurden die Untersuchungen zum Einfluss der Eduktkonzentration ausgewählt, die mit dem Katalysator Fe_{0,1}Cs_{0,2}-E durchgeführt wurden. Neben der Umsetzung von Propen wurde auch die Umsetzung von Propylenoxid und Propanal auf ihre Abhängigkeit von der Eduktkonzentration untersucht. Dabei wurden neben den Versuchen mit Propen als Edukt auch jene mit Propylenoxid (0,1–0,4 Vol.-%) und Propanal (0,1–0,3 Vol.-%) mit N₂O verwendet. Es wurden nur Versuche bei konstanter Reaktortemperatur berücksichtigt, da die Beschreibung des Systems bei der als besonders günstig angesehenen Temperatur von 375 °C im Fokus der Modellentwicklung stand. Wie schon in vorherigen Kapiteln gezeigt, handelt es sich um ein deaktivierendes System. Für die Modellierung der Kinetik wurde dies vereinfacht zu einem quasistationären System unter der Annahme, dass die Deaktivierung nach einer Versuchsdauer von 140 min nahezu keinen Einfluss mehr auf die Reaktionsgeschwindigkeiten hat. Bei Betrachtung der Abnahme der Geschwindigkeitskoeffizienten mit der Versuchsdauer (s. z. B. Abb. 6.7) scheint dies nur bedingt gerechtfertigt, da auch weiterhin eine Deaktivierung stattfindet. Diese läuft jedoch nach 140 min deutlich verlangsamt ab. Zudem bleibt ab einer Versuchsdauer von 140 min der Fehler in der Kohlenstoffbilanz annähernd konstant (s. Abb. 5.6A, S. 61). Zusätzlich hat die Konzentration

der Edukte praktisch keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Deaktivierung, so dass sich die Katalysatoren alle im gleichen Aktivitätszustand befinden (s. Kapitel 5, Abb. 5.1B).

8.1.2 Modellierung des Reaktors

Der Reaktor wird beschrieben als idealer isothermer Festbettreaktor mit Pfropfstrom-Verhalten. Diese Idealisierung ist gerechtfertigt, da der reale Reaktor die folgenden Bedingungen erfüllt:

- Die axiale Dispersion ist vernachlässigbar. Dies wurde nachgewiesen durch eine Bodenstein-Zahl von üblicherweise > 100 (im schlechtesten Fall $Bo = 51$) und dadurch, dass das Mears-Kriterium für axiale Dispersion [Mears, 1971] erfüllt ist (Berechnungen s. Anhang B.1.1).
- Die Randgängigkeit ist vernachlässigbar. Das Verhältnis von Rohrdurchmesser (abzüglich des Durchmessers des Thermoelement-Führungsrohres) zu Partikeldurchmesser (Extrudate) beträgt $d_R/d_{Kat.} = 7$, für das inerte Füllmaterial gilt $d_R/d_{Inert} = 10,6$.
- Innerhalb der Katalysatorschüttung treten keine Temperaturgradienten (± 1 °C) auf. Dies wurde durch Messungen nachgewiesen (s. Anhang A.3.3).
- Die Volumenänderung durch Reaktion ist vernachlässigbar, da ein sehr hoher Volumenanteil inerte oder nicht-umgesetzter Gase im Feedstrom enthalten ist (s. Anhang B.2).
- Innere und äußere Stofftransporteinflüsse können vernachlässigt werden. Eine Abschätzung von Weisz-Modul [Weisz, 1957] und externem Konzentrationsgradienten [Carberry, 1987] ergab, dass beide deutlich kleiner als die entsprechenden Kriterien sind ($Wz = 0,012 \ll 0,3$; $\frac{\Delta c_{Propen,Gas-Kat}}{c_{Propen,Gas}} = 0,036 < 0,1$; Berechnungen s. Anhang B.1).

Die Stoffbilanz für eine Komponente i in einem differentiellen Volumenelement des Reaktors lautet für den allgemeinen Fall:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div}(c_i \cdot \vec{u}_0) + \text{div}(D_{i,\text{eff}} \cdot \text{grad } c_i) + \sum_j \nu_{i,j} \cdot r_{V,j} \quad (8.1)$$

Mit den zuvor genannten Annahmen und unter Verwendung der massenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit r_j vereinfacht sich diese im stationären Betrieb zu

$$\frac{dc_i}{dt_{\text{mod}}} = \sum_j \nu_{i,j} \cdot r_j \quad (8.2)$$

Gleichung (8.2) stellt die Funktion dar, die zur Bestimmung der Konzentrationsverläufe über die Länge der Katalysatorschüttung integriert werden muss. Darin enthalten ist die Reaktionsgeschwindigkeit r_j in der Reaktion j welche auf die Katalysatormasse bezogen ist:

$$r_j = \frac{1}{m_{\text{kat.}} \cdot \nu_{i,j}} \frac{dn_i}{dt} \quad (8.3)$$

8.1.3 Vereinfachung des Reaktionsnetzwerkes

Das in Abschnitt 7.2.1 abgeleitete detaillierte Reaktionsnetzwerk wurde zur Reduzierung des rechnerischen Aufwandes vereinfacht und auf die wichtigsten Stoffe beschränkt. Das vereinfachte Reaktionsnetzwerk ist in Abbildung 8.1 dargestellt und enthält lediglich die Substanzen Propen, Propylenoxid, Propanal, Allylalkohol und Aceton. Höhermolekulare Produkte (HMP), Acrolein, CO_2 und die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe wurden zusammengefasst unter der Bezeichnung Nebenprodukte (NP). Da die Nebenprodukte eine zusammengefasste Pseudospezies sind, wird für die Modellierung nur der Kohlenstoffanteil der darin enthaltenen Stoffe in der Stoffbilanz berücksichtigt und sie werden vereinfacht als C_1 behandelt. Das heißt, dass in der Bilanzierung der Reaktionen Propen \rightarrow Nebenprodukte, Allylalkohol \rightarrow Nebenprodukte und Propanal \rightarrow Nebenprodukte bei einem Formelumsatz jeweils 3 mol Nebenprodukte entstehen. Die stöchiometrischen Koeffizienten aller Substanzen in den vorgesehenen Reaktionspfaden sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

8.1.4 Aufstellen der Geschwindigkeitsgesetze

In dem Reaktionsnetzwerk in Abbildung 8.1 sind acht mögliche Reaktionspfade vorgesehen. Wie in Abschnitt 6.1 dargestellt, wurde für Propen ein nichtlinearer Einfluss der Eduktkonzentrationen auf die Reaktionsgeschwindigkeiten festgestellt, der auf eine Hemmung der Reaktion durch Propen schließen lässt. Auch die Umsetzungen von Propylenoxid und Propanal sind, wie in den Abschnitten 8.2.1 und 8.2.2 gezeigt werden wird, nichtlinear von den Eduktkonzentrationen abhängig. Aus diesem Grund wurden die Geschwindigkeitsgesetze als gebrochenrationale Funktionen nach Gleichung

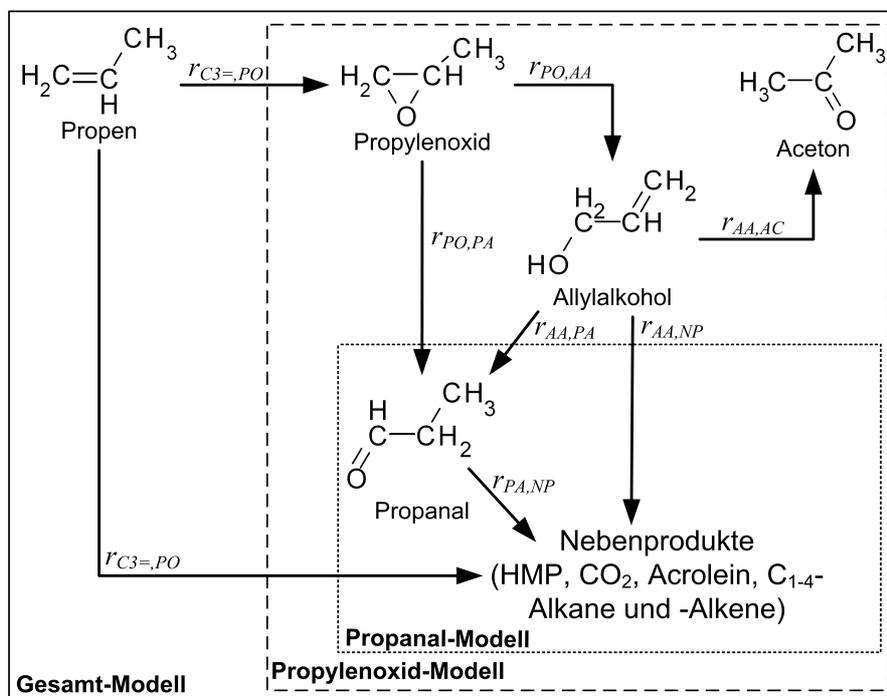


Abbildung 8.1: Vereinfachtes Reaktionsnetzwerk für die Epoxidierung von Propen.

(8.4) aufgestellt.

$$r_j = \frac{k_j \cdot c_i}{1 + \sum_a b_{a,j} \cdot c_a} \quad (8.4)$$

Darin stellen die Parameter k_j und b die anzupassenden Modellparameter dar, c_i ist die Konzentration der jeweiligen Substanz. Es ist hierbei wichtig darauf hinzuweisen, dass der Parameter b nicht mit der Gleichgewichtskonstante der Sorption identisch ist, sondern nur einen Modellparameter für eine formale Beschreibung einer kinetischen Hemmung darstellt.

8.1.5 Parameteranpassung

Die Anpassung der Parameter wurde mit MATLAB¹ durchgeführt und das durchgeführte Programm ist in Abbildung 8.2 schematisch dargestellt. Die vollständigen Quellcodes finden sich in Anhang D.

Durch Einsetzen der Geschwindigkeitsgesetze (Gl. (8.4)) in die Stoffbilanzen der Substanzen (Gl. (8.2)) und unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Koeffizienten (Tab. 8.1) wird ein Differentialgleichungssystem erhalten, das mit der MATLAB-Funktion `ode23` über die modifizierte Verweilzeit integriert wurde. Diese verwendet ein explizites Runge-Kutta-Verfahren zur Lösung von Differentialgleichungen.

Die Parameteranpassung erfolgte durch Variation der Modellparameter mit Hilfe der MATLAB-Funktion `lsqnonlin`, die einen Subspace-Trust-Region-Algorithmus [Coleman und Li, 1994, 1996] zur Minimierung der Zielfunktion F verwendet, welche in Gleichung (8.5) definiert ist.

$$F = \sum_{j=1}^E \sum_{i=1}^S e_{i,j}^2 \quad (8.5)$$

Darin werden für alle Substanzen S in allen Experimenten E die Quadrate der relativen Fehler $e_{i,j}$ zwischen gemessener und berechneter Konzentration aufsummiert. Der relative Fehler $e_{i,j}$ für die Substanz i im Experiment j wird bestimmt nach Gleichung (8.6).

$$e_{i,j} = \left(\frac{c_{i,\text{calc}} - c_{i,\text{exp}}}{c_{i,\text{exp}}} \right)_j \quad (8.6)$$

¹MATLAB 7.3 (R2006b), The MathWorks Inc., USA, <http://www.mathworks.com>

Tabelle 8.1: Stöchiometrische Koeffizienten $v_{i,j}$ für das in Abbildung 8.1 gezeigte Reaktionsnetz.

Reaktionen j	Substanzen i					
	C_3^-	PO	PA	AA	AC	NP
$r_{C_3^-,PO}$	-1	+1	0	0	0	0
$r_{C_3^-,NP}$	-1	0	0	0	0	+3
$r_{PO,AA}$	0	-1	0	+1	0	0
$r_{PO,PA}$	0	-1	+1	0	0	0
$r_{AA,AC}$	0	0	0	-1	+1	0
$r_{AA,PA}$	0	0	+1	-1	0	0
$r_{AA,NP}$	0	0	0	-1	0	+3
$r_{PA,NP}$	0	0	-1	0	0	+3

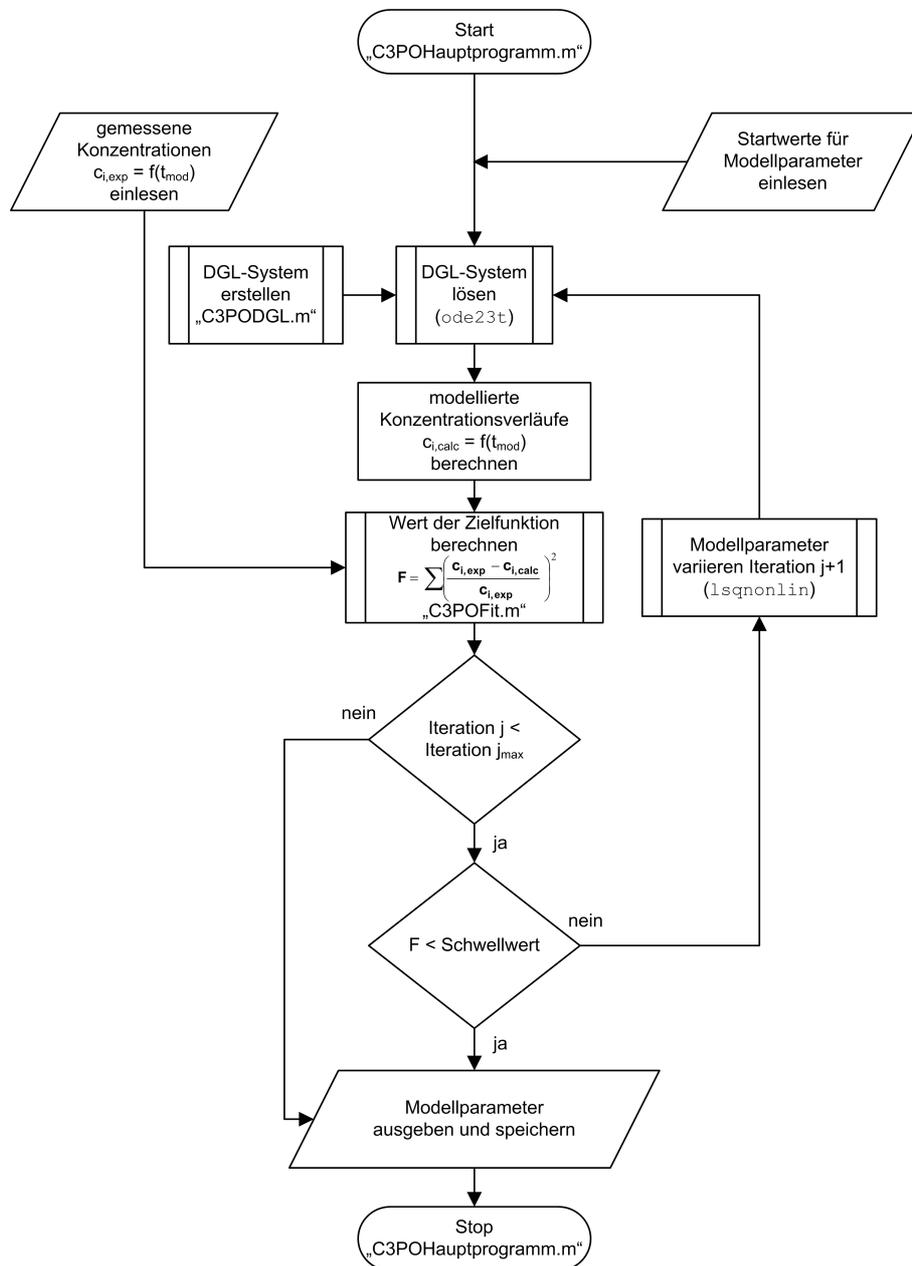


Abbildung 8.2: Schematische Darstellung des Programmablaufes zur Anpassung der kinetischen Parameter mit MATLAB. Programmcodes sind in Anhang D zu finden.

Zur Auswertung und zum Vergleich verschiedener Modelle wurde ein mittlerer relativer Fehler f definiert, der angibt, wie weit eine berechnete Konzentration im Mittel von der entsprechenden gemessenen Konzentration abweicht:

$$f = \frac{\sum_{j=1}^E \sum_{i=1}^S |e_{i,j}|}{E \cdot S} \quad (8.7)$$

Die Vertrauensbereiche der berechneten Modellparameter wurden mit Hilfe der MATLAB-Funktion `nlparsci` unter Verwendung eines Konfidenzniveaus von 95 % bestimmt.

Die Cross-Correlation-Matrix \mathbf{C} wurde nach Gleichung (8.8) bestimmt. Die einzelnen Elemente der Matrix $\mathbf{C}_{a,b}$ entsprechen dem Korrelationskoeffizienten für jede Parameter-Paarung. Dieser ist ein dimensionsloses Maß des linearen Zusammenhanges zwischen zwei Parametern und kann Werte zwischen -1 und $+1$ annehmen. Bei einem Wert von Null liegt keine lineare Abhängigkeit vor. Ist der Betrag des Korrelationskoeffizienten kleiner als 0,9, kann nach Dittmeyer [1994] von einer nur schwachen Korrelation ausgegangen werden. Erst Werte größer als 0,95 weisen auf eine starke Korrelation zwischen beiden Parametern hin. Es kann jedoch eine nicht-lineare Abhängigkeit bestehen, die durch den Korrelationskoeffizienten nicht angezeigt wird.

$$\mathbf{C}_{a,b} = \frac{\mathbf{V}_{a,b}}{\sqrt{\mathbf{V}_{a,a} \mathbf{V}_{b,b}}} \quad (8.8)$$

In Gleichung (8.8) stellen a und b die Indizes verschiedener Parameter dar und \mathbf{V} die Varianz-Kovarianz-Matrix. \mathbf{V} wird aus der Jacobi-Matrix \mathbf{J} durch Gleichung (8.9) erhalten.

$$\mathbf{V} = (\mathbf{J}^T \mathbf{J})^{-1} \sigma_0^2 \quad (8.9)$$

Hierin enthält σ_0^2 die Varianz der experimentellen Fehler, die gleichgesetzt wurde mit der Varianz der Messwerte bezüglich der berechneten Werte und die bestimmt wird nach

$$\sigma_0^2 = \frac{1}{(E \cdot S) - M} \sum_{j=1}^E \sum_{i=1}^S (c_{i,\text{calc}} - c_{i,\text{exp}})^2. \quad (8.10)$$

M entspricht der Anzahl der Modellparameter.

Die Jacobi-Matrix \mathbf{J} wird aus der MATLAB-Funktion `lsqnonli` erhalten. Diese enthält die Ableitungen der relativen Fehler $e_{i,j}$ nach jedem Parameter p_k :

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial e_{1,1}}{\partial p_1} \right) & \dots & \left(\frac{\partial e_{1,1}}{\partial p_k} \right) & \dots & \left(\frac{\partial e_{1,1}}{\partial p_M} \right) \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \left(\frac{\partial e_{i,j}}{\partial p_1} \right) & \dots & \left(\frac{\partial e_{i,j}}{\partial p_k} \right) & \dots & \left(\frac{\partial e_{i,j}}{\partial p_M} \right) \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \left(\frac{\partial e_{S,E}}{\partial p_1} \right) & \dots & \left(\frac{\partial e_{S,E}}{\partial p_k} \right) & \dots & \left(\frac{\partial e_{S,E}}{\partial p_M} \right) \end{bmatrix} \quad (8.11)$$

8.2 Schrittweise Entwicklung und Anpassung der Modelle

Die Entwicklung des mathematischen Modells für die Epoxidierung von Propen wird in drei Teilschritten vollzogen. Dabei wird angenommen, dass das abgeleitete Reaktionsnetz und die darin ablaufenden Reaktionen sowie deren Geschwindigkeitsgesetze unabhängig vom Edukt gültig sind. Im ersten Schritt wird die Kinetik der Umsetzung von Propanal modelliert. Das beste ermittelte Modell wird im zweiten Schritt für die Beschreibung dieser Reaktion in der Modellierung der Umsetzung von Propylenoxid verwendet. Den dritten Schritt stellt die Modellierung der Propen-Umsetzung dar, unter Einbeziehung und Erweiterung der beiden vorherigen Modelle. Für die Schritte 1 und 2 werden jeweils zunächst die Ergebnisse zusätzlicher kinetischer Messungen vorgestellt, die für die Modellentwicklung durchgeführt wurden.

Die ermittelten Werte der kinetischen Parameter für die Modelle mit der jeweils besten Beschreibung der Reaktionen jeden Eduktes sind in Abschnitt 8.3 in Tabelle 8.5 dargestellt.

8.2.1 Schritt 1: Beschreibung der Umsetzung von Propanal

Ergebnisse zusätzlicher kinetischer Messungen

Aus Abbildung 8.3 ist ersichtlich, dass mit steigender Propanal-Konzentration der Propanal-Umsatz abnimmt. Eine erhöhte N_2O -Konzentration führt jedoch zu einem starken Anstieg des Umsatzes. Für die Produktzusammensetzung der Umsetzung von Propanal wurde nahezu kein Einfluss der Eduktkonzentrationen festgestellt (s. Abschnitt 7.1.3).

Modellentwicklung für Propanal

Es besteht eine Vielzahl an Möglichkeiten, diese Abhängigkeiten von den Eduktkonzentrationen zu beschreiben. Mit Gleichung (8.12) wurde von den untersuchten Geschwindigkeitsansätzen die beste Anpassung an die Messwerte erzielt. Ein Vergleich der Werte für Zielfunktion und mittleren relativen Fehler ist in Tabelle 8.2 für eine Auswahl an getesteten Geschwindigkeitsgesetzen gegeben.

PA-Modell

$$r_{PA,NP} = \frac{k_{PA,NP} \cdot c_{PA}}{1 + b_{PA,NP} \cdot c_{PA}} \cdot \frac{c_{N_2O}}{1 + b_{N_2O} \cdot c_{N_2O}} \quad (8.12)$$

Wie Abbildung 8.3 zeigt, ist mit Gleichung (8.12) eine gute Beschreibung des Propanal-Umsatzes bei verschiedenen Eduktkonzentrationen möglich. Auf die Darstellung der Spezies Nebenprodukte wird verzichtet, da deren Konzentrationsverläufe komplementär zu denen von Propanal sind. Bei hohen Verweilzeiten und hoher N_2O -Konzentration wird mit dem Modell ein höherer Umsatz berechnet als experimentell bestimmt. Die Ursache hierfür liegt in der sehr schnellen Deaktivierung des Katalysators unter diesen Bedingungen, so dass der Katalysator nach 140 min nicht mehr den zu erwartenden Vollumsatz zeigt.

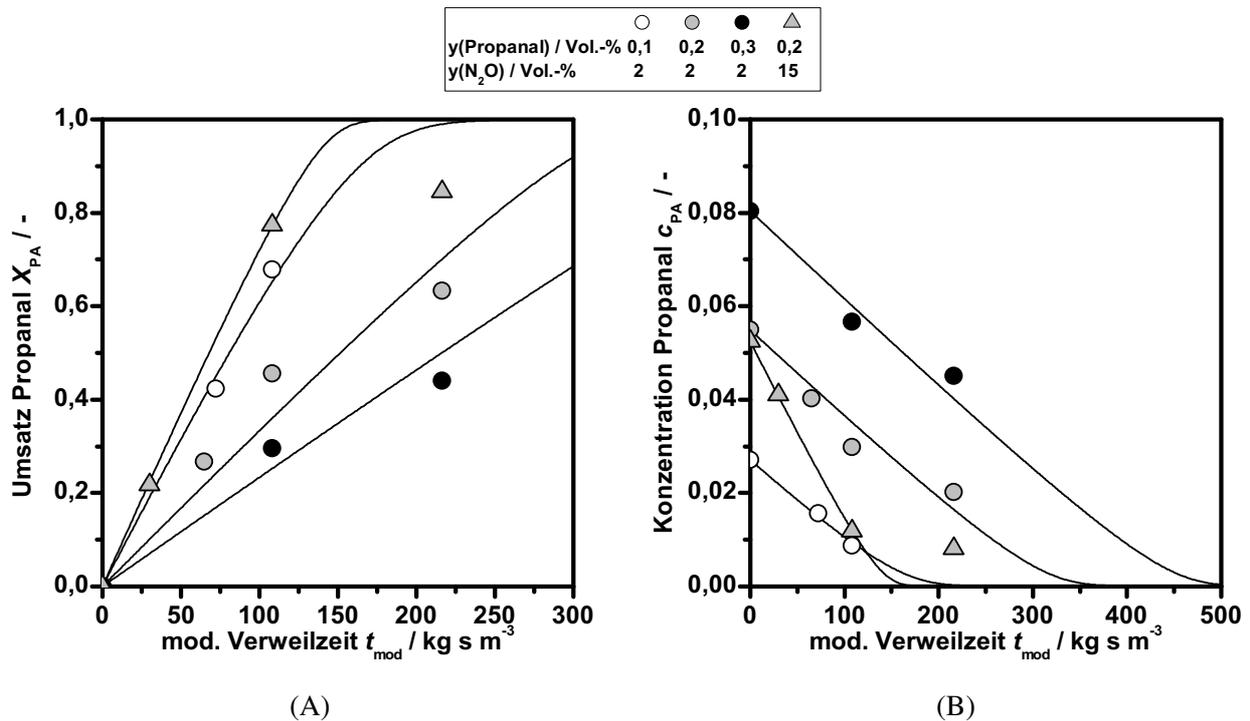


Abbildung 8.3: Umsetzung von Propanal: Einfluss der Eduktkonzentrationen auf A) Umsatz und B) Propanal-Konzentration in Abhängigkeit von der modifizierten Verweilzeit. Symbole: Experimentelle Werte; Linien: Modellrechnung. Katalysator: Fe_{0,1}Cs_{0,2}-E, $T_R = 375\text{ °C}$, $t_v = 140\text{ min}$.

Tabelle 8.2: Zur Modellierung der Umsetzung von Propanal verwendete Geschwindigkeitsgesetze und zugehörige Werte für Zielfunktion, mittleren relativen Fehler und Parameteranzahl. Das zur weiteren Modellierung verwendete Modell ist fettgedruckt.

Geschwindigkeitsgleichung für $r_{PA,SP}$	Zielfunktion F	mittl. rel. Fehler f	Parameteranzahl M
$k_{PA,SP} \cdot c_{PA}$	3,96	33,5 %	1
$\frac{k_{PA,NP} \cdot c_{PA}}{1 + b_{PA,NP} \cdot c_{PA}}$	0,72	15,3 %	2
$\frac{k_{PA,NP} \cdot c_{PA} \cdot c_{N_2O}}{(1 + b_{PA,NP} \cdot c_{PA} + b_{N_2O} \cdot c_{N_2O})^2}$	0,82	13,7 %	3
$\frac{k_{PA,NP} \cdot c_{PA}}{1 + b_{PA,NP} \cdot c_{PA}} \cdot \frac{c_{N_2O}}{1 + b_{N_2O} \cdot c_{N_2O}}$	0,23	6,1 %	3

8.2.2 Schritt 2: Beschreibung der Umsetzung von Propylenoxid

Ergebnisse zusätzlicher kinetischer Messungen

In den Abbildungen 8.4 und 8.4 sind die Ergebnisse von Versuchen zur Umsetzung von Propylenoxid mit N_2O dargestellt, in denen die Konzentration beider Edukte variiert wurde. Zusätzlich zu den gemessenen Umsätzen und Selektivitäten (Symbole) sind zum Teil auch Ergebnisse der Modellierung eingetragen (Linien). Auf diese wird im zweiten Teil dieses Abschnittes näher eingegangen.

Wie in Abbildung 8.4A zu sehen ist, nimmt mit steigender Eingangskonzentration an Propylenoxid der Umsatz ab. Mit unterschiedlichen N_2O -Konzentrationen wurde dagegen kein Einfluss auf den Umsatz beobachtet.

Die Konzentration von Propylenoxid hat keinerlei Einfluss auf die Zusammensetzung der Produkte wie die Diagramme in den Abbildungen 8.4 und 8.5 erkennbar ist. Es wird jedoch deutlich, dass insbesondere die Selektivität zu Propanal (s. Abb. 8.4B) stark von der N_2O -Konzentration abhängt. Mit abnehmender N_2O -Konzentration steigt die Selektivität zu Propanal und die Selektivitäten zu HMP und zu CO_2 sinken (s. Abb. 8.5 E und F). Gleichzeitig ist ein leichter Anstieg der Selektivität zu Propen und eine Abnahme der Selektivität zu Acrolein zu beobachten. Ist kein N_2O im Eduktgemisch vorhanden, so bleibt die Selektivität zu Propanal nahezu konstant bei etwa 40 % und es findet keine Bildung von CO_2 mehr statt. Zudem steigt die Selektivität zu Propen an und die Selektivitäten zu den anderen kurzkettigen Kohlenwasserstoffen, sowie zu HMP nehmen ab.

Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Umsetzung von Propanal, die zum einen belegen, dass Propanal mit steigender N_2O -Konzentration schneller umgesetzt wird (s. Abschnitt 8.2.1) und in denen zum anderen gezeigt wurde, dass HMP, Acrolein, kurzkettige Kohlenwasserstoffe und CO_2 Folgeprodukte der Propanal-Umsetzung in Anwesenheit von N_2O sind (s. Abschnitt 7.1.3). Ohne N_2O ist die Umsetzungsgeschwindigkeit von Propanal noch weiter reduziert. Dadurch ist die dann konstante Selektivität zu Propanal zu erklären. Darüber hinaus sind HMP die Hauptprodukte der Umsetzung von Propanal (s. Abschnitt 7.1.3), so dass die Selektivität zu diesen abnimmt, wenn Propanal nicht weiter umgesetzt wird.

Modellentwicklung für Propylenoxid

Der erste Ansatz zur Beschreibung der Umsetzung von Propylenoxid bestand darin, Geschwindigkeitsgesetze der in Gleichung (8.4) dargestellten Form zu verwenden. Das dabei erhaltene System von Geschwindigkeitsgesetzen ist in den Gleichungen (8.13)-(8.18) gezeigt (PO-Modell I). Im Zähler wurde dabei die Konzentration des Eduktes der jeweiligen Reaktion verwendet, der Nenner ist für alle Reaktionen ähnlich und enthält einen Hemmungsterm für alle Substanzen im Netzwerk mit einem individuellen Modellparameter. N_2O und Nebenprodukte wurden im Nenner nicht berücksichtigt, da N_2O die Umsetzung von Propylenoxid abgesehen von der Selektivität zu Propanal nicht beeinflusst und da dieser Einfluss in der verwendeten Geschwindigkeitsgleichung für die Umsetzung von Propanal (8.12) bereits enthalten ist. Die Nebenprodukte bestehen zum großen Teil aus Koks, der nicht in der Gasphase vorliegt.

Unter Verwendung von 28 Parametern konnte mit dem PO-Modell I eine sehr gute Anpassung an die Versuchsdaten erzielt werden, mit einem mittleren relativen Fehler von 5,7 % (s. Tabelle 8.3). Die Anpassung der Parameter in PO-Modell I ergab, dass alle Parameter die Propylenoxid und Aceton betreffen und im Nenner stehen, Werte nahe Null annehmen und somit aus dem Modell entfernt werden können, da sie nicht signifikant sind.

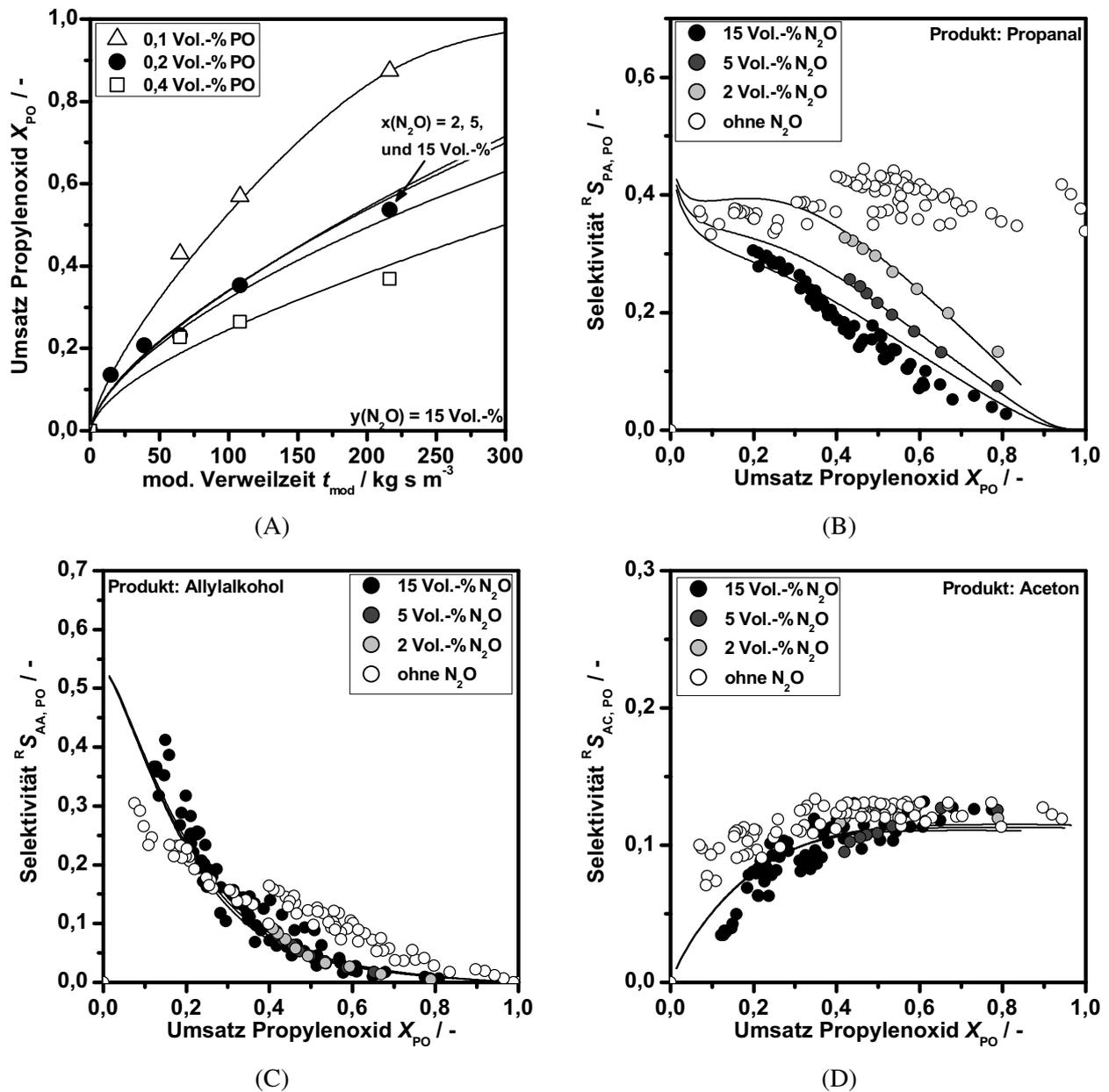


Abbildung 8.4: Ergebnisse aus Experimenten und Modellierung zur Umsetzung von Propylenoxid bei verschiedenen Eduktkonzentrationen: A) Propen-Umsatz in Abhängigkeit von der modifizierten Verweilzeit ($t_V = 140$ min). Selektivitäten zu den wichtigsten Produkte der Propylenoxid-Umsetzung bei verschiedenen N_2O -Konzentrationen als Funktion des Umsatzes ($t_V = 30$ – 210 min): B) Propanal, C) Allylalkohol, D) Aceton. Symbole: Messwerte; Linien: Ergebnisse der Modellierung (PO-Modell III). Katalysator: Fe0,1Cs0,2-E, $T_R = 375$ °C, 0,1–0,4 Vol.-% Propylenoxid.

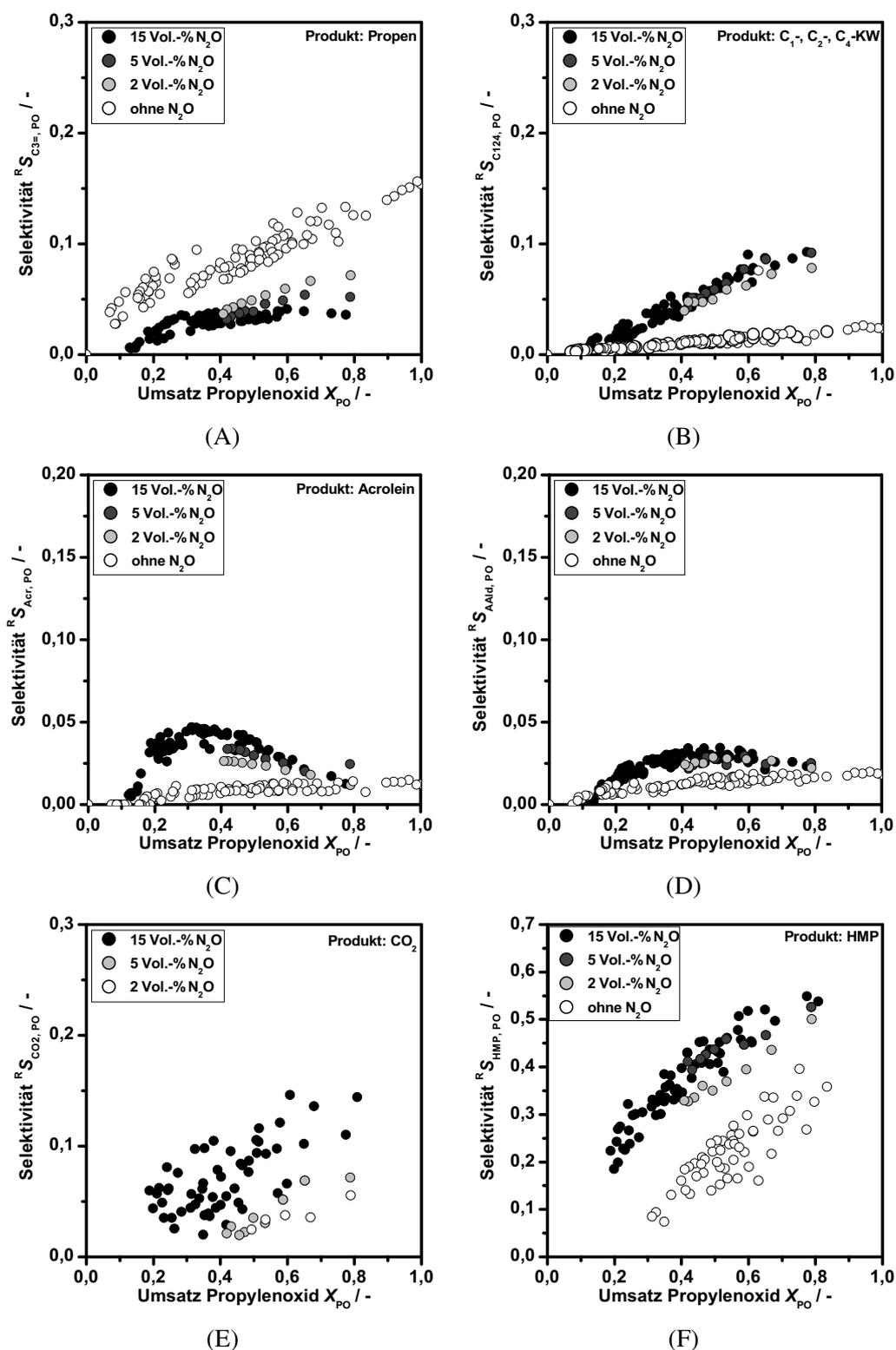


Abbildung 8.5: Experimentelle Ergebnisse zur Umsetzung von Propylenoxid bei verschiedenen Edukt-Konzentrationen: Selektivität zu A) Propen, B) C_1 -, C_2 - und C_4 -Kohlenwasserstoffen, C) Acrolein, D) Acetaldehyd E) CO_2 und F) höhermolekularen Produkten (HMP) als Funktion des Umsatzes. Katalysator: Fe0,1Cs0,2-E, $T_R = 375$ °C, $t_V = 30$ –210 min, 0,1–0,4 Vol.-% Propylenoxid.

PO-Modell I

$$r_{PO,AA} = \frac{k_{PO,AA} \cdot c_{PO}}{1 + b_{PO,1} \cdot c_{PO} + b_{PA,1} \cdot c_{PA} + b_{AA,1} \cdot c_{AA} + b_{AC,1} \cdot c_{AC}} \quad (8.13)$$

$$r_{PO,PA} = \frac{k_{PO,PA} \cdot c_{PO}}{1 + b_{PO,2} \cdot c_{PO} + b_{PA,2} \cdot c_{PA} + b_{AA,2} \cdot c_{AA} + b_{AC,2} \cdot c_{AC}} \quad (8.14)$$

$$r_{AA,AC} = \frac{k_{AA,AC} \cdot c_{AA}}{1 + b_{PO,3} \cdot c_{PO} + b_{PA,3} \cdot c_{PA} + b_{AA,3} \cdot c_{AA} + b_{AC,3} \cdot c_{AC}} \quad (8.15)$$

$$r_{AA,PA} = \frac{k_{AA,PA} \cdot c_{AA}}{1 + b_{PO,4} \cdot c_{PO} + b_{PA,4} \cdot c_{PA} + b_{AA,4} \cdot c_{AA} + b_{AC,4} \cdot c_{AC}} \quad (8.16)$$

$$r_{AA,NP} = \frac{k_{AA,NP} \cdot c_{AA}}{1 + b_{PO,5} \cdot c_{PO} + b_{PA,5} \cdot c_{PA} + b_{AA,5} \cdot c_{AA} + b_{AC,5} \cdot c_{AC}} \quad (8.17)$$

$$r_{PA,NP} = \frac{k_{PA,NP} \cdot c_{PA}}{1 + b_{PA,NP} \cdot c_{PA}} \cdot \frac{c_{N_2O}}{1 + b_{N_2O} \cdot c_{N_2O}} \quad (8.18)$$

PO-Modell Ia

$$r_{PO,AA} = \frac{k_{PO,AA} \cdot c_{PO}}{1 + b_{PA,1} \cdot c_{PA} + b_{AA,1} \cdot c_{AA}} \quad (8.19)$$

$$r_{PO,PA} = \frac{k_{PO,PA} \cdot c_{PO}}{1 + b_{PA,2} \cdot c_{PA} + b_{AA,2} \cdot c_{AA}} \quad (8.20)$$

$$r_{AA,AC} = \frac{k_{AA,AC} \cdot c_{AA}}{1 + b_{PA,3} \cdot c_{PA} + b_{AA,3} \cdot c_{AA}} \quad (8.21)$$

$$r_{AA,PA} = \frac{k_{AA,PA} \cdot c_{AA}}{1 + b_{PA,4} \cdot c_{PA} + b_{AA,4} \cdot c_{AA}} \quad (8.22)$$

$$r_{AA,NP} = \frac{k_{AA,NP} \cdot c_{AA}}{1 + b_{PA,5} \cdot c_{PA} + b_{AA,5} \cdot c_{AA}} \quad (8.23)$$

$$r_{PA,NP} = \frac{k_{PA,NP} \cdot c_{PA}}{1 + b_{PA,NP} \cdot c_{PA}} \cdot \frac{c_{N_2O}}{1 + b_{N_2O} \cdot c_{N_2O}} \quad (8.24)$$

PO-Modell II

$$r_{PO,AA} = \frac{k_{PO,AA} \cdot c_{PO}}{1 + b_{PA} \cdot c_{PA} + b_{AA} \cdot c_{AA}} \quad (8.25)$$

$$r_{PO,PA} = \frac{k_{PO,PA} \cdot c_{PO}}{1 + b_{PA} \cdot c_{PA} + b_{AA} \cdot c_{AA}} \quad (8.26)$$

$$r_{AA,AC} = \frac{k_{AA,AC} \cdot c_{AA}}{1 + b_{PA} \cdot c_{PA} + b_{AA} \cdot c_{AA}} \quad (8.27)$$

$$r_{AA,PA} = \frac{k_{AA,PA} \cdot c_{AA}}{1 + b_{PA} \cdot c_{PA} + b_{AA} \cdot c_{AA}} \quad (8.28)$$

$$r_{AA,NP} = \frac{k_{AA,NP} \cdot c_{AA}}{1 + b_{PA} \cdot c_{PA} + b_{AA} \cdot c_{AA}} \quad (8.29)$$

$$r_{PA,NP} = \frac{k_{PA,NP} \cdot c_{PA}}{1 + b_{PA,NP} \cdot c_{PA}} \cdot \frac{c_{N_2O}}{1 + b_{N_2O} \cdot c_{N_2O}} \quad (8.30)$$

PO-Modell III

$$r_{PO,AA} = \frac{k_{PO,AA} \cdot c_{PO}}{1 + b_{PA} \cdot (c_{PA} + c_{AA})} \quad (8.31)$$

$$r_{PO,PA} = \frac{k_{PO,PA} \cdot c_{PO}}{1 + b_{PA} \cdot c_{PA} + b_{AA} \cdot c_{AA}} \quad (8.32)$$

$$r_{AA,AC} = \frac{k_{AA,AC} \cdot c_{AA}}{1 + b_{PA} \cdot c_{PA} + b_{AA} \cdot c_{AA}} \quad (8.33)$$

$$r_{AA,PA} = \frac{k_{AA,PA} \cdot c_{AA}}{1 + b_{PA} \cdot c_{PA} + b_{AA} \cdot c_{AA}} \quad (8.34)$$

$$r_{AA,NP} = \frac{k_{AA,NP} \cdot c_{AA}}{1 + b_{PA} \cdot c_{PA} + b_{AA} \cdot c_{AA}} \quad (8.35)$$

$$r_{PA,NP} = \frac{k_{PA,NP} \cdot c_{PA}}{1 + b_{PA,NP} \cdot c_{PA}} \cdot \frac{c_{N_2O}}{1 + b_{N_2O} \cdot c_{N_2O}} \quad (8.36)$$

Tabelle 8.3: Zur Modellierung der Umsetzung von Propylenoxid verwendete Modelle und zugehörige Werte für Zielfunktion, mittleren relativen Fehler und Parameteranzahl.

Modell	Zielfunktion	mittl. rel. Fehler	Parameteranzahl
	F	f	M
PO-Modell I	0,76	5,7 %	28
PO-Modell Ia	0,82	6,1 %	18
PO-Modell II	1,75	9,2 %	10
PO-Modell III	1,16	7,0 %	10

Tabelle 8.4: Entwicklung von PO-Modell III: Ersetzung von b_{AA} und b_{PA} in jeweils einer Geschwindigkeitsgleichung von PO-Modell II durch b_{AA}^* und b_{PA}^* und die jeweils bei der Anpassung ermittelten Werte für Zielfunktion und mittleren relativen Fehler.

Ersetzung von b_{AA} und b_{PA} in Gleichung	Zielfunktion	mittl. rel. Fehler
	F	f
PO → AA	1,16	7,0 %
PO → PA	1,74	10,3 %
AA → AC	1,67	10,0 %
AA → PA	1,13	7,6 %
AA → NP	1,86	10,5 %

Nach Entfernung dieser Parameter aus dem Modell konnte mit dem in der Parameteranzahl auf 18 reduzierten PO-Modell Ia (Gl. (8.19)–(8.24)) eine ähnlich gute Anpassung erreicht werden (s. Tabelle 8.3).

In einem weiteren Schritt wurde versucht, die Parameteranzahl weiter zu reduzieren, indem für Allylalkohol und Propanal jeweils nur noch ein einziger Parameter für alle Nenner vorgesehen wurde. Daraus entstand das PO-Modell II (Gl. (8.25)–(8.30)) mit nur noch 10 Parametern. Diese Vereinfachung hatte jedoch negative Auswirkungen auf die Anpassung. Insbesondere die Konzentrationsverläufe von Propanal und Allylalkohol wurden nicht mehr richtig wiedergegeben, wie in Abbildung 8.6 zu erkennen ist.

Um dennoch eine gute Anpassung bei minimaler Parameteranzahl zu erreichen, wurde wie folgt vorgegangen:

Es wurden fünf Modelle aufgestellt, aufbauend auf PO-Modell II, die sich nur durch zwei zusätzliche Parameter b_{AA}^* und b_{PA}^* unterscheiden. Diese wurden in jedem Modell in eine andere Geschwindigkeitsgleichung eingefügt und ersetzen dort die vorhandenen Parameter b_{AA} und b_{PA} . Mit jedem Modell wurde eine Parameteranpassung durchgeführt. Die erhaltenen Werte für Zielfunktion und mittleren relativen Fehler sind Tabelle 8.4 zu entnehmen. Hieraus ist ersichtlich, dass dann die beste Anpassung erzielt wird, wenn entweder in die Geschwindigkeitsgleichung von Reaktion PO→AA oder von Reaktion AA→PA ein neuer Parametersatz eingefügt wurde. Für die Ersetzung der Parameter in Reaktion PO→AA spricht zusätzlich, dass dann für die Parameter b_{AA}^* und b_{PA}^* gleiche Werte erhalten werden, und dass diese darüber hinaus mit dem Wert von b_{AA} in allen anderen Reaktionen übereinstimmen. Somit kann mit dem PO-Modell III (Gl. (8.31)–(8.36)) eine nahezu gleichwertige Anpassung wie mit PO-Modell Ia erzielt werden, jedoch mit einer deutlich reduzierten Parameteranzahl von nur noch zehn (s. Tabelle 8.3).

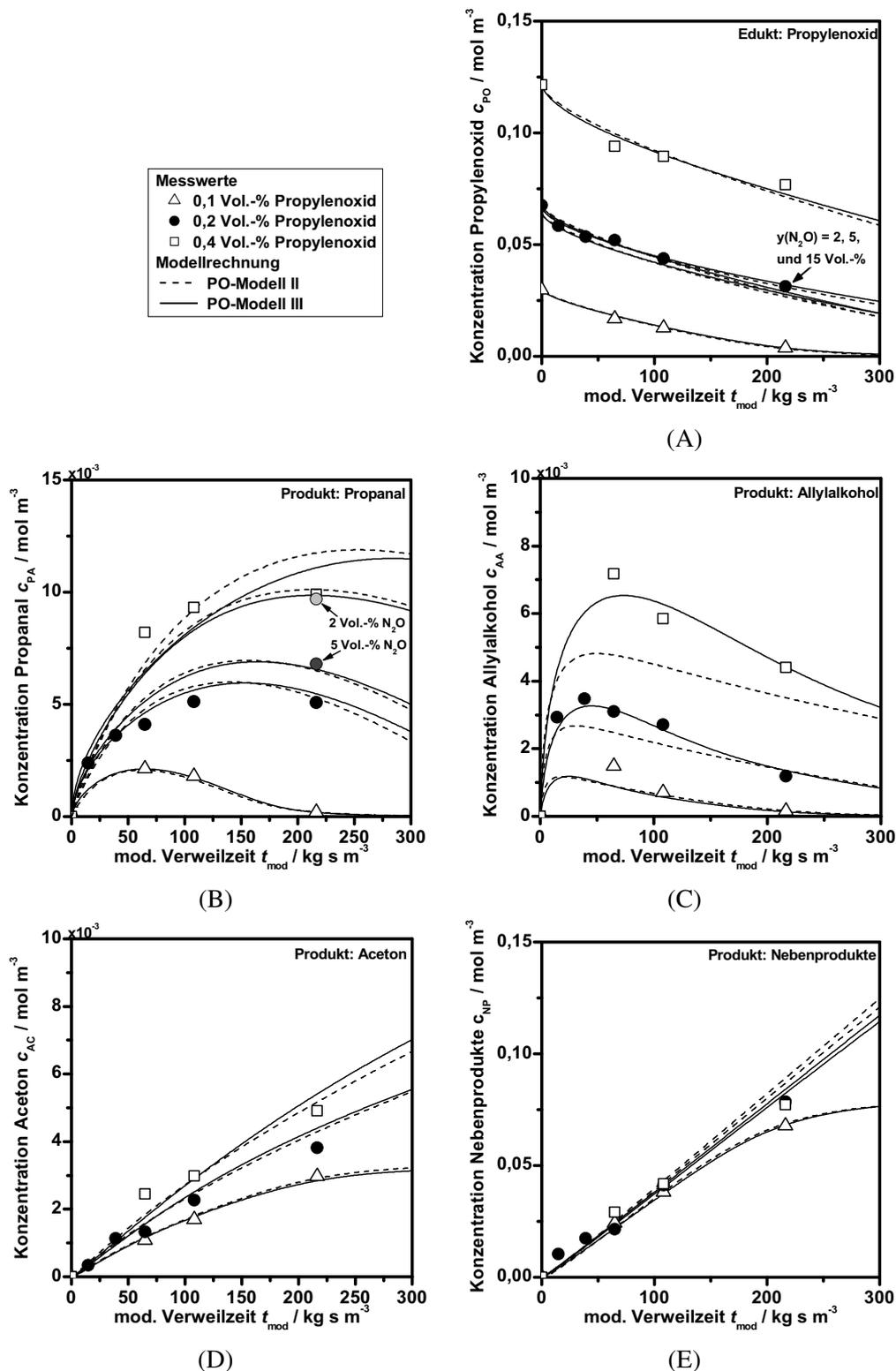


Abbildung 8.6: Versuchsdaten (Symbole) und Ergebnisse der Modellrechnung (Linien) zur Umsetzung von Propylenoxid in Abhängigkeit von Eduktkonzentrationen und modifizierter Verweilzeit: A) Umsatz von Propylenoxid; Konzentration der Substanzen B) Propylenoxid, C) Propanal, D) Allylalkohol, E) Aceton und F) Nebenprodukte. Der Übersichtlichkeit wegen sind nur für Propanal auch die Konzentrationen bei 2 und 5 Vol.-% N₂O angegeben. Alle anderen Substanzen sind nur sehr geringfügig von der N₂O-Konzentration beeinflusst. Katalysator: Fe0,1Cs0,2-E, $T_R = 375$ °C, $p = 1,3$ bar, $t_v = 140$ min.

8.2.3 Schritt 3: Gesamtmodell für die Epoxidierung von Propen

Zur Beschreibung der Propen-Umsetzung und der Bildung aller Produkte wurde das Modell der Propylenoxid-Umsetzung (PO-Modell III) erweitert. Dazu wurden zwei zusätzliche Geschwindigkeitsgleichungen eingefügt, die die Reaktion von Propen zu Propylenoxid und zu Nebenprodukten beschreiben. Diese wurden entsprechend dem Sorptionsmodell nach Gleichung (8.4) aufgestellt, so dass die Selbsthemmung durch Propen berücksichtigt wird. Es wurde außerdem ein Hemmungsterm für Propen in die Nenner aller anderen Geschwindigkeitsgleichungen eingefügt. Die Anpassungsrechnung zeigte, dass die Propen-Konzentration einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Umsetzung von Propylenoxid und Allylalkohol hat, da die entsprechenden Hemmungsparameter Werte nahe Null annehmen. Für die Umsetzung von Propen und Propanal wurde festgestellt, dass die Hemmungsparameter für Propen den gleichen Wert annehmen, so dass diese durch einen einzigen Parameter $b_{C3=}$ ersetzt werden können. Die Einführung der N_2O -Konzentration in andere Geschwindigkeitsgleichungen als die zu Umsetzung von Propanal führte dazu, dass die entsprechenden Parameter vernachlässigbare Werte annehmen. Das dadurch erhaltene Gesamtmodell der Epoxidierung von Propen mit N_2O ist in den Gleichungen (8.37)–(8.44) dargestellt und liefert eine sehr gute Beschreibung der experimentellen Daten mit einem mittleren relativen Fehler von 9 % und unter Verwendung von 13 Parametern. Die experimentell bestimmten Konzentrationen von Propen und der Reaktionsprodukte sind in Abbildung 8.7 in Abhängigkeit der modifizierten Verweilzeit dargestellt. Für eine bessere Übersichtlichkeit wird in Abbildung 8.7 nur eine Auswahl der für die Modellierung verwendeten Versuchsreihen gezeigt. Eine vollständige Übersicht über die Unterschiede zwischen gemessenen und berechneten Konzentrationen geben die Paritätsdiagramme in Abbildung 8.9. Zusätzlich ist in Abbildung 8.8 der Einfluss der Eingangskonzentration von Propen und N_2O auf die Selektivität zu Propylenoxid, Propanal und Nebenprodukte als Funktion des Umsatzes von Propen dargestellt.

Gesamtmodell für die Epoxidierung von Propen

$$r_{C3=,PO} = \frac{k_{C3=,PO} \cdot c_{C3=}}{1 + b_{C3=} \cdot c_{C3=}} \quad (8.37)$$

$$r_{C3=,NP} = \frac{k_{C3=,SP} \cdot c_{C3=}}{1 + b_{C3=} \cdot c_{C3=}} \quad (8.38)$$

$$r_{PO,AA} = \frac{k_{PO,AA} \cdot c_{PO}}{1 + b_{PA} \cdot (c_{PA} + c_{AA})} \quad (8.39)$$

$$r_{PO,PA} = \frac{k_{PO,PA} \cdot c_{PO}}{1 + b_{PA} \cdot c_{PA} + b_{AA} \cdot c_{AA}} \quad (8.40)$$

$$r_{AA,AC} = \frac{k_{AA,AC} \cdot c_{AA}}{1 + b_{PA} \cdot c_{PA} + b_{AA} \cdot c_{AA}} \quad (8.41)$$

$$r_{AA,PA} = \frac{k_{AA,PA} \cdot c_{AA}}{1 + b_{PA} \cdot c_{PA} + b_{AA} \cdot c_{AA}} \quad (8.42)$$

$$r_{AA,NP} = \frac{k_{AA,NP} \cdot c_{AA}}{1 + b_{PA} \cdot c_{PA} + b_{AA} \cdot c_{AA}} \quad (8.43)$$

$$r_{PA,NP} = \frac{k_{PA,NP} \cdot c_{PA}}{1 + b_{PA,PA} \cdot c_{PA}} \cdot \frac{c_{N_2O}}{1 + b_{N_2O} \cdot c_{N_2O}} \quad (8.44)$$

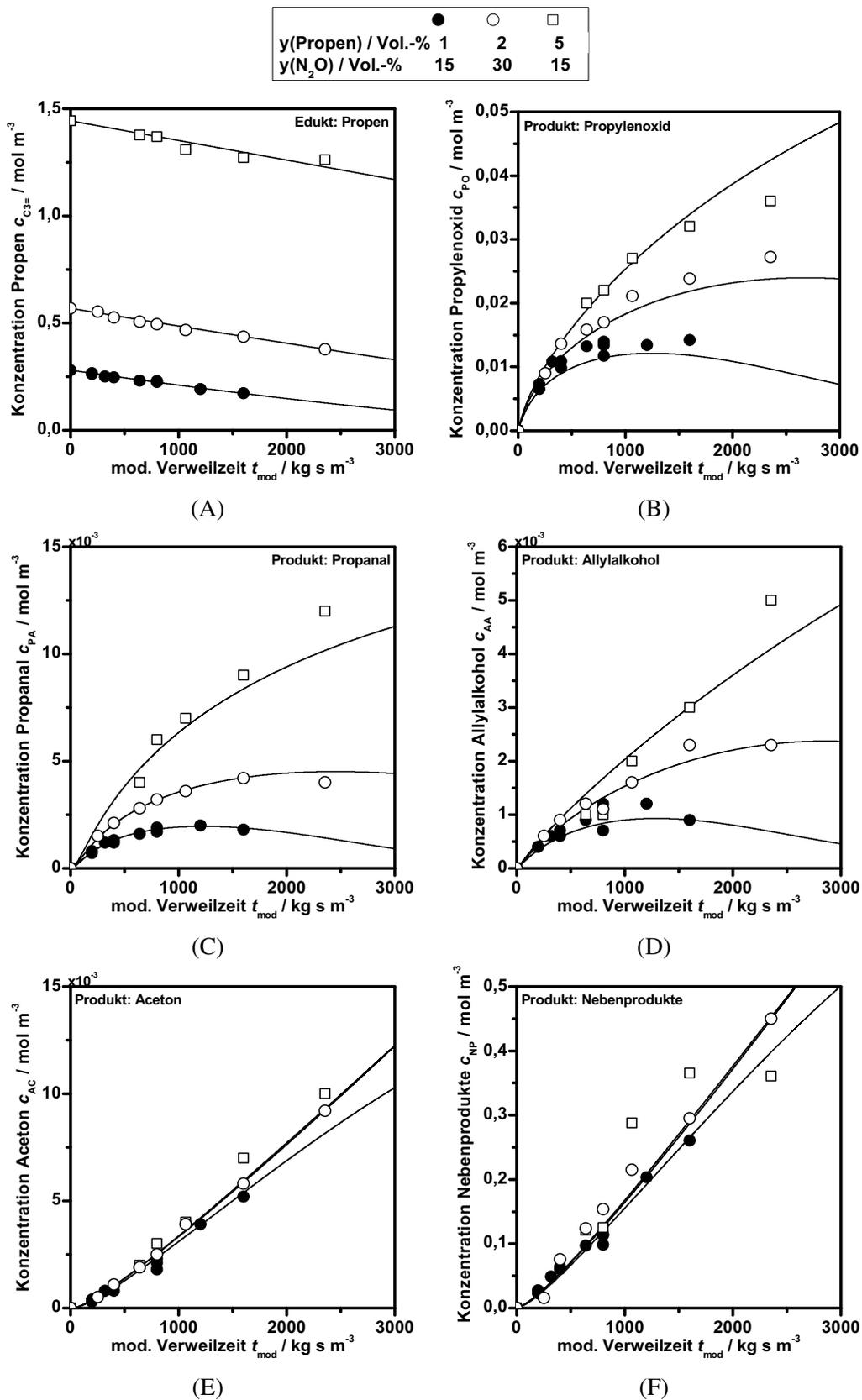


Abbildung 8.7: Versuchsdaten (Symbole) und Ergebnisse der Modellrechnung (Linien) zur Umsetzung von Propen in Abhängigkeit von Eduktkonzentrationen und modifizierter Verweilzeit: Konzentrationen der Substanzen A) Propen, B) Propylenoxid, C) Propanal, D) Allylkohol, E) Aceton und F) Nebenprodukte. Katalysator: Fe₀,1Cs₀,2-E, $T_R = 375\text{ °C}$, $p = 1,3\text{ bar}$.

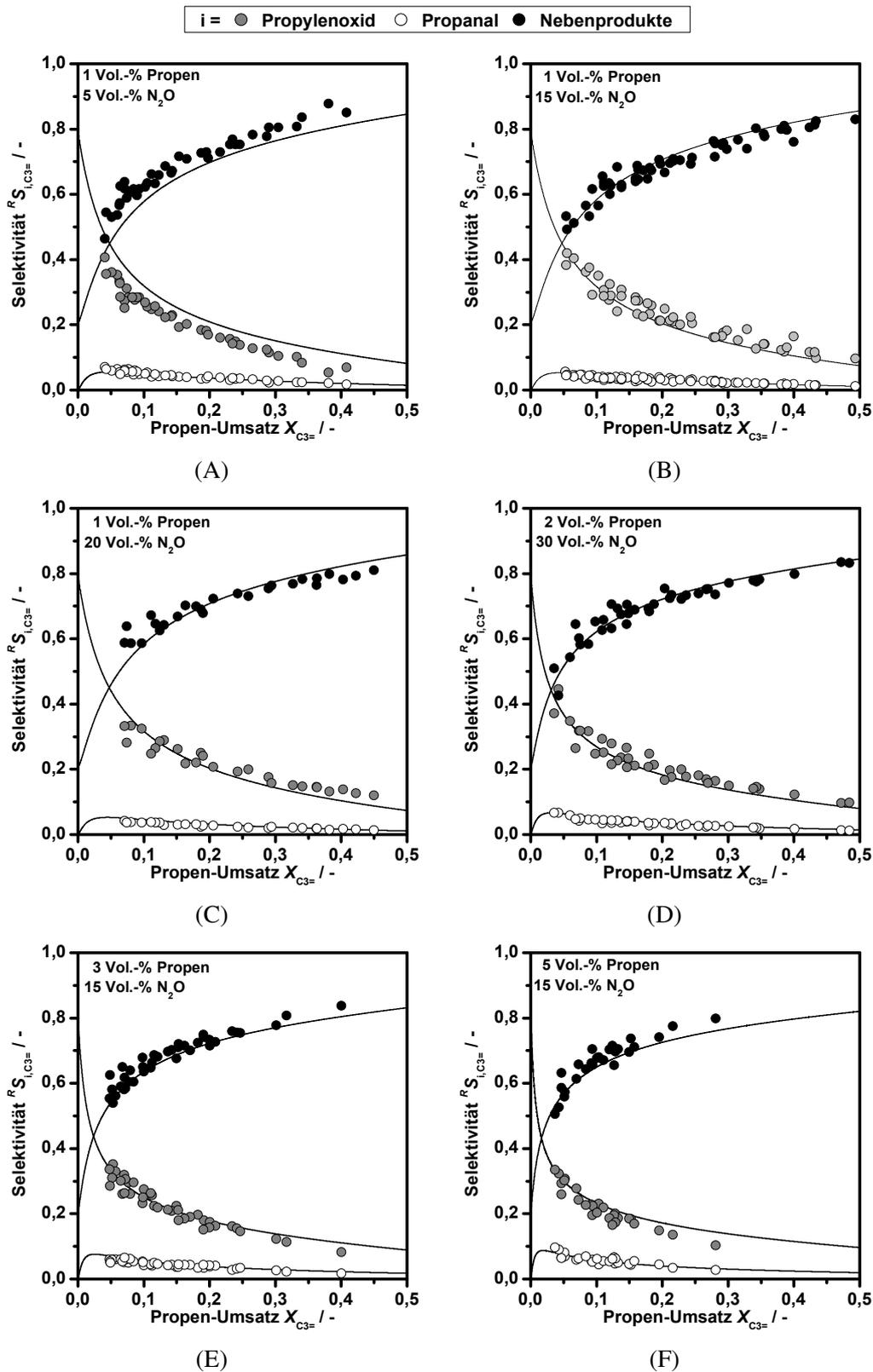


Abbildung 8.8: Einfluss der Eintrittskonzentration von Propen und N_2O auf die Selektivität zu Propylenoxid, Propanal und Nebenprodukten als Funktion des Propen-Umsatzes. Versuchsdaten (Symbole) und Ergebnisse der Modellrechnung (Linien). Katalysator: Fe0,1Cs0,2-E, $T_R = 375\text{ °C}$, $p = 1,3\text{ bar}$.

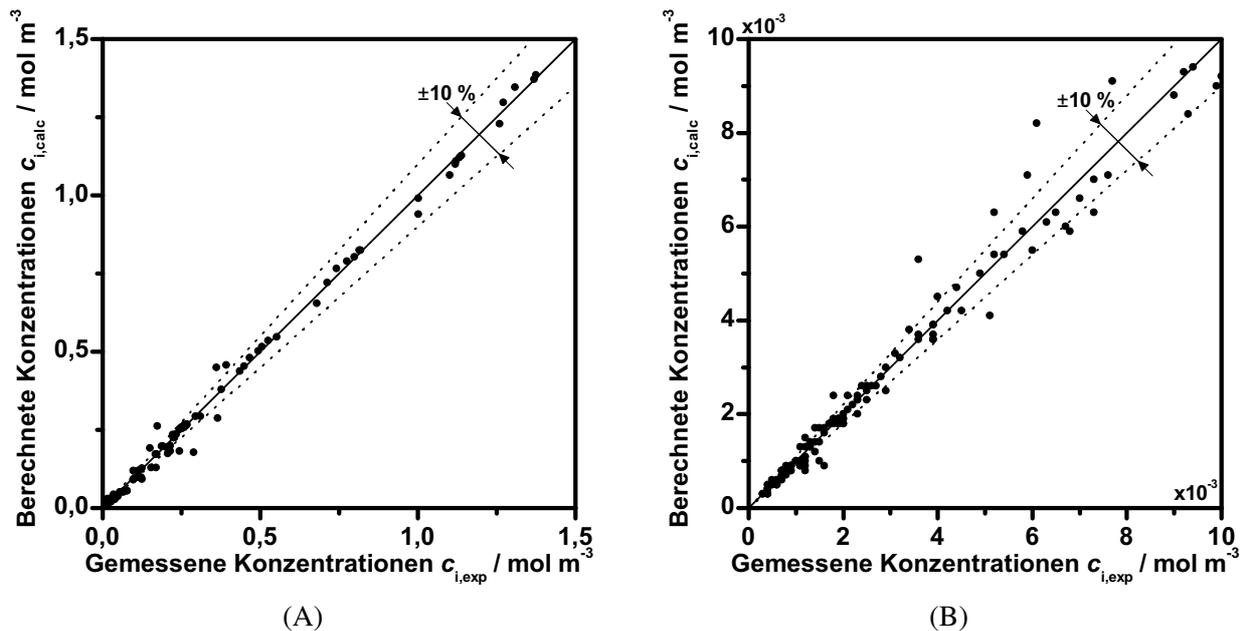


Abbildung 8.9: Paritätsdiagramm für die mathematische Modellierung der Epoxidierung von Propen mit dem Gesamtmodell: A) hohe Konzentrationen (Propen, Nebenprodukte, Propylenoxid, N_2O) und B) niedrige Konzentrationen (Propylenoxid, Propanal, Allylalkohol, Aceton). Datenpunkte für N_2O mit $c_{\text{N}_2\text{O}} > 1,5 \text{ mol m}^{-3}$ sind nicht dargestellt, um eine höhere Auflösung zu erreichen. Der mittlere relative Fehler für N_2O ist kleiner als 1 %.

8.3 Diskussion der Modellierung und Ableitung von Erkenntnissen

Die gezeigten mathematischen Modelle stellen die Reaktion aller drei Edukte in der Untersuchung mit einem mittleren relativen Fehler von kleiner als 10 % dar. Es ist jedoch wichtig, darauf hinzuweisen, dass die Modellparameter für jedes der Edukte unterschiedliche Werte aufweisen. So scheint beispielsweise die Umsetzung von Propylenoxid doppelt so schnell abzulaufen wenn Propylenoxid als Edukt in den Reaktor gegeben wird, als wenn Propylenoxid bei der Umsetzung von Propen entsteht: Die Summe der Parameter $k_{PO,AA}$ und $k_{PO,PA}$ beträgt $17,9 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ im PO-Modell III und $8,6 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ im Gesamtmodell (Tabelle 8.5). Die Nenner können hierbei unberücksichtigt bleiben unter der Annahme, dass zu Beginn der Reaktion Allylalkohol und Propanal in vernachlässigbarer Konzentration vorliegen. Der Grund für diese Unterschiede liegt darin, dass die Katalysatoren nach einer Versuchsdauer von 140 min nicht im gleichen Aktivitätszustand vorliegen, wenn unterschiedliche Edukte verwendet werden. Dies wurde in Abschnitt 5 gezeigt. Eine Weiterentwicklung des mathematischen Modells sollte aus diesem Grund darin bestehen, die Deaktivierung des Katalysators zu implementieren. Dazu ist es notwendig, die Deaktivierungskinetik zu bestimmen und, wenn möglich, nicht nur mit einer zeitlichen Abhängigkeit zu beschreiben, sondern direkt als Reaktionspfad einer deaktivierenden Komponente, wie dies beispielsweise von Froment [2001] beschrieben wird.

In Tabelle 8.6 sind die linearen Korrelationskoeffizienten für alle Kombinationen zwischen den Modellparametern dargestellt. Es ist zu erkennen, dass insbesondere Parameter, die in der Beschrei-

Tabelle 8.5: Aus der Modellierung der Reaktionskinetik erhaltene Werte der kinetischen Parameter mit 95 %-Vertrauensintervall^{a)} sowie die Werte der Zielfunktion F und der mittleren relativen Fehler f für die Modelle, die die jeweils beste Beschreibung der experimentellen Daten lieferten.

	Edukt Propanal PA-Modell	Edukt Propylenoxid PO-Modell III	Edukt Propen Gesamtmodell
$k_{C3=,PO}/\frac{m^3}{kg\cdot s}$	-	-	$(7,7 \pm 2,2) \times 10^{-4}$
$k_{C3=,NP}/\frac{m^3}{kg\cdot s}$	-	-	$(2,0 \pm 0,9) \times 10^{-4}$
$k_{PO,AA}/\frac{m^3}{kg\cdot s}$	-	$(9,4 \pm 2,5) \times 10^{-3}$	$(7,5 \pm 2,6) \times 10^{-3}$
$k_{PO,PA}/\frac{m^3}{kg\cdot s}$	-	$(8,7 \pm 2,7) \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$
$k_{AA,AC}/\frac{m^3}{kg\cdot s}$	-	$(5,7 \pm 1,2) \times 10^{-2}$	$(1,7 \pm 0,5) \times 10^{-2}$
$k_{AA,PA}/\frac{m^3}{kg\cdot s}$	-	$(1,9 \pm 0,8) \times 10^{-1}$	$(6,7 \pm 6,0) \times 10^{-2}$
$k_{AA,NP}/\frac{m^3}{kg\cdot s}$	-	$(6,6 \pm 1,2) \times 10^{-2}$	$(1,2 \pm 0,7) \times 10^{-1}$
$k_{PA,NP}/\frac{m^6}{mol\cdot kg\cdot s}$	$1,9 \times 10^{-1}$	$2,1 \pm 1,6$	$6,6 \times 10^{-1}$
$b_{C3=}/\frac{m^3}{mol}$	-	-	$9,9 \pm 2,4$
$b_{PA}/\frac{m^3}{mol}$	-	$(3,9 \pm 1,1) \times 10^{+2}$	$(3,1 \pm 1,1) \times 10^{+2}$
$b_{AA}/\frac{m^3}{mol}$	-	$(1,5 \pm 0,4) \times 10^{+3}$	$(2,6 \pm 1,2) \times 10^{+3}$
$b_{PA,PA}/\frac{m^3}{mol}$	$2,9 \times 10^{+2}$	$(4,8 \pm 2,6) \times 10^{+3}$	$2,6 \times 10^{+3}$
$b_{N_2O}/\frac{m^3}{mol}$	$1,3 \pm 0,2$	$3,7 \pm 1,4$	$8,1$
F	0,23	1,16	5,43
f	6,1 %	7,0 %	8,6 %

^{a)} Parameterwerte in kursiver Schrift weisen Vertrauensbereiche auf, die größer sind als der Parameterwert selbst.

bung der Bildung oder Abreaktion der selben Substanz enthalten sind, eine hohe Korrelation aufweisen. Beispielsweise sind die Parameter $k_{AA,AC}$, $k_{AA,PA}$ und $k_{AA,NP}$ stark korreliert, da alle drei die Umsetzung von Allylalkohol beschreiben. In solchen Fällen ist ein gewisses Maß an Korrelation nicht zu vermeiden, denn um die Konzentration eines Stoffes konstant zu halten, muss zwangsläufig z. B. die Abreaktion schneller ablaufen, wenn die Bildungsgeschwindigkeit erhöht wird. Gleiches gilt für die Korrelation von Parametern im Zähler und Nenner der selben Gleichung. Werden diese Parameterkombinationen (in Tabelle 8.6 grau hinterlegt) außer Acht gelassen, so ergibt sich insgesamt eine niedrige Kreuzkorrelation zwischen den Parametern.

Abbildung 8.10 zeigt die Reaktorselectivität zu Propylenoxid für die Katalysatoren Fe0,1Cs0,2-E und Fe1,0Cs3,6-E als Funktion des Propen-Umsatzes, sowie die Ergebnisse der Modellierung und der Parameteranpassung im Dreieckschema. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass der Wert der Kornselectivität $K_{S_{Modell}}$, der aus der Modellrechnung erhalten wird, deutlich höher ist, als die Werte, die in Kapitel 4 bei der Abschätzung mit Hilfe des Dreieckschemas erhalten wurden ($K_S = 0,4-0,5$, abhängig von den Eduktkonzentrationen). Dies ist der verbesserten Beschreibung der Realität durch die Verwendung gebrochenrationaler Geschwindigkeitsgesetze bei der Modellierung anstelle der vereinfachenden Annahme von Reaktionen erster Ordnung im Dreieckschema zuzuschreiben.

Die Kornselectivität, die aus der Modellrechnung erhalten wird, ist unabhängig von der Edukt-

Tabelle 8.6: Cross-Correlation-Matrix der kinetischen Parameter im Gesamtmodell. Es werden nur Werte oberhalb der Diagonalen gezeigt, da eine symmetrische Matrix vorliegt. Grau hinterlegte Zellen weisen auf Parameterkombinationen hin, die eine hohe Abhängigkeit erwarten lassen, z. B. weil sie Bildung und Abreaktion einer Substanz beschreiben.

	$k_{C3=,PO}$	$k_{C3=,NP}$	$k_{PO,AA}$	$k_{PO,PA}$	$k_{AA,AC}$	$k_{AA,PA}$	$k_{AA,NP}$	$k_{PA,NP}$	$b_{C3=}$	b_{PA}	b_{AA}	$b_{PA,PA}$	b_{N_2O}
$k_{C3=,PO}$	1,00	-0,53	0,18	0,37	0,38	0,01	0,53	0,52	0,92	-0,07	0,43	0,61	0,34
$k_{C3=,NP}$		1,00	-0,15	-0,42	-0,11	0,29	-0,54	-0,34	-0,19	0,04	-0,16	-0,45	-0,28
$k_{PO,AA}$			1,00	-0,67	0,72	0,66	0,68	-0,43	0,16	0,72	0,71	-0,41	-0,35
$k_{PO,PA}$				1,00	-0,46	-0,74	-0,26	0,78	-0,33	-0,46	-0,46	0,85	0,60
$k_{AA,AC}$					1,00	0,70	0,72	-0,18	0,40	0,39	0,97	-0,16	-0,20
$k_{AA,PA}$						1,00	0,19	-0,30	0,16	0,35	0,69	-0,33	-0,40
$k_{AA,NP}$							1,00	-0,22	0,36	0,25	0,77	-0,15	-0,08
$k_{PA,NP}$								1,00	0,46	-0,23	-0,18	0,90	0,84
$b_{C3=}$									1,00	-0,04	0,44	0,51	0,26
b_{PA}										1,00	0,27	-0,25	-0,18
b_{AA}											1,00	-0,15	-0,19
$b_{PA,PA}$												1,00	0,56
b_{N_2O}													1,00

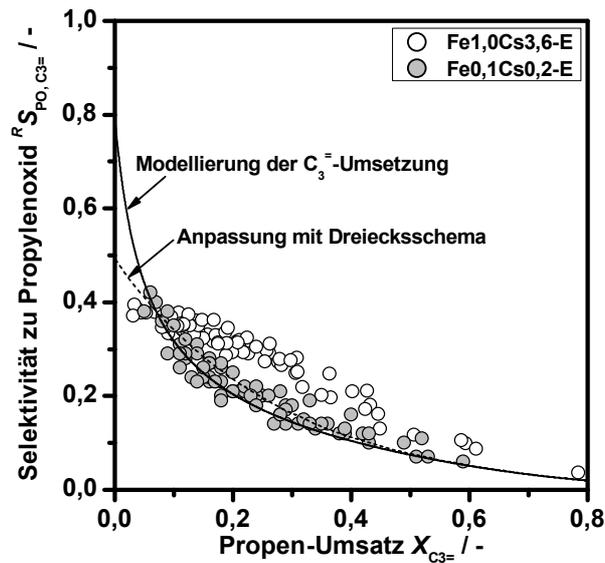


Abbildung 8.10: Selektivität zu Propylenoxid als Funktion des Propen-Umsatzes bei Verwendung der Katalysatoren Fe0,1Cs0,2-E und Fe1,0Cs3,6-E und Ergebnisse der Modellierung der Propen-Umsetzung mit dem Dreiecksschema und dem detaillierten Modell (für Katalysator Fe0,1Cs0,2-E).

konzentration und der Wert der Kornselektivität lässt sich ermitteln zu

$$K_{S_{\text{Modell}}} = \frac{r_{C3=,PO}}{r_{C3=,PO} + r_{C3=,NP}} \quad (8.45)$$

$$= \frac{k_{C3=,PO}}{k_{C3=,PO} + k_{C3=,NP}} \quad (8.46)$$

$$= 0,79.$$

Dieser Wert ist nur gültig für den bei der Modellierung berücksichtigten Katalysator Fe0,1Cs0,2-E. Wie Abbildung 8.10 zeigt, wird die tatsächliche Kornselektivität bei Verwendung des Katalysators Fe1,0Cs3,6-E nur geringfügig von dem mit Hilfe des Dreiecksschemas ermittelten Wert abweichen. Der hohe Wert der Kornselektivität von $K_{S_{\text{Modell}}} = 0,79$ zeigt, dass bei Verwendung des Katalysators Fe0,1Cs0,2-E Propylenoxid mit hoher Selektivität gebildet wird und dass die parallele Bildung von höhermolekularen Produkten (HMP) nur eine untergeordnete Rolle spielt; HMP werden vielmehr über Konsekutivreaktionen aus Folgeprodukten von Propylenoxid gebildet. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit, bei Umsätzen kleiner als 1 % Selektivitäten zu Propylenoxid von über 70 % zu erzielen. Mit dem verwendeten Versuchsaufbau waren Messungen in diesem Bereich zur Bestätigung der Modellrechnung nicht möglich, da der Messfehler bei Umsätzen kleiner als 5 % bei Verwendung eines internen Standards zur Gasanalyse überproportional zunimmt.

Bezogen auf die Weiterentwicklung der Katalysatoren können die in Kapitel 4 dargestellten Ergebnisse unter Einbeziehung der Modellrechnung wie folgt ergänzt werden:

- Niedrige Eisen-Gehalte führen zu einer erhöhten Kornselektivität. Dieser Effekt wurde in Kapitel 4 durch die Annahme von Reaktionen erster Ordnung unterschätzt.

- In Kapitel 4 wurde gezeigt, dass Kornselektivität und Kornstabilität durch die Wahl eines geeigneten Alkali/Eisen-Verhältnis maximiert werden können. Da die Kornstabilität bei Verwendung des Katalysators Fe_{0,1}Cs_{0,2}-E vergleichsweise niedrig ist, kann diese mit hoher Wahrscheinlichkeit durch die Variation des Alkali/Eisen-Verhältnisses verbessert werden.
- Mit hohen Eisen-Gehalten werden zwar aktivere Katalysatoren erhalten, es ist jedoch zu erwarten, dass an Katalysatoren mit einem Eisen-Gehalt von etwa 0,1 Gew.-% (oder auch darunter) bei entsprechendem Alkali/Eisen-Verhältnis höhere Selektivitäten zu Propylenoxid erzielt werden.

Wie schon in Abschnitt 6.1 gezeigt wurde, hat die N₂O-Konzentration nur einen geringen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Umsetzung von Propen und Propylenoxid, jedoch großen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Propanal. Im kinetischen Modell ist der N₂O-Einfluss lediglich in der Geschwindigkeitsgleichung für die Umsetzung von Propanal enthalten. Da jedoch fast alle Geschwindigkeitsgleichungen die Konzentration von Propanal als Hemmungsterm im Nenner enthalten, wird dennoch ein indirekter Einfluss der N₂O-Konzentration auf alle Reaktionen realisiert. Dadurch kann der Einfluss der N₂O-Konzentration auf die Reaktionen gut beschrieben werden. Einen Grenzfall stellt hierbei der Einsatz von 5 Vol.-% N₂O und 1 Vol.-% Propen dar. Solch niedrige N₂O-Konzentrationen führen zu größeren Abweichungen der Modellrechnung von den experimentellen Ergebnissen.

Die Konzentrationen aller anderen Substanzen außer Propen scheinen keinen Einfluss auf die Umsetzung von Propen zu haben, denn die Einführung von Hemmungstermen für diese Substanzen in die Geschwindigkeitsgesetze der Propen-Umsetzung führte dazu, dass die entsprechenden Parameter zu Null konvergierten. Dies könnte dadurch erklärt werden, dass die Produktkonzentrationen im Vergleich mit der Konzentration von Propen sehr klein und somit vernachlässigbar sind. Umgekehrt hat jedoch auch die Propen-Konzentration keinen Einfluss auf die Geschwindigkeiten der Umsetzung von Propylenoxid und Allylalkohol. In diesem Fall ist die Konzentration von Propen zu hoch um vernachlässigbar zu sein. Da die Umsetzung von Propen nicht von den Oxygenaten beeinflusst ist und umgekehrt, liegt der Schluss nahe, dass beide Reaktionen an unterschiedlichen aktiven Zentren ablaufen. Es sind jedoch zu wenige Informationen über die Beschaffenheit der aktiven Zentren und der dort gebildeten Oberflächenspezies vorhanden um diese Möglichkeit zu belegen.

Es wurde in Abschnitt 6.1 gezeigt, dass die Umsetzung von Propylenoxid gehemmt ist, und es wurde vermutet, dass eine Edukthemmung vorliegt. Dies konnte in der mathematischen Modellierung nicht bestätigt werden, da die Einführung von Hemmungstermen für Propylenoxid entweder nicht zu einer guten Beschreibung der experimentellen Daten führte oder die entsprechenden Parameter zu Null konvergierten.

Die vorgestellten Modelle weisen eine Ähnlichkeit mit Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Ansätzen (LHHW-Ansätze) auf. Die vorgestellten Modelle stellen jedoch nur eine Auswahl an Möglichkeiten dar, die tatsächlichen Geschehnisse bei der Epoxidierung von Propen mathematisch zu beschreiben. Zusätzlich ist derzeit nur sehr wenig Information über die Vorgänge an der Katalysatoroberfläche sowie die Eigenschaften oder die Anzahl der aktiven Zentren verfügbar. Darüber hinaus basieren die LHHW-Ansätze auf der Annahme, dass sich alle Sorptionsvorgänge im Gleichgewicht befinden. Auch darüber kann derzeit keine Aussage getroffen werden. Aus Gründen fehlender Informationen und der Existenz weiterer möglicher Beschreibungen muss deshalb auf eine weitergehende mechanistische Interpretation der Modelle verzichtet werden.

8.4 Zusammenfassung der Modellierung

Mittels einer schrittweisen und aufeinander aufbauenden Entwicklung konnte ein mathematisches Modell der Epoxidierung von Propen mit N_2O aufgestellt werden, das die ablaufenden Reaktionen mit einer hohen Genauigkeit beschreibt und dabei mit einer geringen Anzahl von Parametern auskommt. Das Modell enthält Ansätze für die Geschwindigkeitsgleichungen, die denen nach Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson ähneln.

Aus den kinetischen Parametern kann eine Kornselektivität abgeleitet werden, die einen deutlich höheren Wert aufweist als die über ein Dreieckschema bestimmte und die unabhängig von den Eduktkonzentrationen ist. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass am Katalysator $Fe_{0,1}Cs_{0,2}$ -E nur ein geringer Teil der höhermolekularen Produkte direkt aus Propen gebildet wird und dass die hauptsächliche Bildung der höhermolekularen Produkte über Konsekutivreaktionen abläuft. Die verbesserte Bestimmung der Kornselektivität zeigt darüber hinaus, dass für die Weiterentwicklung der Katalysatoren hin zu einer selektiveren Bildung von Propylenoxid niedrige Eisen-Gehalte vorteilhafter sind als zunächst vermutet. Es erscheint deshalb aussichtsreich, eine Variation des Alkali/Eisen-Verhältnisses bei einem Eisen-Gehalt von etwa 0,1 Gew.-% durchzuführen.

Es wurde festgestellt, dass die Reaktionskinetik der Propen-Umsetzung unabhängig ist von den Reaktionsprodukten Propylenoxid, Propanal, Allylalkohol, Aceton und den anderen Nebenprodukten. Ebenso sind die Kinetiken der Umsetzung von Propylenoxid und Allylalkohol unabhängig von der Propen-Konzentration. Dies könnte ein Hinweis sein, dass die Umsetzung von Propen einerseits und von Propylenoxid und Propanal andererseits an unterschiedlichen aktiven Zentren ablaufen. Eine experimenteller Bestätigung für die Richtigkeit dieser Vermutung wurde in Abschnitt 4.2 gegeben, indem gezeigt wurde, dass Kornselektivität (=Bildung) und Kornstabilität (=Abreaktion) von Propylenoxid nicht miteinander gekoppelt sind. Für eine abschließende Klärung dieser Hypothese sind jedoch weitere Versuche notwendig, die sich auf die Abläufe an der Katalysatoroberfläche konzentrieren.

Die mathematische Beschreibung der Umsetzung von Propylenoxid enthält keinen Hemmungsterm für Propylenoxid sondern nur für Allylalkohol und Propanal. Somit scheint die in vorherigen Kapiteln getroffene Aussage, bei der Abreaktion von Propylenoxid liege eine Edukthemmung vor, widerlegt. Um diese Fragestellung zu beantworten ist es notwendig, die Kinetik der Umsetzung von Propylenoxid weiter zu untersuchen und dabei auch die Reaktionsprodukte Propanal und Allylalkohol zusammen mit Propylenoxid zu dosieren.

Es gelang, einen Satz mathematischer Gleichungen aufzustellen, der bei Verwendung von Propen, Propylenoxid oder Propanal als Edukte eine Beschreibung der Konzentrationsverläufe aller wichtigen Substanzen liefert. Die Werte der Modellparameter sind jedoch für jedes Edukt unterschiedlich. Der Grund hierfür liegt darin, dass je nach Edukt die Deaktivierung unterschiedlich schnell abläuft und somit zum Zeitpunkt der Messung die Katalysatoren in unterschiedlichen Aktivitätszuständen vorliegen. Zur Lösung dieses Problems muss das Modell dahingehend erweitert werden, dass es die Deaktivierung zeitaufgelöst berücksichtigt.

9 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die heterogen katalysierte Epoxidierung von Propen in der Gasphase unter Verwendung von N_2O als Oxidationsmittel untersucht. Die Katalysatoren bestanden aus amorphem Silica-Gel als Trägermaterial, das mit Eisen- und Cäsium-Salz-Lösungen imprägniert wurde. Es wurde der Einfluss von Eisen- und Cäsium-Gehalt, Kalzinierstemperatur und Formgebung auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften und auf die Aktivität der Katalysatoren sowie auf die Selektivität zu Propylenoxid untersucht. Darüberhinaus wurde an ausgewählten Katalysatoren die Abhängigkeit der Aktivität und der Selektivität von den Eduktkonzentrationen und der Reaktionstemperatur in einem weiten Verweilzeitbereich untersucht. Zusätzlich wurden auch die Reaktionsprodukte Propylenoxid und Propanal in den Reaktor dosiert, um deren Umsetzungskinetiken und Produktspektren zu analysieren. Es wurden auch die Zusatzstoffe H_2 , O_2 , NH_3 und H_2O zusammen mit Propen und N_2O in den Reaktor dosiert, um deren Auswirkung auf die Reaktion zu beobachten. Basierend auf den erhaltenen Daten wurde ein mathematisches Modell zur Beschreibung der ablaufenden Reaktionen entwickelt.

Im Folgenden werden die Schlussfolgerungen zusammengefasst, die sich aus den in den Kapiteln 4–8 vorgestellten und diskutierten Ergebnissen ableiten lassen.

Katalysator: Wirkungsweise und Entwicklung

Mit den verwendeten Cäsium-promotierten Eisen-Silica-Gel-Katalysatoren gelingt die Epoxidierung von Propen unter Verwendung von N_2O als Oxidationsmittel. Die Aktivkomponente bilden dabei Eisen-Spezies, die jedoch erst durch einen Promotor aktiviert werden müssen. Höhere Eisen-Gehalte führen zu höherer Aktivität. Als Promotor fungieren prinzipiell Salze aller Alkali-Metalle; in dieser Arbeit wurde die Wirksamkeit von Cäsium-Acetat nachgewiesen.

Die Imprägnierung mit Eisen-Acetylacetonat gefolgt von einer Kalzinierung bei 450–600 °C erzeugt saure Zentren auf dem Trägermaterial und führt bei hohen Eisen-Gehalten zu einer Bildung von oligonuklearen Clustern. Der Alkali-Metall-Promotor führt zu einer erhöhten Dispersion der Eisen-Spezies und zu einer Neutralisation der durch die Eisen-Spezies erzeugten sauren Zentren. Es besteht eine hohe Wechselwirkung zwischen den Eisen-Spezies und dem Silica-Gel, speziell nach der Promotierung, so dass eine Reduktion erst bei hohen Temperaturen (600 °C) und nur um eine Oxidationsstufe möglich ist. Die Eisen-Spezies liegen nach dem Kalzinieren überwiegend als Fe^{3+} vor. Die Promotierung führt dazu, dass nahezu keine anderen Oxidationszustände vorhanden sind.

Literaturangaben zufolge sind die Eisen-Spezies in der Abwesenheit eines Promotors oktaedrisch koordinierte Eisenoxide, je nach Eisen-Gehalt in Form von Einzel-Atomen oder teilweise in Form kleiner Cluster. Die Zugabe eines Promotors erhöht die Dispersion und überführt diese Spezies in katalytisch aktive, tetraedrisch koordinierte Fe^{3+} -Kationen, die Lewis-saure Zentren bilden.

Die Aktivität der Katalysatoren scheint proportional zur Dispersion der Eisen-Spezies zu sein und die Dispersion ist abhängig vom Promotor-Gehalt. Bei einem Eisen-Gehalt von 1 Gew.-% führt ein molares Alkali/Eisen-Verhältnis von etwa 1,5 zu einer maximalen Aktivität. Die Aktivität kann

zusätzlich durch eine niedrige Kalziniertemperatur erhöht werden. Für Katalysatoren, die bei 510 °C kalziniert wurden, wurde eine maximale Aktivität beobachtet. Auf die Selektivität zu Propylenoxid hat die Kalziniertemperatur keinen Einfluss.

Für die Selektivität zu Propylenoxid ist die Promotierung mit einem Alkali-Metall essentiell. Ebenso wie die Aktivität ist die selektive Bildung (=Kornselektivität) von Propylenoxid gekoppelt an die Dispersion und die Koordination der Eisen-Spezies. Es sind somit dieselben tetraedrisch koordinierten Fe^{3+} -Kationen für die Aktivität und die selektive Bildung von Propylenoxid notwendig. Die Weiterreaktion (=Kornstabilität) von Propylenoxid wird sowohl durch saure als auch durch basische Zentren katalysiert. Der Promotor sorgt für eine Neutralisierung der sauren Zentren, kann bei zu hohem Gehalt jedoch auch zur Ausbildung basischer Zentren führen. Aus diesem Grund ist das richtige molare Verhältnis zwischen Alkali-Metall und Eisen insbesondere für die Verlangsamung der Weiterreaktion von Propylenoxid entscheidend. Aus den Versuchen und aus der mathematischen Modellierung sind Hinweise darauf vorhanden, dass die Bildung und die Weiterreaktion von Propylenoxid an unterschiedlichen aktiven Zentren ablaufen. Für eine abschließende Klärung dieser Hypothese sind jedoch weitere Versuche notwendig, die sich auf die Abläufe an der Katalysatoroberfläche konzentrieren.

Bei Verwendung von Cäsium-Acetat zur Promotierung werden bei einem Eisen-Gehalt von 1 Gew.-% für ein Alkali/Eisen-Verhältnis von 1,5 maximale Selektivitäten zu Propylenoxid erzielt. Katalysatoren mit höchster Selektivität weisen somit auch die höchste Aktivität auf. Es scheint, als sei ein Alkali/Eisen-Verhältnis von etwa 1,5 ausreichend, um alle Eisen-Spezies in ihre selektive Form zu überführen und gleichzeitig alle sauren Zentren zu neutralisieren ohne neue basische Zentren zu schaffen.

Die Weiterentwicklung des Katalysators kann in zwei Richtungen erfolgen. Zum einen kann die Aktivität durch die Erhöhung des Eisen-Gehaltes über 1 Gew.-% hinaus erhöht werden. Parallel dazu muss vermutlich der Promotor-Gehalt entsprechend dem Alkali/Eisen-Verhältnis erhöht werden, um gleichbleibende Selektivitäten zu Propylenoxid zu erhalten. Die Ergebnisse der kinetischen Modellierung lassen die Vorhersage einer anderen Entwicklungsrichtung zu: steigende Eisen-Gehalte führen zu sinkenden Kornselektivitäten, so dass es aussichtsreich erscheint, bei niedrigem Eisen-Gehalt das Alkali/Eisen-Verhältnis so anzupassen, dass eine hohe Kornstabilität resultiert. Dadurch könnten deutlich höhere Reaktorselectivitäten zu Propylenoxid als bisher erzielt werden.

Deaktivierung, Regenerierbarkeit und Produktspektrum

Mit steigender Versuchsdauer deaktiviert der Katalysator durch die Ablagerung von kohlenstoff-, sauerstoff- und wasserstoffhaltigen Substanzen, die in der vorliegenden Arbeit als Koks bezeichnet werden. Diese Koksablagerungen bedecken die aktiven Zentren und führen somit zu einer Abnahme des Umsatzes mit steigender Versuchsdauer. Die Selektivität zu Propylenoxid wird dabei nur insoweit beeinflusst, als dass sie eine Funktion des Umsatzes ist.

Die Zugabe von O_2 und in geringerem Maße auch von NH_3 zum Reaktionsgemisch führt zu einer Verlangsamung der Deaktivierung. Gleichzeitig sinken jedoch die Anfangsaktivität und die Selektivität zu Propylenoxid durch vermehrte Bildung von CO_2 (im Fall von O_2) oder von höhermolekularen Produkten (im Fall von NH_3). Bisher konnte keine wirksame Maßnahme gegen die Deaktivierung des Katalysators gefunden werden.

Durch eine Behandlung an Luft oder mit einem O_2/N_2 -Gemisch bei 450 °C können die Ablagerungen vollständig oxidiert und die Aktivität des Katalysators wieder hergestellt werden. Beim

Durchfahren mehrerer Reaktion-Regeneration-Zyklen zeigt der Katalysator ein schwach ausgeprägtes Aktivierungsverhalten: Katalysatoren, die zum ersten Mal in der Reaktion verwendet werden weisen eine niedrigere Aktivität und bei gleichem Umsatz eine höhere Selektivität zu Propylenoxid auf als Katalysatoren, die mindestens einem Reaktion-Regeneration-Zyklus unterworfen waren. Nach der ersten Regeneration steigt die Aktivität nur schwach mit jedem Zyklus; die Selektivität bleibt konstant. Erst nach etwa 30 Zyklen sinkt die Selektivität zu Propylenoxid signifikant.

Die Umsetzung von Propen mit N_2O an den verwendeten Katalysatoren verläuft nach einem komplexen Netzwerk an Reaktionen. Durch Auswertung von Selektivität-Umsatz-Diagrammen konnte dies zu einem Teil aufgeklärt werden. Dabei wurde neben der Umsetzung von Propen auch die Umsetzung der Reaktionsprodukte Propylenoxid und Propanal untersucht. Propylenoxid stellt unter den im Gaschromatographen detektierbaren Substanzen das Hauptprodukt des Reaktionsnetzes dar und wird direkt aus Propen gebildet. Die Folgeprodukte Allylalkohol und Propanal entstehen durch Isomerisierung direkt aus Propylenoxid. Propanal und Allylalkohol werden über noch nicht endgültig aufgeklärte Reaktionspfade zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen, Acrolein, Aceton und CO_2 umgesetzt.

Etwa 50–70 % des umgesetzten Eduktes Propen reagiert zu Substanzen, die nicht im Gaschromatograph detektierbar, sondern nur als Defizit in der Kohlenstoffbilanz sichtbar sind. Diese bestehen etwa zur Hälfte aus Koks-Ablagerungen auf dem Katalysator. Den anderen Teil bilden bisher nicht identifizierte höhermolekulare Produkte, vermutlich (alkylierte) Aromaten, Alkyl-Dioxane und -Dioxolane (Dimere von Propylenoxid) und/oder langkettige Alkane und Alkene. Die nicht direkt detektierbaren Substanzen werden sowohl direkt aus Propen als auch über Folgereaktionen der Reaktionsprodukte Propanal und Allylalkohol gebildet. Diese Substanzen entstehen in Konkurrenz zu Propylenoxid und verursachen zum Teil die Deaktivierung des Katalysators. Für zukünftige Arbeiten wäre es interessant, als Ergänzung zur durchgeführten Untersuchung der Umsetzung von Propylenoxid und Propanal, die Umsetzung von Allylalkohol an den Katalysatoren zu untersuchen, sowie die Dosierung von Propylenoxid, Propanal oder Allylalkohol zum Propen/ N_2O -Eduktgemisch und ihre Auswirkung auf Produktspektrum und Deaktivierung.

Die Berücksichtigung aller Substanzen, die in der Reaktion entstehen, ist wichtig, um korrekte Umsätze und Produktselektivitäten zu erhalten. Mit der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Methode zur Gasanalyse kann dies gewährleistet werden, auch wenn nicht alle Substanzen individuell detektiert werden können. Diese Analysemethode beinhaltet die Zugabe eines internen Standards für die gaschromatographische Analyse zu dem zu analysierenden Stoffstrom. Weiterhin wird nicht nur der aus dem Reaktor austretende Strom analysiert, sondern durch eine Bypass-Schaltung besteht die Möglichkeit, auch den Eduktstrom zu quantifizieren. Zusätzlich ist eine ständige Überwachung der Kohlenstoffbilanz dadurch gegeben, dass alle kohlenstoffhaltigen Edukte und Produkte in einem katalytischen Nachverbrenner zu CO_2 und H_2O umgesetzt werden und die Konzentration des entstehenden CO_2 gemessen wird.

Reaktionsbedingungen: Kompromiss zwischen Aktivität und Selektivität

Die Deaktivierung ist nahezu unabhängig von der Konzentration der Edukte Propen und N_2O . Weiterhin ist die Geschwindigkeit der Deaktivierung des Katalysators nicht von der Temperatur beeinflusst, sondern hängt nur von der anfänglichen Aktivität des frischen Katalysators ab. Aus diesen Gründen bleibt die Deaktivierung bei der Optimierung der Reaktionsbedingungen unberücksichtigt.

Eine erhöhte Reaktortemperatur führt zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Maxi-

male Selektivitäten zu Propylenoxid werden bei einer Temperatur von 350–375 °C erzielt. Somit ist es empfehlenswert, die Reaktion bei 350–375 °C durchzuführen.

Mit steigender Eingangs-Konzentration an Propen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Propen-Umsetzung zu; der Propen-Umsatz sinkt jedoch. Also folgt die Propen-Umsetzung nicht einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, sondern es liegt eine Ordnung kleiner als eins vor. Die Selektivität zu Propylenoxid nimmt mit steigender Propen-Konzentration ab, so dass diese möglichst niedrig zu wählen ist. Ein Volumenanteil von Propen von 1 Vol.-% sollte nicht überschritten werden.

Zur selektiven Bildung (= hohe Kornselektivität) von Propylenoxid sind niedrige N_2O -Konzentrationen erforderlich. Um die Weiterreaktion zu unterdrücken (= Kornstabilität erhöhen) ist im Gegensatz dazu ein hoher Überschuss von N_2O vorteilhaft. Ein Kompromiss zwischen beiden Größen, bei dem maximale Selektivitäten erzielt werden, stellt die Dosierung von 7,5–15 Vol.-% N_2O (bei 1 Vol.-% Propen) dar. Zum Einstellen der Volumenanteile von Propen und N_2O , die zusammen nicht 100 Vol.-% ergeben, ist es erforderlich, ein Inertgas zuzugeben. Der Einsatz von reinen Propen/ N_2O -Mischungen führt zu deutlich niedrigeren Selektivitäten zu Propylenoxid.

Mathematische Beschreibung der Reaktionskinetik

Mit einem mathematischen Modell, aufgebaut aus einem vereinfachten Reaktionsnetzwerk, das die Komponenten Propen, Propylenoxid, Propanal, Allylalkohol, Aceton und eine Summenspezies Nebenprodukte enthält, und gebrochenrationalen Geschwindigkeitsgesetzen, die Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Ansätzen ähneln, kann die Kinetik der wichtigsten ablaufenden Reaktionen beschrieben werden.

Im Modell nicht implementiert ist die Deaktivierung des Systems, so dass nur eine zeitliche Momentaufnahme, nicht jedoch der Ablauf mit der Versuchsdauer beschrieben werden kann. Eine Weiterentwicklung des Modells sollte die Kinetik der Deaktivierung berücksichtigen. Dazu ist es notwendig, in weiteren Untersuchungen diese Deaktivierungskinetik beschreibbar zu machen. Dies kann entweder über eine zeitliche Abhängigkeit der Aktivität oder durch die Berücksichtigung einer Substanz, die die Deaktivierung hervorruft, erfolgen.

Aus dem mathematischen Modell wird erhalten, dass an Katalysatoren mit einem Eisen-Gehalt von 0,1 Gew.-% die Bildung von Propylenoxid mit hoher (Korn-)Selektivität erfolgt. Die Selektivität zu Propylenoxid nimmt jedoch mit steigendem Propen-Umsatz ab. Die Bildung höhermolekularer Produkte erfolgt vor allem über Folgereaktionen von Propylenoxid. Das Haupt-Ziel der Katalysator-entwicklung sollte deshalb sein, die Kornstabilität von Propylenoxid zu erhöhen, indem die Umsetzungsgeschwindigkeit von Propylenoxid verringert wird.

Bewertung und Ausblick

Es ist derzeit nicht absehbar, ob ein Gasphasenprozess zur Epoxidierung von Propen eines Tages industrielle Anwendung finden wird. Der Einsatz von N_2O als Oxidationsmittel stellt jedoch eine interessante Alternative zu den in anderen Studien verwendeten Oxidationsmitteln Sauerstoff, Sauerstoff/Wasserstoff-Gemische oder Wasserstoffperoxid dar. Es ist möglich, beim Einsatz von N_2O ähnliche Selektivitäten zu Propylenoxid zu erzielen, wie beim Einsatz von Sauerstoff oder von Sauerstoff/Wasserstoff-Gemischen in der Gasphase. In der vorliegenden Studie konnte gezeigt werden, dass das Hauptproblem, das es zu lösen gilt, darin liegt, die weitere Umsetzung von Propylenoxid zu verhindern. Wenn dies gelingt, können nicht nur höhere Ausbeuten an Propylenoxid erzielt werden,

sondern es wird auch die Deaktivierung des Katalysators verringert. In dieser Untersuchung konnte die Aktivität der Katalysatoren signifikant erhöht werden. Selektivität und Katalysatorstandzeit wurden dabei nicht verbessert. Auf Basis der erhaltenen Ergebnisse erscheint es jedoch erfolgsversprechend, die Forschung auf diesem Gebiet und insbesondere die Weiterentwicklung des Katalysators fortzuführen. Katalysatoren mit niedrigem Eisen-Gehalt bieten aufgrund der höheren erzielbaren Kornselektivität ein hohes Entwicklungspotential.

10 Summary

In the present study, the heterogeneously catalysed vapour phase epoxidation of propene is investigated using nitrous oxide (N_2O) as an oxidant. The catalyst consists of amorphous silica gel as a support impregnated with iron and caesium salt solutions. The influence of iron and caesium loading, calcination temperature, and catalyst shaping on physico-chemical properties, activity, and selectivity of the catalysts was investigated. Furthermore, the influence of reactant concentration and reaction temperature was investigated in a broad range of residence times. Additionally, the reaction products propylene oxide and propionaldehyde were fed to the reactor to investigate the kinetics and the product spectra of their conversion. The influence of additional gases like H_2 , O_2 , NH_3 and H_2O on the conversion of propene was also investigated. Using the experimental data, a mathematical model was developed to describe the kinetics of the epoxidation of propene.

The following sections give a summary of the results and conclusions of the current study.

Catalyst: properties and development

The $\text{Cs}_x/\text{Fe}_y/\text{SiO}_2$ catalysts used in this study are appropriate to catalyse the epoxidation of propene to propylene oxide using N_2O as an oxidant. Iron species were identified to create the active sites, but it is necessary to activate them by adding a promoter. A higher iron loading leads to a more active catalyst. Generally, salts of all alkaline metals can be used as a promoter. In this work, the efficiency of caesium acetate was demonstrated.

The impregnation of iron(III)-acetylacetonate onto silica gel followed by calcination in air at 450–600 °C creates acid sites on the support material and leads to the formation of oligonuclear clusters at high iron loadings. The alkaline metal promoter leads to an increased dispersion of the iron species and neutralises the acid sites created by the iron species. The interaction between iron species and silica support is very strong, so the reduction of iron is only possible at high temperatures (above 600 °C). After calcination, the iron species are mostly in the Fe^{3+} oxidation state. After the addition of a promoter, almost no other oxidation states of iron are detectable.

According to literature, the iron species in the absence of a promoter are octahedrally coordinated iron oxides that form either single sites or small clusters. The addition of a promoter enhances the dispersion and transfers these species into tetrahedrally coordinated Fe^{3+} cations forming Lewis acid sites.

The activity of the catalyst is dependent on the dispersion of the iron species and the dispersion is dependent on the promoter loading. For catalysts containing 1 wt.-% Fe, a maximum activity was obtained with an alkali/iron molar ratio of approximately 1.5. The activity can be further increased by changing the calcination temperature. Catalysts calcined at 510 °C showed an almost doubled activity compared to catalysts calcined at 600 °C. No influence of the calcination temperature on the selectivity to propylene oxide was observed.

In regard to the selectivity to propylene oxide, the addition of an alkali metal promoter is essential. Like activity of the catalyst, the selective formation or grain selectivity of propylene oxide is

coupled to dispersion and coordination of the iron species. Thus, the same tetrahedrally coordinated Fe^{3+} cations are necessary for both activity and selective formation of propylene oxide. Consecutive conversion of propylene oxide is catalysed by both acidic and basic sites. The promoter leads to a neutralisation of the acid sites generated by iron, but excessive alkaline metal contents can lead to the formation of basic sites. Therefore, adjusting the molar ratio between alkaline metal and iron is very important for slowing down the consecutive conversion of propylene oxide, which is equal to increasing the stability of propylene oxide. Experimental and modelling results hint that the formation and conversion of propylene oxide proceed on different active sites. Further investigations on the processes on the catalyst surface are necessary to prove this hypothesis true or false.

Using caesium acetate as a promoter precursor for catalysts containing 1 wt.-% iron, maximum selectivities are obtained at alkali/iron molar ratios of about 1.5. Thus, catalysts showing the highest selectivity to propylene oxide are also the most active ones. An alkali/iron molar ratio of about 1.5 seems sufficient to transform all iron species into their active form and to simultaneously neutralise all acid sites without creating new basic sites.

In order to further improve the catalyst, two directions seem to be promising: Firstly, activity can be increased by increasing the iron loading of the catalyst to values higher than 1 wt.-%. To keep the selectivity to propylene oxide high, the content of the alkaline metal has to be increased as well for an appropriate alkaline/iron molar ratio. Secondly, the results of the kinetic modelling indicate that increasing iron contents lead to decreasing grain selectivities, suggesting the possibility of using catalysts with low iron loadings (around 0.1 wt.-%) and adjusting the alkali/iron molar ratio to obtain a high stability of propylene oxide. This process leads to a less active catalyst, but it seems possible to significantly increase the selectivity to propylene oxide.

Deactivation, reactivation and product spectrum

With increasing time on stream, catalysts deactivate due to the deposition of organic substances on the catalyst surface. These deposits are named "coke" in the current study. The coke deposits cover the active sites and lead to decreasing conversion. The selectivity to propylene oxide is not directly influenced by the coke deposits, but selectivity is still a function of conversion.

Deactivation can be slowed down by adding O_2 or, less effectively, by adding NH_3 to the reactant mixture. However, at the same time, activity and selectivity to propylene oxide are decreased and the formation of CO_2 (addition of O_2) or higher molecular weight products (addition of NH_3) increases. In this work, no useful method against catalyst deactivation could be developed.

The coke deposits can be removed from the catalyst surface by heating the catalyst in air or in an O_2/N_2 mixture at 450 °C for around 2 hours. This also leads to a reactivation of the catalyst. A slight increase in initial activity was observed during the first ten reaction-regeneration cycles. After that, the activity remained constant until 30 cycles. Selectivity is slightly higher at the same conversion for fresh catalysts compared to catalysts regenerated at least once.

The conversion of propene and N_2O proceeds in a complex network of reactions. By analysing the selectivity of all products plotted as a function of conversion, the network was partly elucidated. For this purpose, not only the conversion of propene but also the conversion of the reaction products propylene oxide and propionaldehyde was investigated by feeding them to the reactor. Propylene oxide is the main product among the substances detectable by gas chromatography and is formed directly from propene. The consecutive products allylic alcohol and propionaldehyde are formed through isomerisation of propylene oxide. These consecutive products are converted to lower hydrocarbons,

acrolein, acetone, and CO₂ via reaction pathways that could not definitively be clarified.

About 50–70 % of the reacted propene is converted to substances not detectable using gas chromatography but only visible as a deficit in the carbon balance. These substances consist in almost equal parts of coke deposits on the catalyst surface and currently not identified higher molecular weight products. The latter are most probably composed of (alkyl) aromatics, alkyl dioxanes and dioxolanes (dimers of propylene oxide), and higher alkanes and alkenes. These not directly detectable substances are formed both directly from propene in competition to propylene oxide and via consecutive reactions of propionaldehyde and allylic alcohol, and they cause the deactivation of the catalyst at least partially. In future projects, it would be interesting to investigate the conversion of allylic alcohol on the catalyst and the co-feeding of propylene oxide, propionaldehyde, or allylic alcohol to the propene/N₂O reaction mixture and their influences on deactivation and product spectrum.

Taking in consideration all substances formed in the reaction it is important to correctly calculate conversion of the reactants and selectivity to the products. The method applied in the present study provides correct conversions and selectivities, even when not all products can be specified by gas chromatography. This method uses an internal standard for gas chromatography and the possibility to analyse both feed and effluent of the reactor since the reactor can be switched into bypass mode. Furthermore, the carbon balance is continuously monitored by converting all organic substances to CO₂ and H₂O in a catalytic total oxidation reactor and by measuring the concentration of the formed CO₂.

Reaction conditions: trade-off between activity and selectivity

Deactivation is nearly independent of the concentration of propene and N₂O. Furthermore, the rate of deactivation is not dependent on the reactor temperature and is only dependent on the initial activity of the catalyst. Therefore, deactivation is not considered in the optimisation of the reaction conditions.

Increasing the reactor temperature leads to an increased reaction rate. Maximum selectivities to propylene oxide were obtained at a temperature of 350–375 °C, heavily decreasing at higher temperatures. Thus, it is advisable to choose a temperature of 350–375 °C.

Increasing propene concentrations in the reactor feed stream leads to increasing reaction rates but decreasing conversions. Thus, propene conversion does not follow a first order rate law but rather a reaction order < 1. Selectivity to propylene oxide decreases with increasing propene concentration. Thus, low propene concentrations should be applied, and volume fractions equal to 1 vol.-% or smaller are preferred.

For the selective formation (i.e. high grain selectivity) of propylene oxide, low N₂O concentrations are necessary. In order to slow down the consecutive conversion of propylene oxide (i.e. increase grain stability), a high surplus of N₂O is beneficial. A trade-off between these selectivity parameters is choosing a volume fraction of 7.5–15 vol.-% N₂O (when using 1 vol.-% propene), resulting in maximum reactor selectivities to propylene oxide. Since the presented volume fractions of propene and N₂O do not sum up to 100 %, it is necessary to add an inert gas. Feeding undiluted mixtures of propene and N₂O leads to significantly lower selectivities to propylene oxide.

Modelling of the reaction kinetics

The kinetics of the most important reactions can be described using a mathematical model comprised of a simplified reaction network and rational rate expressions, similar to the Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson model. The simplified reaction network contains the substances propene, propylene oxide, propionaldehyde, allylic alcohol, acetone, and a lumped species named side products.

The deactivation is not implemented in the kinetic model. Thus, a snapshot of the reaction system at a certain time can be described but not the changes in the reaction during time on stream. Therefore, further improvement of the kinetic model is needed to consider catalyst deactivation. This factor can either be included by implementing a time-dependency of the activity or by adding a reaction path of a component causing the deactivation.

The kinetic model shows that propylene oxide is formed with high (grain) selectivity on catalysts containing 0.1 wt.-% iron. With increasing propene conversion, the selectivity to propylene oxide decreases strongly. This result indicates that high molecular weight products are mostly formed through consecutive reactions of propylene oxide rather than directly from propene. Therefore, the main aim for future catalyst development should be to increase the (grain) stability of propylene oxide by slowing down the conversion of propylene oxide.

Rating and outlook

At present, it is not clear if a vapour phase process for the epoxidation of propene will be established in industry one day. However, the usage of N_2O as an oxidant provides an interesting alternative to oxidants like oxygen, oxygen/hydrogen mixtures, and hydrogen peroxide, which are used in other studies. Using N_2O , it is possible to obtain similar selectivities to propylene oxide as were reported for O_2 or O_2/H_2 processes. The present study shows that the main problem to be solved is to suppress the consecutive conversion of propylene oxide. Succeeding in this endeavour will not only result in higher propylene oxide yields but also in reduced deactivation of the catalyst. In the current study, the activity of the catalysts was significantly increased while selectivity and catalyst lifetime could not be improved. Based on the results obtained, it seems promising to continue research on this topic with a focus on catalyst development. Catalysts with low iron content provide a high potential since higher grain selectivities are achievable.

Literaturverzeichnis

- Ackman, R. G., 1964. *Fundamental Groups in the Response of Flame Ionization Detectors to Oxygenated Aliphatic Hydrocarbons*. Journal of Gas Chromatography 2, 173 – 179.
- Acs, G., Toth, G., Huhn, P., 1974. *Thermal decomposition of propionaldehyde*. Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae 82 (3), 317 – 331.
- Alperowicz, N., 2009. *Antwerp HPPO: Victim of the Downturn?* Chemical Week 171 (4), 15.
- Ananieva, E., Reitzmann, A., 2004. *Direct gas-phase epoxidation of propene with nitrous oxide over modified silica supported FeO_x catalysts*. Chem. Eng. Sci. 59, 5509 – 5517.
- Arena, F., Gatti, G., Martra, G., Coluccia, S., Stievano, L., Spadaro, L., Famulari, P., Parmaliana, A., 2005. *Structure and reactivity in the selective oxidation of methane to formaldehyde of low-loaded FeO_x/SiO₂ catalysts*. J. Catal. 231, 365 – 380.
- Arpe, H.-J., 2007. Industrielle Organische Chemie: bedeutende Vor- und Zwischenprodukte, 6. Auflage. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany.
- Ates, A., Reitzmann, A., 2005. *The interaction of N₂O with ZSM-5-type zeolites: A transient, multi-pulse investigation*. J. Catal. 235, 164 – 174.
- Baerns, M., Hofmann, H., Renken, A., 2002. Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 1 Chemische Reaktionstechnik. Wiley VCH Verlag, Weinheim.
- Bailey, F. E., Koleske, J. V., 2005. *Polyoxyalkylenes*. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany (Online electronic edition).
- Barin, I., 1993. Thermochemical Data of Pure Substances, zweite Auflage. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany.
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P. P., 1951. *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*. J. Am. Chem. Soc. 73, 373 – 380.
- Bartel, J., 2003. *Reaktionskinetische Untersuchungen zur Direktoxidation von Propylen zu Propylenoxid mit Sauerstoff an Ag-KNO₃/CaCO₃ Katalysatoren*. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg.
- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B., L., S. J., 1992. *A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates*. J. Am. Chem. Soc. 114, 10834 – 10843.

- Berndt, T., Böge, O., 2005. *Gas-Phase Epoxidation of Propylene and Ethylene*. Ind. Eng. Chem. Res. 44, 645 – 650.
- Berndt, T., Böge, O., Heintzenberg, J., Claus, P., 2003. *From Atmospheric Research to an Industrial Process: The Formation of Propylene Oxide*. Ind. Eng. Chem. Res. 42, 2870 – 2873.
- Bridson-Jones, F. S., Buckley, G. D., Cross, L. H., Driver, A. P., 1951. *Oxidation of organic compounds by nitrous oxide. I*. J. Chem. Soc., 2999 – 3008.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., 1938. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. J. Am. Chem. Soc. 60, 309 – 319.
- Carberry, J. J., 1987. *Physico-Chemical Aspects of Mass and Heat Transfer in Heterogeneous Catalysis*. In: Anderson, J. R., Boudard, M. (Hrsg.), *Catalysis: Science and Technology*. Band 8. Springer-Verlag, Berlin, S. 131 – 171.
- Carter, E. A., Goddard, W. A., 1988. *The surface atomic oxy radical mechanism for silver-catalyzed olefin epoxidation*. J. Catal. 112, 80 – 92.
- Chimentão, R., Medina, F., Fierro, J., Llorca, J., Sueiras, J., Cesteros, Y., Salagre, P., 2007. *Propene epoxidation by nitrous oxide over Au-Cu/TiO₂ alloy catalysts*. J. Mol. Catal. A 274, 159 – 168.
- Ciuparu, D., Chen, Y., Lim, S., Yang, Y., Haller, G. L., Pfefferle, L., 2004. *Mechanism of Cobalt Cluster Size Control in Co-MCM-41 during Single-Wall Carbon Nanotubes Synthesis by CO Disproportionation*. J. Phys. Chem. B 108, 15565 – 15571.
- Clerici, M. G., 2006. *TS-1 and propylene oxide, 20 years later*. Oil, Gas 32, 77 – 82.
- Coleman, T. F., Li, Y., 1994. *On the convergence of interior-reflective Newton methods for nonlinear minimization subject to bounds*. Mathematical Programming 67, 189 – 224.
- Coleman, T. F., Li, Y., 1996. *An Interior Trust Region Approach for Nonlinear Minimization Subject to Bounds*. SIAM Journal on Optimization 6, 418 – 445.
- Connell, G., Dumesic, J. A., 1987. *The Generation of Brønsted and Lewis Acid Sites on the Surface of Silica by Addition of Dopant Cations*. J. Catal. 105, 285 – 298.
- Costine, A., O'Sullivan, T., Hodnett, B., 2006. *Reactivity of electrophilic oxygen species generated over mesoporous iron-containing catalysts*. Catal. Today 112, 103 – 106.
- Cumaranatunge, L., Delgass, W. N., 2005. *Enhancement of Au capture efficiency and activity of Au/TS-1 catalysts for propylene epoxidation*. J. Catal. 232, 38 – 42.
- Decyk, P., Trejda, M., Ziolk, M., Kujawa, J., Glaszczka, K., Bettahar, M., Monteverdi, S., Mercy, M., 2003. *Physicochemical and catalytic properties of iron-doped silica – the effect of preparation and pretreatment methods*. J. Catal. 219, 146 – 155.
- Dibenedetto, A., Aresta, M., Fragale, C., Distaso, M., Pastore, C., Venezia, A. M., Liu, C., Zhang, M., 2008. *High throughput experiment approach to the oxidation of propene-to-propene oxide with transition-metal oxides as O-donors*. Catal. Today 137, 44 – 51.

- Dittmeyer, R., 1994. *Kinetik und Verfahrensaspekte der oxidativen Kopplung von Methan zu höheren Kohlenwasserstoffen*. Dissertation, Universität Nürnberg-Erlangen.
- Drago, R. S., Jurczyk, K., Kob, N., 1997. *Catalyzed decomposition of N₂O on metal oxide supports*. Appl. Catal. B 13, 69 – 79.
- Dubnikova, F., Lifshitz, A., 2000. *Isomerization of Propylene Oxide. Quantum Chemical Calculations and Kinetic Modeling*. J. Phys. Chem. A 104, 4489 – 4496.
- Duma, V., 2001. *Heterogen katalysierte Gasphasen-Epoxidation von Propen an FeO_x/SiO₂-Katalysatoren*. Dissertation, Technische Universität Chemnitz.
- Duma, V., Hönicke, D., 2000. *Gas Phase Epoxidation of Propene by Nitrous Oxide over Silica-Supported Iron Oxide Catalysts*. J. Catal. 191, 93 – 104.
- Edwards, J. K., Hutchings, G. J., 2008. *Palladium and Gold-Palladium Catalysts for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide*. Angew. Chem., Int. Ed. 47, 9192 – 9198.
- Ek, S., Root, A., Peussa, M., Niinistö, L., 2001. *Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with ¹H MAS NMR results*. Thermochim. Acta 379, 201 – 212.
- Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F., Weitkamp, J. (Hrsg.), 2008. *Characterization of Solid Catalysts*. In: Handbook of Heterogeneous Catalysis, zweite Auflage. Band 2. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, Kap. 3., S. 721 – 1258.
- Fasi, A., Gomory, A., Palinko, I., Kiricsi, I., 2001. *Isomerization and Dimerization Reactions of Methyloxirane over Various Types of Zeolite and Zeotype*. J. Catal. 200, 340 – 344.
- Flowers, M. C., 1977. *Kinetics of the Thermal Gas-Phase Decomposition of 1,2-Epoxypropane*. J. Chem. Soc 73 (12), 1927 – 1935.
- Froment, G. F., 2001. *Modeling of catalyst deactivation*. Appl. Catal. A 212, 117 – 128.
- Gelbein, A. P., Kwon, J. T., 1985. *Production of epoxy compounds from olefinic compounds*. Patent US 4496752 (The Lummus Company).
- GESTIS, 2009. *Datenbankeintrag Propylenoxid*. In: GESTIS-Stoffdatenbank. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA).
URL www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank/25012010
- Haas, T., Brasse, C., Stochniol, G., Wöll, W., Hofen, W., Thiele, G., 2002. *Process for the epoxidation of olefins*. Patent EP 1403259 (Degussa AG, Uhde GmbH).
- Haruta, M., Yamada, N., Kobayashi, T., Iijima, S., 1989. *Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide*. J. Catal. 115, 301 – 309.
- Hayashi, T., Tanaka, K., Haruta, M., 1998. *Selective vapor-phase epoxidation of propylene over Au/TiO₂ catalysts in the presence of oxygen and hydrogen*. J. Catal. 178, 566 – 575.

- Held, A., Florczak, P., 2008. *Vanadium, niobium and tantalum modified mesoporous molecular sieves as catalysts for propene epoxidation*. Catal. Today 142, 329 – 334.
- Hofen, W., Thiele, G., Haas, T., Wöll, W., Kampeis, P., Kolbe, B., 2002. *Process for the epoxidation of olefins*. Patent EP 1346986 (Degussa AG, Uhde GmbH).
- Horvath, B., Hronec, M., 2008. *Iron-catalyzed gas-phase epoxidation of propylene by N₂O via halide-assisted oxygen transfer*. Appl. Catal. A 347, 72 – 80.
- Horvath, B., Hronec, M., Glaum, R., 2007. *Epoxidation of propylene in the gas phase*. Top. Catal. 46, 129 – 135.
- Huo, Q., Margolese, D. I., Stucky, G. D., 1996. *Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials*. Chem. Mater. 8, 1147 – 1160.
- Hutchings, G. J., Higgins, R., 1996. *Effect of Promoters on the Selective Oxidation of n-Butane with Vanadium-Phosphorus Oxide Catalysts*. J. Catal. 192, 153 – 168.
- Hutchings, G. J., Lee, D. F., 1995. *Selective conversion of allyl alcohol to oxygenates and hydrocarbons using ion exchanged zeolite Y*. Catal. Lett. 34, 115 – 127.
- Hutchings, G. J., Lee, D. F., Williams, C. D., 1990. *Catalytic conversion of allyl alcohol to acetone over the zeolite H-ZSM-5*. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1475 – 1476.
- Hönicke, D., Duma, V., Krysmann, W., 1998. *Verfahren zur Herstellung von Epoxiden durch Gasphasenoxidation*. Patent DE 19854615.
- Iler, R. K., 1979. *The Chemistry of Silica*. John Wiley & Sons, New York, USA.
- Kahlich, D., Wiechern, U., Lindner, J., 2005. *Propylene Oxide*. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany (Online electronic edition).
- Kapteijn, F., Moulijn, J. A., 2008. *Handbook of Heterogeneous Catalysis, zweite Auflage. Band 4*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, Kap. 9.1 Laboratory Catalytic Reactors: Aspects of Catalyst Testing, S. 2019 – 2045.
- Kirschner, M. J., 2005. *Ozone*. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany (Online electronic edition).
- Klemm, E., Albrecht, J., Lange de Oliveira, A., Markowz, G., Gross, S., Schütte, R., Ehrlich, J., Schirrmeister, S., Von Morstein, O., 2004. *Verfahren zur Gewinnung einer gasförmigen Phase aus einem flüssigen Medium und Vorrichtung zu seiner Durchführung*. Patent DE 10248599 (Degussa AG, Uhde GmbH).
- Klemm, E., Dietzsch, E., Schwarz, T., Kruppa, T., Lange de Oliveira, A., Becker, F., Markowz, G., Schirrmeister, S., Schütte, R., Caspary, K. J., Schüth, F., Hönicke, D., 2008. *Direct Gas-Phase Epoxidation of Propene with Hydrogen Peroxide on TS-1 Zeolite in a Microstructured Reactor*. Ind. Eng. Chem. Res. 47, 2086 – 2090.

- Kolombos, A. J., McCain, C. C., 1973. *Propylene Oxide*. Patent GB 1327497 (BP Chemicals International Ltd, GB).
- Lifshitz, A., Tamburu, C., Suslensky, A., 1990. *Decomposition of Propanal at Elevated Temperatures. Experimental and Modeling Study*. J. Phys. Chem. 94, 2966 – 2972.
- Lintz, H. G., 2002. *Reaction Networks in Catalytic Oxidation of Organic compounds*. Oil Gas Sci. Tech. 57, 653 – 663.
- Lintz, H.-G., Reitzmann, A., 2007. *Alternative Reaction Engineering Concepts in Partial Oxidations on Oxidic Catalysts*. Catalysis Reviews 49, 1 – 32.
- Liu, H.-F., Liu, R.-S., Liew, K. Y., Johnson, R. E., Lunsford, J. H., 1984. *Partial Oxidation of Methane by Nitrous Oxide over Molybdenum on Silica*. J. Am. Chem. Soc. 106, 4117 – 4121.
- Liu, Y., Murata, K., Inaba, M., Mimura, N., 2006. *Syntheses of Ti- and Al-containing hexagonal mesoporous silicas for gas-phase epoxidation of propylene by molecular oxygen*. Appl. Catal. A 309, 91 – 105.
- Llorca, J., Domínguez, M., Ledesma, C., Chimentão, R. J., Medina, F., Sueiras, J., Angurell, I., Seco, M., Rossell, O., 2008. *Propene epoxidation over TiO₂-supported Au-Cu alloy catalysts prepared from thiol-capped nanoparticles*. J. Catal. 258, 187 – 198.
- Lobree, L. J., Hwang, I.-C., Reimer, J. A., Bell, A. T., 1999. *Investigations of the State of Fe in H-ZSM-5*. J. Catal. 186, 242 – 253.
- Lok, B. M., Marcus, B. K., Angell, C. L., 1986. *Characterization of zeolite acidity. II. Measurement of zeolite acidity by ammonia temperature programmed desorption and FT i.r. spectroscopy techniques*. Zeolites 6, 185 – 194.
- Lu, G., Zuo, X., 1999. *Epoxidation of propylene by air over modified silver catalyst*. Catal. Lett. 58, 67 – 70.
- Lu, J., Zhang, X., Bravo-Suárez, J. J., Bando, K. K., Fujitani, T., Oyama, S. T., 2007. *Direct propylene epoxidation over barium-promoted Au/Ti-TUD catalysts with H₂ and O₂: Effect of Au particle size*. J. Catal. 250, 350 – 359.
- Markowz, G., Albrecht, J., Ehrlich, J., Jucys, M., Klemm, E., Lange de Oliveira, A., Machnik, R., Rapp, J., Schütte, R., Schirmeister, S., Von Morstein, O., Hederer, H., Schmitz-Niederau, M., Gossmann, E., 2004a. *Reaktor für heterogen katalysierte Reaktionen*. Patent DE 10317451 (Degussa AG, Uhde GmbH).
- Markowz, G., Schirmeister, S., Albrecht, J., Becker, F., Schütte, R., Caspary, K. J., Klemm, E., 2004b. *Mikrostrukturierte Reaktoren für heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen im industriellen Maßstab*. Chem. Ing. Tech. 76 (5), 620 – 625.
- Mears, D. E., 1971. *Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors*. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development 10, 541 – 547.

- Misk, M., Joly, G., Magnoux, P., Guisnet, M., Jullian, S., 2000. *Formation of coke from propene over 5A adsorbents - influence of the binder on the coke composition, location and removal.* Microporous Mesoporous Mater. 40, 197 – 204.
- Moens, B., De Winne, H., Corthals, S., Poelman, H., De Gryse, R., Meynen, V., Cool, P., Sels, B. F., Jacobs, P. A., 2007. *Epoxidation of propylene with nitrous oxide on Rb_2SO_4 -modified iron oxide on silica catalysts.* J. Catal. 247, 86 – 100.
- Molnar, A., Bucsi, I., Bartok, M., Resofszki, G., Gati, G., 1991. *Characterization of acid-base properties of oxides via the selective ring-opening of 2-methyloxirane.* J. Catal. 129, 303 – 306.
- Monnier, J. R., 2001. *The direct epoxidation of higher olefins using molecular oxygen.* Appl. Catal. A 221, 73 – 91.
- Mueller, R., Kammler, H. K., Wegner, K., Pratsinis, S. E., 2003. *OH Surface Density of SiO_2 and TiO_2 by Thermogravimetric Analysis.* Langmuir 19, 160 – 165.
- Mul, G., Zwijnenburg, A., van der Linden, B., Makkee, M., Moulijn, J. A., 2001. *Stability and Selectivity of Au/TiO_2 and $Au/TiO_2/SiO_2$ Catalysts in Propene Epoxidation: An in Situ FT-IR Study.* J. Catal. 201, 128 – 137.
- Munteanu, G., Ilieva, L., Andreeva, D., 1997. *Kinetic parameters obtained from TPR data for $\alpha-Fe_2O_3$ and $Au/\alpha-Fe_2O_3$ systems.* Thermochim. Acta 291, 171 – 177.
- Nexant, 2009. *Propylene Oxide PERP07/08-6.* Report abstract Nexant Chemsystems.
URL http://www.chemsystems.com/reports/search/docs/abstracts/0708_6_abs.pdf
- Niemantsverdriet, J. W., 1993. *Spectroscopy in Catalysis.* VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany.
- Nijhuis, T. A., Makkee, M., Moulijn, J. A., Weckhuysen, B. M., 2006. *The Production of Propene Oxide: Catalytic Processes and Recent Developments.* Ind. Eng. Chem. Res. 45, 3447 – 3459.
- Nijhuis, T. A., Visser, T., Weckhuysen, B. M., 2005. *Mechanistic Study into the Direct Epoxidation of Propene over Gold/Titania Catalysts.* J. Phys. Chem. B 109, 19309 – 19319.
- Nijhuis, T. A., Weckhuysen, B. M., 2006. *The direct epoxidation of propene over gold-titania catalysts - A study into the kinetic mechanism and deactivation.* Catal. Today 117, 84 – 89.
- NIST Mass Spec Data Center, S.E. Stein (director), 2010. *Mass Spectra.* In: Linstrom, P. J., Mallard, W. G. (Hrsg.), NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, USA.
URL <http://webbook.nist.gov> (09.01.2010)
- Okamoto, Y., Imanaka, T., Teranishi, S., 1973. *Isomerization of propylene oxide on metal oxides and silica-magnesia catalysts.* Bull. Chem. Soc. Jpn. 46, 4 – 8.
- Panov, G. I., 2000. *Advances in oxidation catalysis oxidation of benzene to phenol by nitrous oxide.* CATTECH 4, 18 – 32.

- Panov, G. I., Kharitonov, A. S., Sobolev, V. I., 1993. *Oxidative hydroxylation using dinitrogen monoxide: A possible route for organic synthesis over zeolites*. Appl. Catal. A 98, 1 – 20.
- Parmon, V., Panov, G., Uriarte, A., Noskov, A., 2005. *Nitrous oxide in oxidation chemistry and catalysis: application and production*. Catal. Today 100, 115 – 131.
- Perry, R. H., Green, D. W., Maloney, J. O. (Hrsg.), 1997. *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7. Auflage. McGraw-Hill International Editions, New York, Kap. 5 Heat and Mass Transfer.
- Rebsdat, S., Mayer, D., 2005. *Ethylene Oxide*. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany (Online electronic edition).
- Reitzmann, A., Klemm, E., Emig, G., 2002. *Kinetics of the hydroxylation of benzene with N₂O on modified ZSM-5 zeolites*. Chem. Eng. J. 90, 149 – 164.
- Riekert, L., 1985. *Observation and quantification of activity and selectivity of solid catalysts*. Appl. Catal. 15, 89 – 102.
- Sacaliuc, E., Beale, A. M., Weckhuysen, B. M., Nijhuis, T. A., 2007. *Propene epoxidation over Au/Ti-SBA-15 catalysts*. J. Catal. 248, 235 – 248.
- Schirrmeister, S., Büker, K., Schmitz-Niederau, M., Langanke, B., Geißelmann, A., Becker, F., Machnik, R., Markowz, G., Schwarz, K. T., Klemm, E., 2006. *Katalytisch beschichteter Träger, Verfahren zu dessen Herstellung und damit ausgestatteter Reaktor sowie dessen Verwendung*. Patent DE 102005019000 (Degussa AG, Uhde GmbH, Technische Universität Chemnitz).
- Schütte, R., Markowz, G., Esser, P., Balduf, T., Thiele, G., Hasenzahl, S., 2000. *Verfahren zur Herstellung von Olefinoxiden in der Gasphase*. Patent EP 1118613 (Degussa AG).
- Seo, T., Tsuji, J., 2001. *Process for producing propylene oxide*. Patent US 6646139 (Sumitomo Chemical Company Ltd., Japan).
- Sinha, A. K., Seelan, S., Okumura, M., Akita, T., Tsubota, S., Haruta, M., 2005. *Three-Dimensional Mesoporous Titanosilicates Prepared by Modified Sol-Gel Method: Ideal Gold Catalyst Supports for Enhanced Propene Epoxidation*. J. Phys. Chem. B 109, 3956 – 3965.
- Sullivan, C. J., 2005. *Propanediols*. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany (Online electronic edition).
- Taylor, B., Lauterbach, J., Delgass, W. N., 2005. *Gas-phase epoxidation of propylene over small gold ensembles on TS-1*. Appl. Catal. A 291, 188 – 198.
- Teles, J. H., Rehfinger, A., Basler, P., Wenzel, A., Rieber, N., Rudolf, P., 2002. *Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid*. Patent DE 10032884 (BASF AG).
- Thomas, J. M., Thomas, W. J., 1997. *Heterogeneous Catalysis*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany.
- Thorsteinson, E. M., 1991. *Carbonate-Supported Catalytic System for Epoxidation of Alkenes*. Patent CA 1282772 (Union Carbide Corporation, USA).

- VDI-Wärmeatlas, 2002. Verein Deutscher Ingenieure; VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (Hrsg.), 9. Auflage. Springer-Verlag, Berlin.
- Wang, X., Zhang, Q., Guo, Q., Lou, Y., Yang, L., Wang, Y., 2004. *Iron-catalysed propylene epoxidation by nitrous oxide: dramatic shift of allylic oxidation to epoxidation by the modification with alkali metal salts*. Chem. Commun., 1396 – 1397.
- Wang, X., Zhang, Q., Yang, S., Wang, Y., 2005. *Iron-Catalyzed Propylene Epoxidation by Nitrous Oxide: Studies on the Effects of Alkali Metal Salts*. J. Phys. Chem. B 109, 23500 – 23508.
- Wang, Y., Chu, H., Zhu, W., Zhang, Q., 2008. *Copper-based efficient catalysts for propylene epoxidation by molecular oxygen*. Catal. Today 131, 496 – 504.
- Wang, Y., Yang, W., Yang, L., Wang, X., Zhang, Q., 2006. *Iron-containing heterogeneous catalysts for partial oxidation of methane and epoxidation of propylene*. Catal. Today 117, 156 – 162.
- Ward, M. B., Lin, M. J., Lunsford, J. H., 1977. *The oxidative dehydrogenation of ethane by nitrous oxide over molybdenum oxide supported on silica gel*. J. Catal. 50, 306 – 318.
- Weisz, P., 1957. *Diffusivity of Porous Particles I. Measurements and Significance for Internal Reaction Velocities*. Z. Phys. Chem. 11, 1 – 15.
- Wen, C. Y., Fan, L. T., 1975. *Models for Flow Systems and Chemical Reactors*. In: Albright, L. F., Maddox, R. N., McKetta, J. J. (Hrsg.), Chemical Processing and Engineering. Band 3. Marcel Dekker, New York.
- Yamada, Y., Ichihashi, Y., Ando, H., Ueda, A., Shioyama, H., Kobayashi, T., 2003. *Simple preparation method of isolated iron (III) species on silica surface*. Chem. Lett. 32, 208 – 209.
- Yang, S., Zhu, W., Zhang, Q., Wang, Y., 2008. *Iron-catalyzed propylene epoxidation by nitrous oxide: Effect of boron on structure and catalytic behavior of alkali metal ion-modified FeO_x/SBA-15*. J. Catal. 254, 251 – 262.
- Yap, N., Andres, R., Delgass, W., 2004. *Reactivity and stability of Au in and on TS-1 for epoxidation of propylene with H₂ and O₂*. J. Catal. 226, 156 – 170.
- Yaws, C. L., Lin, X., Bu, L., 1999. Chemical Properties Handbook. McGraw-Hill, New York, USA.
- Zhang, Q., Guo, Q., Wang, X., Shishido, T., Wang, Y., 2006. *Iron-catalyzed propylene epoxidation by nitrous oxide: Toward understanding the nature of active iron sites with modified Fe-MFI and Fe-MCM-41 catalysts*. J. Catal. 239, 105 – 116.
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Frederickson, G. H., Chmelka, B. F., Stucky, G. D., 1998. *Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores*. Science 279, 548 – 552.
- Zhuravlev, L. T., 1989. *Structurally bound water and surface characterization of amorphous silica*. Pure Appl. Chem. 61, 1969 – 1976.
- Zwijnenburg, A., 2002. *Propene epoxidation over gold/titania and silver catalysts*. PhD thesis, Delft University of Technology, Niederlande.

Aus der vorliegenden Arbeit entstandene Veröffentlichungen

Beiträge in wissenschaftlichen Zeitschriften

- Reitzmann, A., Thömmes, T., Wix, A., Kraushaar-Czarnetzki, B., 2005. *Kinetic investigations of the catalytic propene epoxidation in the vapour phase using nitrous oxide as oxidant*. DGMK-Tagungsbericht 2005-2, 231–238.
- Thömmes, T., Gräf, I., Reitzmann, A., Kraushaar-Czarnetzki, B., 2010. *Catalytic vapour phase epoxidation of propene with nitrous oxide as an oxidant: Investigations on catalyst composition and reaction conditions*. Ind. Eng. Chem. Res. 49, 2624–2637.
- Thömmes, T., Reitzmann, A., Kraushaar-Czarnetzki, B., 2007. *Reaction network and product distribution of the vapour phase epoxidation of propene*. Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. 52 (2), 167–170.
- Thömmes, T., Reitzmann, A., Kraushaar-Czarnetzki, B., 2008. *Epoxidierung von Propen mit N_2O – Reaktionsbedingungen, Katalysatorzusammensetzung und ihr Einfluss auf die Performance*. Chem. Ing. Tech. 80, 1263.
- Thömmes, T., Reitzmann, A., Kraushaar-Czarnetzki, B., 2008. *Catalytic vapour phase epoxidation of propene with nitrous oxide as an oxidant II. Development of a kinetic model*. Chem. Eng. Sci. 63, 5304–5313.
- Thömmes, T., Reitzmann, A., Kraushaar-Czarnetzki, B., 2009. *The partial oxidation of propene to propylene oxide using N_2O as an oxidant*. DGMK-Tagungsbericht 2009-2, 93–100.
- Thömmes, T., Zürcher, S., Wix, A., Reitzmann, A., Kraushaar-Czarnetzki, B., 2007. *Catalytic vapour phase epoxidation of propene with nitrous oxide as an oxidant I. Reaction network and product distribution*. Appl. Catal. A 318, 160–169.
- Wix, A., Thömmes, T., Reitzmann, A., Kraushaar-Czarnetzki, B., 2005. *Kinetische Untersuchungen zur Propenepoxidierung mit N_2O an CsO_x -promotierten FeO_x/SiO_2 -Trägerkatalysatoren*. Chem. Ing. Tech. 77, 990.

Studien- und Diplomarbeiten

- Gräf, I., 2008. *Untersuchungen zu Desaktivierung und Verkokung von promotierten FeO_x/SiO_2 -Trägerkatalysatoren in der Epoxidierung von Propen mit N_2O* . Diplomarbeit, Universität Karlsruhe.
- Kreuder, H., 2007. *Untersuchungen zur Entwicklung von Katalysatoren für die Gasphasenepoxidierung von Propen mit N_2O* . Studienarbeit, Universität Karlsruhe.

- Sahabi, H., 2008. *Beschreibung der instationären Prozesse Desaktivierung und Koksbildung in der Gasphasenepoxidierung von Propen mit N_2O* . Studienarbeit, Universität Karlsruhe.
- Wix, A. (Betreut von E. Ananieva), 2004. *Untersuchungen zum Reaktionsnetzwerk der Epoxidierung von Propen mit N_2O an promotierten FeO_x/SiO_2 Katalysatoren*. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe.
- Zürcher, S., 2005. *Kinetische Untersuchungen zur Epoxidierung von Propen mit N_2O an promotierten FeO_x/SiO_2 -Trägerkatalysatoren*. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe.

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

Symbol	Bezeichnung
A	Aktivkomponente (+ Vorläufer)
BET	Methode nach Brunauer, Emmet und Teller [Brunauer et al., 1938]
BJH	Methode nach Barrett, Joyner und Halenda [Barrett et al., 1951]
C ₃	Propen
EDXRF	Elektronendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
EPR	Elektronenspinresonanz (engl. electron paramagnetic resonance)
EXAFS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl. extended x-ray absorption fine structure)
Fe-Acac	Eisen(III)-Acetylacetonat (CAS 14024-18-1)
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
H ₂ -TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion mit Wasserstoff
HMP	Höhermolekulare Produkte
KNV	Katalytischer Nachverbrenner
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -Butyl-Ether (<i>tert</i> -Butylmethylether, CAS 1634-04-4)
NH ₃ -TPD	Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak
O ₂ -TPO	Temperaturprogrammierte Oxidation mit Sauerstoff
P	Promotor
PO-TBA	Propylenoxid-Verfahren mit <i>tert</i> -Butyl-Alkohol als Koppelprodukt
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SMPO	Propylenoxid-Verfahren mit Styrol-Monomer als Koppelprodukt
T	Katalysator-Träger
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPZ	Temperaturprogrammierte Zersetzung in Helium-Atmosphäre
UV-vis	Spektrometrie im ultravioletten und sichtbaren Wellenlängenbereich
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (engl. near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy)
XRD	Röntgenbeugungsuntersuchungen (X-ray diffraction)

Größen und Symbole

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
a	Beschleunigung	$\frac{d^2z}{dt^2}$	m s^{-2}
a_i	chemische Aktivität des Stoffes i	$\exp\left(\frac{\mu-\mu^\ominus}{RT}\right)$	-
A	Fläche	L^2	m^2
A_{BET}	spezifische Oberfläche aus Gasadsorption nach BET	-	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
b	Modellparameter im Nenner einer Geschwindigkeitsgleichung	-	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
Bo	Bodenstein-Zahl	$\frac{u_{\text{leer}} \cdot L}{D_{\text{ax}}}$	-
c	Konzentration	$\frac{n}{V}$	mol m^{-3}
\mathbf{C}	Cross-Correlation-Matrix	s. Gl. (8.8)	-
d	Durchmesser	-	mm
D_{12}	binärer Diffusionskoeffizient	$-\frac{\dot{n}}{dc}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_{ax}	axialer Dispersionskoeffizient	$-\frac{\dot{n}}{dc}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient	$-\frac{\dot{n}}{dc}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_{Kn}	Knudsen-Diffusionskoeffizient	$-\frac{\dot{n}}{dc}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
e	relativer Fehler	s. Gl. (8.6)	-
E	Anzahl der Experimente	-	-
E_A	Aktivierungsenergie	$R \cdot T^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln k}{\partial T}\right)_{V=\text{const.}}$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
F	Zielfunktion der Modellrechnung	s. Gl. (8.5)	-
f	mittlerer relativer Fehler	s. Gl. (8.7)	-
G	freie Enthalpie	$H - T \cdot S$	J
$\Delta G_{375^\circ\text{C}}$	freie Reaktionsenthalpie bei $T = 375^\circ\text{C}$	$\Delta G^0 + RT \cdot \ln \prod_i a_i^{y_i}$	kJ mol^{-1}
H	Enthalpie	$U + p \cdot V$	J
I	Signalintensität am Massenspektrometer	-	A
\mathbf{J}	Jacobi-Matrix	s. Gl. (8.11)	-
k	massenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient	diverse	$\frac{\text{m}^3}{\text{kg s}}$ o. $\frac{\text{m}^6}{\text{mol kg s}}$
k'	oberflächenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient	s. Gl. (3.10)	$\text{nm}^{-2} \text{s}^{-1}$
$k^*(t_V)$	relative Aktivität	s. Gl. (3.11)	-
k_0	Frequenzfaktor	$\lim_{T \rightarrow \infty} k(T)$	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
k_{500}	Geschwindigkeitskoeffizient bei 500°C	-	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
K	Kraft	$m \cdot a$	N
L	Länge	-	m
m	Masse	-	kg
m/q	Masse-zu-Ladung-Verhältnis	-	Th = u/e
M	Anzahl der Modellparameter	-	-
\tilde{M}	molare Masse	$\frac{m}{n}$	g mol^{-1}
n	Stoffmenge	-	mol

Größen und Symbole (Fortsetzung)

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
\dot{n}	Stoffmengenstrom	$\frac{\Delta n}{\Delta t}$	mol s ⁻¹
p	Druck	$\frac{K}{S}$	bar
\vec{p}	Parametervektor in der mathematischen Modellierung	-	-
Pe_{ax}	Peclet-Zahl	$\frac{u \cdot d}{D_{ax}}$	-
Q	zugeführte Wärme	$\Delta U = Q + W$	J
r	massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit	$\frac{1}{m_{Kat}} \frac{d\xi}{dt}$	mol g ⁻¹ s ⁻¹
r_A	massenbezogene Umsetzungsgeschwindigkeit des Stoffes A	$\frac{1}{m_{Kat}} \frac{dn_A}{dt}$	mol g ⁻¹ s ⁻¹
$r_{V,A}$	volumenbezogene Umsetzungsgeschwindigkeit des Stoffes A	$\frac{1}{V_R} \frac{dn_A}{dt}$	mol l ⁻¹ s ⁻¹
Re	Reynolds-Zahl	$\frac{u \cdot L}{\nu}$	-
RMR	Korrekturfaktor (engl. relative molar response)	$\frac{n_i \cdot A_{Standard,GC}}{A_{i,GC} \cdot n_{Standard}}$	-
s	Strecke	-	m
S	Anzahl der Substanzen, die für die Modellierung berücksichtigt werden	-	-
S	Entropie	$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$	J K ⁻¹
K_S	Kornselektivität	$\lim_{X \rightarrow 0} {}^R S(X)$	-
${}^R S_{P,A}$	C-bezogene Reaktorselectivität des Produktes P bezüglich des Eduktes A	s. Gl. (3.4)	-
Sc	Schmitt-Zahl	$\frac{\nu}{D_{12}}$	-
Sh	Sherwood-Zahl	$\frac{\beta \cdot L}{D_{12}}$	-
T	Temperatur	-	K oder °C
t	Zeit	-	s
t_{mod}	modifizierte Verweilzeit	s. Gl. (3.2)	s kg m ⁻³
t_R	Retentionszeit	-	min
t_V	Versuchsdauer	-	min
u	Geschwindigkeit	$\frac{dz}{dt}$	m s ⁻¹
u_{leer}	Leerrohrgeschwindigkeit	$\frac{\dot{V}}{A_R}$	m s ⁻¹
U	innere Energie	$\Delta U = Q + W$	J
V	Volumen	L^3	l
\dot{V}	Volumenstrom	$\frac{\Delta V}{\Delta t}$	ml min ⁻¹
\mathbf{V}	Varianz-Kovarianz-Matrix	s. Gl. (8.9)	-
W	verrichtete Arbeit	$K \cdot s$	J
W_z	Weisz-Modul	s. Gl. (B.16)	-
X	Umsatz	s. Gl. (3.3)	-
$\Delta X / X_0$	Umsatzänderung während Versuch	-	-
x	Massenanteil	$\frac{m_i}{m_{ges}}$	-

Größen und Symbole (Fortsetzung)

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
y	Volumenanteil	$\frac{V_i}{V_{ges}}$	-
Y	Ausbeute	$R_S \cdot X$	-
z	Ortskoordinate	-	m

Größen und Symbole (griechisch)

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
α	Anzahl der Kohlenstoff-Atome im Molekül	-	-
β	Anzahl der Sauerstoff-Atome im Molekül	-	-
β	Stoffübergangskoeffizient	$\frac{1}{A \cdot \Delta c} \frac{dn}{dt}$	m s^{-1}
$^K\lambda$	Kornstabilität	s. Gl. (3.18)	-
ε	Leerraumanteil	$\frac{V_{leer}}{V_{gesamt}}$	-
ε	relative Volumenzunahme bei Vollumsatz	s. Gl. (B.22)	-
η	dynamische Viskosität	$\frac{K}{A \cdot \frac{du}{dz}}$	Pa·s
μ	chemisches Potential	$\left(\frac{\delta G(p, T, n_j)}{\delta n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$	-
ν	kinematische Viskosität	$\frac{\eta}{\rho}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\nu_{i,j}$	Stöchiometrischer Koeffizient der Substanz i in Reaktion j	-	-
ξ	Reaktionslaufzahl	$\frac{\Delta n_i}{\nu_i}$	mol
σ_0^2	Varianz	$\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2$	-
ρ	Gasdichte	$\frac{m}{V}$	g m^{-3}
ρ_i	Oberflächendichte der Komponente i	$\frac{n_i \cdot N_A}{m_{\text{Kat}} \cdot A_{\text{BET}}}$	nm^{-2}
τ	Tortuosität	-	-
Ψ	Formfaktor zur Bestimmung der Sherwood-Zahl	-	-

Indizes

Symbol	Bezeichnung
0	
A	Edukt
AA	Allylalkohol
Aald	Acetaldehyd
AC	Aceton
Acr.	Acrolein
akk	akkumuliert
aus	am Austritt des Reaktors
Bypass	bei Umgehung des Reaktors

Indizes (Fortsetzung)

Symbol	Bezeichnung
C	Kohlenstoff
C124	C ₁ -, C ₂ - und C ₄ -Kohlenwasserstoffe
C3=	Propen
calc	berechnet
CO2	CO ₂
ein	am Eintritt des Reaktors
exp	experimentell
HMP	höhermolekulare Produkte
<i>i</i>	Zählindex für Komponenten
Inert	Inertgas
<i>j</i>	Zählindex für Reaktionen
Kalz	Kalzinierung
Kat	Katalysator
Koks	kohlenstoffhaltige Ablagerungen auf dem Katalysator
Luft	Druckluft
N	bei Normalbedingungen (T_N, p_N)
NH3	Ammoniak
NP	Nebenprodukte
OH	OH-Gruppen an der Katalysatoroberfläche
P	Produkt
PA	Propanal
PO	Propylenoxid
R	Reaktor
rel	relativ
rev	reversibel
TGA	bestimmt durch Thermogravimetrie

Konstanten

Symbol	Bezeichnung	Wert
<i>e</i>	Elementarladung	$1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
N_A	Avogadro-Zahl	$6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
p_N	Normdruck	1,013 bar
R	allgemeine Gaskonstante	$8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
T_N	Normtemperatur	0 °C
V_M	molares Volumen	22,41 mol ⁻¹

A Anmerkungen zu Vorgehensweisen und Methoden

A.1 Herstellung der Katalysatoren

Imprägnieren

Die Herstellung der Katalysatoren erfolgte nach dem in Abbildung A.1 dargestellten Verfahren. Die folgenden Kommentare sollen dem weiteren Verständnis dienen:

- Die ausgiebige Trocknung des Trägermaterials ist notwendig aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften von Silica-Gel.
- Das in der zweiten Trocknungsstufe angelegte Vakuum wurde vor dem Imprägnieren mit Helium aufgehoben, um ein schlagartiges Verdampfen des Lösungsmittels noch während der Zugabe zu verhindern.
- Da die Imprägnierung in einem Rotationsverdampfer unter Helium-Atmosphäre und bei drehendem Verdampferkolben durchgeführt wurde, wurde die Imprägnierlösung über ein Glasrohr (Lanze) vom oberen Ende des Kühler aus zugegeben.
- Beim Kalzinieren des Fe-Katalysators wurde der Katalysator zunächst bei 120 °C getrocknet und das entstehende Gasgemisch aus dem Ofenraum abgesaugt, um die Bildung eines explosionsfähigen Toluol-Luft-Gemisches zu verhindern.

Formgebung

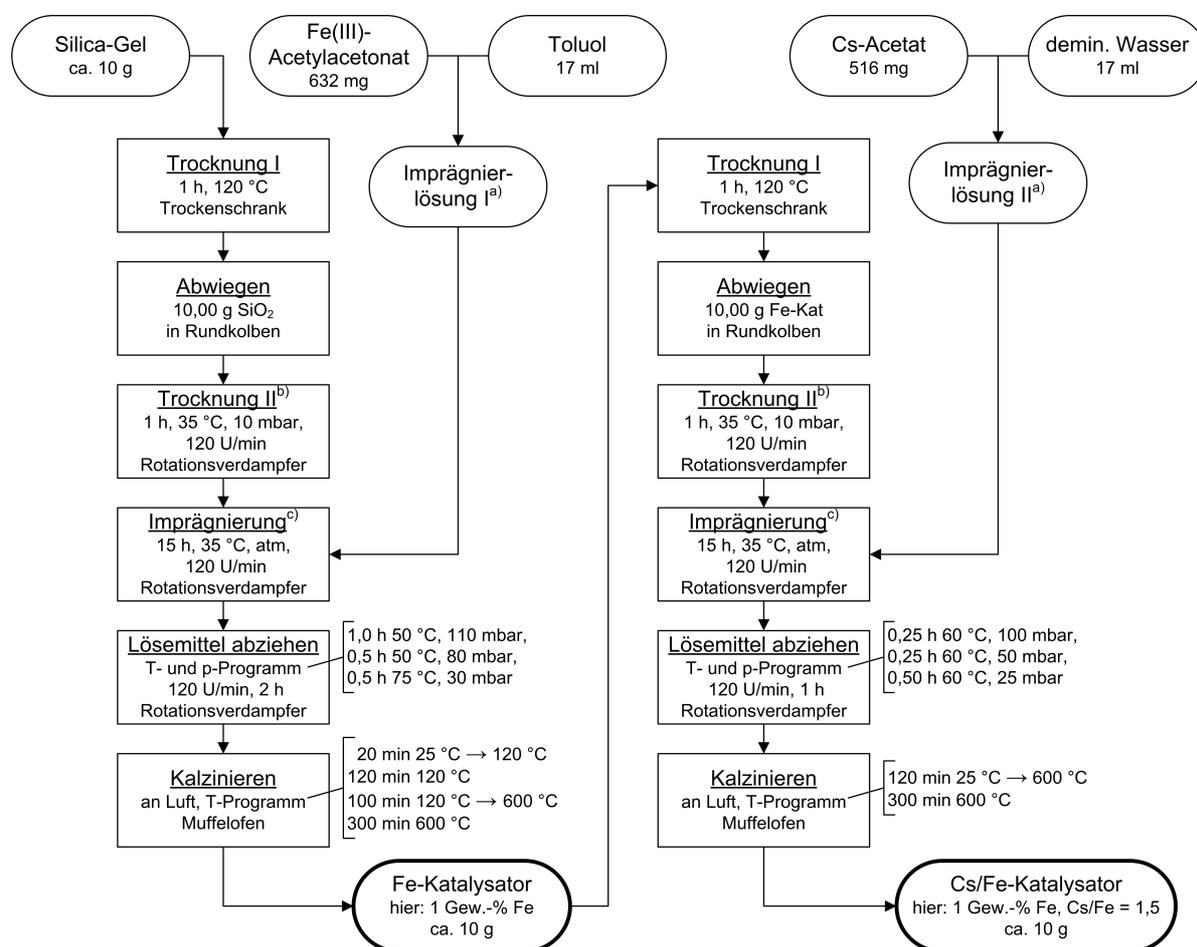
Ein Teil der Katalysatoren wurde nach der Imprägnierung durch Extrusion in zylindrische Formkörper überführt. Die hierbei durchgeführten Schritte sind in Abbildung A.2 gezeigt. Auch hierzu einige Kommentare:

- Die Dosierung der flüssigen Komponenten Ludox und HEC-Lösung erfolgte über Einweg-Kunststoffspritzen (50 ml).
- Die Extrusionsmischung war abhängig vom Cäsiumgehalt (bzw. von der spezifischen Oberfläche) von unterschiedlicher Konsistenz. Je höher der Cs-Gehalt, desto flüssiger (und klebriger) die Paste und desto schwieriger gestaltete sich die Extrusion.
- Am institutseigenen Extruder war der Vorschub zwischen 0,7 und 1 (ohne Einheit) eingestellt.

Die bei der Katalysatorherstellung und -formgebung verwendeten Substanzen sind in Tabelle A.1 aufgelistet.

Tabelle A.1: Bei der Herstellung der Katalysatoren verwendete Substanzen

Name	Hersteller	Anmerkungen
Kieselgel 60	Merck	0,063–0,200 mm
Eisen(III)-Acetylacetonat	Aldrich	99,9+ %
Cäsium Acetat	Aldrich	99,9 %
Toluol	Merck	zur Analyse ($\geq 99,9$ %)
demineralisiertes Wasser	Institut	
Hydroxyethyl-cellulose	Fluka	medium viscosity
Ludox-AS 40	Grace Davison	

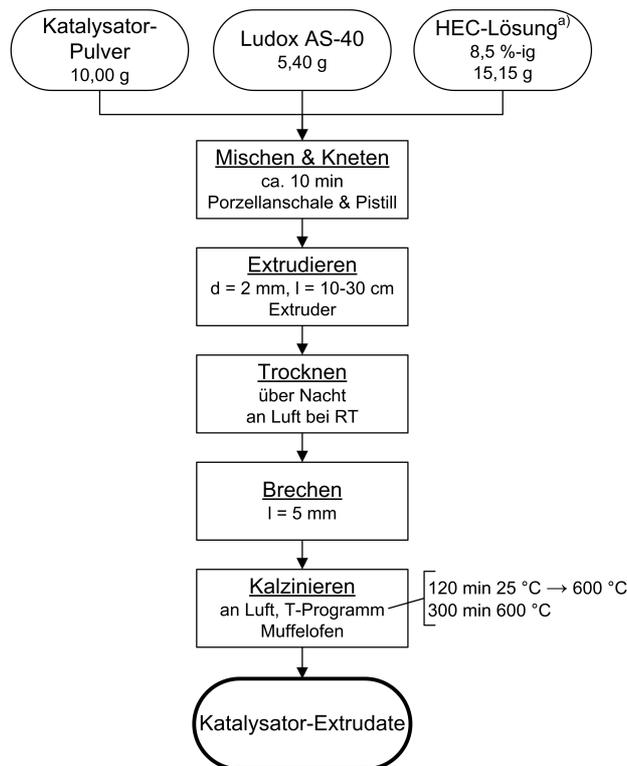


a) Die Lösung wird nur mit 11 ml Lösemittel (LM) hergestellt. Nach der Zugabe der Lösung in den Rundkolben, werden die verwendeten Geräte 2 x mit je 3 ml LM gespült und diese Flüssigkeit auch in den Rundkolben gegeben.

b) Aufheben des Vakuums nach 1 h mit Helium

c) Zugabe der Lösung über eine Lanze in den rotierenden Rundkolben

Abbildung A.1: Ablaufschema zur Herstellung von Katalysatorpulver. Die Angaben zu eingesetzten Substanzen, Mengen und Temperaturen beziehen sich auf einen Standard-Katalysator mit 1 Gew.-% Eisen und einem Cs/Fe-Verhältnis von 1,5.



^{a)}HEC = Hydroxyethylcellulose, Lösung in demin. Wasser

Abbildung A.2: Ablaufschema zur Herstellung von Katalysator-Extrudaten.

A.2 Geräte und Methoden zur Charakterisierung der Katalysatoren

Micromeritics ASAP 2010: Tieftemperatur-Stickstoff-Sorption

Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Stickstoff wurden bei 77 K aufgenommen, nachdem die Probe über Nacht bei 350 °C ausgeheizt wurde. Die spezifische Oberfläche (BET-Oberfläche) wurde nach der Methode von Brunauer et al. [1938] aus der Isotherme berechnet. Die Porendurchmesserverteilung wurde aus der Desorptionskurve nach der Methode von Barrett et al. [1951] (BJH-Methode) bestimmt.

Micromeritics AutoChem 2910: Temperaturprogrammierte Messungen

Der zu charakterisierende Katalysator wurde in einen U-förmigen Quarzglasreaktor (mit $d_i = 11$ mm) als Festbett eingebracht und von oben nach unten durchströmt. Die verwendeten Gase konnten entweder durch den Reaktor oder im Bypass am Reaktor vorbei geleitet werden. Zur Gasanalyse diente ein Quadrupol-Massenspektrometer (MS, Pfeiffer Vacuum QMG 422). Für die Auswertung wurden alle MS-Signale durch die Aktivmasse der Probe (d. h. ohne Bindermaterial) dividiert. Zur Kalibrierung wurde in jeder Messung das MS-Signal eines Stoffes im Bypass-Betrieb mit der zugehörigen bekannten Eingangskonzentration in Relation gesetzt. An diesem Gerät wurden temperaturprogrammiert die Desorption von Ammoniak (NH_3 -TPD), die Reduktion mit Wasserstoff (H_2 -TPR), die Oxidation mit Sauerstoff (O_2 -TPO) und die Zersetzung von N_2O (N_2O -TPZ) durchgeführt. Die Abläufe der jeweiligen Messungen sind im Folgenden dargestellt, die verwendeten Gase sind Tabelle A.2 zu entnehmen.

Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak (NH_3 -TPD)

Einwaage:	0,3–0,5 g
Ausheizen:	450 °C, 120 min, 25 ml/min He, Aufheizrate 10 K/min
NH_3 -Belegung:	50 °C, 90 min, 25 ml/min 10 % NH_3 in He
Spülung:	50 °C, 240 min, 100 ml/min He
NH_3 -Desorption:	Aufheizen mit 2 K/min auf 600 °C, 25 ml/min He, 60 min halten
Auswertung:	Integration des Desorptions-Peaks mit Massenzahl 16 (NH_2)
Kalibrierung:	mit verschiedenen NH_3 -Konzentrationen

Da während dem Aufheizen neben der Desorption von NH_3 auch die Abspaltung von Wasser von der Katalysatoroberfläche erfolgte (s. TG), wurde zur Aufzeichnung des desorbierenden NH_3 die Massenzahl $m/q = 16$ verwendet, die weitaus weniger von Wasser beeinflusst war als die Massenzahl $m/q = 17$.

Temperaturprogrammierte Oxidation mit Sauerstoff (O₂-TPO)

Einwaage: ca. 0,1 g
Spülung: 50 °C, 20 min, 50 ml/min He
Oxidation: Aufheizen mit 10 K/min auf 900 °C, 90 ml/min 5 % O₂ in N₂, 60 min halten
Auswertung: Signalverläufe der Massenzahlen 18 (H₂O), 28 (CO), 32 (O₂) und 44 (CO₂)
Kalibrierung: keine, nur qualitative Messungen

Temperaturprogrammierte Reduktion mit Wasserstoff (H₂-TPR)

Einwaage: 0,3–1,0 g
Ausheizen: 550 °C, 120 min, 50 ml/min 5 % O₂ in N₂, Aufheizrate 20 K/min
Spülung: 50 °C, 10 min, 50 ml/min He
Bypass-Messung: 120 min, 25 ml/min 5 % H₂ in Ar
Reduktion: Aufheizen mit 10 K/min auf 900 °C, 25 ml/min 5 % H₂ in Ar, 30 min halten
Auswertung: Berechnung H₂-Verbrauch aus den Signalverläufen der Massenzahl 2 (H₂) während der Reduktion und aus der Bypass-Messung. Anpassung der H₂-Verbrauchsprofile mit Gauss-Funktionen. Zur Bestimmung von H₂/Fe wurde der H₂-Verbrauch von reinem Silica-Gel abgezogen.
Kalibrierung: H₂-Verbrauch von CuO und CuO/SiO₂-Mischungen

Temperaturprogrammierte Zersetzung in Helium-Atmosphäre (TPZ)

Einwaage: ca. 0,05 g
Spülung: 50 °C, 20 min, 50 ml/min He
Zersetzung: Aufheizen mit 10 K/min auf 900 °C, 50 ml/min He, 60 min halten
Auswertung: Signalverläufe der Massenzahlen 2 (H₂), 18 (H₂O), 28 (CO) und 44 (CO₂)
Kalibrierung: keine, nur qualitative Messungen

Temperaturprogrammierte Zersetzung von N₂O

Einwaage: ca. 0,3 g
Ausheizen: 575 °C, 120 min, 25 ml/min He, Aufheizrate 10 K/min
Bypass-Messung: 60 min, 25 ml/min 1000 ppm N₂O in He
Reaktion: 25 ml/min 1000 ppm N₂O in He je 30 min bei den Temperaturen 550 °C - 525 °C - 500 °C - 475 °C - 375 °C, in einigen Fällen auch 450 °C - 425 °C - 400 °C
Abkühlrate jeweils 10 K/min
Bypass-Messung: 45 min, 25 ml/min 1000 ppm N₂O in He
Auswertung: Berechnung des N₂O-Umsatzes aus den Signalverläufen der Massenzahl 44 (N₂O) im Bypass- und Reaktorbetrieb
Kalibrierung: mit verschiedenen N₂O-Konzentrationen

Tabelle A.2: Spezifikationen der bei temperaturprogrammierten Messungen verwendeten Gase

Gas	Reinheit/tatsächliche Zusammensetzung	Hersteller
He	99,9990 %	Air Liquide
10 % NH ₃ in He	9,78 % NH ₃ (99,98 %) in He (99,9990 %)	Air Liquide
5 % O ₂ in N ₂	4,98 % O ₂ (99,995 %) in N ₂ (99,9990 %)	Messer Griesheim
5 % H ₂ in Ar	5,05 % H ₂ (99,90 %) in Ar (99,9990 %)	Air Liquide
1000 ppm N ₂ O in He	1008 ppm N ₂ O (99,5 %) in He (99,996 %)	Messer Griesheim

Netzsch STA 409: Thermogravimetrische Analysen

Die Massenänderung von Katalysatorproben bei unterschiedlicher Temperatur wurde bestimmt durch Aufheizen der Probe auf 1100 °C mit 2 K/min in einem Luftstrom. Zuvor wurden die Proben im selben Gerät 2 h bei 120 °C getrocknet.

Anmerkungen zur Auftriebskorrektur und Blindmessung

LEO 1530 Gemini: Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Strukturelle Details auf der Katalysatoroberfläche wurden mit Hilfe von REM-Aufnahmen des Laboratoriums für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe (TH) untersucht. Dabei konnten auch ortsaufgelöste Elementaranalysen mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) durchgeführt werden.

Hitachi Z-6100: Flammen-Atom-Absorptions-Spektrometrie (AAS)

Elementaranalysen mittels AAS wurden am Institut für Technische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) durchgeführt. Das Gerät besitzt einen 0.45-m Czerny-Turner Monochromator und Zeeman-Magneten zur Untergrundkorrektur.

Spectrace 5000: Elektronendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDXRF)

Die Elementaranalyse mittels EDXRF erfolgte am Institut für Mineralogie und Geochemie der Universität Karlsruhe (TH). Das eingesetzte Gerät war mit einer Rh-Röhre bei 50 kV und maximal 0,35 mA und einem Pd-Filter ausgestattet, sowie mit einem Si(Li)-Detektor (30 mm²) mit einer Auflösung (Halbwertsbreite) von 154 eV.

Siemens D500: Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Untersuchung der Kristallstruktur mittels XRD erfolgte am Institut für Mineralogie und Geochemie der Universität Karlsruhe (TH). Dabei wurde ein Pulverdiffraktometer mit Cu-Röhre und C-Monochromator bei 45 kV und 25 mA eingesetzt.

A.3 Angaben zur Versuchsanlage

A.3.1 Aufbau der Sättiger-Kondensator-Einheit

Eine Aufbauskitze der Sättiger-Kondensator-Einheit ist in Abbildung A.3 gegeben. Die Sättiger-Kondensator-Einheit dient dazu, Wasserdampf in die Versuchsanlage zu dosieren. Dazu wird das Inertgas Helium durch die Einheit geleitet und bei 85 °C im Sättiger mit Wasser beladen. Im anschließenden Kondensator wird durch Abkühlen Wasser teilweise auskondensiert, so dass sich ein der Dampfdruckkurve von Wasser entsprechender Partialdruck von Wasser einstellt.

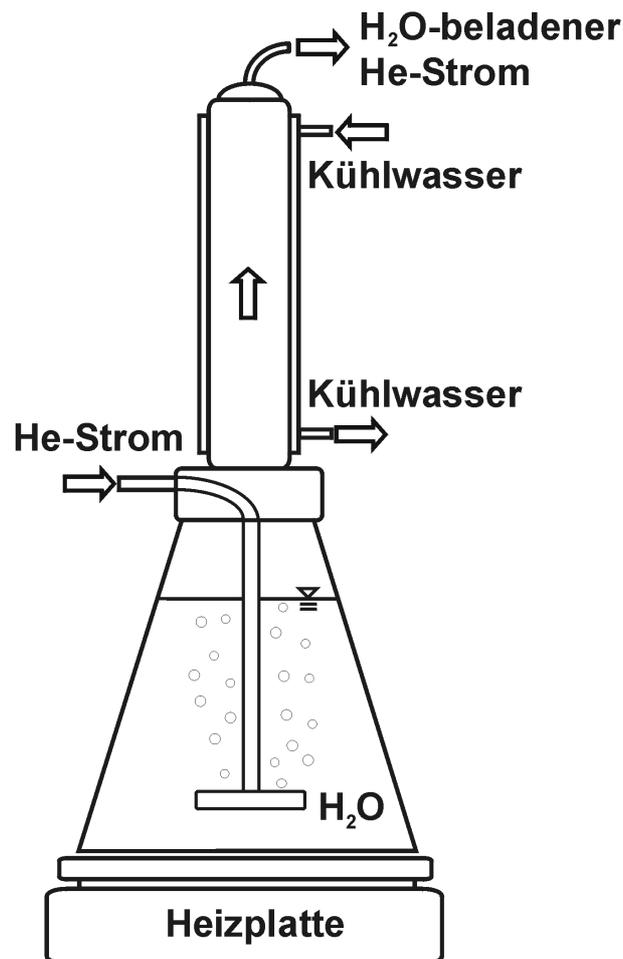


Abbildung A.3: Aufbauskitze der Sättiger-Kondensator-Einheit

A.3.2 Spezifikationen der verwendeten Gase

In Tabelle A.3 sind die bei den Versuchen verwendeten Gase, deren Zusammensetzung, Hersteller und die maximal möglichen Volumenströme an den an der Anlage vorhandenen MFC aufgeführt.

Tabelle A.3: Spezifikationen der verwendeten Gase

Gas	Zusammensetzung lt. Hersteller	Hersteller	max. möglicher Volumenstrom am MFC
Helium	99,995 Vol.-%	Air Liquide	744 ml min ⁻¹
N ₂	99,995 Vol.-%	Air Liquide	515 ml min ⁻¹
Propen	99,5 Vol.-%	Air Liquide	14 ml min ⁻¹
Propylenoxid	1,00 Vol.-% in He	Air Liquide	407 ml min ⁻¹
Propanal	0,874 Vol.-% in He	Air Liquide	401 ml min ⁻¹
Propan	2,00 Vol.-% in He	Air Liquide	115 ml min ⁻¹
N ₂ O	99,995 Vol.-%	Air Liquide	79 ml min ⁻¹
Synth. Luft	20,5 Vol.-% O ₂ in N ₂	Air Liquide	108 ml min ⁻¹
H ₂	5,03 Vol.-% H ₂ in He	Messer	47 ml min ⁻¹
O ₂	0,5 Vol.-% O ₂ , 0,5 Vol.-% N ₂ in He	Basi	49 ml min ⁻¹
NH ₃	1,02 Vol.-% NH ₃ in He	Basi	47 ml min ⁻¹

A.3.3 Temperaturprofil im Inneren des Reaktors

Ein im Inneren des Reaktors angebrachtes Führungsrohr und ein darin befindliches bewegliches Thermoelement erlauben die Messung der Temperatur entlang der Durchströmungsrichtung. Das dabei erhaltene Temperaturprofil ist in Abbildung A.4 dargestellt.

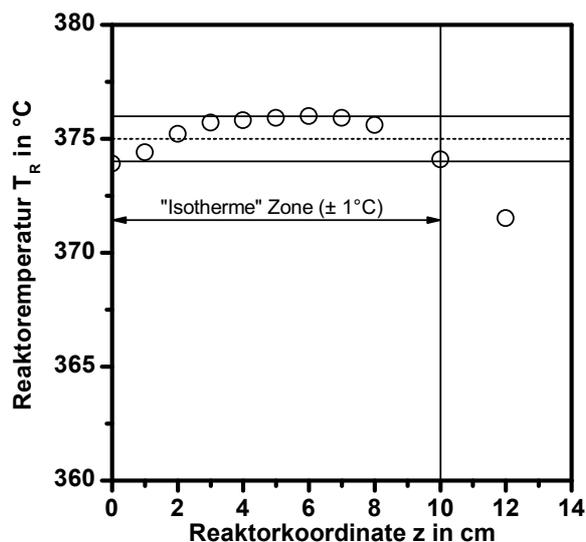


Abbildung A.4: Temperaturprofil im Inneren des Reaktors

A.3.4 Verlauf der CO₂-Konzentration ohne Reaktion

Abbildung A.5 zeigt den Verlauf der CO₂-Konzentration im Abgas des katalytischen Nachverbrenners sowohl im Blindversuch als auch bei Durchführung eines Versuches in Anwesenheit des Katalysators. Im Blindversuch ist außer einem kurzen Abfall der CO₂-Konzentration kein Einfluss des Umschaltens von Bypass auf Reaktor erkennbar. Der kurze Einbruch der CO₂-Konzentration ist vermutlich verursacht durch Luft oder N₂, die sich nach dem Befüllen des Reaktors oder dem Regenerieren des Katalysators noch im Reaktor befinden und bei Umschalten auf Reaktor-Betrieb aus dem Reaktor geschoben werden. Aufgrund der Schärfe des Einbruchs ist davon auszugehen, dass dies mit nahezu idealem Pfropfstrom-Verhalten abläuft.

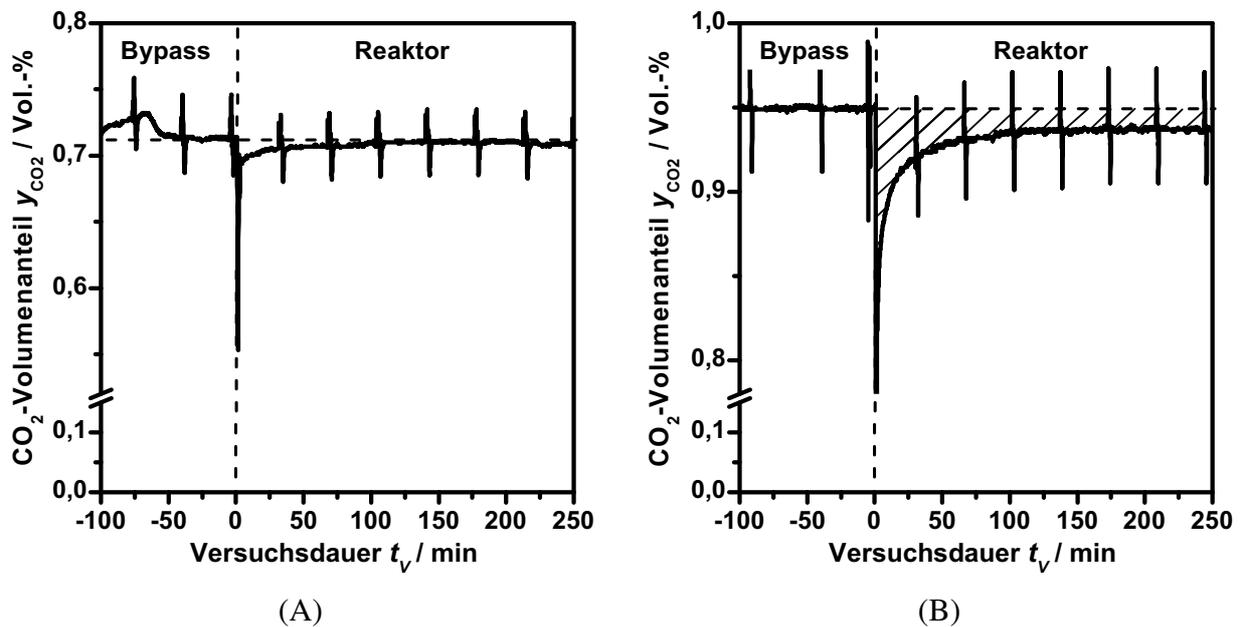


Abbildung A.5: Verlauf der CO₂-Konzentration im Abgas des katalytischen Nachverbrenners während der Durchführung eines Versuches A) ohne und B) mit Katalysator. Die Spitzen sind verursacht durch Druckstöße, die durch die Entnahme der Proben am Gaschromatographen entstehen.

A.4 Geräte und Methoden der Gasanalyse

A.4.1 Geräte und Betriebsbedingungen

Der Verlauf der Ofentemperatur und des Säulenvordruckes während einer Gasanalyse am Varian Gaschromatographen CP-3800 ist in Abbildung A.6 dargestellt. Eine Analyse dauerte 36 min. Weitere Angaben zum Gaschromatographen sowie die Betriebsbedingungen sind in Tabelle A.4 dargestellt.

Der Mikro-GC Varian CP-4900 wurde bei konstanter Temperatur und konstantem Druck verwendet. Angaben zum Mikro-GC und zu den Betriebsbedingungen sind in Tabelle A.5 dargestellt.

Tabelle A.4: Spezifikationen des Varian GC CP-3800 und Betriebsbedingungen bei der Gasanalyse.

Säule	Poraplot Q-HT, 25 m x 0,53 mm
Detektoren	Flammenionisationsdetektor Wärmeleitfähigkeitsdetektor
Temperatur Injektor	220 °C
Temperatur Detektoren	WLD: 280 °C FID: 275 °C
Temperatur Probenschleife	200 °C
Trägergas	Helium (99,995 Vol.-%)
Volumenströme	Septum Purge: 3,0 ml min ⁻¹ Säulen-Strömung: 5,1 ml min ⁻¹ Split-Vent: 126 ml min ⁻¹ WLD Make-Up (He): 22 ml min ⁻¹ WLD Referenz (He): 30 ml min ⁻¹ FID H ₂ -Strom: 30 ml min ⁻¹ FID Synth. Luft: 300 ml min ⁻¹

Tabelle A.5: Spezifikationen des Varian GC CP-4900 und Betriebsbedingungen bei der Gasanalyse.

Säulen	Poraplot Q, 10 m x 0,53 mm Molsieb 5A, 10 m x 0,53 mm
Detektoren	2 Wärmeleitfähigkeitsdetektoren
Temperatur Sample Line	50 °C
Temperatur Injektor	80 °C
Temperatur Säulen	Poraplot Q: 80 °C Molsieb 5A: 90 °C
Säulenvordruck	200 kPa
Injection Time	30 ms
Sample Time	10 s
Backflush Time	5 s
Analysendauer	600 s

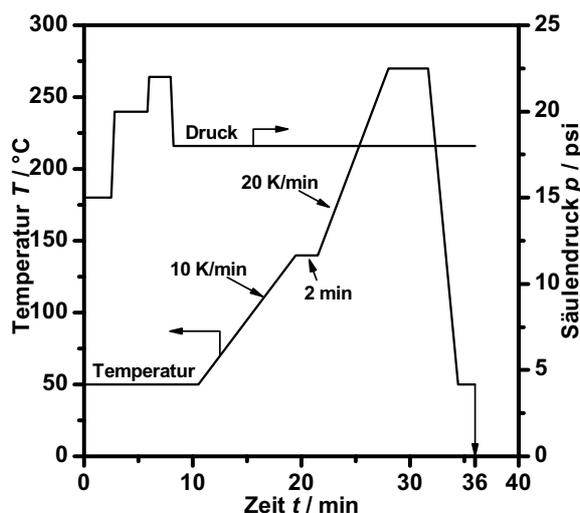


Abbildung A.6: Druck- und Temperaturprogramm des Gaschromatographen Varian CP-3800

A.4.2 Korrekturfaktoren und Retentionszeiten

Die Korrekturfaktoren und Retentionszeiten, der an den beiden GC detektierten Substanzen sind in den Tabellen A.6 und A.7 dargestellt. Für die wichtigsten Substanzen wurden die Korrekturfaktoren experimentell bestimmt aus der Auftragung des Stoffmengenverhältnisses Substanz/Standard über dem Peakflächenverhältnis Substanz/Standard. Der Korrekturfaktor entspricht der Steigung der Ausgleichsgeraden. Gasförmige Verbindungen wurden dazu mit verschiedenen Volumenströmen in die Anlage dosiert, zusammen mit einem konstanten Volumenstrom an internem Standard Propan. Mit Verbindungen, die bei Raumtemperatur flüssig sind, wurden Kalibrierlösungen mit verschiedenen Massenanteilen hergestellt, die als Standard Pentan enthielten. Als Lösungsmittel wurde Hexan oder Methanol verwendet. Die Umrechnung der auf Pentan bezogenen Korrekturfaktoren auf den Standard Propan erfolgte mit dem nach Ackman [1964] bestimmten Korrekturfaktor von Pentan bezüglich Propan von $RMR_{\text{Pentan}} = 5/3$.

Die in Tabelle A.6 dargestellten Korrekturfaktoren der Stoffe Methan, Ethin, Ethen, Ethan, Formaldehyd, Allylalkohol, der C_4 -Verbindungen und des Dimers von Propanal wurden mit der von Ackman [1964] beschriebenen Methode bestimmt. Dazu wurden die molekularen Korrekturfaktoren RMR^* jeder Substanz rechnerisch ermittelt und aus diesen nach Gleichung (A.1) die Korrekturfaktoren bezüglich Propan bestimmt. Die verwendeten RMR^* jeder Substanz sind in Tabelle A.8 dargestellt. Wie in Tabelle A.6 zu erkennen ist, besteht zwischen den rechnerisch und den experimentell ermittelten Korrekturfaktoren nur ein geringer Unterschied, so dass die Verwendung der theoretisch bestimmten Korrekturfaktoren für Substanzen, die nur mit geringer Konzentration gebildet werden zu vernachlässigbaren Fehlern führt.

$$RMR_i = \frac{RMR_{\text{Propan}}^*}{RMR_i^*} \quad (\text{A.1})$$

Die Substanz, die nach einer Retentionszeit von 27,7 min detektiert wurde und die ausschließlich bei der Umsetzung von Propanal in Abwesenheit von N_2O zu beobachten war wurde als Dimer von Propanal angenommen. Daraus ergeben sich verschiedene Möglichkeiten für eine Molekülstruk-

tur, bei Verwendung der Methode nach Ackman [1964], bei der einzelnen Molekülfragmenten ein anteiliger Korrekturfaktor zugeordnet wird, ergeben sich jedoch für alle Strukturen Werte für den gesamten molekularen Korrekturfaktor von etwa $RMR^* = 435$.

Tabelle A.6: Retentionszeiten und Korrekturfaktoren der am GC detektierten Substanzen

Substanz (Kalibrierung in Gas-/Flüssig- Phase)	Detektor	Retentions- zeit t_R in min	experimenteller Korrektur- faktor RMR_i	Korrektur- faktor nach Ackman $RMR_{i,Ack}$	Kohlen- stoff- Zahl α_i
CO ₂ (G)	WLD	1,9	1,176	-	1
N ₂ O (G)	WLD	2,2	1,225	-	0
N ₂ (G)	WLD	1,5	1,415	-	0
Methan	FID	1,6	-	3,00	1
Ethin	FID	2,2	-	1,92	2
Ethen	FID	2,6	-	1,69	2
Ethan	FID	3	-	1,50	2
Propen (G)	FID	8,5	1,014	1,08	3
Propan (G)	FID/WLD	9,38	Standard	-	3
Acetaldehyd (G)	FID	15,6	2,966	3,00	2
C4-Verbindungen	FID	17,9	-	0,75	4
Propylenoxid (G+F)	FID	19,8	1,367	1,38	3
Acrolein (F)	FID	20	1,887	1,69	3
Propanal (G+F)	FID	20,4	1,615	1,50	3
Aceton (F)	FID	20,8	1,304	1,50	3
Allylalkohol (F)	FID	22,4	-	1,29	3
1-Propanol (F)	FID		1,123	1,18	3
Pentan (F)	FID		-	0,60	5
Propanal-Dimer	FID	27,7	-	0,69	6

Tabelle A.7: Retentionszeiten und Korrekturfaktoren der am Mikro-GC detektierten Substanzen (n. b. = nicht bestimmt)

Substanz	Detektor	Retentionszeit t_R in s	experimenteller	C-Zahl α_i
			Korrekturfaktor RMR_i	
O ₂	WLD	20,85	3,838	0
N ₂	WLD	22,21	3,630	0
N ₂ O	WLD	20,74	1,361	0
CO	WLD	28,27	n. b.	1
CO ₂	WLD	20,00	1,356	1
H ₂ O	WLD	36,75	2,777	2
NH ₃	WLD	34,00	n. b.	1
Propen	WLD	52,34	1,031	3
Propan	WLD	57,43	Standard	3
Propylenoxid	WLD	333,9	0,726	3
Propanal	WLD	467,28	n. b.	3

Tabelle A.8: molekulare Korrekturfaktoren RMR^* nach Ackman [1964]

Substanz	molekularer Korrekturfaktor RMR^*
Methan	100
Ethin	156
Ethen	178
Ethan	200
Propen	278
Propan	300
Acetaldehyd	100
C4-Verbindungen	400
Propylenoxid	217
Acrolein	178
Propanal	200
Aceton	200
Allylalkohol	233
1-Propanol	256
Pentan	500
Propanal-Dimer	435

B Theoretische Betrachtungen

B.1 Abschätzung von Stofftransport-Einflüssen

B.1.1 Berechnungen zur axialen Dispersion

Bodenstein-Zahl

Um einen realen Reaktor mit einem vereinfachten Reaktormodell wie dem idealen Rührkessel oder dem Modell des Pfropfstromreaktors abbilden zu können, ist es wichtig, die Vermischungsverhältnisse im Reaktor zu kennen. Aus diesem kann auf das Verweilzeitverhalten des Reaktors geschlossen werden. Ein vereinfachendes Reaktormodell für Strömungsrohrreaktoren ist das Dispersionsmodell, bei dem unter der Annahme einer idealen Vermischung über den Reaktorquerschnitt diffusive Rückvermischung in axialer Richtung in Form eines axialen Diffusionskoeffizienten D_{ax} berücksichtigt wird. Das Verhältnis von konvektivem Stofftransport und diffusiver Rückvermischung in axialer Richtung wird von der Bodenstein-Zahl beschrieben:

$$Bo = \frac{u_{\text{leer}} \cdot L}{D_{ax}} \quad (\text{B.1})$$

oder unter der Verwendung der axialen Peclet-Zahl

$$Bo = \frac{Pe_{ax, \text{Partikel}} \cdot L}{d_{\text{Partikel}}} \quad (\text{B.2})$$

mit: L durchströmte Länge
 u_{leer} Leerrohrgeschwindigkeit
 D_{ax} axialer Dispersionskoeffizient
 $Pe_{ax, \text{Partikel}}$ axiale Peclet-Zahl im Festbett
 d_{Partikel} Partikeldurchmesser

Die axiale Peclet-Zahl, bezogen auf den Partikel-Durchmesser, ist definiert als:

$$Pe_{ax, \text{Partikel}} = \frac{u_{\text{leer}} \cdot d_{\text{Partikel}}}{D_{ax}} \quad (\text{B.3})$$

Nach Wen und Fan [1975] lässt sich die axiale Peclet-Zahl für Gasströmungen in Festbettreaktoren aus der Reynolds- und der Schmitt-Zahl bestimmen:

$$Pe_{ax, \text{Partikel}} = \left(\frac{0,3}{Re_{\text{Partikel}} \cdot Sc} + \frac{0,5}{1 + \frac{3,8}{Re_{\text{Partikel}} \cdot Sc}} \right)^{-1} \quad (\text{B.4})$$

dabei gilt

$$Re_{\text{Partikel}} = \frac{u_{\text{leer}} \cdot d_{\text{Partikel}}}{\nu} \quad (\text{B.5})$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{12}} \quad (\text{B.6})$$

$$u_{\text{leer}} = \frac{\dot{V}(p_R, T_R)}{A_R} \quad (\text{B.7})$$

mit: ν kinematische Viskosität
 D_{12} binärer Diffusionskoeffizient
 $\dot{V}(p_R, T_R)$ Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen
 A_R Reaktorquerschnittsfläche

Zur Bestimmung des binären Diffusionskoeffizienten bei niedrigen Drücken wird im VDI-Wärmeatlas 2002 die Berechnungsmethode nach Fuller vorgeschlagen:

$$D_{12} = \frac{1,013 \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{T_R}{K}\right)^{1,75} \cdot \left[\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right]^{1/2}}{\left(\frac{p_R}{\text{bar}}\right) \cdot \left[V_{D,1}^{1/3} + V_{D,2}^{1/3}\right]^2} \cdot \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (\text{B.8})$$

mit: T_R Reaktionstemperatur in K
 p_R Druck im Reaktor in bar
 \tilde{M} molare Masse in g/mol
 V_D molares Diffusionsvolumen in cm^3/mol

Die kinematische Viskosität ist definiert als:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (\text{B.9})$$

mit: η dynamische Viskosität bei Reaktionsbedingungen
 ρ Gasdichte bei Reaktionsbedingungen

Die Werte für Diffusionsvolumen sind dem VDI-Wärmeatlas [2002] zu entnehmen. Angaben zur Berechnung der dynamischen Viskosität finden sich in Yaws et al. [1999]. Die dynamische Viskosität des Reaktionsgemisches wurde abgeschätzt als mit den Volumenanteilen gewichteter Mittelwert der dynamischen Viskositäten der Komponenten.

Mit den in Tabelle B.1 angegebenen Daten kann die Bodenstein-Zahl abgeschätzt werden. Hierbei wird der ungünstigste Fall, $T_R = 420^\circ\text{C}$ und $\dot{V} = 60 \text{ ml}_{\text{N}}\text{min}^{-1}$ angenommen. Da der minimal erreichbare Wert für die Bodenstein-Zahl $Bo = 53$ beträgt, kann der Reaktor in guter Näherung als idealer Pfropfstromreaktor beschrieben werden.

Mears-Kriterium

Bei auftretender Reaktion in der Katalysatorschüttung ist es sinnvoll, einen dadurch entstehenden Konzentrationsgradienten zu berücksichtigen. Das Kriterium nach Mears [1971] gibt die minimale Reaktor-Länge an, bei der dieser zusätzliche Einfluss auf die axiale Dispersion vernachlässigt

Tabelle B.1: Werte zur Bestimmung der Bodenstein-Zahl im Epoxidierungsreaktor.

Größe	Bezeichnung	Wert	Einheit
T_R	Reaktortemperatur	693	K
p_R	Reaktordruck	1,3	bar
$\dot{V}_{ges}(NTP)$	Volumenstrom bei Normbedingungen	60	ml min ⁻¹
$d_{Partikel}$	Partikeldurchmesser der Schüttung	1,3	mm
L	Länge des Reaktors	0,30	m
A	Reaktorquerschnittsfläche	$1,98 \times 10^{-4}$	m ²
$V_{D,1}$	Diffusionsvolumen He	2,9	cm ³ mol ⁻¹
$V_{D,2}$	Diffusionsvolumen N ₂ O	35,9	cm ³ mol ⁻¹
\tilde{M}_1	molare Masse He	4	g mol ⁻¹
\tilde{M}_2	molare Masse N ₂ O	44	g mol ⁻¹
$\eta(p_R, T_R)$	dynamische Viskosität des Reaktionsgemisches	$3,45 \times 10^{-5}$	Pa s
$\dot{V}(p_R, T_R)$	Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen	$1,98 \times 10^{-6}$	m ³ min ⁻¹
u_{leer}	Leerrohrgeschwindigkeit	$1,00 \times 10^{-2}$	m s ⁻¹
D_{12}	binärer Diffusionskoeffizient N ₂ O/He	$1,71 \times 10^{-4}$	m ² s ⁻¹
ν	kinematische Viskosität	$1,47 \times 10^{-4}$	m ² s ⁻¹
Sc	Schmitt-Zahl	0,86	-
$Re_{Partikel}$	Reynolds-Zahl	0,088	-
$Pe_{ax,Partikel}$	axiale Peclet-Zahl	0,25	-
Bo	Bodenstein-Zahl	51	-

werden kann. Für eine Reaktion erster Ordnung lautet das Kriterium [Kapteijn und Moulijn, 2008]:

$$\frac{L_{\text{Kat-Schüttung}}}{d_{\text{Partikel}}} > \frac{8}{Pe_{ax,Partikel}} \cdot \ln\left(\frac{1}{1-X}\right) \quad (\text{B.10})$$

Mit dem in Tabelle B.1 gegebenen Werten für den binären Diffusionskoeffizienten und die Leerrohrgeschwindigkeit und bei einem maximalen Umsatz von 60 % ergibt sich die in Tabelle B.2 dargestellte Mindestlänge der Katalysatorschüttung von 3,8 cm. Diese wurde durch Verdünnen der Schüttung mit Inertmaterial stets eingehalten.

Tabelle B.2: Größen zur Berechnung des Kriteriums nach Mears [1971] für den Epoxidierungsreaktor.

Größe	Bezeichnung	Wert	Einheit
T_R	Reaktortemperatur	693	K
p_R	Reaktordruck	1,3	bar
$\dot{V}_{ges}(NTP)$	Volumenstrom bei Normbedingungen	60	ml min ⁻¹
X_{max}	maximaler Umsatz	0,6	-
d_{Kat}	Durchmesser der Katalysatorpartikel	2,0	mm
Re_{Kat}	Reynolds-Zahl	0,136	-
$Pe_{ax,Kat}$	axiale Peclet-Zahl	0,39	-
L_{min}	minimale Schütthöhe	3,8	cm

Mears-Kriterium für die N₂O-Zersetzung

Mit der gleichen Methode wurde die Mindestlänge der Katalysatorschüttung für die N₂O-Zersetzung bestimmt. Die entsprechenden Größen sind in Tabelle B.3 dargestellt. Die notwendige Länge ergibt sich zu 16 mm. Da die Schüttungslänge mindestens 20 mm betrug, kann ein Einfluss der axialen Dispersion vernachlässigt werden.

Tabelle B.3: Größen zur Berechnung des Kriteriums nach Mears [1971] für die N₂O-Zersetzung.

Größe	Bezeichnung	Wert	Einheit
T_R	Reaktortemperatur	823	K
p_R	Reaktordruck	1	bar
$\dot{V}_{ges}(NTP)$	Volumenstrom bei Normbedingungen	25	ml min ⁻¹
A	Reaktorquerschnittsfläche	$7,85 \times 10^{-5}$	m ²
$\eta(p_R, T_R)$	dynamische Viskosität des Reaktionsgemisches	$4,0 \times 10^{-5}$	Pa s
X_{max}	maximaler Umsatz	0,3	-
d_{Kat}	Durchmesser der Katalysatorpartikel	0,2	mm
$\dot{V}(p_R, T_R)$	Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen	$1,27 \times 10^{-6}$	m ³ min ⁻¹
u_{leer}	Leerrohrgeschwindigkeit	$1,62 \times 10^{-2}$	m s ⁻¹
D_{12}	binärer Diffusionskoeffizient N ₂ O/He	$3,00 \times 10^{-4}$	m ² s ⁻¹
ν	kinematische Viskosität	$6,78 \times 10^{-4}$	m ² s ⁻¹
Sc	Schmitt-Zahl	2,25	-
Re_{Kat}	Reynolds-Zahl	0,005	-
$Pe_{ax,Kat}$	axiale Peclet-Zahl	0,035	-
L_{min}	minimale Schütthöhe	1,6	cm

B.1.2 Limitierung durch äußeren Stofftransport

Zur Abschätzung des Einflusses des äußeren Stofftransportes auf die Reaktion wird das Filmmodell herangezogen. Dieses beschreibt das Konzentrationsgefälle in der Grenzschicht zwischen freiem Gasraum und der Katalysatoroberfläche mit einem linearen Ansatz. Außerhalb der Grenzschicht treten aufgrund idealer Durchmischung keine Konzentrationsgradienten auf. Ist das Konzentrationsgefälle im Film deutlich kleiner ($< 0,05$) als die Konzentration im freien Gasraum kann der Einfluss des äußeren Stofftransportes vernachlässigt werden.

Die Stoffmengenbilanz über den Film ergibt im stationären Zustand

$$\beta \cdot A_{geo} \cdot (c_{A,Gas} - c_{A,Kat}) = r_A \cdot m_{Kat} \quad (B.11)$$

- mit: β Stoffübergangskoeffizient
 A_{geo} geometrische Oberfläche des Katalysators
 $c_{A,Gas}$ Eduktkonzentration im freien Gasraum
 $c_{A,Kat}$ Eduktkonzentration an der Katalysatoroberfläche
 r_A massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit
 m_{Kat} Masse eines Katalysatorpartikels

Bei Annahme eines Geschwindigkeitsgesetzes erster Ordnung gilt $r_A = k \cdot c_{A, \text{Gas}}$ und Gleichung B.11 kann umgestellt werden zu:

$$\frac{c_{A, \text{Gas}} - c_{A, \text{Kat}}}{c_{A, \text{Gas}}} = \frac{k \cdot m_{\text{Kat}}}{A_{\text{geo}} \cdot \beta} \quad (\text{B.12})$$

mit: k Geschwindigkeitskoeffizient

Der Stoffübergangskoeffizient wird erhalten aus

$$\beta = Sh \cdot \frac{D_{12}}{d_{\text{Kat}}} \quad (\text{B.13})$$

mit: Sh Sherwood-Zahl
 D_{12} binärer Diffusionskoeffizient
 d_{Kat} Durchmesser eines Katalysator-Partikels

Der binäre Diffusionskoeffizient kann über die Fuller-Gleichung (B.8) bestimmt werden. Für die Berechnung der Sherwood-Zahl in durchströmten Festbetten wird von Perry et al. [1997] die folgende Formel angegeben, die im Bereich $0,01 < Re < 50$ gültig ist:

$$Sh = 0,91 \cdot \Psi \cdot Re^{0,49} \cdot Sc^{1/3} \quad (\text{B.14})$$

mit: Ψ Formfaktor (Partikel: 1,0; Kugel: 0,91; Zylinder: 0,81)
 Re Reynolds-Zahl
 Sc Schmitt-Zahl

Die Schmitt-Zahl ist hierbei definiert wie in Gleichung (B.6), für die Reynolds-Zahl gilt:

$$Re = \frac{u_{\text{leer}} \cdot d_{\text{Kat}}}{6 \cdot \nu \cdot \Psi \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (\text{B.15})$$

mit: u_{leer} Leerrohrgeschwindigkeit
 ν kinematische Viskosität
 ε Leerraumanteil

Mit den in Tabelle B.4 angegebenen Werten kann der Konzentrationsgradient in der Grenzschicht bestimmt werden. Bei Verwendung des Katalysators Fe_{0,1}-Cs_{0,2}-E kann eine Limitierung durch äußeren Stofftransport vernachlässigt werden. Die Aktivität des Katalysators Fe_{1,0}Cs_{3,6}-E ist deutlich höher als die von Fe_{0,1}Cs_{0,2}-E, was dazu führt, dass ein merklicher Einfluss des äußeren Stofftransportes auf die Kinetik möglich ist. In den Experimenten wurde gezeigt, dass die Umsetzungsgeschwindigkeit sowohl von Propen als auch von Propylenoxid für Extrudate und pulverförmige Katalysatoren gleich ist, wenn das Alkali/Eisen-Verhältnis gleich ist (s. Abbildungen 4.13 und 4.16). Somit kann, zumindest für eine Reaktortemperatur von 375 °C davon ausgegangen werden, dass die Reaktion nicht durch äußeren Stofftransport limitiert wird.

B.1.3 Limitierung durch inneren Stofftransport

In porösen Katalysatoren kann eine Limitierung der Reaktion durch inneren Stofftransport vorliegen, wenn die Diffusion in den Poren nicht ausreichend schnell ist, und dadurch ein Konzentrationsgradient im Inneren des Katalysators auftritt. Der Einfluss des inneren Stofftransportes kann mit Hilfe des

Tabelle B.4: Größen zur Berechnung des äußeren Stofftransporteinflusses.

Größe	Bezeichnung	Wert	Einheit
T_R	Reaktortemperatur	648	K
p_R	Reaktordruck	1,3	bar
$\dot{V}_{ges}(NTP)$	Volumenstrom bei Normbedingungen	60	ml min ⁻¹
A	Reaktorquerschnittsfläche	$1,88 \times 10^{-4}$	m ²
$V_{D,1}$	Diffusionsvolumen He	2,9	cm ³ mol ⁻¹
$V_{D,2}$	Diffusionsvolumen Propen	61,4	cm ³ mol ⁻¹
\tilde{M}_1	molare Masse He	4	g mol ⁻¹
\tilde{M}_2	molare Masse Propen	42	g mol ⁻¹
$\eta(p_R, T_R)$	dynamische Viskosität des Reaktionsgemisches	$3,45 \times 10^{-5}$	Pa s
ρ	Dichte des Reaktionsgemisches	250,5	g m ³
ε	Leerraumanteil	0,6	-
d_{Kat}	Durchmesser der Katalysatorpartikel	2,0	mm
L_{Kat}	Länge der Katalysatorpartikel	5,0	mm
m_{Kat}	Masse eines Katalysatorpartikels	6,3	mg
A_{geo}	Geometrische Oberfläche eines Katalysatorpartikels	$3,77 \times 10^{-5}$	m ²
Ψ	Formfaktor Zylinder	0,81	-
$k_{Fe0,1Cs0,2-E}$	Geschwindigkeitskoeffizient für Fe0,1Cs0,2-E	$9,20 \times 10^{-4}$	m ³ kg ⁻¹ s ⁻¹
$k_{Fe1,0Cs3,6-E}$	Geschwindigkeitskoeffizient für Fe1,0Cs3,6-E	$4,20 \times 10^{-3}$	m ³ kg ⁻¹ s ⁻¹
$\dot{V}(p_R, T_R)$	Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen	$6,59 \times 10^{-6}$	m ³ min ⁻¹
u_{leer}	Leerrohrgeschwindigkeit	0,009	m s ⁻¹
ν	kinematische Viskosität	$1,38 \times 10^{-4}$	m ² s ⁻¹
D_{12}	binärer Diffusionskoeffizient Propen/He	$1,18 \times 10^{-4}$	m ² s ⁻¹
Sc	Schmitt-Zahl	1,17	-
Re	Reynolds-Zahl	0,070	-
Sh	Sherwood-Zahl	0,058	-
β	Stoffübergangskoeffizient	$4,25 \times 10^{-3}$	m s ⁻¹
$\frac{\Delta c_{Propen,Gas-Kat}}{c_{Propen,Gas}}$	relativer Konzentrationsgradient für Fe0,1Cs0,2-E	0,036	-
	relativer Konzentrationsgradient für Fe1,0Cs3,6-E	0,165	-

Weisz-Prater-Kriteriums abgeschätzt werden. Für eine Reaktion erster Ordnung lautet das Kriterium [Weisz, 1957]:

$$W_z = \frac{L_{Diff} \cdot \rho_{Kat} \cdot k_A}{D_{eff}} \leq 0,6 \quad (B.16)$$

mit: W_z Weisz-Modul
 L_{Diff} charakteristische Länge
 ρ_{Kat} Dichte des Katalysators
 k_A Geschwindigkeitskoeffizient
 D_{eff} effektiver Diffusionskoeffizient

Die charakteristische Länge für die Diffusion ist gegeben durch

$$L_{Diff} = \frac{V_{Kat}}{A_{geo}} \quad (B.17)$$

mit: V_{Kat} Volumen eines Katalysatorpartikels
 A_{geo} geometrische Oberfläche eines Katalysatorpartikels

Der effektive Diffusionskoeffizient in einer Einzelpore setzt sich zusammen aus

$$\frac{1}{D_{\text{Pore, eff}}} = \frac{1}{D_{12, \text{eff}}} + \frac{1}{D_{\text{Kn, eff}}} \quad (\text{B.18})$$

mit: $D_{12, \text{eff}}$ effektiver binärer Diffusionskoeffizient
 $D_{\text{Kn, eff}}$ effektiver Knudsen-Diffusionskoeffizient

Der effektive binäre Diffusionskoeffizient wird erhalten durch

$$D_{12, \text{eff}} = D_{12} \cdot \frac{\epsilon_{\text{Kat}}}{\tau} \quad (\text{B.19})$$

mit: D_{12} binärer Diffusionskoeffizient, bestimmt aus Gleichung (B.8)
 ϵ_{Kat} Porosität des Katalysatorkornes
 τ Tortuosität (= ca. 3,5)

Der effektive Knudsen-Diffusionskoeffizient ist nach Baerns et al. [2002] gegeben durch

$$D_{\text{Kn, eff}} = 48,50 \cdot \frac{\epsilon_{\text{Kat}}}{\tau} \cdot d_{\text{Pore}} \sqrt{\frac{T_{\text{R}}}{\tilde{M}}} \quad (\text{B.20})$$

mit: ϵ_{Kat} Porosität des Katalysatorkornes
 τ Tortuosität (= ca. 3,5)
 d_{Pore} Porendurchmesser in m
 T_{R} Reaktortemperatur in K
 \tilde{M} molare Masse in g/mol

Die erforderlichen Größen zur Abschätzung des inneren Stofftransportes sind in Tabelle B.5 dargestellt. Der Weisz-Modul ist deutlich kleiner als 0,6 somit kann ein Einfluss des inneren Stofftransportes vernachlässigt werden.

Tabelle B.5: Größen zur Berechnung des inneren Stofftransporteinflusses.

Größe	Bezeichnung	Wert	Einheit
T_R	Reaktortemperatur	648	K
p_R	Reaktordruck	1,3	bar
$V_{D,1}$	Diffusionsvolumen He	2,9	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$V_{D,2}$	Diffusionsvolumen Propen	61,4	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
\tilde{M}_1	molare Masse He	4	g mol^{-1}
\tilde{M}_2	molare Masse Propen	42	g mol^{-1}
d_{Kat}	Durchmesser der Katalysatorpartikel	2,0	mm
L_{Kat}	Länge der Katalysatorpartikel	5,0	mm
A_{geo}	Geometrische Oberfläche eines Katalysatorpartikels	$3,77 \times 10^{-5}$	m^2
V_{Kat}	Volumen eines Katalysatorpartikels	$1,57 \times 10^{-8}$	m^3
ρ_{Kat}	Dichte des Katalysators	400	kg m^{-3}
d_{Pore}	Porendurchmesser im Extrudat	30×10^{-6}	m
ϵ_{Kat}	Porosität der Katalysatorpartikel	0,6	-
τ	Tortuosität (geschätzt)	3,5	-
$k_{\text{Fe1,0Cs3,6-E}}$	Geschwindigkeitskoeffizient für Fe1,0Cs3,6-E	$4,20 \times 10^{-3}$	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
L_{Diff}	charakteristische Länge	$4,17 \times 10^{-4}$	m
D_{12}	binärer Diffusionskoeffizient Propen/He	$1,18 \times 10^{-4}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{12, \text{eff}}$	effektiver binärer Diffusionskoeffizient	$2,02 \times 10^{-5}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{\text{Kn, eff}}$	effektiver Knudsen-Diffusionskoeffizient	$9,80 \times 10^{-4}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{\text{Pore, eff}}$	effektiver Poren-Diffusionskoeffizient	$1,98 \times 10^{-5}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
W_z	Weisz-Modul	0,012	-

B.1.4 Stofftransporteffekte bei der Zersetzung von N₂O

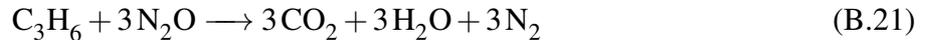
In Tabelle B.6 sind die Größen zur Abschätzung von inneren und äußeren Stofftransporteinflüssen auf die Umsetzung von N₂O dargestellt. Die Berechnungen erfolgen analog zu den in den Abschnitten B.1.2 und B.1.3 dargestellten Rechenwegen. Beide Kriterien werden deutlich erfüllt, so dass ein Einfluss des Stofftransportes auf die Reaktion vernachlässigt werden kann.

Tabelle B.6: Größen zur Berechnung der Stofftransporteinflüsse bei der N₂O-Zersetzung.

Größe	Bezeichnung	Wert	Einheit
T_R	Reaktortemperatur	823	K
p_R	Reaktordruck	1	bar
$\dot{V}_{ges}(NTP)$	Volumenstrom bei Normbedingungen	25	ml min ⁻¹
A	Reaktorquerschnittsfläche	$7,85 \times 10^{-5}$	m ²
$V_{D,1}$	Diffusionsvolumen He	2,9	cm ³ mol ⁻¹
$V_{D,2}$	Diffusionsvolumen N ₂ O	35,9	cm ³ mol ⁻¹
\tilde{M}_1	molare Masse He	4	g mol ⁻¹
\tilde{M}_2	molare Masse N ₂ O	44	g mol ⁻¹
$\eta(p_R, T_R)$	dynamische Viskosität des Reaktionsgemisches	$4,0 \times 10^{-5}$	Pa s
ρ	Dichte des Reaktionsgemisches	59,0	g m ³
ϵ	Leerraumanteil	0,6	-
d_{Kat}	Durchmesser der Katalysatorpartikel	0,2	mm
A_{geo}	Geometrische Oberfläche eines Katalysatorpartikels	$1,26 \times 10^{-7}$	m ²
ρ_{Kat}	Dichte des Katalysators	450	kg m ⁻³
m_{Kat}	Masse eines Katalysatorpartikels	1,88	ng
Ψ	Formfaktor Partikel	1,0	-
d_{Pore}	Porendurchmesser	6×10^{-9}	m
ϵ_{Kat}	Porosität der Katalysatorpartikel	0,7	-
τ	Tortuosität (geschätzt)	3,5	-
$k_{N_2O, Fe1,0Cs3,6}$	Geschwindigkeitskoeffizient für Fe1,0Cs3,6	$7,6 \times 10^{-4}$	m ³ kg ⁻¹ s ⁻¹
$\dot{V}(p_R, T_R)$	Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen	$1,27 \times 10^{-6}$	m ³ min ⁻¹
u_{leer}	Leerrohrgeschwindigkeit	0,016	m s ⁻¹
ν	kinematische Viskosität	$6,77 \times 10^{-4}$	m ² s ⁻¹
D_{12}	binärer Diffusionskoeffizient N ₂ O/He	$3,00 \times 10^{-4}$	m ² s ⁻¹
Sc	Schmitt-Zahl	2,25	-
Re	Reynolds-Zahl	0,002	-
Sh	Sherwood-Zahl	0,057	-
β	Stoffübergangskoeffizient	$8,5 \times 10^{-2}$	m s ⁻¹
L_{Diff}	charakteristische Länge	$3,33 \times 10^{-5}$	m
$D_{12, eff}$	effektiver binärer Diffusionskoeffizient	$5,14 \times 10^{-5}$	m ² s ⁻¹
$D_{Kn, eff}$	effektiver Knudsen-Diffusionskoeffizient	$2,16 \times 10^{-7}$	m ² s ⁻¹
$D_{Pore, eff}$	effektiver Poren-Diffusionskoeffizient	$2,15 \times 10^{-7}$	m ² s ⁻¹
Wz	Weisz-Modul	0,002	-
$\frac{\Delta c_{Propen, Gas-Kat}}{c_{Propen, Gas}}$	relativer Konzentrationsgradient für Fe1,0Cs3,6	0,0001	-

B.2 Volumenänderungen durch Reaktion

Das "Worst-Case-Szenario" für eine Volumenänderung durch Reaktion stellt die Totaloxidation von Propen dar:



Aus 4 mol Edukten werden dabei 9 mol Produkte. Ausgehend von einem maximalen Propen-Volumenanteil von 5 Vol.-% und einem N_2O -Volumenanteil von 15 Vol.-% beträgt die relative Volumenzunahme bei Vollumsatz

$$\varepsilon = \frac{(V \text{ bei } X = 1) - (V \text{ bei } X = 0)}{(V \text{ bei } X = 0)} \quad (\text{B.22})$$

$$= \frac{(n_{\text{He}} + 9/4 \cdot (n_{\text{C}_3\text{H}_6} + n_{\text{N}_2\text{O}})) - (n_{\text{He}} + n_{\text{C}_3\text{H}_6} + n_{\text{N}_2\text{O}})}{(n_{\text{He}} + n_{\text{C}_3\text{H}_6} + n_{\text{N}_2\text{O}})} = 0,25 \quad (\text{B.23})$$

Diese maximal mögliche Volumenzunahme von 25 % wird im realen Betrieb nicht erreicht. Es wurde eine maximale Selektivität zu CO_2 von 15 % bei einem Umsatz von 60 % beobachtet. Das heisst, dass nur etwa 9 % des eingesetzten Propens nach Reaktion (B.21) umgesetzt werden. Somit ist von einer Volumenänderung von höchstens 3 % auszugehen. Der Einfluss der Volumenänderung auf die Konzentrationen, die Gasdichte und die Strömungsgeschwindigkeit sind somit vernachlässigbar.

C Ergänzende Angaben

Die folgenden Abschnitte geben zusätzliche Informationen zum Einfluss der Reaktortemperatur und des Alkali/Eisen-Verhältnisses. Im Hauptteil der vorliegenden Arbeit wurden die Einflüsse der genannten Größen im Hinblick auf das Wertprodukt Propylenoxid vorgestellt und diskutiert. Ergänzend dazu werden im Folgenden die entsprechenden Einflüsse auf die Selektivitäten zu allen anderen Substanzen als Funktion des Umsatzes gezeigt.

Zusätzlich sind in Abschnitt C.3 ergänzende Diagramme zum Produktspektrum der Umsetzung von Propen und von Propylenoxid dargestellt.

C.1 Ergänzende Diagramme zum Einfluss der Reaktortemperatur

Die Diagramme C.1-C.4 zeigen den Einfluss der Reaktortemperatur auf die Selektivität zu den Produkten der Propen-Umsetzung als Funktion des Propen-Umsatzes.

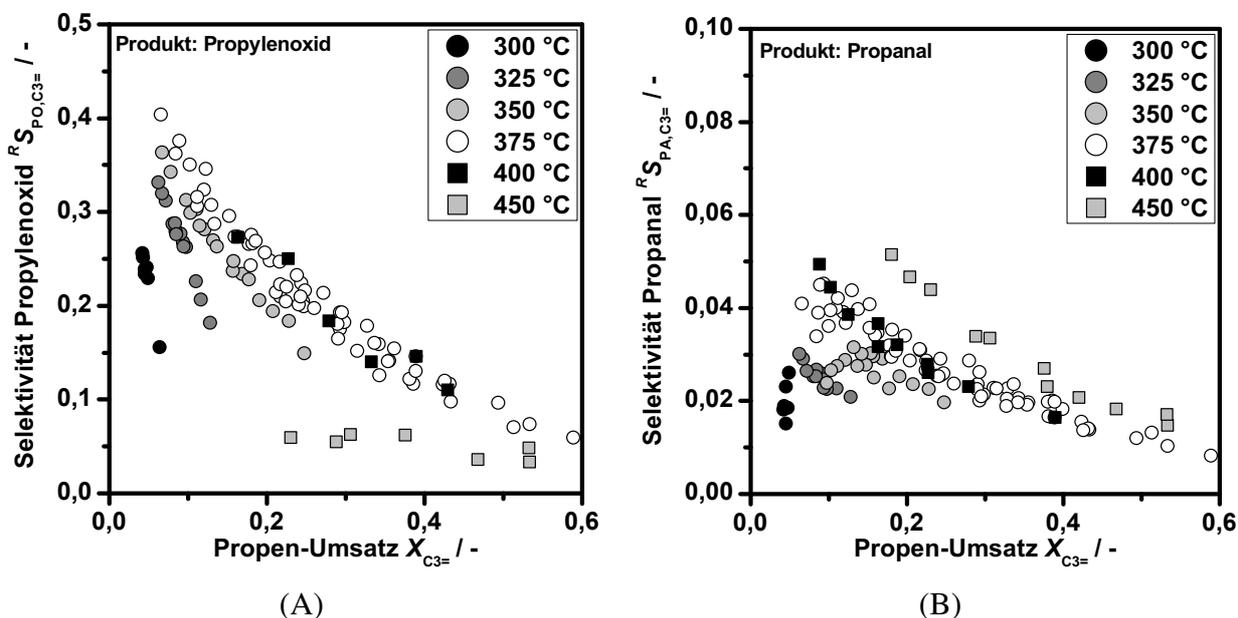


Abbildung C.1: Propen-Umsetzung: Selektivität zu A) Propylenoxid und B) Propanal als Funktion des Umsatzes bei unterschiedlichen Reaktortemperaturen. Katalysator: Fe_{0,1}Cs_{0,2}-E, $t_V = 30-210$ min, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N₂O.

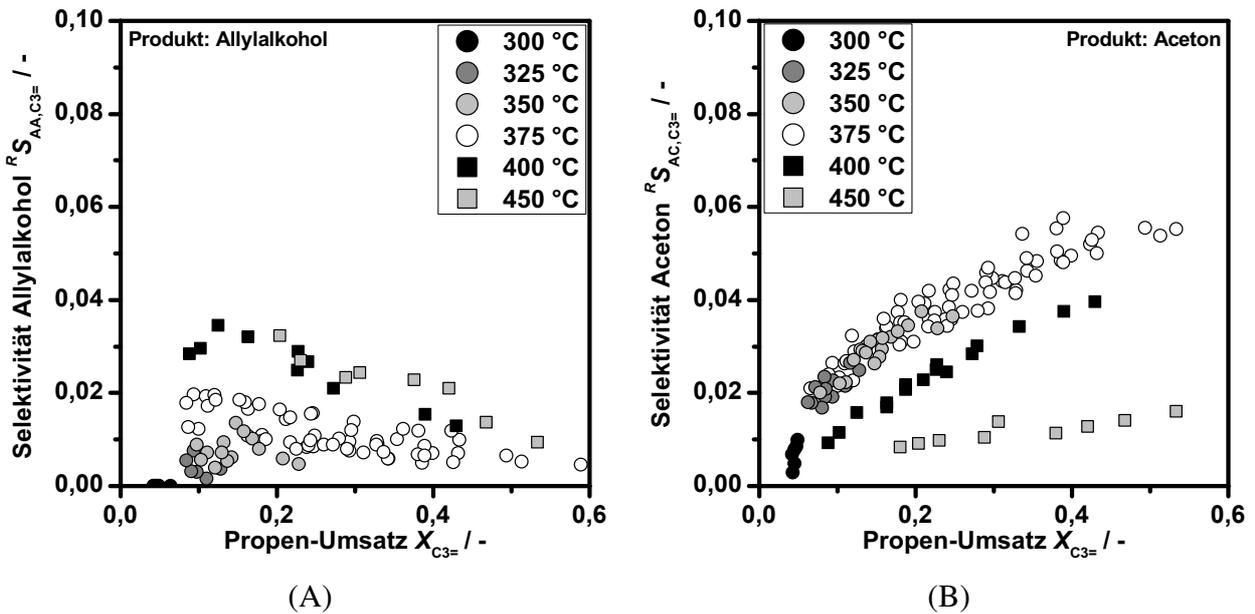


Abbildung C.2: Propen-Umsetzung: Selektivität zu A) Allylalkohol und B) Aceton als Funktion des Umsatzes bei unterschiedlichen Reaktortemperaturen. Katalysator: Fe0,1Cs0,2-E, $t_V = 30-210$ min, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .

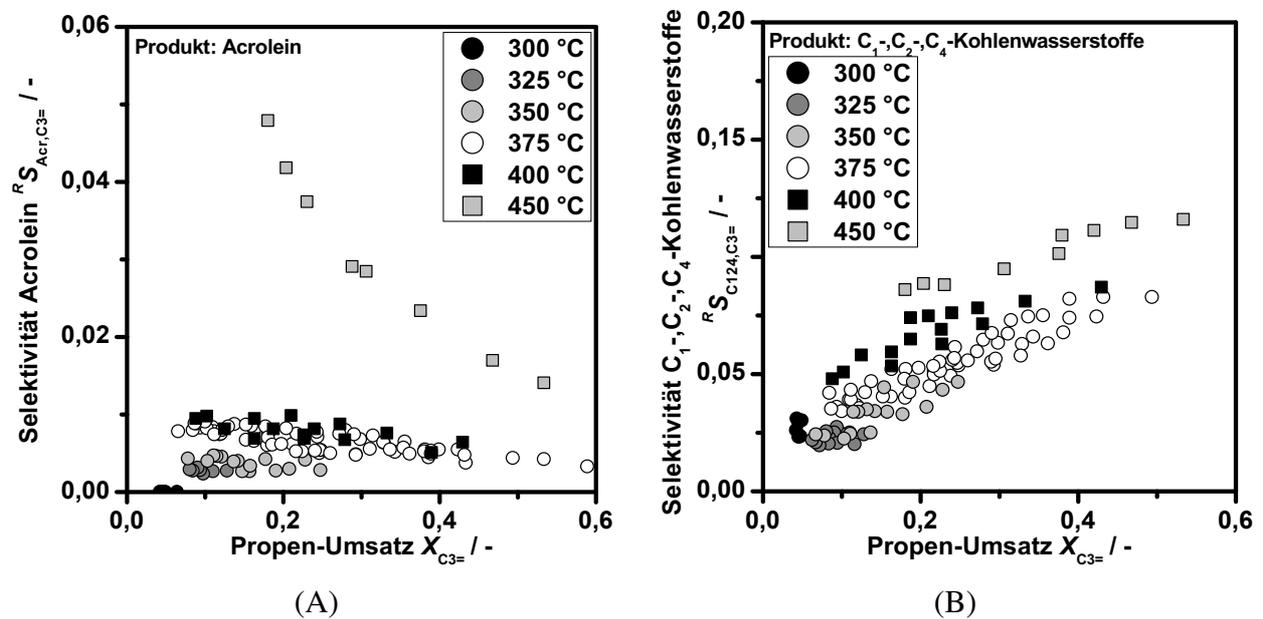


Abbildung C.3: Propen-Umsetzung: Selektivität zu A) Acrolein und B) kurzkettigen Kohlenwasserstoffen (Methan, Ethan, Ethan, Butane und Butene) als Funktion des Umsatzes bei unterschiedlichen Reaktortemperaturen. Katalysator: Fe0,1Cs0,2-E, $t_V = 30-210$ min, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .

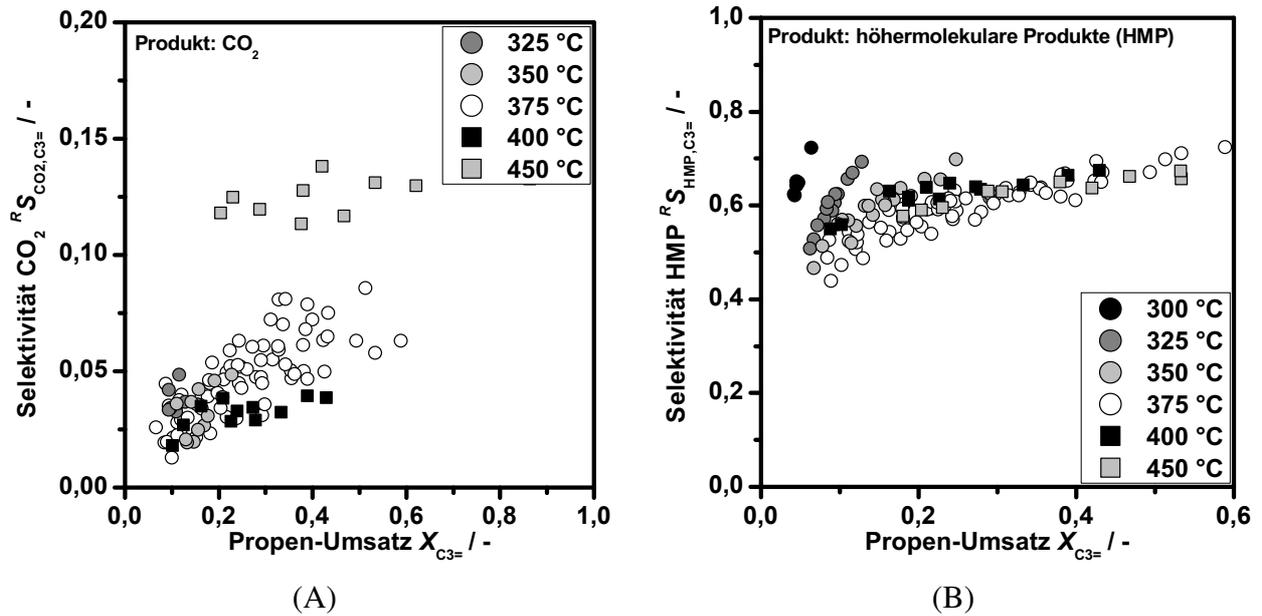


Abbildung C.4: Propen-Umsetzung: Selektivität zu A) CO_2 und B) höhermolekularen Produkten (HMP) als Funktion des Umsatzes bei unterschiedlichen Reaktortemperaturen. Katalysator: $Fe_{0,1}Cs_{0,2}E$, $t_V = 30\text{--}210$ min, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .

C.2 Ergänzende Diagramme zum Einfluss der Katalysatoreigenschaften

Die Diagramme in den folgenden Abschnitten zeigen den Einfluss des Alkali/Eisen-Verhältnisses auf die Produktselektivität als Funktion des Umsatzes. Abschnitt C.2.1 beinhaltet dabei die Ergebnisse der Umsetzung von Propen; in Abschnitt C.2.2 sind die Ergebnisse der Umsetzung von Propylenoxid dargestellt.

C.2.1 Produkte der Umsetzung von Propen

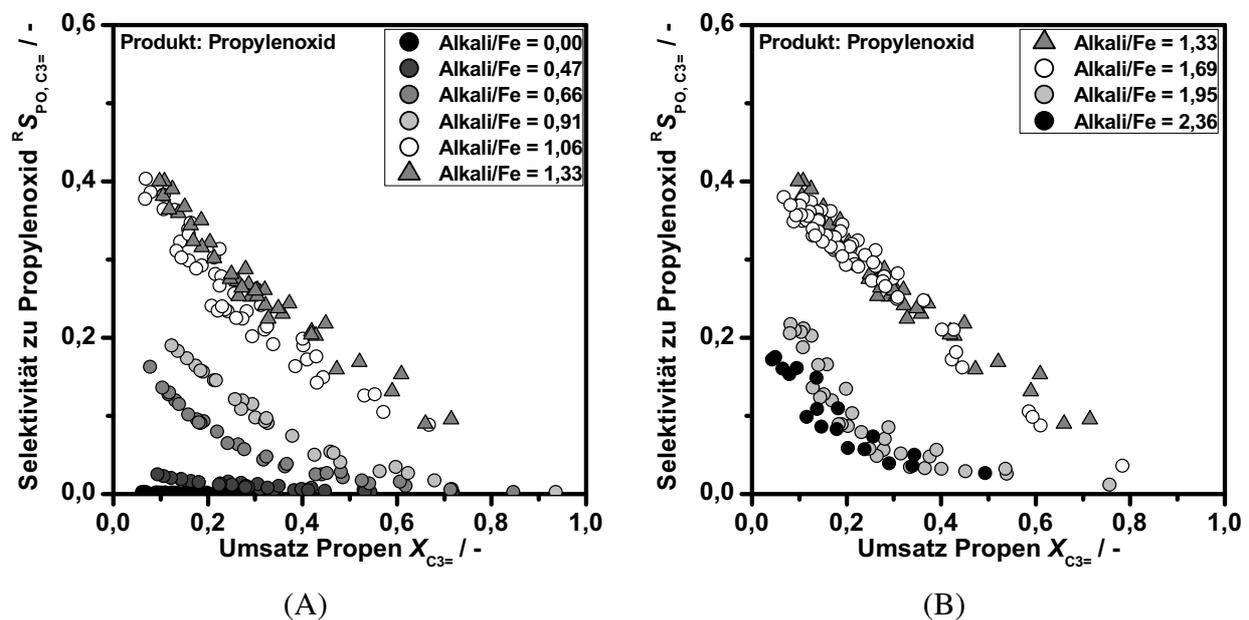
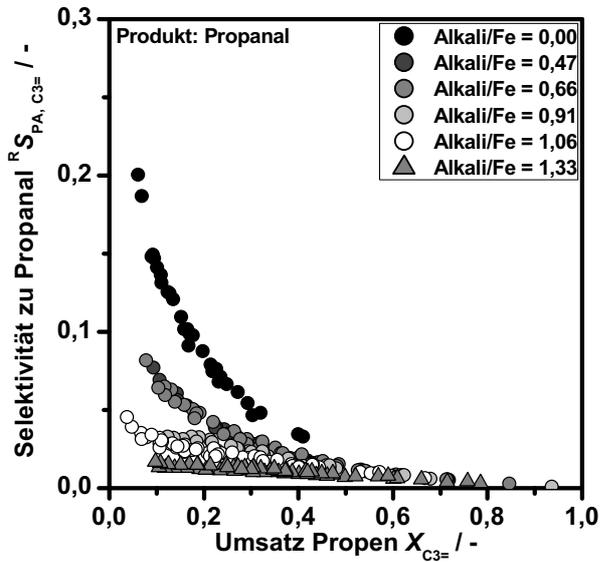
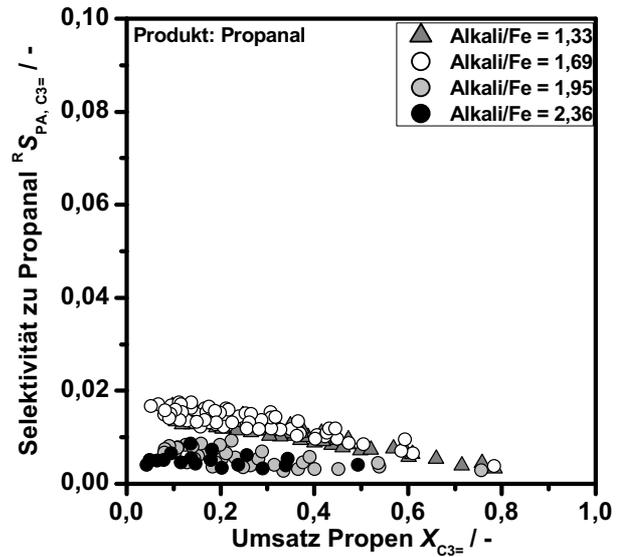


Abbildung C.5: Propen-Umsetzung: Selektivität zu Propylenoxid als Funktion des Umsatzes bei unterschiedlichen Alkali/Eisen-Verhältnissen. 1 Gew.-% Fe, $T_R = 375$ °C, $t_V = 30$ – 210 min, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .

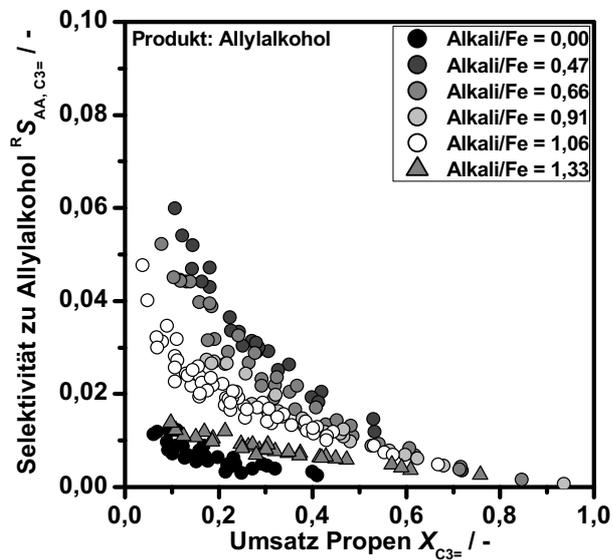


(A)

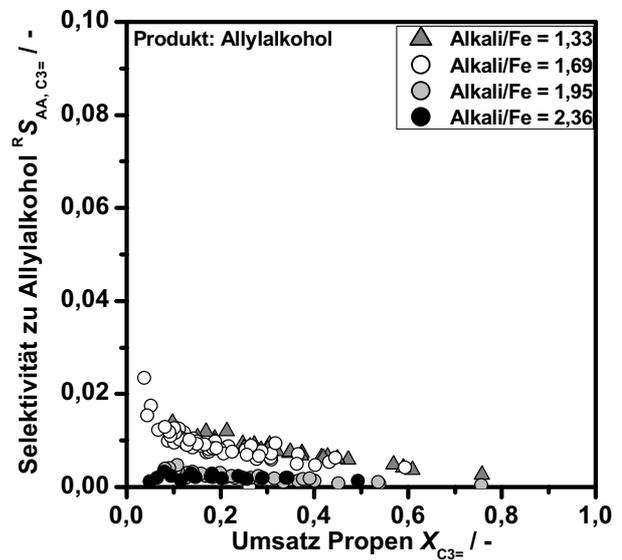


(B)

Abbildung C.6: Propen-Umsetzung: Selektivität zu Propanal als Funktion des Umsatzes bei unterschiedlichen Alkali/Eisen-Verhältnissen. 1 Gew.-% Fe, $T_R = 375\text{ °C}$, $t_V = 30\text{--}210\text{ min}$, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .



(A)



(B)

Abbildung C.7: Propen-Umsetzung: Selektivität zu Allylalkohol als Funktion des Umsatzes bei unterschiedlichen Alkali/Eisen-Verhältnissen. 1 Gew.-% Fe, $T_R = 375\text{ °C}$, $t_V = 30\text{--}210\text{ min}$, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .

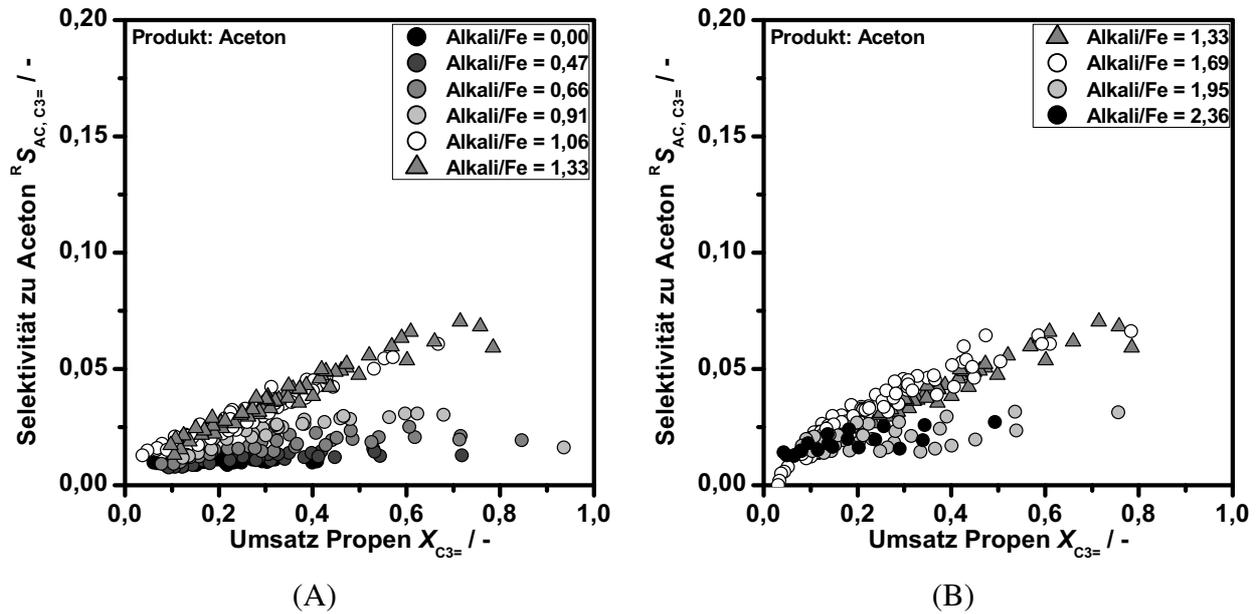


Abbildung C.8: Propen-Umsetzung: Selektivität zu Aceton als Funktion des Umsatzes bei unterschiedlichen Alkali/Eisen-Verhältnissen. 1 Gew.-% Fe, $T_R = 375^\circ\text{C}$, $t_V = 30\text{--}210$ min, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .

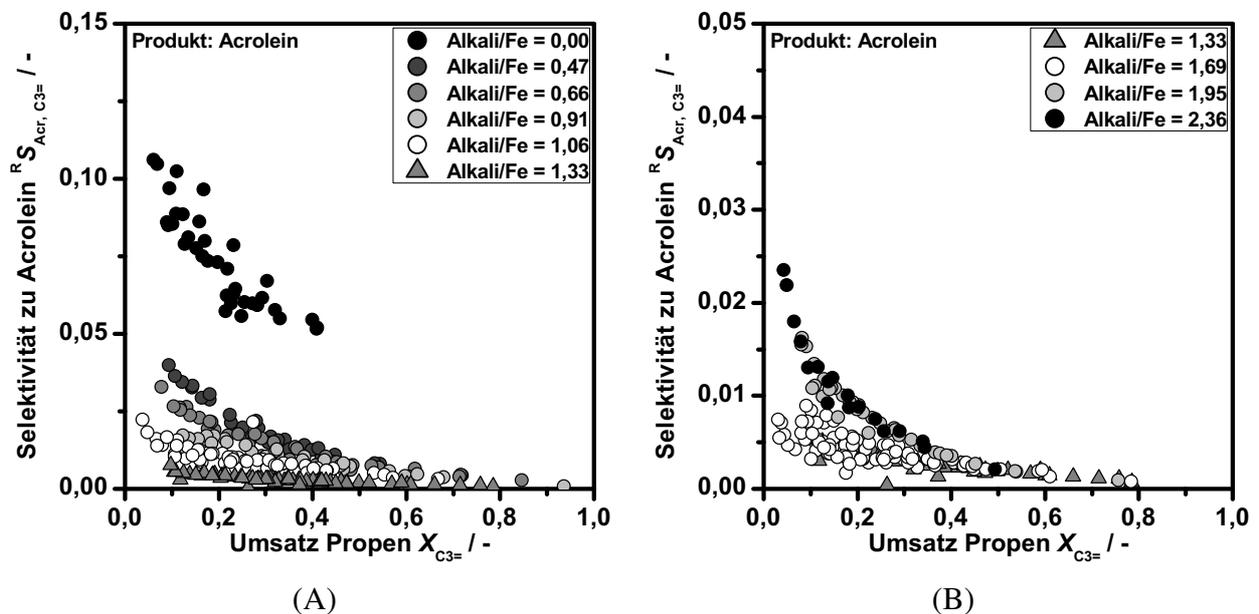


Abbildung C.9: Propen-Umsetzung: Selektivität zu Acrolein als Funktion des Umsatzes bei unterschiedlichen Alkali/Eisen-Verhältnissen. 1 Gew.-% Fe, $T_R = 375^\circ\text{C}$, $t_V = 30\text{--}210$ min, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .

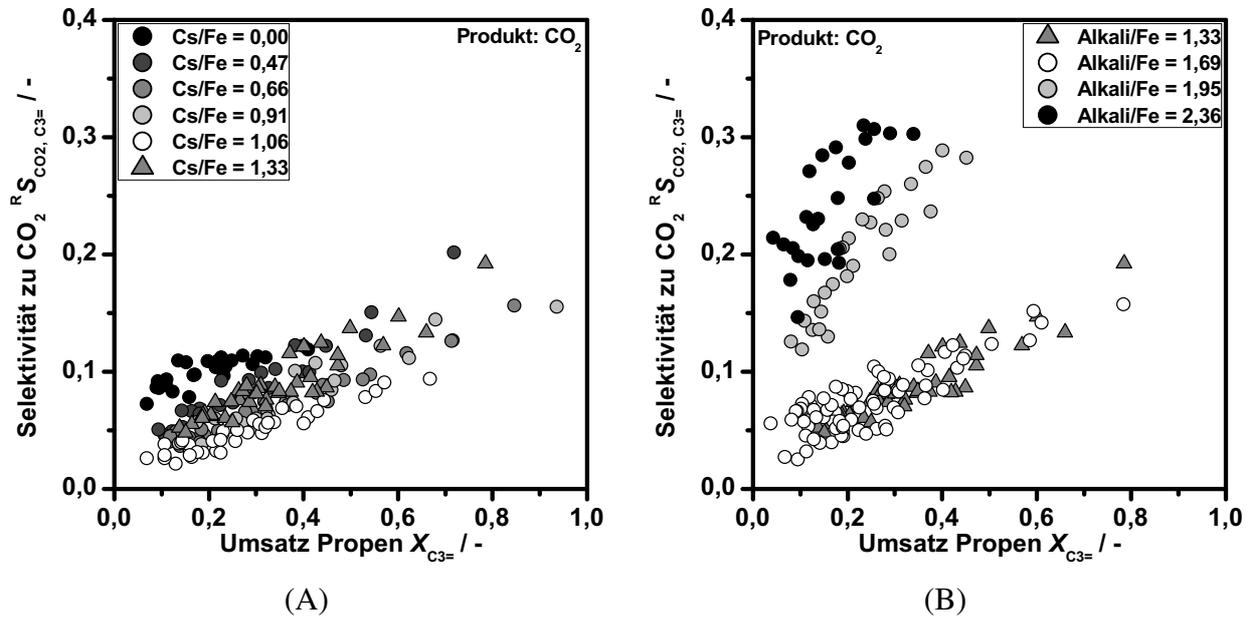


Abbildung C.10: Propen-Umsetzung: Selektivität zu CO_2 als Funktion des Umsatzes bei unterschiedlichen Alkali/Eisen-Verhältnissen. 1 Gew.-% Fe, $T_R = 375^\circ\text{C}$, $t_V = 30\text{--}210$ min, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .

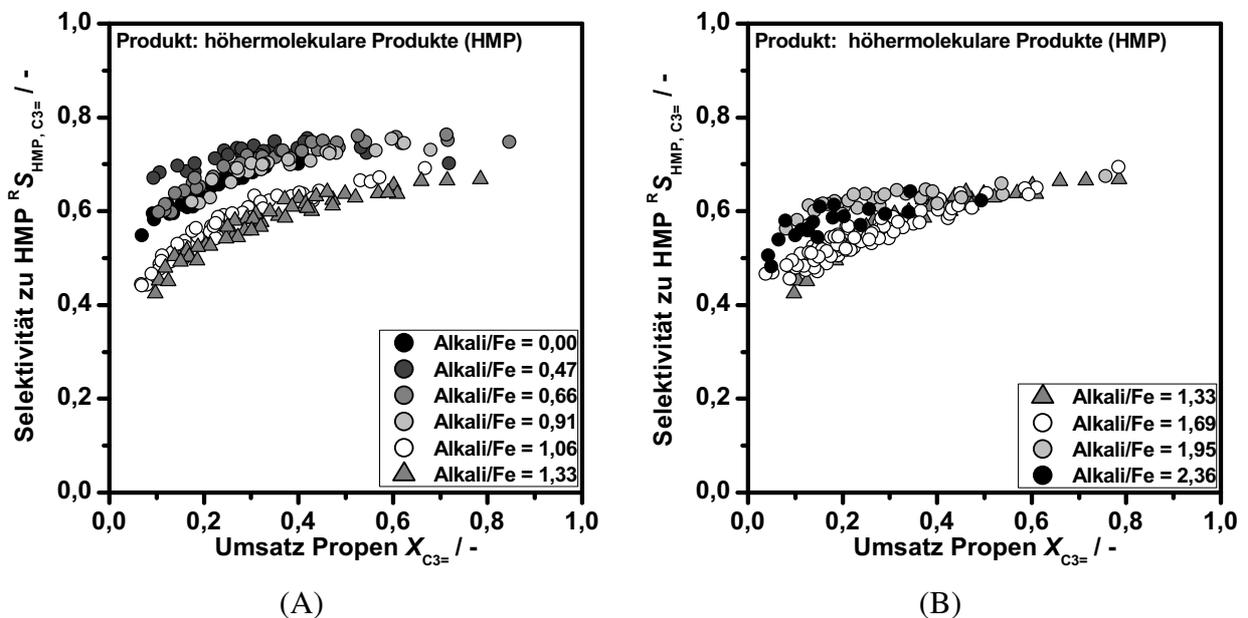


Abbildung C.11: Propen-Umsetzung: Selektivität zu höhermolekularen Produkten (HMP) als Funktion des Umsatzes bei unterschiedlichen Alkali/Eisen-Verhältnissen. 1 Gew.-% Fe, $T_R = 375^\circ\text{C}$, $t_V = 30\text{--}210$ min, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .

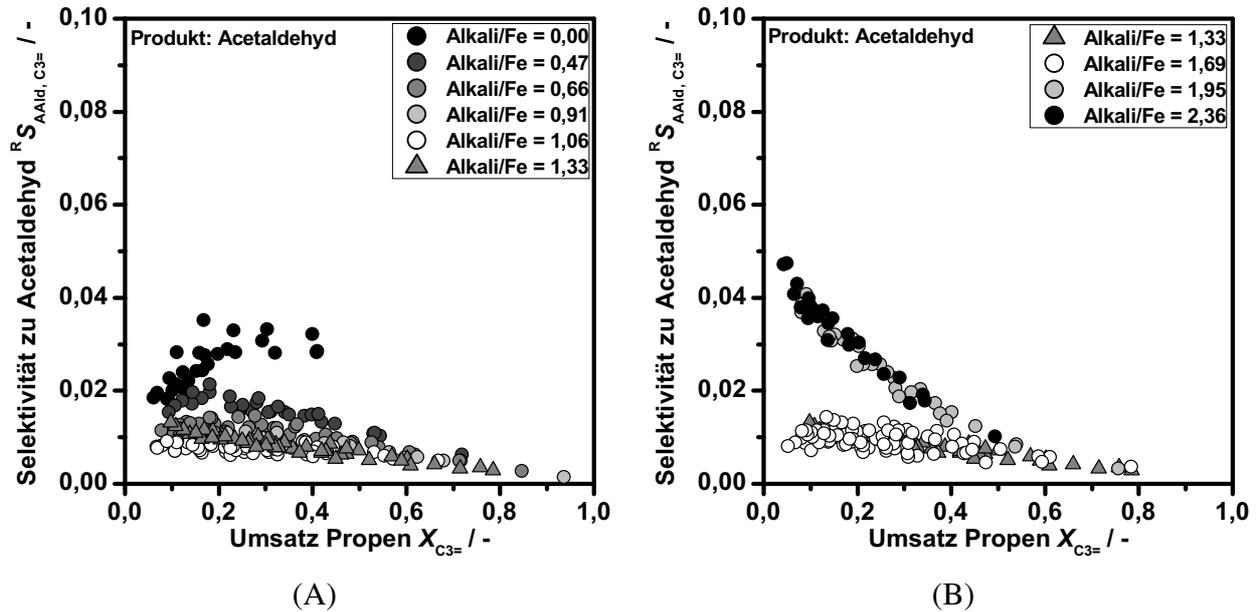


Abbildung C.12: Propen-Umsatzung: Selektivität zu Acetaldehyd als Funktion des Umsatzes bei unterschiedlichen Alkali/Eisen-Verhältnissen. 1 Gew.-% Fe, $T_R = 375\text{ °C}$, $t_V = 30\text{--}210\text{ min}$, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .

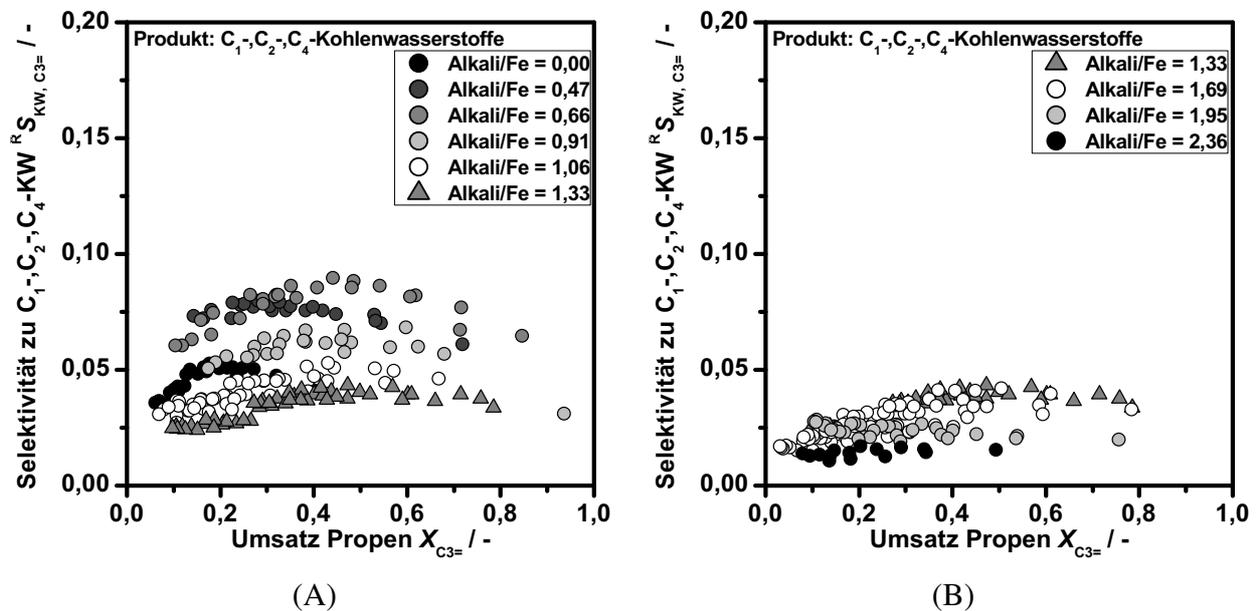


Abbildung C.13: Propen-Umsatzung: Selektivität zu kurzkettigen Alkanen und Alkenen als Funktion des Umsatzes bei unterschiedlichen Alkali/Eisen-Verhältnissen. 1 Gew.-% Fe, $T_R = 375\text{ °C}$, $t_V = 30\text{--}210\text{ min}$, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .

C.2.2 Produkte der Umsetzung von Propylenoxid

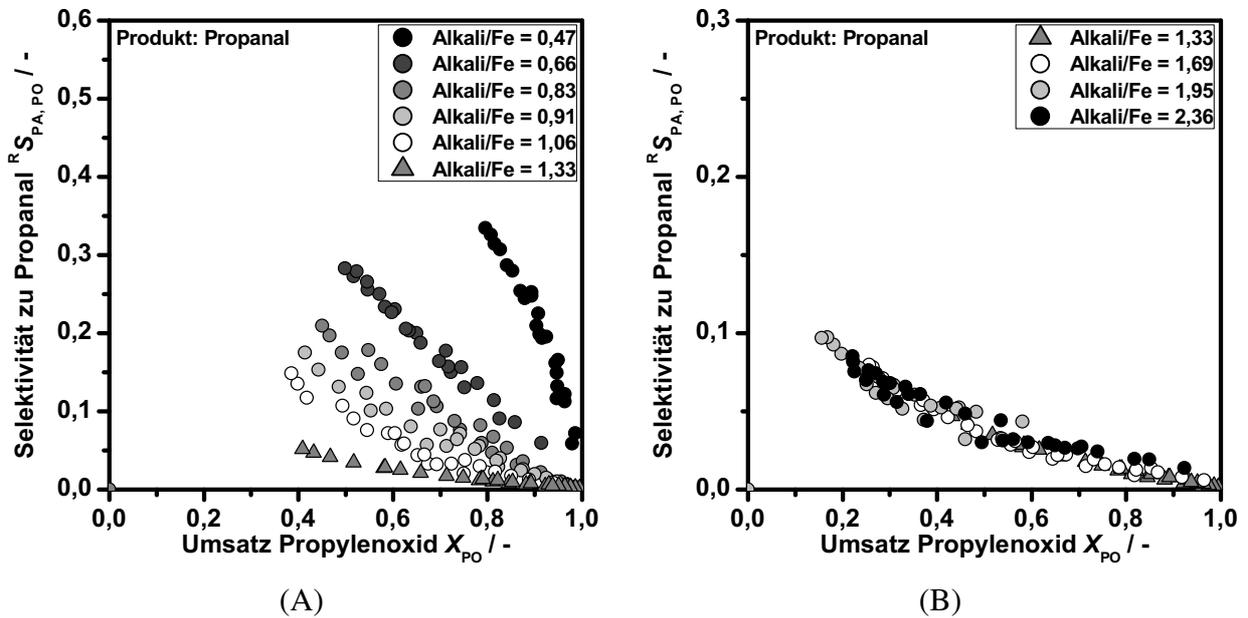


Abbildung C.14: Umsetzung von Propylenoxid: Selektivität zu Propanal als Funktion des Umsatzes bei unterschiedlichen Alkali/Eisen-Verhältnissen. 1 Gew.-% Fe, $T_R = 375^\circ\text{C}$, $t_V = 30\text{--}210$ min, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .

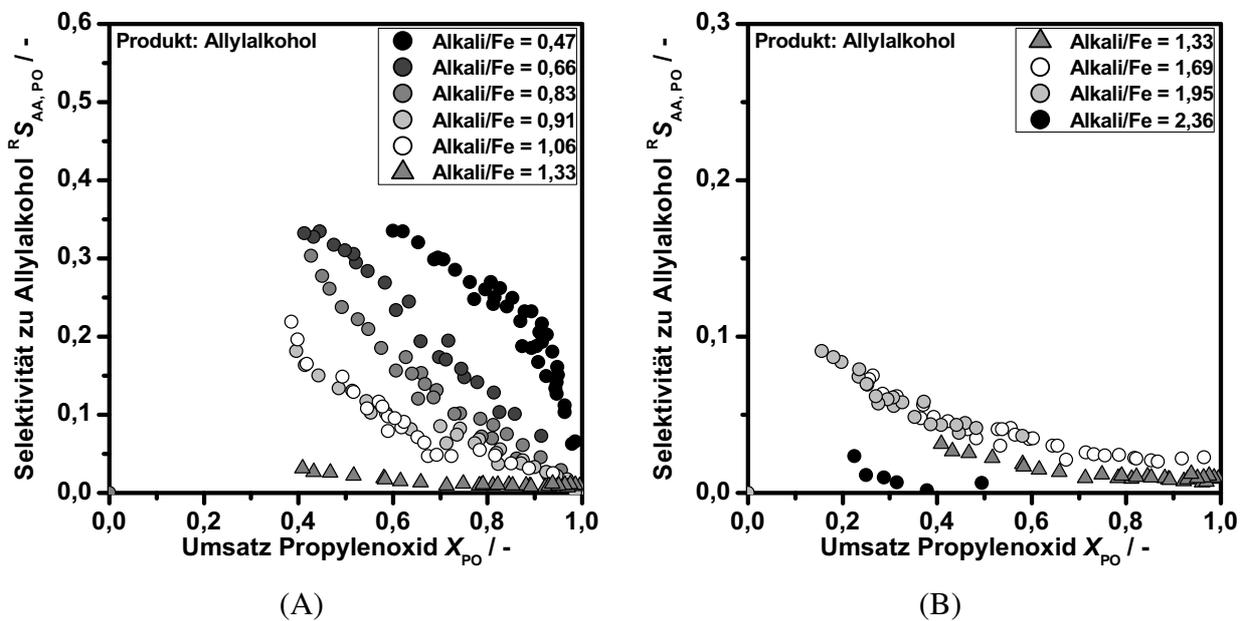


Abbildung C.15: Umsetzung von Propylenoxid: Selektivität zu Allylalkohol als Funktion des Umsatzes bei unterschiedlichen Alkali/Eisen-Verhältnissen. 1 Gew.-% Fe, $T_R = 375^\circ\text{C}$, $t_V = 30\text{--}210$ min, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .

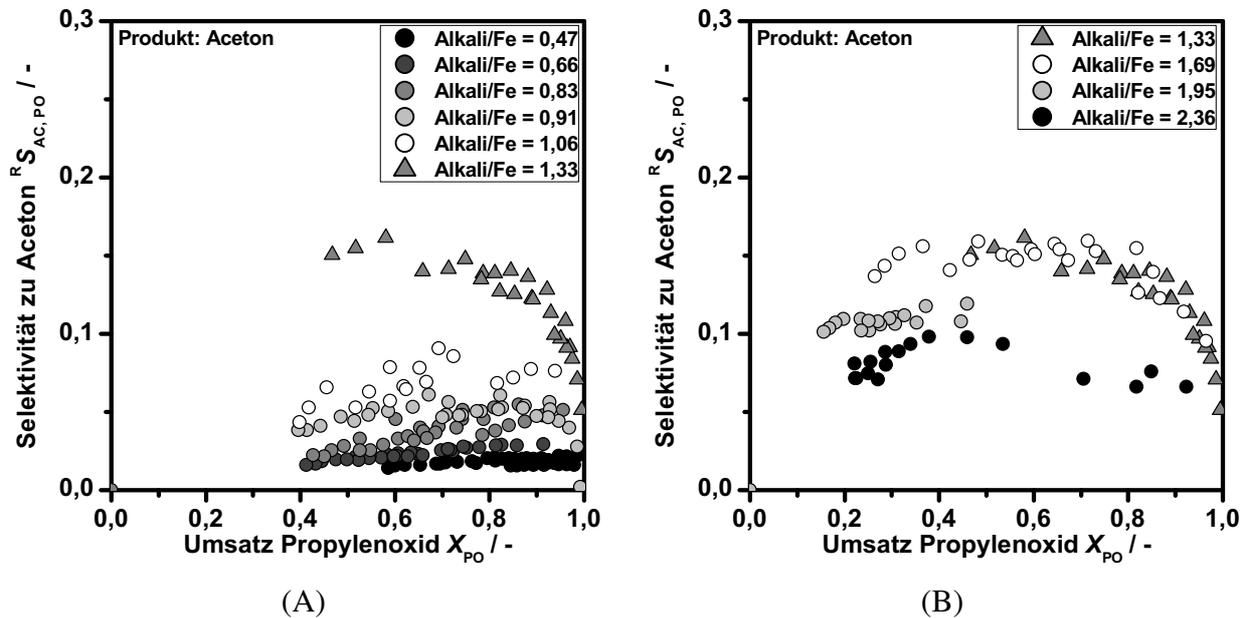


Abbildung C.16: Umsetzung von Propylenoxid: Selektivität zu Aceton als Funktion des Umsatzes bei unterschiedlichen Alkali/Eisen-Verhältnissen. 1 Gew.-% Fe, $T_R = 375^\circ\text{C}$, $t_V = 30\text{--}210$ min, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .

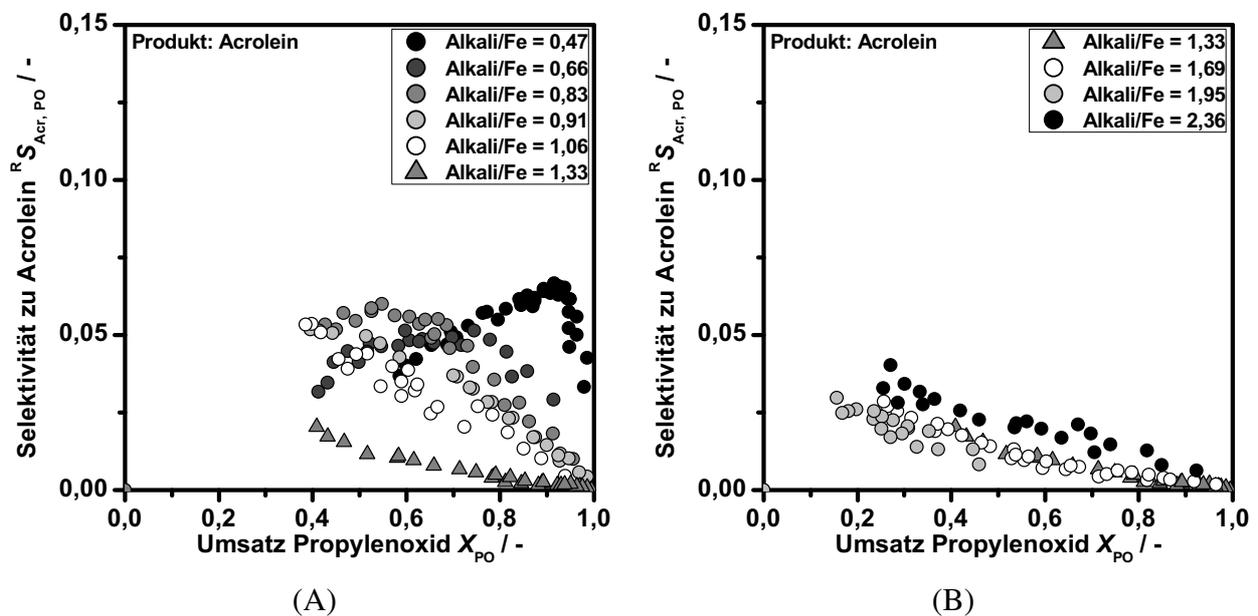


Abbildung C.17: Umsetzung von Propylenoxid: Selektivität zu Acrolein als Funktion des Umsatzes bei unterschiedlichen Alkali/Eisen-Verhältnissen. 1 Gew.-% Fe, $T_R = 375^\circ\text{C}$, $t_V = 30\text{--}210$ min, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .

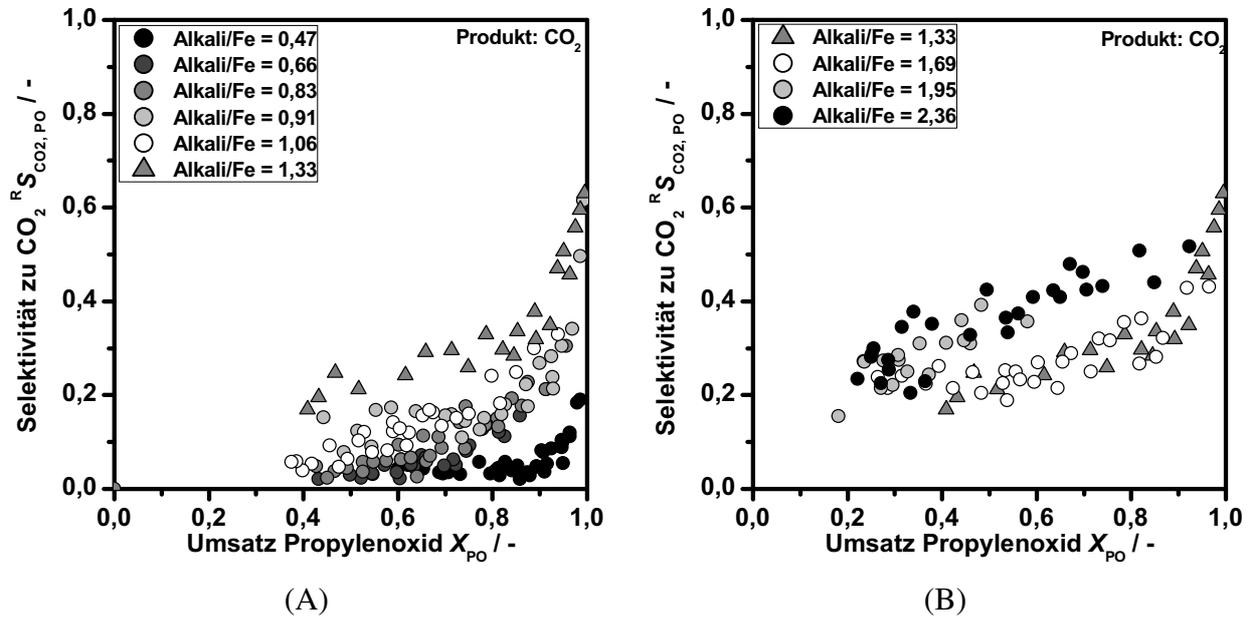


Abbildung C.18: Umsetzung von Propylenoxid: Selektivität zu CO_2 als Funktion des Umsatzes bei unterschiedlichen Alkali/Eisen-Verhältnissen. 1 Gew.-% Fe, $T_R = 375^\circ\text{C}$, $t_V = 30\text{--}210$ min, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .

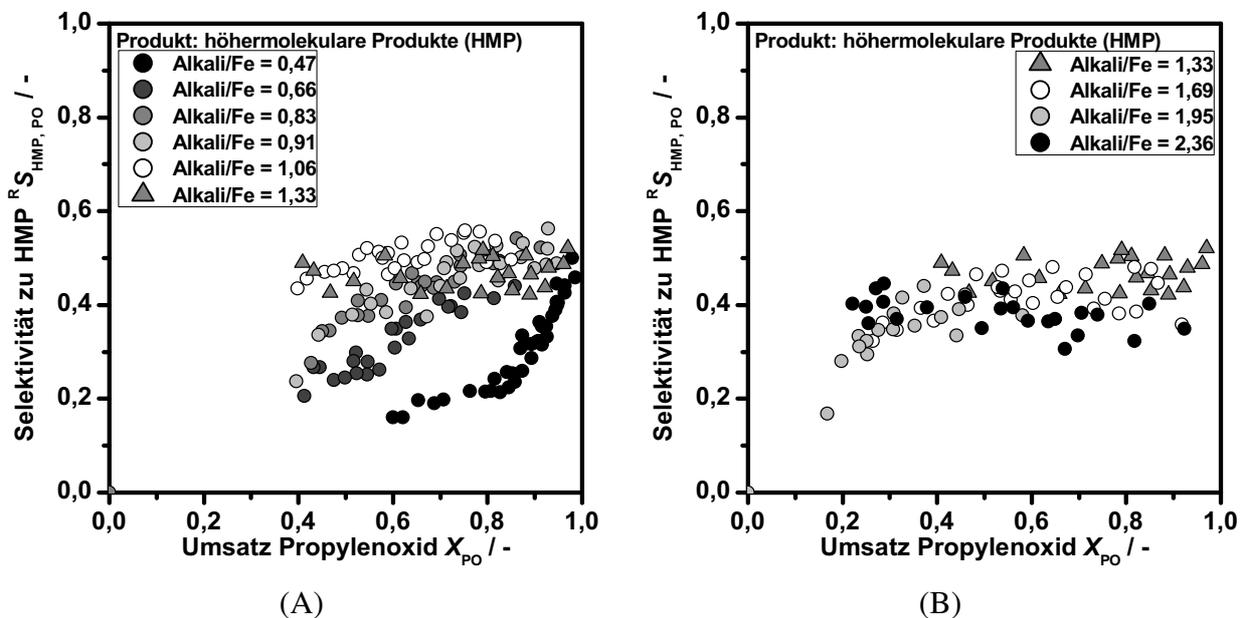
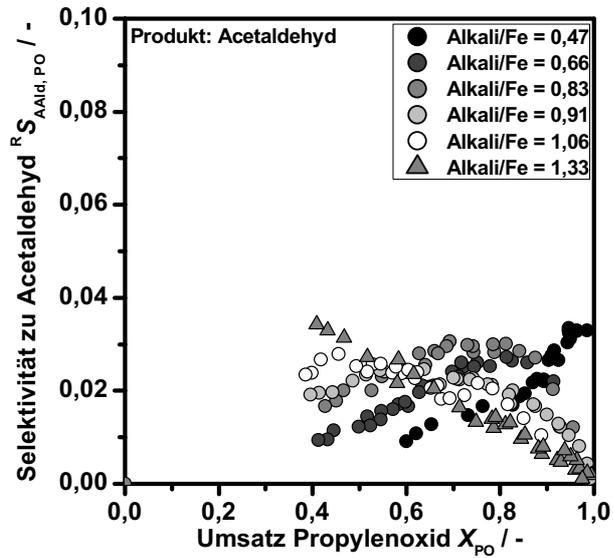
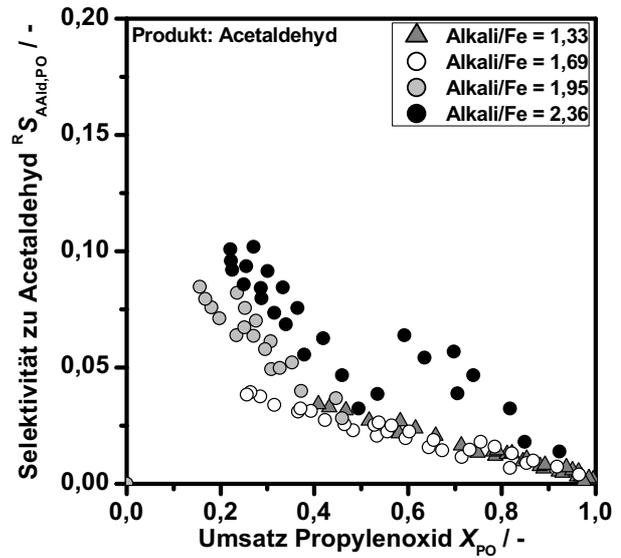


Abbildung C.19: Umsetzung von Propylenoxid: Selektivität zu höhermolekularen Produkten (HMP) als Funktion des Umsatzes bei unterschiedlichen Alkali/Eisen-Verhältnissen. 1 Gew.-% Fe, $T_R = 375^\circ\text{C}$, $t_V = 30\text{--}210$ min, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .

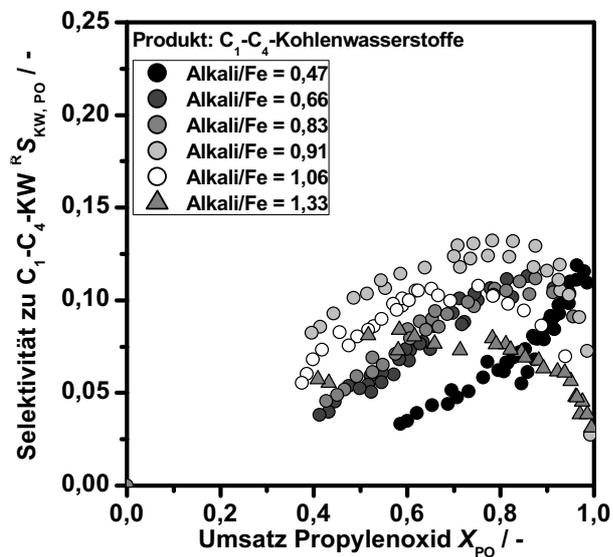


(A)

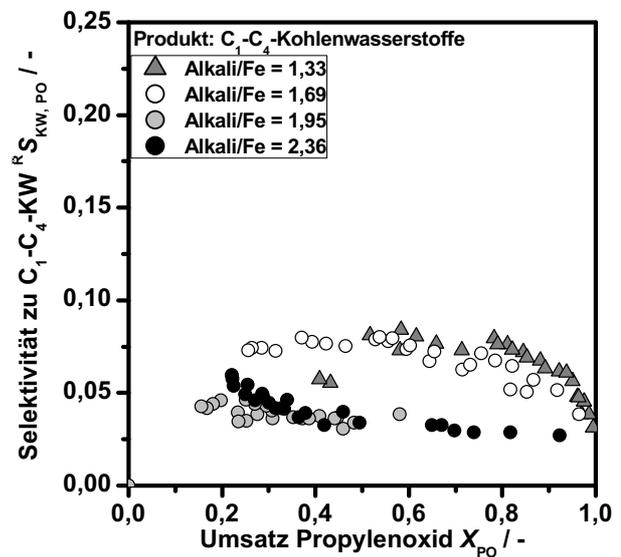


(B)

Abbildung C.20: Umsetzung von Propylenoxid: Selektivität zu Acetaldehyd als Funktion des Umsatzes bei unterschiedlichen Alkali/Eisen-Verhältnissen. 1 Gew.-% Fe, $T_R = 375^\circ\text{C}$, $t_V = 30\text{--}210$ min, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .



(A)



(B)

Abbildung C.21: Umsetzung von Propylenoxid: Selektivität zu Acetaldehyd als Funktion des Umsatzes bei unterschiedlichen Alkali/Eisen-Verhältnissen. 1 Gew.-% Fe, $T_R = 375^\circ\text{C}$, $t_V = 30\text{--}210$ min, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .

C.3 Ergänzende Diagramme zum Reaktionsnetzwerk

In den Abbildungen C.22 und C.23 sind die Selektivitäten zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen und zu Acetaldehyd für jede Substanz einzeln als Funktion des Umsatzes dargestellt. Im Hauptteil der Arbeit wurden die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe so behandelt, als würde nur eine einzige Substanz vorliegen. Abbildung C.24 zeigt die Selektivitäten der Stoffe Acetaldehyd, Propen und Allylalkohol in der Umsetzung von Propanal.

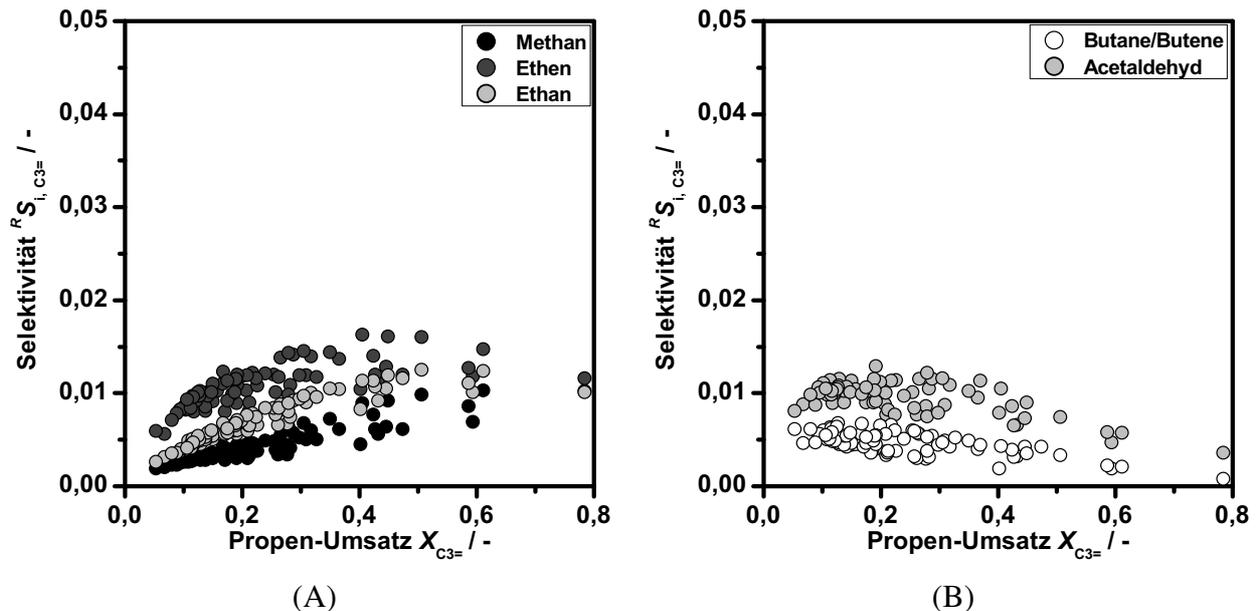


Abbildung C.22: Propen-Umsetzung: Selektivität zu A) Methan, Ethen und Ethan und zu B) Acetaldehyd und Butanen/Butenen als Funktion des Umsatzes. Katalysator: Fe1,0Cs3,6-E, $T_R = 375\text{ °C}$, $t_V = 30\text{--}210\text{ min}$, 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N_2O .

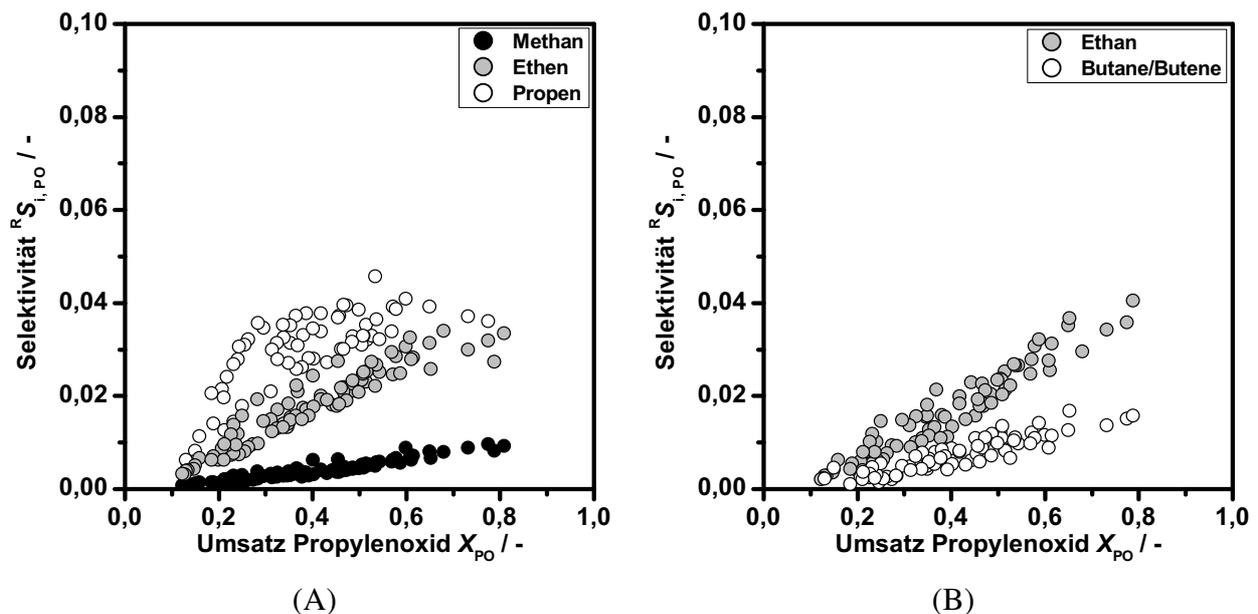


Abbildung C.23: Propylenoxid-Umsetzung: Selektivität zu A) Methan, Ethen, Propen und zu B) Ethen und Butanen/Butenen als Funktion des Umsatzes. Katalysator: Fe0,1Cs0,2-E, $T_R = 375\text{ °C}$, $t_V = 30\text{--}210\text{ min}$, 0,1–0,4 Vol.-% Propylenoxid, 15 Vol.-% N_2O .

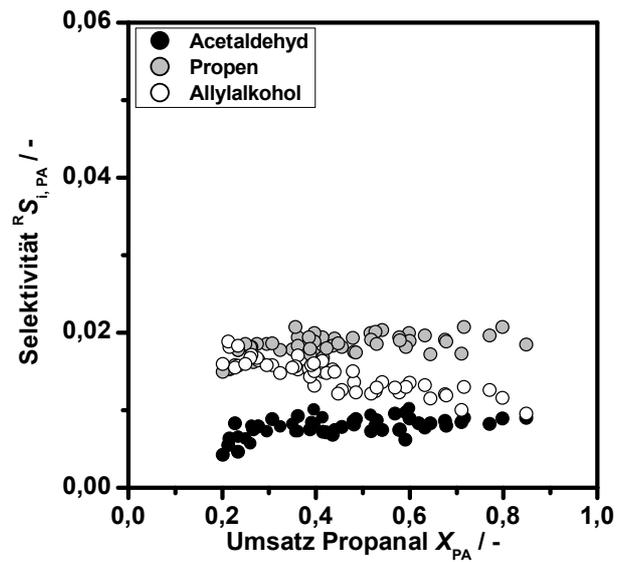


Abbildung C.24: Propanal-Umsetzung: Selektivität zu Acetaldehyd, Propen und Allylalkohol als Funktion des Propanal-Umsatzes. Katalysator: Fe_{0,1}Cs_{0,2}-E, $T_R = 375$ °C, $t_V = 30$ –210 min, 0,1–0,3 Vol.-% Propanal, 2 Vol.-% N₂O.

D Quellcodes zur Modellierung der Reaktionskinetik

Im Folgenden sind die Quellcodes dargestellt, die zur Modellierung der Reaktionskinetik mit der Software MATLAB verwendet wurden. Das Vorgehen bei der Modellierung und die verwendeten Annahmen und Berechnungsmethoden sind in Abschnitt 8.1 dargestellt. Eine Übersicht über den Ablauf der Modellierung und das Zusammenspiel der verschiedenen Unterfunktionen ist in Abbildung 8.2 in Abschnitt 8.1.5 gegeben.

Die Datei `C3POHauptprogramm.m` ruft die Funktionen `LeastSquareSchaetzer`, `Differentialgleichung` und `Ausgabe` auf, die zur Lösung des mathematischen Problems und zur Ausgabe der berechneten Daten benötigt werden. Zusätzlich werden aus der Datei `MessdatenPropen.m` die experimentellen Daten (Konzentrationen der Substanzen als Funktion der modifizierten Verweilzeit) eingelesen. Das Programm ist so strukturiert, dass die Modellierung von den Edukten Propen, Propylenoxid oder Propanal ausgehen kann. Das Edukt wird zu Beginn der Modellierung ausgewählt. Eine Veränderung des Reaktionsnetzwerkes ist durch Anpassung der Matrix `Quellter` einfach möglich, die die stöchiometrischen Koeffizienten jeder Substanz in jeder Reaktion enthält. Zusätzlich ist dann auch eine Anpassung der Differentialgleichungen notwendig, die in der Funktion `Differentialgleichung` enthalten sind.

Die Parameteranpassung erfolgt iterativ durch Minimierung der Fehlerquadrate mit Hilfe der MATLAB-Funktion `lsqnonlin`. Ausgegeben werden die angepassten Parameter, die Vertrauensbereiche der Parameter (mit 95 % Wahrscheinlichkeit) sowie Angaben zur Anpassung, wie den Wert der Zielfunktion und den mittleren relativen Fehler. Darüber hinaus werden die gemessenen und die berechneten Konzentrationen der berücksichtigten Substanzen als Funktion der modifizierten Verweilzeit in einem Diagramm ausgegeben. Zusätzlich wird die Cross-Correlation-Matrix berechnet und in einem Farbverlaufs-Diagramm ausgegeben.

C3POHauptprogramm.m

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%% Programm zur Anpassung kinetischer Parameter an Messdaten %%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%% Als Beispielreaktion dient die Epoxidierung von Propen mit N2O, die
%%% in folgendem vereinfachten Reaktionsschema abläuft:
%%%
%%%
%%% (1) C3H6 + 2 N2O --> PO (Propylenoxid)
%%% (2) C3H6 + 2 N2O --> 3 Koks
%%% (3) PO --> AA (Allylalkohol)
%%% (4) PO --> PA (Propanal)
%%% (5) AA --> AC (Aceton)
%%% (6) AA --> PA
%%% (7) AA --> 3 Koks
%%% (8) PA --> 3 Koks
%%%
%%% Angepasst werden die Konzentrationsverläufe von Propen, PO, PA, AC, AA,
%%% Koks (als C1) und N2O
%%%
%%% Das Programm greift auf folgende Unterprogramme zu:
%%% MessdatenPropen.m --> enthält die Messdaten die dem Modell zu Grunde liegen
%%% LeastSquareSchaetzer.m --> Findet das Minimum der Fehlerquadrate
%%% (oder versucht es zumindest)
%%% Differentialgleichungen.m --> enthält das DGL-System, das die
%%% Reaktionen beschreibt
%%% Ausgabe.m --> erzeugt die Ausgabe der Messdaten und der angepassten
%%% Kurven in Diagrammen

%%% allgemeines Ausgabeformat ist 1.0000e+001
format short e;

%%% Starten der Stoppuhr zur Zeitmessung
tic;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%% EINGABE DER MODELLIERUNGSBEDINGUNGEN %%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%%% Auswahl des Eduktes
%%% Propen = 1
%%% PO = 2
%%% PA = 3
Edukt = 1;

%%% Iterationsschritte
Iterationen = 50;

%%% Startwerte (Schätzung) der kinetischen Parameter
%
% Das DGL-System (s. Differentialgleichungen) enthält 13 Parameter zur
% Anpassung ( k(1) - k(13) ). Hier werden die Anfangswerte für die
% Iteration gesetzt ( Startwerte(1) - Startwerte(13) ).
% k(1)-k(8) sind dabei 'normale' kinetische Konstanten

```

D Quellcodes zur Modellierung der Reaktionskinetik

```
% k(9)-k(13) können als Sorptionsparameter im LHHW-Mechanismus verstanden
% werden (mit Betonung auf 'können', denn ob der Mechanismus stimmt weiss
% keiner!)
Startwerte(1:8) = 1e-4;
Startwerte(9:13) = 10;

%% eine (!) gute Anpassung wurde erzielt mit dem Parametersatz
% Startwerte = [7.7e-4 2.0e-4 7.5e-3 1.1e-3 1.7e-2 6.7e-2 1.2e-1 6.6e-1...
%               9.9e+0 3.1e+2 2.6e+3 2.6e+3 8.1e+0];

%% Quellterm für die Reaktionen
% Matrix enthält die Stöchiometrischen Koeffizienten jeder Substanz für
% jede Reaktion
% z.B. wird in Reaktion 1 Propen und 2 N2O umgesetzt (-1, bzw. -2)
% und PO entsteht (+1)
%
%   Reaktionen ->
%           1   2   3   4   5   6   7   8   Substanzen |
Quellterm = [  -1  -1   0   0   0   0   0   0   ;%% Propen  V
              +1   0  -1  -1   0   0   0   0   ;%% PO
              0   0   0  +1   0  +1   0  -1   ;%% PA
              0   0   0   0  +1   0   0   0   ;%% Aceton
              0   0  +1   0  -1  -1  -1   0   ;%% Allylalkohol
              0  +3   0   0   0   0  +3  +3   ;%% Koks (gewertet als C1)
              -2  -2   0   0   0   0   0   0   ;%% N2O
              ];

%% Bestimmen der Anzahl an Substanzen
Substanzen = size(Quellterm,1);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%% MESSDATEN EINLESEN UND AUFBEREITEN %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%% Einlesen der Messdaten
MessdatenPropen;
% Diese Datei enthält die Daten in der Form von Matrizen der Form:
%
% Substanzen ----> Propen  Propylenoxid  Propanal Aceton Allylakohol Koks N2O taumod
% Verweilzeiten
% |
% |
% V

% Die einzelnen Datensatz-Matrizen werden in je eine "Zelle" innerhalb des
% Zell-Arrays 'Messdaten' gefasst, in diesem Fall untereinander:
switch Edukt
  case{1} % Propen
    Messdaten = {Data_1_15; Data_2_30; Data_3_15; Data_5_15; Data_1_20; Data_1_5};
  case{2} % PO
    Messdaten = {Data_01_15PO; Data_02_15PO; Data_04_15PO; Data_02_2PO; Data_02_5PO};
  case{3} % PA
    Messdaten = {Data_01_2PA; Data_02_2PA; Data_03_2PA; Data_02_15PA};
end
```

```

% Der Zugriff auf eine ganze Matrix (d.h. einen Datensatz) erfolgt durch
% 'Messdaten{a}', der Zugriff auf einen Teil dieser Matrix erfolgt durch
% 'Messdaten{a}(b:c,d:e)'

%%% Bestimmen der Anzahl verwendeter Messreihen
AnzahlMessreihen = size(Messdaten,1);

% aus den Messdaten werden die Konzentrationsverläufe und die Verweilzeiten
% extrahiert und in einzelne Zell-Arrays verstaut
for k = 1:1:AnzahlMessreihen
    %%% Extrahieren der Verweilzeiten jeder Messreihe (stehen in der letzten
    %%% Spalte)
    Verweilzeiten{k} = Messdaten{k}(:,end);

    %%% Extrahieren der Konzentrationsverläufe jeder Messreihe
    Konzentrationen_gemessen{k} = Messdaten{k}(:,1:Substanzen);
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%% START DER ANPASSUNG %%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%%% Anzahl der anzupassenden Parameter
AnzahlParameter = size(Startwerte,2);

%%% Randbedingungen für die Anpassung festlegen
% keine Parameterwerte kleiner Null erlauben
Untergrenze = zeros(1,AnzahlParameter);

% Obergrenze für Parameter ist Unendlich
Obergrenze = inf * ones(1,AnzahlParameter);

% Definieren der Optionen für den LeastSquareSchätzer
options = optimset('Diagnostics','on',... % Display diagnostic information
                  'Display','iter',... % bei jeder Iteration aktuellen Stand anzeigen
                  'MaxIter',Iterationen,... % Maximum number of iterations
                  'MaxFunEvals',Iterationen*(AnzahlParameter+1),...
                  'TolFun',1e-10,... % Termination tolerance on the function value (relativ)
                  'TolX',1e-12,... % Termination tolerance on x
                  'DiffMaxChange',100,... % Max change in variables for finite differencing.
                  'DiffMinChange',1e-8... % Min change in variables for finite differencing.
                  );

% Die Matlab-Funktion 'lsqnonlin' löst das Minimierproblem das im
% Unterprogramm 'LeastSquareSchaetzer' gegeben ist
                    % RÜCKGABE-Werte von 'lsqnonlin'
[optimierteParameter,... % die angepassten Parameter
 resnorm,... % die Summe der Fehlerquadrate
 RelativeFehlerMatrix,... % die Matrix mit den relativen Fehlern an jeder Stelle
 exitflag,... % s. Hilfe
 output,... % s. Hilfe
 lambda,... % s. Hilfe
 JacobiMatrix]... % die Jacobi-Matrix
= lsqnonlin(... % INPUT-Parameter für 'lsqnonlin'

```

```

'LeastSquareSchaetzer',... % Funktion, die das Optimier-Problem enthält
Startwerte,...           % Startwerte für die anzupassenden Parameter
Untergrenze,Obergrenze,... % Unter- und Obergrenze für die Parameter
options,...              % Optionen für 'lsqnonlin' (s. oben)
Konzentrationen_gemessen,...% INPUT-Parameter für 'LeastSquareSchaetzer'
Verweilzeiten,...       %
Quellterm,...           %
AnzahlMessreihen,...    %
Edukt);                 %

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%% AUSGABE VORBEREITEN %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%% Güte der Anpassung bestimmen
%%% Bestimmung der Anzahl der Messpunkte
    AnzahlMesspunkte = numel(RelativeFehlerMatrix);

%%% Berechnung des mittleren relativen Fehlers pro Messpunkt
    MittlRelFehler = sum(sum(RelativeFehlerMatrix))/AnzahlMesspunkte;

%%% Freiheitsgrade = Anzahl der Messpunkte - Anzahl der Angepassten
%%% Parameter
    Freiheitsgrade = AnzahlMesspunkte-AnzahlParameter;

%%% Goodness of Fit = Fehlerquadrat-Summe / Freiheitsgrade
    goodness = resnorm/(Freiheitsgrade);

%%% Zusammenstellen des Analysevektors
    analyse_ausgabe = [resnorm MittlRelFehler Freiheitsgrade goodness];

%% Berechnung des Konfidenzintervalles
% Die Funktion 'nlparci' bestimmt den Vertrauensbereich der angepassten
% Parameter, auf Grundlage der statistischen Messfehler. Diese werden
% wiederum bestimmt mittels der einzelnen Fehler ('RelativeFehlerMatrix')
% und der Jacobi-Matrix (Ableitung der berechneten Konzentrationen nach
% allen Parametern). 1-'alpha' gibt die gewünschte Wahrscheinlichkeit an,
% dass der Parameter in dem angegebenen Intervall liegt. Bei 'alpha'=0.05,
% liegt der Parameter zu 95% im Intervall.
Konfidenzintervall =...
    nlparci(optimierteParameter,...
    RelativeFehlerMatrix,...
    'jacobian', JacobiMatrix,...
    'alpha', 0.05);

%%% Parameter zusammen mit jeweiligem Konfidenzintervall in eine Matrix
parameter = [optimierteParameter' Konfidenzintervall];

%%% Relativen Vertrauensbereich berechnen
IntervallRelativ = (parameter(:,1)-parameter(:,2))./parameter(:,1);

%%% Zusammenstellen der Ausgabe-Matrix
nummerierung = 1:AnzahlParameter;

```

```

parameter_ausgabe =... [nummerierung' parameter(:,1)
parameter(:,1)-parameter(:,2) IntervallRelativ];

%% Berechnung der Cross-Correlation Matrix
% Diese Matrix gibt den Grad an, wie zwei Parameter linear korreliert sind.
% Ziel ist es möglichst unkorrelierte Parameter zu haben, d.h. einen
% Korrelierungsfaktor von null zu haben

%%% Erzeugen der Varianz-Covarianz-Matrix
VarCorMatrix =(JacobiMatrix'*JacobiMatrix)^(-1)*goodness;

%%% Vorbelegen der der Cross-Correlation Matrix mit Nullen
CorrelationMatrix=zeros(AnzahlParameter,AnzahlParameter);

%%% Berechnen der einzelnen Glieder der Matrix
for a = 1:1:AnzahlParameter
    for b = 1:1:AnzahlParameter
        CorrelationMatrix(a,b) = ...
            VarCorMatrix(a,b) / sqrt(VarCorMatrix(a,a) * VarCorMatrix(b,b));
    end
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%% AUSGABE %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%% Ausgabe der Parameter mit Information zur Güte der Berechnung
format short e; disp(' ')
disp('    Nummer    | Parameter    | Konfidenzintervall (Wahrscheinlichk. 95 %)')
disp('            |              | +/- absolut | +/- relativ')
disp(parameter_ausgabe) disp(' ') disp('            mittl. rel.')
disp(Freiheits- Goodness') disp('    Resnorm    Fehler    grade
of Fit') disp(analyse_ausgabe)

%% Ausgabe der simulierten Konzentrationsverläufe und der Messdaten in
%% Diagrammen
Ausgabe; %%% separate Funktion

%% Ausgabe der Cross-Correlation-Matrix in einem Farbverlaufs-Diagramm
% den Betrag der Korrelierungsfaktoren bilden
C=abs(CorrelationMatrix);

% Das Diagramm erzeugen und beschriften
figure; % ein leeres Diagramm erstellen
imagesc(C); % Die Matrix wird als Bild (mit Farbcodierung) geplottet
colorbar; % Einblenden der Legende
xlabel('Parameter-Nr. ');ylabel('Parameter-Nr. '); % Achsenbeschriftung
axis square; % x- und y-Achse gleiche Länge
title('Cross-Correlation-Matrix');

%% Stoppen der Stoppuhr und Ausgabe der verstrichenen Zeit
toc

```

Funktion LeastSquareSchaetzer.m

```

function Zielfunktion = ...
    LeastSquareSchaetzer(Parameter, Konzentrationen_gemessen, Verweilzeiten, ...
        Quellterm, AnzahlMessreihen, Edukt)

% Leerung und Definition der Variable Zielfunktion, da diese in einer Schleife aufgefüllt wird
Zielfunktion = [];

for a = 1:1:AnzahlMessreihen;
    % Anfangskonzentrationen der aktuellen Messreihe
    % stehen in der ersten Zeile der Konzentrations-Matrix
    Anfangswerte = Konzentrationen_gemessen{a}(1,:); % mol/m3

    % Lösen des DGL-Systems, das in 'Differentialgleichungen' enthalten ist
    % RÜCKGABE-Werte des Solvers
    [ t,... % Vektor t, der die Zeitschritte enthält
        Konzentrationen_berechnet{a}]... % Matrix der berechneten Konzentrationen
    = ode45(... % DGL-Löser
        'Differentialgleichungen',... % Unterfunktion, die das DGL-System enthält
        Verweilzeiten{a},... % Stützstellen für die Integration
        Anfangswerte,... % Eintrittskonzentrationen
        [],... % Optionen für den Solver (leer = Standard)
        Parameter,... % Übergabe der von der Funktion
        Quellterm,... % 'Differentialgleichungen' erwarteten
        Edukt); % Variablen 'k' und 'Quellterm' und welches Edukt verwendet wird

    % Sonderfall: wenn nur ein einziger Messpunkt (zusätzlich zur
    % Anfangskonzentration) vorhanden ist, wird durch 'Verweilzeiten' keine
    % Schrittweite für den DGL-Löser angegeben. In diesem Fall legt MATLAB
    % selbst eine Schrittweite fest. Für die Auswertung wird aber nur der
    % erste und der letzte Wert benötigt, deshalb werden die dazwischen
    % liegenden Zeilen gelöscht
    if (size(Konzentrationen_gemessen{a},1) == 1)
        Konzentrationen_berechnet{a}(2:end-1,:) = [];
    end

    %%% in die Differenz gehen nur die von Null verschiedenen Werte ein
    %%% und nicht die Startwerte:
    %%% finde die Spalten mit gemessener Konzentration von Null ...
    Nullen = find(sum(Konzentrationen_gemessen{a}) == 0);
    %%% ... und eliminiere
    %%% sie aus dem Datensatz zur Auswertung
    Konzentrationen_gemessen{a}(:,Nullen) = [];
    Konzentrationen_berechnet{a}(:,Nullen) = [];

    % Matrix, die die (Beträge der) relativen Fehler zwischen gemessenen und
    % berechneten Konzentrationen enthält (ohne die Anfangskonzentrationen)
    RelativeFehler =...
        abs(1-(Konzentrationen_berechnet{a}(2:end,:))...
            ./Konzentrationen_gemessen{a}(2:end,:)));

    %%% Definition der zu minimierenden Funktion
    % Aufbau der Matrix quasi im Vorbeigehen. Bei jedem Durchlauf wird die

```

```
% aktuelle Konzentrations-Matrix zu den vorherigen hinzugefügt
% (untereinander)
    Zielfunktion = [ Zielfunktion;
                    RelativeFehler];
end;
```

Funktion Differentialgleichungen.m

```
%% Diese Unterfunktion enthält die Differentialgleichungen für die Epoxidierung von Propen
%
% Es werden folgende Reaktionen berücksichtigt (s. Quellterm im Hauptprogramm):
% (1) C3H6 + 2 N2O --> PO (Propylenoxid)
% (2) C3H6 + 2 N2O --> 3 Koks
% (3) PO --> AA (Allylalkohol)
% (4) PO --> PA (Propanal)
% (5) AA --> AC (Aceton)
% (6) AA --> PA
% (7) AA --> 3 Koks
% (8) PA --> 3 Koks
%
% Die angegebenen Berechnungen innerhalb der eckigen Klammern [] stellen
% die Geschwindigkeitsgesetze für die einzelnen Reaktionen dar, z.B. für
% Reaktion 1:  $r(1) = k(1) * C(1)$ . Der entstehende Vektor wird mit der
% Matrix 'Quellterm' multipliziert, so dass die tatsächliche
% Differentialgleichung entsteht, z.B. für Propen:
%  $dc(\text{Propen})/dt = -(k(1) * C(1)) - (k(2) * C(1))$ 
%
% 'C' ist ein Vektor, der alle Konzentrationen enthält:
% C(1) = C_Propen,
% C(2) = C_PO
% C(3) = C_PA
% C(4) = C_AC
% C(5) = C_AA
% C(6) = C_Koks
% C(7) = C_N2O
function dydt = Differentialgleichungen(t,C,Platzhalter,k,Quellterm,
Edukt)

dydt = Quellterm * [
    %r(1) =
    k(1) * C(1) / (1 + k(9) * C(1));
    %r(2) =
    k(2) * C(1) / (1 + k(9) * C(1));
    %r(3) =
    k(3) * C(2) / (1 + k(10) * (C(3) + C(5)));
    %r(4) =
    k(4) * C(2) / (1 + k(10) * C(3) + k(11)*C(5));
    %r(5) =
    k(5) * C(5) / (1 + k(10) * C(3) + k(11)* C(5));
    %r(6) =
    k(6) * C(5) / (1 + k(10) * C(3) + k(11)* C(5));
    %r(7) =
    k(7) * C(5) / (1 + k(10) * C(3) + k(11)* C(5));
```

```

%r(8) =
k(8) * C(3) / (1 + k(9)*C(1) + k(12) * C(3)) * C(7) / (1+ k(13)*C(7));
];

```

Funktion Ausgabe .m

```

%% Simulation der Kurvenverläufe mit den angepassten Parametern
%%%% Lösen des DGL-Systems mit vielen kleinen Schritten um eine schöne Ausgabe
%%%% zu bekommen

% Auswahl des Verweilzeitbereiches für die Simulation
Simulierte_Verweilzeit = (0:10:5000);

% Vorbelegen der Zellen zur Geschwindigkeitsoptimierung (wirklich nötig?)
Konzentrationen_simuliert = cell(1,AnzahlMessreihen);

% Start der Simulation (für jede Messreihe wird eine Integration
% durchgeführt)
for a = 1:1:AnzahlMessreihen;
    % Anfangskonzentrationen der aktuellen Messreihe
    % stehen in der ersten Zeile der Konzentrations-Matrix
    Anfangswerte = Konzentrationen_gemessen{a}(1,:);

    % Lösen des DGL-Systems, das in 'Differentialgleichungen' enthalten ist
    [ t,... % RÜCKGABE-Werte des Solvers
      Konzentrationen_simuliert{a}]... % Vektor t, der die Zeitschritte enthält
      % Matrix der berechneten Konzentrationen
    = ode23(... % DGL-Löser
      'Differentialgleichungen',... % Unterfunktion, das das DGL-System enthält
      Simulierte_Verweilzeit,... % Stützstellen für die Integration
      Anfangswerte,... % Eintrittskonzentrationen
      [],... % Optionen für den Solver (leer = Standard)
      optimierteParameter,... % Übergabe der von der Funktion
      Quellterm,... % 'Differentialgleichungen' erwarteten
      Edukt); % Variablen 'k' und 'Quellterm' und welches Edukt verwendet wird

end;

%% Ausgabe der simulierten Kurvenverläufe

% Farb- und Marker-Vektoren für die Ausgabe mit verschiedenen farbigen
% Linien und Symbolen (s. Hilfe unter 'LineSpec'):
% 'r'ed, 'g'reen, 'b'lue, blac'k', 'm'agenta, 'c'yan, 'y'ellow
% 'o', 'x', '+' : selbsterklärend
% 's'quare, 'd'iamond, 'h':Stern
Farben = ['r' 'g' 'b' 'k' 'm' 'c' 'y'];
Marker = ['o', 's', 'd', 'h', 'x', '+', 'o'];

% Retain current graph not in figure
hold off

% In einem einzigen Fenster werden 6 Diagramme generiert, die die
% gemessenen und die berechneten Konzentrationen je einer Substanz

```

```
% für alle Messreihen enthalten

for b = 1:1:(Substanzen-1); % nur 6 Substanzen, N2O wird nicht gezeichnet
    subplot(2,3,b); % Auswahl des jeweiligen Diagramms
    hold on % GRaphen werden zu dem Diagramm hinzugefügt, ohne vorheriges
        %Leeren des Diagramms

    % für die jeweilige Substanz werden die Konzentrationen aus den
    % Messdaten und den berechneten Daten extrahiert und jede Messreihe mit
    % einer anderen Farbe gezeichnet
    for a = 1:1:AnzahlMessreihen;
        c = Farben(a); %Auswahl der Farbe für die Messreihe
        m = Marker(a); % Auswahl des Markers für die Messreihe

        % die Simulation wird als Linie ohne Marker gezeichnet
        plot(Simulierte_Verweilzeit, Konzentrationen_simuliert{a}(:,b), 'Color', c);
        hold on
        % die Messwerte werden mit Markern und ohne Linie gezeichnet
        plot(Verweilzeiten{a}, Konzentrationen_gemessen{a}(:,b), m, 'Color', c);
    end;

    % Achsenbeschriftung hinzufügen
    xlabel('mod. Verweilzeit /kg*s/m^3')
    ylabel('Konzentration C /mol/m^3')

end;

% Skalierung für die x- und y-Achse
switch Edukt
    case{1} %Propen
        tmod = 3000;
        ymax=[1.5 0.05 0.015 0.025 0.006 1.5];
    case{2} % PO
        tmod = 300;
        ymax=[1.5 0.15 0.015 0.008 0.01 0.1];
    case{3} % PA
        tmod = 300;
        ymax=[1.5 0.05 0.1 0.012 0.006 0.2];
end

% Beschriftung und Skalierung der einzelnen Diagramme
subplot(2,3,1); title('Propen'); axis([0 tmod 0 ymax(1)])
subplot(2,3,2); title('Propylenoxid');axis([0 tmod 0 ymax(2)])
subplot(2,3,3); title('Propanal'); axis([0 tmod 0 ymax(3)])
subplot(2,3,4); title('Aceton');axis([0 tmod 0 ymax(4)])
subplot(2,3,5); title('Allylalkohol');axis([0 tmod 0 ymax(5)])
subplot(2,3,6); title('HMP + Rest');axis([0 tmod 0 ymax(6)])
```

Datei MessdatenPropen.m

```

%% Konzentrationen in mol/m3
% Substanzen ---->
% Verweilzeit
% |
% | Matrix 1 Versuch = [size(Substanzen),size(Verweilzeiten)]
% V

%%% Konzentrationen aus der Umsetzung von Propen
% 1 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N2O
      % Propen   PO      PA      Aceton Allylalk C-Rest  N2O      taumod
Data_1_15 = [ 0.2802  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  3.4277  0.00
              0.2622  0.0073  0.0008  0.0004  0.0004  0.0271  3.4119  200.31
              0.2647  0.0065  0.0007  0.0003  0.0004  0.0229  3.3993  200.32
              0.2506  0.0108  0.0012  0.0008  0.0006  0.0490  3.3852  320.49
              0.2465  0.0109  0.0012  0.0008  0.0007  0.0607  3.3839  400.61
              %0.2462  0.0098  0.0013  0.0010  0.0006  0.0640  3.3704  400.62
              0.2304  0.0132  0.0016  0.0019  0.0009  0.0968  3.3360  640.98
              0.2292  0.0139  0.0017  0.0018  0.0007  0.0985  3.3228  801.23
              0.2245  0.0134  0.0017  0.0021  0.0007  0.1134  3.3223  801.24
              0.2250  0.0117  0.0019  0.0023  0.0012  0.1148  3.3037  801.25
              0.1919  0.0134  0.0020  0.0039  0.0012  0.2033  3.2226  1204.85
              0.1712  0.0142  0.0018  0.0052  0.0009  0.2606  3.1952  1602.45];

% 3 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N2O
Data_3_15 = [ 0.8599  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  3.4028  0.00
              0.8188  0.0138  0.0025  0.0010  0.0009  0.0687  3.3571  400.61
              0.8154  0.0138  0.0026  0.0012  0.0009  0.0782  3.3365  400.62
              0.7980  0.0189  0.0036  0.0020  0.0013  0.1083  3.3157  640.98
              0.7752  0.0196  0.0045  0.0027  0.0012  0.1700  3.2807  801.23
              0.7427  0.0250  0.0049  0.0039  0.0019  0.2448  3.2404  1068.30
              0.7130  0.0278  0.0063  0.0067  0.0024  0.3108  3.2098  1602.45
              0.6803  0.0292  0.0073  0.0094  0.0031  0.3918  3.0151  2356.55];

% 5 Vol.-% Propen, 15 Vol.-% N2O
Data_5_15 = [ 1.4439  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  3.3854  0.00
              1.3759  0.0200  0.0044  0.0020  0.0013  0.1209  3.2820  640.98
              1.3694  0.0225  0.0060  0.0029  0.0014  0.1253  3.2741  801.23
              1.3083  0.0265  0.0070  0.0039  0.0022  0.2881  3.2460  1068.30
              1.2709  0.0323  0.0093  0.0068  0.0029  0.3650  3.1970  1602.45
              1.2607  0.0357  0.0122  0.0100  0.0051  0.3607  3.0142  2356.55];

% 2 Vol.-% Propen, 30 Vol.-% N2O
Data_2_30 = [ 0.5689  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  6.8447  0.00
              0.5522  0.0090  0.0015  0.0005  0.0006  0.0153  6.7985  254.36
              0.5261  0.0136  0.0021  0.0011  0.0009  0.0754  6.7554  400.61
              0.5060  0.0158  0.0028  0.0019  0.0012  0.1236  6.7385  640.98
              0.4939  0.0170  0.0032  0.0025  0.0011  0.1538  6.6975  801.23
              0.4672  0.0211  0.0036  0.0039  0.0016  0.2148  6.6516  1068.30
              0.4346  0.0238  0.0042  0.0058  0.0023  0.2948  6.5446  1602.45
              0.3762  0.0272  0.0040  0.0092  0.0023  0.4501  6.3873  2356.55];

% 1 Vol.-% Propen, 20 Vol.-% N2O

```

D Quellcodes zur Modellierung der Reaktionskinetik

```
Data_1_20 = [ 0.2798  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  4.7700  0.00
             0.2571  0.0076  0.0009  0.0005  0.0004  0.0400  4.7276  246.53
             0.2450  0.0099  0.0013  0.0011  0.0006  0.0658  4.7095  400.61
             0.2222  0.0119  0.0015  0.0020  0.0008  0.1242  4.6509  640.98
             0.1883  0.0138  0.0019  0.0039  0.0016  0.2108  4.5533  1204.85
             0.1671  0.0156  0.0018  0.0054  0.0009  0.2669  4.5351  1602.45];

% 1 Vol.-% Propen, 5 Vol.-% N2O
Data_1_5 = [ 0.2817  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  1.1563  0.00
            0.2671  0.0052  0.0008  0.0004  0.0003  0.0231  1.1382  200.31
            0.2649  0.0059  0.0011  0.0006  0.0004  0.0265  1.1335  246.53
            0.2601  0.0061  0.0014  0.0007  0.0004  0.0387  1.1214  320.49
            0.2529  0.0077  0.0014  0.0011  0.0005  0.0542  1.1187  400.61
            0.2350  0.0094  0.0018  0.0020  0.0007  0.0983  1.1025  640.98
            0.2143  0.0100  0.0023  0.0034  0.0015  0.1510  1.0026  1204.85
            0.2069  0.0095  0.0025  0.0036  0.0010  0.1746  1.0021  1602.45];

%%% Konzentrationen aus der Umsetzung von Propylenoxid

% 0,1 Vol.-% PO, 15 Vol.-% N2O
%          Propen   PO          PA          Aceton   Allylalk   Rest      N2O    taumod
Data_01_15PO = [ 0.000000  0.029638  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  3.619  0.00
                0.000000  0.016881  0.002136  0.001081  0.001490  0.024152  3.619  64.90
                0.000000  0.012773  0.001791  0.001697  0.000709  0.038006  3.619  108.17
                0.000000  0.003744  0.000193  0.002963  0.000152  0.067758  3.619  216.33];

% 0,2 Vol.-% PO, 15 Vol.-% N2O
Data_02_15PO = [ 0.000000  0.067532  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  3.619  0.00
                0.000000  0.058446  0.002389  0.000340  0.002930  0.010280  3.619  14.98
                0.000000  0.053547  0.003605  0.001127  0.003480  0.017318  3.619  38.94
                0.000000  0.051861  0.004096  0.001331  0.003101  0.021428  3.619  64.90
                0.000000  0.043680  0.005126  0.002265  0.002707  0.041259  3.619  108.17
                %0.000000  0.041387  0.005439  0.002998  0.003315  0.043179  3.619  139.07
                0.000000  0.031270  0.005087  0.003812  0.001185  0.078533  3.619  216.33];

% 0,4 Vol.-% PO, 15 Vol.-% N2O
Data_04_15PO = [0.000000  0.121531  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  3.619  0.00
                0.000000  0.093996  0.008194  0.002443  0.007178  0.029160  3.619  64.90
                0.000000  0.089438  0.009311  0.002982  0.005844  0.041867  3.619  108.17
                0.000000  0.076778  0.009746  0.004905  0.004396  0.077115  3.619  216.33];

% 0,2 Vol.-% PO, 2 Vol.-% N2O
Data_02_2PO = [0.000000  0.066440  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.482  0.00
               0.000000  0.030903  0.009716  0.004616  0.001202  0.060012  0.443  216.33
               0.000000  0.030903  0.009716  0.004616  0.001202  0.060012  0.443  216.34
               0.000000  0.030903  0.009716  0.004616  0.001202  0.060012  0.443  216.35];

% 0,2 Vol.-% PO, 5 Vol.-% N2O
Data_02_5PO = [0.000000  0.063931  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  1.206  0.00
               0.000000  0.029782  0.006802  0.003950  0.001226  0.066512  1.15  216.33
               0.000000  0.029782  0.006802  0.003950  0.001226  0.066512  1.15  216.34
               0.000000  0.029782  0.006802  0.003950  0.001226  0.066512  1.15  216.35];

%%% Konzentrationen aus der Umsetzung von Propanal
```

D Quellcodes zur Modellierung der Reaktionskinetik

```
% 0,1 Vol.-% PA, 2 Vol.-% N2O
%
      Propen      PO      PA      Aceton      Allylalk      Rest      N2O      taumod
Data_01_2PA = [0.000000 0.000000 0.027076 0.000000 0.000000 0.000000 0.4825 0.00
               0.000000 0.000000 0.015631 0.000000 0.000000 0.034335 0.4825 72.11
               0.000000 0.000000 0.008721 0.000000 0.000000 0.055065 0.4825 108.17];

% 0,2 Vol.-% PA, 2 Vol.-% N2O
Data_02_2PA = [0.000000 0.000000 0.054886 0.000000 0.000000 0.000000 0.4825 0.00
               0.000000 0.000000 0.040258 0.000000 0.000000 0.043884 0.4825 64.90
               0.000000 0.000000 0.029862 0.000000 0.000000 0.075071 0.4825 108.17
               0.000000 0.000000 0.020161 0.000000 0.000000 0.104173 0.4825 216.33];

% 0,3 Vol.-% PA, 2 Vol.-% N2O
Data_03_2PA = [0.000000 0.000000 0.080366 0.000000 0.000000 0.000000 0.4825 0.00
               0.000000 0.000000 0.056652 0.000000 0.000000 0.071143 0.4825 108.17
               0.000000 0.000000 0.045039 0.000000 0.000000 0.105981 0.4825 216.33 ];

% 0,2 Vol.-% PA, 15 Vol.-% N2O
Data_02_15PA =[0.000000 0.000000 0.052427 0.000000 0.000000 0.000000 3.619 0.00
               0.000000 0.000000 0.041046 0.000000 0.000000 0.034142 3.619 29.95
               0.000000 0.000000 0.011888 0.000000 0.000000 0.121617 3.619 108.17
               0.000000 0.000000 0.008132 0.000000 0.000000 0.132885 3.619 216.33];
```

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Thomas Thömmes
Geburtsdatum: 21. September 1978
Geburtsort: Speyer

Schulbildung

1985 – 1989 Schanzschule, Pforzheim
1989 – 1998 Hebel-Gymnasium, Pforzheim
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Ersatzdienst

08/1998 – 08/1999 Arbeiterwohlfahrt, Pforzheim
Mobiler Sozialer Dienst in der Altenpflege

Studium

10/1999 – 11/2004 Universität Karlsruhe (TH)
Studiengang Chemieingenieurwesen
Vertiefung in Chemischer Verfahrenstechnik und Anlagentechnik
Abschluss: Diplom-Ingenieur

Berufstätigkeit

02/2005 – 06/2009 Universität Karlsruhe (TH)
wissenschaftlicher Mitarbeiter am
Institut für Chemische Verfahrenstechnik

