

**Keramische Schwämme als alternative Katalysatorträger
in der partiellen Oxidation von o-Xylol zu
Phthalsäureanhydrid**

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

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von
Dipl.-Ing. Philip Mülheims
aus Mülheim an der Ruhr

Referent: Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek, TU Clausthal
Tag der mündlichen Prüfung: 08. Juni 2012

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

ISBN 978-3-8439-0531-2

© Verlag Dr. Hut, München 2012
Sternstr. 18, 80538 München
Tel.: 089/66060798
www.dr.hut-verlag.de

Die Informationen in diesem Buch wurden mit großer Sorgfalt erarbeitet. Dennoch können Fehler nicht vollständig ausgeschlossen werden. Verlag, Autoren und ggf. Übersetzer übernehmen keine juristische Verantwortung oder irgendeine Haftung für eventuell verbliebene fehlerhafte Angaben und deren Folgen.

Alle Rechte, auch die des auszugsweisen Nachdrucks, der Vervielfältigung und Verbreitung in besonderen Verfahren wie fotomechanischer Nachdruck, Fotokopie, Mikrokopie, elektronische Datenaufzeichnung einschließlich Speicherung und Übertragung auf weitere Datenträger sowie Übersetzung in andere Sprachen, behält sich der Autor vor.

1. Auflage 2012

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2008 bis Oktober 2011 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemische Verfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT). Mein Dank gilt an dieser Stelle allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Insbesondere danke ich Frau Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki für die Überlassung dieses interessanten und herausfordernden Themas. Sie ließ mir die Freiräume eigene Ideen in die Arbeit einzubringen und unterstützte mich stets durch fachliche Diskussionen sowie bei der Publikation der Ergebnisse.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek vom Institut für Chemische Verfahrenstechnik der TU Clausthal danke ich sehr für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Ein herzlicher Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Hans-Günther Lintz für das Interesse an meiner Arbeit, die wertvollen Diskussionen sowie für die kritische Durchsicht meines Manuskripts.

Vielen Dank auch an Herrn Dr.-Ing. Andreas Reitzmann, der mein Interesse an diesem Thema geweckt hat und auch nach seinem Wechsel in die Industrie ein offenes Ohr für fachliche Fragestellungen hatte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für die Finanzierung meines Projektes innerhalb der Forschergruppe FOR 583 sowie allen Mitgliedern für die angenehme Atmosphäre und wertvollen wissenschaftlichen Diskussionen.

Mein Dank geht auch an Herrn Dr.-Ing. Björn Schimmöller von der ETH Zürich für die Unterstützung bei der Katalysatorpräparation.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und insbesondere meinen Kollegen danke ich für die angenehme und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre, die fachlichen Diskussionen sowie den Spaß, der bei allem nie zu kurz kam.

Meinen Studien- und Diplomarbeitern Herrn Dipl.-Ing. Stefan Marz, Herrn Dipl.-Ing. Matthias Rupp, Frau Dipl.-Ing. Maria Dotzauer, Herrn Dipl.-Ing. Ulrich Topin sowie Herrn cand. Chem.-Ing. Gerard Ze danke ich für Ihr Engagement. Ihre Untersuchungsergebnisse haben einen wichtigen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern für ihre immerwährende liebevolle Unterstützung bei allen meinen Entscheidungen und meiner Freundin Kerstin für ihre Liebe und Geduld, insbesondere in den anstrengenden Phasen zum Ende dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Partielle Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid	5
2.1	Geschichtliche Entwicklung und aktuelle Herstellungsmethode.....	5
2.2	Katalysatoren	9
2.2.1	Zusammensetzung der Aktivkomponente und verwendete Katalysatorträger	9
2.2.2	Herstellung der Aktivkomponente	11
2.2.3	Eigenschaften von V ₂ O ₅ /TiO ₂ -Aktivkomponenten.....	15
2.3	Reaktionskinetik	21
2.4	Konzepte zur Steigerung der Prozessleistung.....	29
2.4.1	Keramische Schwämme als alternative Trägerstrukturen.....	32
3	Keramische Schwammträger	35
3.1	Morphologie und Charakterisierung.....	35
3.2	Herstellung keramischer Schwämme.....	38
3.3	Druckverlust.....	39
3.4	Wärmetransport.....	42
3.5	Stofftransport	48
3.6	Anwendungspotential und Einsatzbeispiele von Schwämmen.....	50
4	Experimentelle Methoden	53
4.1	Katalysatorpräparation und Charakterisierungsmethoden.....	53
4.1.1	Herstellung der Aktivkomponente	54
4.1.2	Beschichtung der Trägerstrukturen mit Aktivkomponente.....	55
4.1.3	Charakterisierungsmethoden.....	58
4.2	Beschreibung der Versuchsanlagen	59
4.2.1	Versuchsanlage mit Zapfstellenreaktor.....	60
4.2.2	Versuchsanlage mit kleinem Integralreaktor	64
4.3	Versuchsdurchführung und Auswertung	68
4.3.1	Versuchsdurchführung in der Anlage mit Zapfstellenreaktor....	68
4.3.2	Versuchsdurchführung in der Anlage mit kleinem Integralreaktor	70
4.3.3	Versuchsauswertung	70
5	Ergebnisse I – Physikalisch – chemische Eigenschaften der Katalysatorkomponenten	75
5.1	Charakterisierung der Aktivkomponente.....	75

5.2	Charakterisierung der Katalysatorträger	76
6	Ergebnisse II – Isotherme Messungen und Modellierung der Reaktionskinetik.....	79
6.1	Ergebnisse der isothermen Messungen.....	79
6.1.1	Produktspektrum der partiellen Oxidation von o-Xylol.....	79
6.1.2	Einfluss der Eingangskonzentration und der Reaktortemperatur.....	81
6.2	Einfluss der Schichtdicke auf das katalytische Verhalten	85
6.3	Ableitung des Reaktionsnetzes	90
6.4	Kinetisches Modell und Parameteranpassung	93
6.4.1	Überprüfung und Festlegung des Reaktormodells.....	93
6.4.2	Aufstellung der Geschwindigkeitsgleichungen.....	94
6.4.3	Anpassung der kinetischen Parameter	95
6.5	Diskussion der Ergebnisse	98
7	Ergebnisse III - Positionierung und Anordnung von Schwammpackungen im Reaktionsrohr	105
7.1	Einfluss eines Ringspaltes auf die Reaktorleistung	105
7.1.1	Abschätzung des Umsatzrückgangs.....	109
7.2	Einfluss von Ringspalt und Abdichtungsmaterial auf den Wärmetransport.....	114
8	Ergebnisse IV – Einfluss der Betriebsparameter und des Katalysatorträgers auf das Prozessverhalten in der partiellen Oxidation von o-Xylol.....	117
8.1	Vergleichbarkeit der untersuchten Katalysatorpackungen	117
8.2	Temperaturprofil und Reaktionsverlauf.....	120
8.3	Einfluss der Betriebsparameter auf das Prozessverhalten	123
8.3.1	Einfluss der Eingangskonzentration.....	123
8.3.2	Einfluss der Wandtemperatur.....	125
8.3.3	Einfluss des Volumenstroms.....	128
8.4	Einfluss des Katalysatorträgers auf die Wärmeabfuhr und das Prozessverhalten	130
8.5	Möglichkeiten zur Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute.....	136
8.6	Standzeitverhalten des Katalysators	143
9	Zusammenfassung und Ausblick.....	147
10	Summary and Outlook	153

11	Literaturverzeichnis.....	159
12	Symbolverzeichnis.....	179
12.1	Lateinische Buchstaben	179
12.2	Griechische Buchstaben.....	184
12.3	Abkürzungen.....	185
13	Anhang.....	189
13.1	Angaben zu Katalysatoren, Geräten und Methoden	189
13.1.1	Angaben zu den verwendeten Katalysatoren	189
13.1.2	Geräte und Methoden zur Charakterisierung der Aktivkomponente und der Katalysatorträger	191
13.1.3	Fließbild der Versuchsanlage mit Zapfstellenreaktor	194
13.1.4	Geräte und Methoden der Gasanalyse.....	195
13.2	Theoretische Betrachtungen.....	199
13.2.1	Bodenstein-Zahl	199
13.2.2	Mears-Kriterium.....	201
13.2.3	Äußerer Stofftransport	202
13.2.4	Innerer Stofftransport.....	206
13.3	Ergänzende Ergebnisse zur Charakterisierung der Aktivkomponente.....	211
13.4	Ergänzende Ergebnisse reaktionstechnischer Messungen	216
13.4.1	Ergänzende Diagramme zum Einfluss der Eingangskonzentration und der Reaktortemperatur.....	217
13.4.2	Ergänzende Diagramme zur Anpassung der Reaktionskinetik.....	219
13.5	Ergänzende Ergebnisse zur Einpassung von Schwammträgern	220
13.5.1	Ergänzende Diagramme zum Einfluss des Spaltes	220
13.5.2	Ergebnisse zur Berechnung des Bypassstroms und des o- Xylol Umsatzrückgangs	222
13.6	Ergänzende Ergebnisse zum Einfluss der Betriebsparameter und der Katalysatorträger.....	225
13.6.1	Reproduzierbarkeit der Messungen bei polytroper Betriebsweise	225
13.6.2	Ergänzende Diagramme zum Einfluss der Eingangskonzentration	226
13.6.3	Ergänzende Diagramme zum Einfluss der Wandtemperatur ...	228
13.6.4	Ergänzende Diagramme zum Einfluss des Volumenstroms	229
13.6.5	Ergänzende Diagramme zum Einfluss des Katalysatorträgers	231

1 Einleitung

Die partielle Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid (PSA) in der Gasphase ist ein bedeutender und etablierter Prozess der chemischen Industrie mit einer weltweiten Herstellungskapazität von ca. 4,5 Millionen Tonnen. Aufgrund seiner hohen Reaktivität wird Phthalsäureanhydrid für zahlreiche organische Synthesen verwendet. Die wichtigste Verwendung von PSA ist dessen Veresterung mit Alkoholen zu Phthalaten, welche als Kunststoffweichmacher Anwendung finden. Andere Anwendungsgebiete sind die Synthese von Lacken sowie von Kunst- und Baustoffen [1].

Das heute vorherrschende Syntheseverfahren ist die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von o-Xylol in Luft im Bereich von 360 – 390 °C. Hierbei liegt der Katalysator, eine Mischung aus Vanadiumpentoxid und Titandioxid versetzt mit Promotoren, in der Regel in Form von Schalenkontakten in einem Festbett vor. Aufgrund des stark exothermen Charakters dieser Reaktion mit einer Reaktionsenthalpie von ca. 1500 kJ/mol wird der Prozess großtechnisch in salzbadgekühlten Rohrbündelreaktoren durchgeführt [2]. Diese bestehen aus bis zu 20.000 Reaktionsrohren mit Durchmessern um 25 mm und einer Länge von 3 – 3,5 m [3, 4]. Trotz der Kühlung durch eine Salzschnmelze mit großer Wärmekapazität prägt sich in den Reaktionsrohren aufgrund der starken Wärmetönung der Reaktion sowie der unzureichenden Wärmeabfuhr aus dem Reaktionsraum ein axiales und radiales Temperaturprofil aus. Dessen Temperaturmaximum, der so genannte „Hot-Spot“, befindet sich meist im vorderen Teil des Reaktors [5, 6]. Studien haben gezeigt, dass diese Temperaturspitzen die Selektivität zu PSA und die Lebensdauer des Katalysators negativ beeinflussen, wobei eine irreversible Desaktivierung des Katalysators bei Temperaturen oberhalb von 450 – 500 °C auftritt [7 – 9]. Neben einer drastischen Standzeitverkürzung des Katalysators können derart hohe Temperaturen in Kombination mit geringen Schwankungen der Betriebsparameter zu instabilen Betriebszuständen oder gar zu einem thermischen Durchgehen des Reaktors führen und müssen daher unbedingt vermieden werden [6, 10]. Aus den zuvor genannten Gründen ist die o-Xylol-Eingangskonzentration durch die erreichbare Wärmeabfuhr aus dem Reaktionsraum begrenzt und bedingt damit auch eine Limitierung der erzielbaren Raum-Zeit-Ausbeute (RZA). Bisherige Bemühungen zur Verbesserung der Prozessleistung konzentrierten sich sowohl auf eine Strukturierung des Katalysatorbettes durch unterschiedlich aktive und selektive Katalysatorzonen [11, 12] als auch auf die Optimierung der Salzschnmelzenströmung [5] und eine

Verringerung des Druckverlustes durch Verwendung geeigneter Katalysatorträger [13]. Eine signifikante Steigerung der Prozessleistung ist jedoch nur möglich, wenn es gelingt, die Wärmeabfuhr aus dem Reaktionsraum zu erhöhen. Dies setzt voraus, dass entweder eine grundlegende Änderung des Reaktor- oder Reaktionskonzeptes vorgenommen wird, oder dass speziell geformte Katalysatorformkörper oder monolithische Strukturen verwendet werden, die den Stoff- und Wärmetransport verbessern [14].

Die üblicherweise eingesetzten Formkörperschüttungen weisen in diesem Zusammenhang zwei entscheidende Nachteile auf. Einerseits ist aufgrund ihrer geringen Porosität der Druckverlust vergleichsweise hoch, was insbesondere in Prozessen problematisch ist, in welchen hohe Gasgeschwindigkeiten realisiert werden müssen. Andererseits ist die Wärmeleitung in diesen Schüttungen gering, da die Formkörper untereinander nur punktförmige Kontakte aufweisen [15, 16].

Keramische Schwämme bieten hingegen eine Möglichkeit, diese Limitierung bezüglich eines zu hohen Druckverlustes und einer unzureichenden Wärmeabfuhr zu überwinden. Die offenzelligen monolithischen Schwammstrukturen weisen bei vergleichbarer spezifischer Oberfläche einen höheren Leerraumanteil und einen geringeren Druckverlust als Formkörperschüttungen auf [15, 17, 18]. Sie besitzen des Weiteren aufgrund der durchgehenden Feststoffphase eine höhere Wärmeleitfähigkeit als Kugelschüttungen [16, 19, 20]. Zahlreiche Untersuchungen und erste Anwendungen bestätigen das hohe Potential keramischer Schwämme als alternative Katalysatorträger in stark exothermen oder endothermen Reaktionen [17, 21]. Bezüglich der partiellen Oxidation von o-Xylol zu PSA wurde im Rahmen einer Vorgängerarbeit in ein- und zweidimensionalen Reaktorsimulationen gezeigt, dass durch den Einsatz von Schwämmen möglicherweise signifikant flachere Temperaturprofile im Reaktionsrohr erzielt werden können [22, 23]. Die bessere Wärmeabfuhr konnte rechnerisch zudem genutzt werden, um eine Verdopplung der Raum-Zeit-Ausbeute zu erreichen ohne ein kritisches Temperaturmaximum zu überschreiten. Diese Simulationsrechnungen beruhen jedoch teilweise auf unzureichenden Korrelationen für den Wärmetransport in Schwämmen, so dass die Ergebnisse eher als Tendenzen zu verstehen sind.

Es war daher ein Ziel dieser Arbeit, den experimentellen Nachweis zu liefern, dass Schwämme in der Lage sind, die Wärmeabfuhr zu verbessern und die Raum-Zeit-Ausbeute zu steigern. Hierzu wurden verschiedene Schwamm-packungen in reaktionstechnischen Untersuchungen mit einer konventionellen Kugelschüttung verglichen. Die Schwamm-packungen wurden dabei so ausgewählt, dass eine Untersuchung verschiedener Einflussparameter wie

beispielsweise der Morphologie, der spezifischen Oberfläche oder auch der Feststoffwärmeleitfähigkeit möglich war. Die Versuche wurden in einem Zapfstellenreaktor durchgeführt, der sowohl in seinen Abmessungen als auch in den Möglichkeiten zur Reaktionsführung in guter Näherung ein Einzelrohr in einem industriellen Rohrbündelreaktor abbildet.

Hinsichtlich des Einsatzes von keramischen Schwämmen in Rohrbündelreaktoren stellten sich zudem Fragen bezüglich ihres optimalen Einbaus. So war zu klären, inwiefern eine spaltfreie Einpassung zur Vermeidung von Bypasseffekten und bezüglich einer ungehinderten Wärmeleitung von der Schwammstruktur an die Reaktorwand notwendig ist und inwieweit sich derartige Effekte auf den Prozess auswirken. Diesen Fragestellungen wurde in Versuchsreihen in einem integral betriebenen Durchflussreaktor mit kleineren Abmessungen nachgegangen.

Bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur partiellen Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid wurde als Aktivkomponente Vanadiumpentoxid/Titandioxid (V_2O_5/TiO_2) verwendet, welches durch Flammensprühpyrolyse (FSP) hergestellt wurde [24, 25]. Dieses Verfahren zur Herstellung nanoskaliger Partikel wurde im Rahmen einer Vorgängerarbeit [23] entwickelt und erfolgreich für die katalytische Beschichtung von Schwämmen und herkömmlichen Kugelträgern eingesetzt. Dabei konnte gezeigt werden, dass hoch aktive und selektive Katalysatoren erhalten werden und dass insbesondere die Beschichtung von Schwamm-Monolithen mit diesen FSP-Nanopartikeln Vorteile im Vergleich zu konventionellen Beschichtungsverfahren verspricht. Um die Reaktionen, die an dieser neuartigen Aktivkomponente ablaufen, besser zu verstehen, wurden in dieser Arbeit eingehende Untersuchungen zum Einfluss der Reaktortemperatur und der o-Xylol-Eingangskonzentration auf die Aktivität und Selektivität durchgeführt. Die Ergebnisse wurden anschließend genutzt, um ein mathematisches Modell der Reaktionskinetik zu entwickeln.

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen einer Forschergruppe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG – FOR 583) mit dem Thema: *Feste Schwämme - Anwendung monolithischer Netzstrukturen in der Verfahrenstechnik*.

2 Partielle Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid

2.1 Geschichtliche Entwicklung und aktuelle Herstellungsmethode

Phthalsäureanhydrid (PSA), IUPAC-Name 2-Benzofuran-1,3-dion, ist ein bedeutendes organisches Zwischenprodukt der chemischen Industrie. Es wurde 1836 vom französischen Chemiker A. Laurent entdeckt und bis 1881 mit dem nach ihm benannten Verfahren durch Oxidation von Naphthalin (gewonnen aus Steinkohleteer) hergestellt. Hierbei wurden Braunstein und Salzsäure als Katalysatoren eingesetzt. Die Ausbeute dieses Verfahrens war mit 5 – 7 % allerdings unwirtschaftlich [26]. Kommerziell genutzt und großtechnisch hergestellt wurde PSA erstmals 1872 von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik (BASF) [2, 26]. Zahlreiche Weiterentwicklungen des Naphthalin-Oxidationsverfahrens führten zu größeren Herstellungskapazitäten und verbesserten Ausbeuten, wobei die 1891 eingeführte Flüssigphasenoxidation von Naphthalin an einem Quecksilbersulfat-Katalysator eine signifikante Verbesserung darstellte [26]. Der Durchbruch bezüglich einer kommerziellen Herstellung von PSA mit hoher Produktqualität gelang allerdings erst 1916 durch die Einführung der Gasphasenoxidation von Naphthalin mit Luft an Vanadiumoxid-Katalysatoren. Mit diesem Verfahren konnten in Festbettreaktoren PSA-Selektivitäten von 86 – 91 % bei einem Naphthalin-Umsatz von ca. 90 % erreicht werden [1, 2].

Zwischen 1960 und 1975 erfolgte eine grundlegende Änderung in der Rohstoffbasis der PSA-Synthese. Aufgrund eines Rückgangs der Steinkohle-Verkokung und der daraus folgenden Verknappung und Verteuerung von Naphthalin bei gleichzeitig steigendem Bedarf an PSA erfolgte die Umstellung zum preiswerteren und leichter zugänglichen ortho-Xylol (o-Xylol) als Ausgangsstoff. Im Jahre 1975 wurden ca. 75 % und ab den 90er Jahren des vergangenen Jahrhunderts bereits 85 % des weltweit produzierten PSA aus o-Xylol hergestellt [1, 2]. Dieses kann in ausreichenden Mengen hauptsächlich bei der katalytischen Reformierung von Naphtha sowie in kleineren Mengen beim Steamcracken und bei der Koksherstellung gewonnen werden [27]. Da Naphthalin auch in Zukunft bei der Koksherstellung anfällt und um auf schwankende Preise von o-Xylol reagieren zu können, sind moderne Anlagen zur PSA-Synthese so ausgelegt, dass sie sowohl o-Xylol als auch Naphthalin oder eine Mischung aus beiden als Rohstoff nutzen können [2].

In Abhängigkeit vom Ausgangsstoff ändern sich der Luftbedarf sowie die Reaktionsenthalpie und damit auch die abzuführende Reaktionswärme im Prozess. Eine Gegenüberstellung der PSA-Synthese aus Naphthalin und o-Xylol ist in Abbildung 2-1 dargestellt.

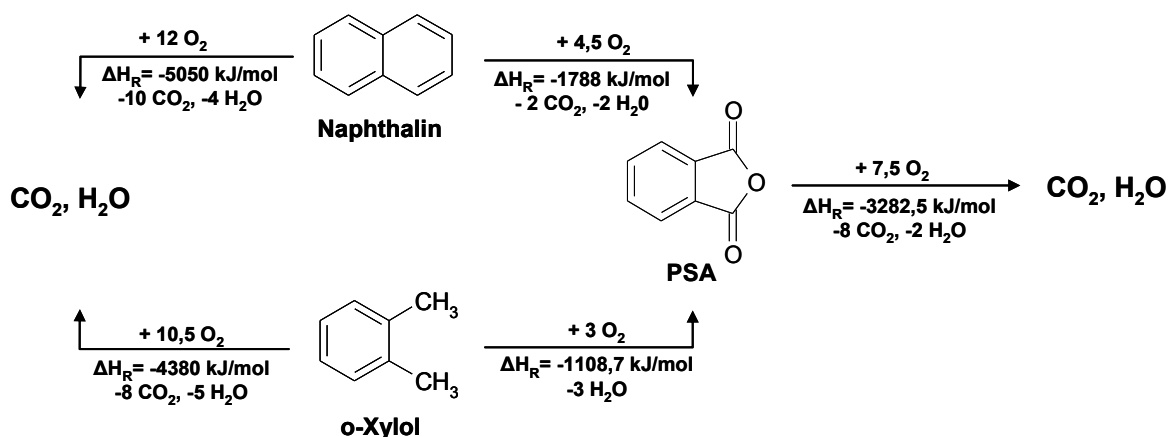


Abbildung 2-1: Vergleich der Syntheserouten von PSA aus Naphthalin und o-Xylol mit Angabe der Standardreaktionsenthalpien ΔH_R [2] und des stöchiometrischen Sauerstoffbedarfs.

Gegenüber Naphthalin bietet o-Xylol den Vorteil, dass die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen im Edukt und Produkt vorliegt. Somit entfällt der oxidative Abbau von Kohlenstoff zu CO_2 , was neben einem geringeren Sauerstoffbedarf auch zu einer Reduzierung der Wärmeentwicklung führt [1]. Die in Abbildung 2-1 angegebenen Standardreaktionsenthalpien beziehen sich auf stöchiometrische Reaktionen. Unter Prozessbedingungen werden jedoch nur PSA-Selektivitäten von ca. 80 % des vollständig umgesetzten o-Xylols bzw. Naphthalins erreicht. Neben Maleinsäureanhydrid entstehen vor allem die Produkte der Totaloxidation, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid. Somit erhöht sich die gesamte Reaktionsenthalpie auf 1300 – 1800 kJ/mol bei Verwendung von o-Xylol bzw. auf 2100 – 2500 kJ/mol bei Naphthalin [2].

Die Gasphasenoxidation von o-Xylol oder Naphthalin wird industriell üblicherweise in Rohrbündelreaktoren bei Prozesstemperaturen von ca. 360 – 390 °C durchgeführt [2]. Die Reaktoren enthalten bis zu 20.000 Reaktionsrohre mit Durchmessern von ca. 25 mm und einer Länge von ca. 3 – 3,5 m, wobei das Katalysatorbett eine Höhe von ca. 2,8 m hat. Die bei der Reaktion freigesetzte Reaktionswärme wird von einer die Rohre umströmenden Natriumnitrat/Kaliumnitrat-Salzschnmelze abgeführt [3]. Als Katalysatoren werden ring- oder kugelförmige Schalenkontakte mit Titandioxid und Vanadiumpentoxid als

Aktivkomponente eingesetzt. Abbildung 2-2 zeigt das vereinfachte Fließbild eines PSA-Prozesses.

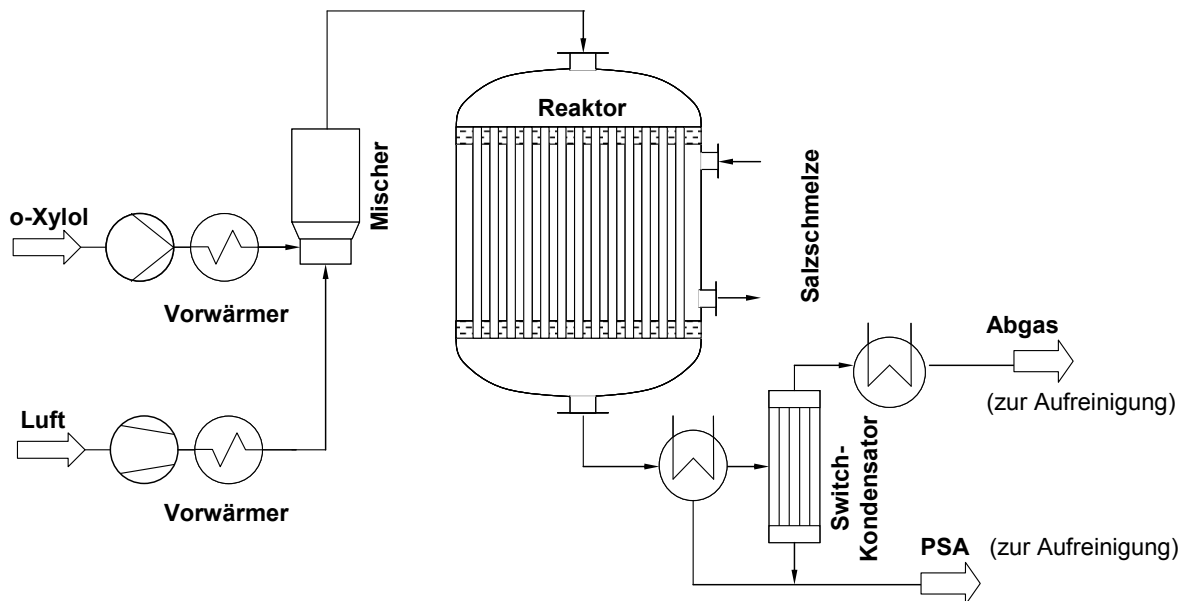


Abbildung 2-2: Vereinfachtes Fließbild des PSA-Prozesses nach Boger et al. [3].

Der Ausgangsstoff o-Xylol wird zunächst mit einem Heißluftstrom gemischt und in ihm verdampft, wobei die Eingangsbeladungen im Bereich von 40 – 105 $\text{g}_{\text{o-Xylol}}/\text{Nm}^3_{\text{Luft}}$ liegen, was in etwa 0,8 – 2,2 Vol.-% o-Xylol im Gasstrom entspricht [2, 8]. Das Eduktgemisch wird in den Reaktor geleitet, wo o-Xylol am Katalysator partiell zu Phthalsäureanhydrid oxidiert wird. Dabei entstehen die Zwischenprodukte o-Tolualdehyd (TA) und Phthalid (PA) sowie die Nebenprodukte Maleinsäureanhydrid (MSA) und die Produkte der Totaloxidation, Kohlenstoffmonoxid (CO) und Kohlenstoffdioxid (CO₂) (im Folgenden oftmals zu CO_x zusammengefasst). Am Reaktoraustritt wird das Reaktionsgas zunächst abgekühlt und anschließend in einen Switch-Kondensator geleitet. In ihm können bis zu 99,5 % des im Reaktionsgas enthaltenen PSA abgetrennt werden. Rohprodukt und Abgasstrom werden in nachfolgenden Schritten aufgereinigt und nachbehandelt [2, 3, 28].

Trotz der intensiven Kühlung der Reaktionsrohre durch die Salzschmelze kommt es aufgrund der hohen Wärmetönung der Reaktion sowie aufgrund der unzureichenden Wärmeabfuhr aus dem Reaktionsraum zur Ausprägung eines axialen und radialen Temperaturprofils im Reaktor. Das Temperaturmaximum, der so genannte „Hot-Spot“, befindet sich meist im vorderen Drittel des Reaktors, wo die Eingangskonzentrationen und Reaktionsgeschwindigkeiten hoch sind [4 – 6, 29].

Zu hohe Temperaturen im Hot-Spot müssen vermieden werden, da sie die Selektivität zu PSA negativ beeinflussen, d. h. die Reaktionen zum unerwünschten Nebenprodukt CO_x laufen bevorzugt ab [7, 8, 29]. Zudem kommt es bei Temperaturen $\geq 450\text{ °C}$ zunächst zu einer langsamen und irreversiblen Desaktivierung des Katalysators, die ab 500 °C sehr schnell abläuft [4, 8, 9]. Solche Temperaturspitzen mit den darin vorherrschenden sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeiten können zudem instabile Betriebszustände hervorrufen, welche zu einem sogenannten thermischen Durchgehen („Runaway“) des Reaktors führen können. Bei einem Runaway kommt es zu einem spontanen und unkontrollierbaren Temperaturanstieg im Hot-Spot, der dabei in Richtung des Reaktoreingangs verschoben wird. Dies führt im ungünstigsten Fall zu einer vollständigen Oxidation des Edukts zu CO_x , was die Temperatur weiter erhöht und letztendlich sogar zur Explosion führen kann. Ein Runaway kann bereits durch kleine Änderungen in den Betriebsparametern wie z. B. der Kühlmitteltemperatur, der Eingangskonzentration oder des Gasvolumenstroms hervorgerufen werden [5, 6, 10].

Um einen sicheren Anlagenbetrieb zu gewährleisten, sind daher in industriellen Reaktoren die o-Xylol-Eingangskonzentrationen durch die Kapazität der Wärmeabfuhr aus dem Reaktionsraum begrenzt. Dies führt zu einer Limitierung der Prozessleistung bzw. der Raum-Zeit-Ausbeute (RZA), welche üblicherweise im Bereich von $100 - 250\text{ kg}_{\text{PSA}}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ liegt [4, 22].

Produktionszahlen und Verwendung

Phthalsäureanhydrid ist ein wichtiger Ausgangsstoff für die Synthese einer Vielzahl von organischen Grund- und Feinchemikalien. Die jährliche weltweite Produktionskapazität von PSA betrug im Jahr 2005 ca. 4,5 Mio. Tonnen [1]. Die Entwicklung der Produktionszahlen einiger Länder und Regionen von 1994 bis 2005 ist in Tabelle 2-1 dargestellt.

Tabelle 2-1: Produktionszahlen von PSA (in Mio. t/a) [1].

	1994	1996	1999	2005
Westeuropa	0,77	0,96	0,73	0,70
USA	0,44	0,49	0,50	0,58
Japan	0,29	0,39	0,27	0,30
BRD	0,2	0,22	0,21	0,20

Etwa 55 % des weltweit hergestellten PSA wird mit Alkoholen zu Phthalsäureestern, den sogenannten Phthalaten, umgesetzt, welche überwiegend als Weichmacher für Kunststoffe (insbesondere PVC) verwendet werden.

Zudem wird PSA zu Polyesterharzen (Alkydharze und ungesättigte Polyesterharze) verarbeitet, welche Ausgangsmaterial für ein breites Spektrum an Lacken sowie Kunst- und Baustoffen sind [1, 2]. Eine weitere wichtige Anwendung von PSA und seiner Derivate liegt im Bereich der Farbstoffsynthese, wobei hier vor allem die Herstellung von Phthaleinen, Rhodaminen und Phthalimid (den Ausgangsstoffen für die Indigosynthese) zu nennen ist [26]. Zudem findet Phthalimid, welches aus der Reaktion der Carboxylgruppe mit Ammoniak gebildet wird, Anwendung in der Herstellung von Pflanzenschutzmitteln und Pharmazeutika [2].

2.2 Katalysatoren

2.2.1 Zusammensetzung der Aktivkomponente und verwendete Katalysatorträger

Seit der Einführung der Gasphasenoxidation von Naphthalin und später auch der von o-Xylol werden Katalysatoren verwendet, deren Aktivkomponente Vanadiumpentoxid (V_2O_5) enthält. Insbesondere kamen V_2O_5 -Schmelzen sowie V_2O_5 in Kombination mit einem Träger zum Einsatz, wobei hier vor allem Siliciumcarbid (SiC), Siliciumdioxid (SiO_2) und Titandioxid (TiO_2) zu nennen sind. Ein Überblick über die Arbeiten zu diesem Thema bis zum Jahre 1979 und die verschiedenen Zusammensetzungen der Aktivkomponenten ist dem Übersichtsartikel von Wainwright und Foster zu entnehmen [7]. In Untersuchungen zur partiellen Oxidation von o-Xylol konnte gezeigt werden, dass V_2O_5 in Kombination mit TiO_2 wesentlich höhere Selektivitäten zum Wertprodukt Phthalsäureanhydrid liefert als die Kombination von V_2O_5 mit SiO_2 [7, 30]. Es wird vermutet, dass Titandioxid eine aktive Rolle bei der Reaktion übernimmt und die Bereitstellung von Sauerstoff für die Oxidation der Kohlenwasserstoffe fördert, wobei zwei mögliche Einflüsse unterschieden werden. Zum einen könnte das TiO_2 -Gitter selbst Sauerstoff für die Oxidation der Kohlenwasserstoffe bereitstellen; zum anderen wäre es möglich, dass das Titandioxid die Diffusion von Sauerstoff durch das Gitter und somit die Reoxidation der reduzierten Katalysatoroberfläche beschleunigt [7, 31]. In beiden Fällen resultiert eine erhöhte Sauerstoffverfügbarkeit an der Katalysatoroberfläche, die sich positiv auf Aktivität und Selektivität des Katalysators auswirkt [7]. Diese Vermutungen werden durch die Arbeit von Boreskov [32] untermauert.

Titandioxid kommt in den drei Kristallmodifikationen Anatas, Rutil und Brookit vor, wobei für die partielle Oxidation von o-Xylol nur Anatas und Rutil in Frage kommen [33, 34]. Die Verwendung von Titandioxid in der

Modifikation Anatas führt im Vergleich zu Rutil jedoch zu einer höheren Aktivität und Selektivität [7, 35, 36]. Dies wird auf die strukturellen Ähnlichkeiten von V_2O_5 und Anatas zurückgeführt [37]. Reines Anatas wandelt sich ab Temperaturen von ca. $730\text{ }^\circ\text{C}$ in Rutil um, da dieses die thermodynamisch stabilste Form des Titandioxids darstellt. Mit steigendem Vanadiumgehalt wird diese Umwandlung beschleunigt und zu deutlich niedrigeren Temperaturen von ca. $500\text{ }^\circ\text{C}$ verschoben [33, 34, 36, 38]. Dabei kommt es zu einer starken Abnahme der spezifischen Oberfläche und zu einem Verlust von Oberflächen-Vanadium, da dieses in das Titandioxidgitter diffundieren kann [36]. Beide Effekte führen zu einer deutlichen Verschlechterung der katalytischen Eigenschaften und stehen in Zusammenhang mit der zuvor genannten möglichen Desaktivierung des Katalysators im Prozess [33, 34, 38, 39].

Heutzutage wird nahezu ausschließlich V_2O_5 auf TiO_2 (Anatas) verwendet, da diese Kombination die besten katalytischen Eigenschaften in Bezug auf Aktivität und Selektivität in der partiellen Oxidation von o-Xylol liefert. Typische Zusammensetzungen der Aktivkomponente liegen im Bereich von 60 – 98 Gew.-% Titandioxid und 2 – 15 Gew.-% Vanadiumpentoxid, versetzt mit bis zu 1 Gew.-% Promotoren [28]. Die Promotoren dienen zur Steigerung der Aktivität, der Selektivität zum Wertprodukt PSA sowie zur Stabilisierung der Phasenzusammensetzung der Aktivkomponente. Hier sind vor allem Zusätze von Antimon, Rubidium, Caesium, Niobium, Kalium, Natrium, Molybdän und Phosphor zu nennen [2, 4, 8, 40, 41].

Kaliumoxid und Phosphorpentoxid verhindern die Umwandlung von Anatas in Rutil während des Kalzinierens der Aktivkomponente [42]. Zusätzlich kann Phosphorpentoxid die Totaloxidation von PSA zu CO_2 verlangsamen [28, 41] und wird daher in vielen industriellen Katalysatoren verwendet [29, 43, 44].

Antimon und Caesium können die Dispersion des Vanadiums verbessern und somit zur Steigerung der Aktivität beitragen [45, 46], wobei Caesium zudem die Reoxidation der Katalysatoroberfläche begünstigt [47]. Auch Kalium soll die Aktivität positiv beeinflussen [7]. Zudem sollen Alkalimetalle die Selektivität zu den partiellen Oxidationsprodukten verbessern, indem sie die Basizität der Aktivkomponente erhöhen [32, 46]. Die genaue Wirkungsweise vieler Promotoren und deren optimale Zusammensetzung sind jedoch noch nicht genau verstanden.

Die spezifische Oberfläche der Aktivkomponente variiert zwischen 10 – $35\text{ m}^2/\text{g}$ [8, 29, 48], wobei präzise Angaben zu industriellen Katalysatoren oftmals der Geheimhaltung unterliegen. Zudem hängt die optimale spezifische

Oberfläche von den jeweiligen Betriebsbedingungen, insbesondere von der Eingangskonzentration von o-Xylol ab [4].

Während der Katalysator früher in die Form von Pellets gepresst und direkt in den Reaktor eingebracht wurde, entwickelte BASF im Jahre 1968 einen Kontakt, bei dem die Aktivkomponente in einer dünnen Schicht auf einen inerten Katalysatorträger aufgebracht wurde [7, 40]. Heutzutage werden ausschließlich derartige Schalenkatalysatoren verwendet, wobei die Schichtdicken im Bereich von 0,08 – 1,5 mm, vorzugsweise jedoch bei ca. 0,1 mm liegen, um eine Beeinflussung der Reaktion durch den inneren Stofftransport zu verhindern. Dies entspricht einem Anteil von 2 – 15 Gew.-% an Aktivkomponente bezogen auf die gesamte Katalysatormasse (Träger und Aktivkomponente) [4, 8, 28]. Um eine gute Haftung der Aktivkomponente auf dem Träger insbesondere beim Transport und beim Einfüllen des Katalysators in den Reaktor zu gewährleisten, wird ein organischer Binder (Copolymere) verwendet. Dieser verbrennt innerhalb kurzer Zeit bei der Inbetriebnahme des Reaktors [48].

Als Katalysatorträger wurden in der Vergangenheit vor allem unporöse Kugeln aus Steatit (Magnesiumsilicat) oder Porzellan mit Durchmessern von 3 – 6 mm verwendet [2, 8, 48]. Um den Druckverlust über die Katalysatorpackung zu minimieren und um die Kontaktfläche zwischen den einzelnen Trägern zu erhöhen [4], werden heutzutage vorzugsweise Ringe (Durchmesser 5 – 9 mm, Länge 4 – 7 mm) aus Steatit oder Siliciumcarbid als Katalysatorträger eingesetzt [2, 40, 48, 49]. Andere Formen von Trägerstrukturen wie Hohlzylinder, Trilobus, Donut, Stern, Wagenrad oder Stränge sind ebenso denkbar wie andere Materialien (z. B. Quarz, Magnesiumoxid, Zinndioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumsilikat und Zirkoniumsilikat), werden aber selten verwendet [48, 49]. Die Porosität der Katalysatorpackungen liegt für Kugeln und Ringe im Bereich von ca. 40 – 60 % [3, 4].

2.2.2 Herstellung der Aktivkomponente

Konventionelle Verfahren

Bei der Herstellung der V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente bestimmt das jeweilige Verfahren die Oxidationsstufe der Vanadium-Spezies (VO_x -Spezies), deren Verteilung auf dem oxidischen Träger (TiO_2), die spezifische Oberfläche sowie die Morphologie (amorph/kristallin). Dadurch werden direkt die erreichbare Aktivität und Selektivität der Aktivkomponente beeinflusst [50, 51].

In der Literatur wird von mehreren Verfahren zur Herstellung der V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente berichtet. Man unterscheidet nach Grzybowska-Świerkosz [34] zwischen:

- **Imprägnierung:** TiO_2 -Partikel werden mit einer wässrigen Lösung aus Vanadumpentoxid, oftmals unter Zugabe von Oxalsäure, imprägniert und anschließend getrocknet und kalziniert.
- **Fällung:** V_2O_5 - und TiO_2 -Precursoren werden zunächst in Lösung gebracht. Durch die Einstellung des pH-Wertes fallen V_2O_5/TiO_2 -Partikel aus der Lösung aus, wobei der pH-Wert einen entscheidenden Einfluss auf die Art der VO_x -Spezies hat. Die Partikel können durch Filtration oder Verdampfung des Lösemittels abgetrennt werden.
- **Adsorption:** Möglichkeiten sind die Adsorption aus der Gasphase über ein Vanadiumhydroxid (z. B. $V_2O_3(OH)_4$) oder aus einer Lösung mit einem Vanadiumsalz [52].
- **Thermisches Verfahren:** Festes V_2O_5 und TiO_2 werden gemischt und anschließend thermisch behandelt, wobei es zur Verteilung („spreading“) der VO_x -Spezies auf der TiO_2 -Oberfläche kommt.
- **Pfropfen (Grafting):** In einer organischen Lösung oder in der Gasphase findet eine chemische Reaktion zwischen den OH-Gruppen auf der TiO_2 -Oberfläche und Vanadium in Form eines Precursors (z. B. $VOCl_3$) statt. Nach der Hydrolyse der Vanadiumkomplexe entstehen die katalytisch aktiven VO_x -Spezies an der Titandioxid-Oberfläche [38].

Der Anteil des Vanadiums kann am einfachsten bei der Imprägnierung, der Fällung oder den thermischen Verfahren eingestellt werden. Bei der Adsorption und beim Grafting hängt die abgeschiedene Menge an Vanadium von der Adsorptionskapazität bzw. von der Konzentration der OH-Gruppen ab [34].

Industriell werden meist festes Titandioxid, Vanadumpentoxid sowie Promotoren in entionisiertem Wasser suspendiert. Die Suspension wird nach Zugabe eines organischen Binders auf den Katalysatorträger (Kugeln oder Ringe) aufgesprüht, getrocknet und bei 450 °C kalziniert [43, 48, 49].

Flammensprühpyrolyse

In der vorliegenden Arbeit wird eine relativ neue Methode zur Herstellung der V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente benutzt. Das Verfahren wird Flammensprühpyrolyse (FSP) genannt und ist eine Flammenaerosolsynthese. Man unterscheidet zwischen gasförmiger und flüssiger Dosierung der Ausgangssubstanzen

(Precursoren) in den Flammenreaktor. Bei der Flammensprühpyrolyse wird der Precursor in flüssiger Form zugeführt [53, 54].

Die Flammenaerosolsynthese wird industriell bereits seit längerem für die Herstellung von Kohlenstoffpartikeln, Keramikrohstoffen (z. B. pyrogene Kieselsäure, Titanoxidpartikel) sowie für Spezialchemikalien (z. B. Zinkoxid, Aluminiumoxidpulver) verwendet. Vorteile sind vor allem die schnelle und kostengünstige Herstellung von nanoskaligen Keramiken, die für eine Vielzahl neuartiger Materialien Verwendung finden. Bei der Flammenaerosolsynthese findet die Partikelbildung in der Gasphase statt, wobei Partikelgrößen im Bereich von einigen wenigen bis zu einigen hundert Nanometern, abhängig von Material und Prozessbedingungen, erreicht werden [55].

In Bezug auf die heterogene Katalyse stellt die Flammensprühpyrolyse einen neuartigen Prozess für die Herstellung von Mischmetalloxid-Katalysatoren mit Partikelgrößen im Nanometermaßstab dar. Die Herstellung erfolgt in nur einem Schritt, und es ist möglich, nahezu alle Elemente des Periodensystems zu verwenden und zu kombinieren [53, 56].

Die Herstellung von Vanadiumpentoxid/Titandioxid-Nanopartikeln durch Flammenaerosolsynthese und ihr Einsatz als Katalysatoren für die Reduzierung von Stickstoffmonoxid mit Ammoniak wurde erstmals von Stark et al. [57] im Jahr 2001 beschrieben. Von Schimmöller et al. [24] wurde 2006 die Synthese von V_2O_5/TiO_2 -Nanopartikeln durch Flammensprühpyrolyse und deren Verwendung als Katalysatoren in der partiellen Oxidation von o-Xylol vorgeschlagen.

Hierbei wird eine metallorganische Ausgangslösung (Precursor-Lösung) in die Kapillare im Zentrum einer 2-Phasen-Düse gepumpt, wo sie mit Hilfe eines Sauerstoffstroms in feine Tröpfchen dispergiert wird. Diese Tröpfchen werden an einer Methan/Sauerstoff-Flamme entzündet, wobei die metallorganischen Precursoren zu Metalloxiden verbrennen [23, 24, 54]. Die Partikel entstehen durch Keimbildung aus dem gasförmigen Cluster der Metalloxide und wachsen durch Koagulation und anschließende Koaleszenz bzw. Aggregation zu ihrer endgültigen Größe an (Abbildung 2-3) [23, 55, 56, 58]. Die Abscheidung der Partikel kann an Filterschläuchen („baghouse“ Filter) oder im Zyklonabscheider erfolgen [55, 56].

Aufgrund der großen Unterschiede in den Dampfdrücken von Titandioxid (Schmelzpunkt: 1855 °C, Siedepunkt: 2900 °C [59]) und Vanadiumpentoxid (Schmelzpunkt: 690 °C, Siedepunkt: 1750 °C [59]) ist zu erwarten, dass sich in der Flamme zunächst Titandioxidpartikel bilden, auf deren Oberfläche sich danach das Vanadiumoxid abscheidet. Dieser Prozess, bei dem die Komponenten aufgrund ihrer stark unterschiedlichen Siedepunkte nacheinander

kondensieren, wird Folgekoagulation genannt [23, 60]. Hohe Abkühlraten und kurze Verweilzeiten der Partikel in der Flamme führen zudem dazu, dass die Partikel ihre nanoskalige Größe behalten und metastabile amorphe Metalloxide entstehen können [61].

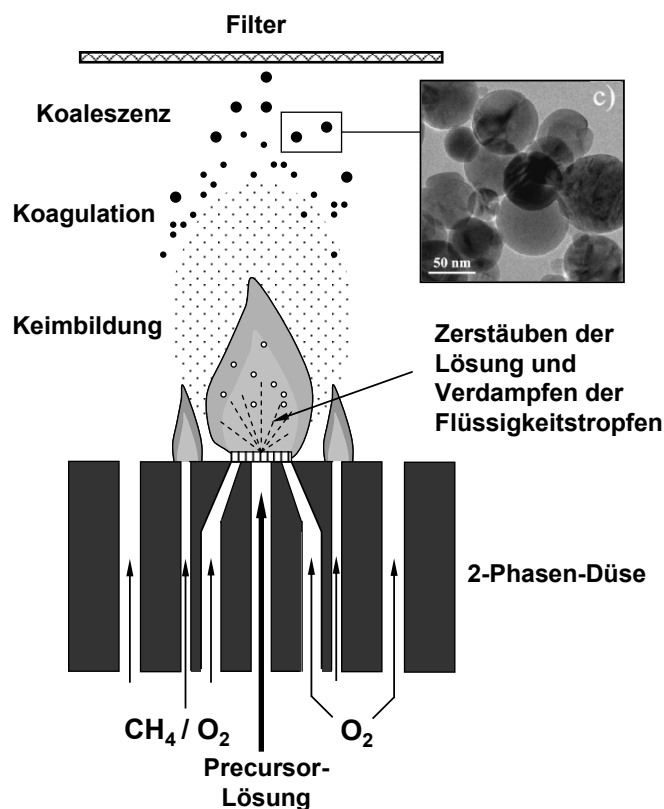


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der 2-Phasen-Düse zur Herstellung der V₂O₅/TiO₂-Aktivkomponente mittels Flammensprühpyrolyse und der Mechanismen bei der Partikelentstehung nach Strobel et al. [58] und Schimmöller et al. [25].

Stark et al. [57] sowie Schimmöller et al. [24, 25] konnten zeigen, dass die entstandenen V₂O₅/TiO₂-Nanopartikel in der Tat einen Kern aus Titandioxid in der Anatas-Kristallmodifikation enthalten. Die Vanadium-Spezies liegen hierbei als dünne Schicht auf der TiO₂-Oberfläche vor und bilden keine Mischphase aus V-Atomen im TiO₂ Gitter aus. Des Weiteren sind die FSP-Nanopartikel kompakt und zeigen keine Mikroporosität [24, 54, 57].

Über Betriebsparameter wie die Konzentration der Precursor-Lösung, die Volumenströme des Dispergiergases und der Precursor-Lösung sowie des V₂O₅-Gehaltes können die Partikelgröße, die spezifische Oberfläche und die Art der Vanadium-Spezies der V₂O₅/TiO₂-Nanopartikel eingestellt werden [25]. Mit steigender Konzentration der Precursor-Lösung nimmt die Partikelkonzentration und die Verweilzeit der Partikel in der Flamme zu, wodurch Koagulation und Koaleszenz begünstigt werden und die Partikelgröße ansteigt, während die

spezifische Oberfläche abnimmt. Die Erhöhung des Precursor-Volumenstroms sowie des V_2O_5 -Gehaltes haben ebenfalls zur Folge, dass die spezifische Oberfläche abnimmt. Somit lassen sich FSP-Nanopartikel mit spezifischen Oberflächen im Bereich von $24 - 195 \text{ m}^2/\text{g}$, Vanadiumgehalten von $0 - 40 \text{ Gew.-%}$ und Produktionsraten von $2,6 - 89,6 \text{ g/h}$ herstellen [24, 25].

Neben der hier beschriebenen V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente werden zahlreiche andere Metalloxide und Mischmetalloxide für ihre Anwendung in der heterogenen Katalyse und anderen Bereichen wie Gassensoren, Pigmente, Solarzellen und Brennstoffzellen untersucht. Gute Übersichten bieten die Arbeiten von Strobel et al. [53] und Teoh et al. [61].

2.2.3 Eigenschaften von V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponenten

Nach Wachs et al. [62] liegen in V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponenten zwei Arten von Vanadium auf der Oberfläche des Titandioxids (Anatas) vor, kristallines V_2O_5 und nichtkristalline VO_x -Spezies. Letztere weisen eine höhere Aktivität und Selektivität bezüglich der partiellen Oxidation von o-Xylol auf als die kristallinen Spezies, welche aufgrund ihrer kleineren Oberfläche nur eine geringe Aktivität und somit nur einen geringeren Einfluss auf die Eigenschaften der Aktivkomponente haben. Zu große Mengen an kristallinem V_2O_5 sind jedoch nachteilig und können die Aktivität und Selektivität der gesamten Aktivkomponente herabsetzen.

Grundsätzlich soll das Vanadiumoxid möglichst die komplette Titandioxidoberfläche bedecken und dabei eine Art Monolage ausbilden [42, 62]. Freie TiO_2 -Plätze sind zu vermeiden, da sie zur Totaloxidation führen. Dies wird durch die Beobachtung bestätigt, dass die Aktivität und Selektivität bezüglich der gewünschten Oxidationsprodukte (C_8 -Produkte) bis zum Erreichen einer theoretisch vollständigen Monolage stark zunimmt [62]. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass eine physikalische Mischung aus purem TiO_2 (Anatas) und der V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente gegenüber einer alleinigen V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente zu niedrigeren C_8 -Selektivitäten führt. Auch dies bestätigt, dass freie TiO_2 -Plätze die Totaloxidation fördern [50, 62].

Von den meisten Autoren wird beschrieben, dass die katalytischen Reaktionen an den Spezies der Monolage ablaufen und dass kristalline Vanadium-Spezies nur eine untergeordnete Rolle spielen [33, 42, 62, 63]. Im Übersichtsartikel von Grzybowska-Świerkosz [34] werden die verschiedenen VO_x -Spezies vorgestellt, die abhängig vom Vanadiumgehalt auf der Titandioxidoberfläche beobachtet werden (Abbildung 2-4). Bei einem Vanadiumgehalt von bis zu 10% einer theoretischen Monolage liegen

ausschließlich isolierte monomere Spezies ($V=O$) vor. Mit steigendem Vanadiumgehalt nimmt ihre Anzahl zu, und es entstehen zusätzlich neue Vanadyl-Formen ($=VO(OH)$). Ab ca. 20 % einer theoretischen Monolage bilden sich polymere Spezies aus, deren Anzahl und Größe mit zunehmendem Vanadiumgehalt wächst. Ab einem Vanadiumgehalt, der einer theoretisch vollständigen Monolage entspricht, werden amorphe und kristalline Spezies beobachtet, welche auch unter dem Begriff „bulk“-Spezies zusammengefasst werden.

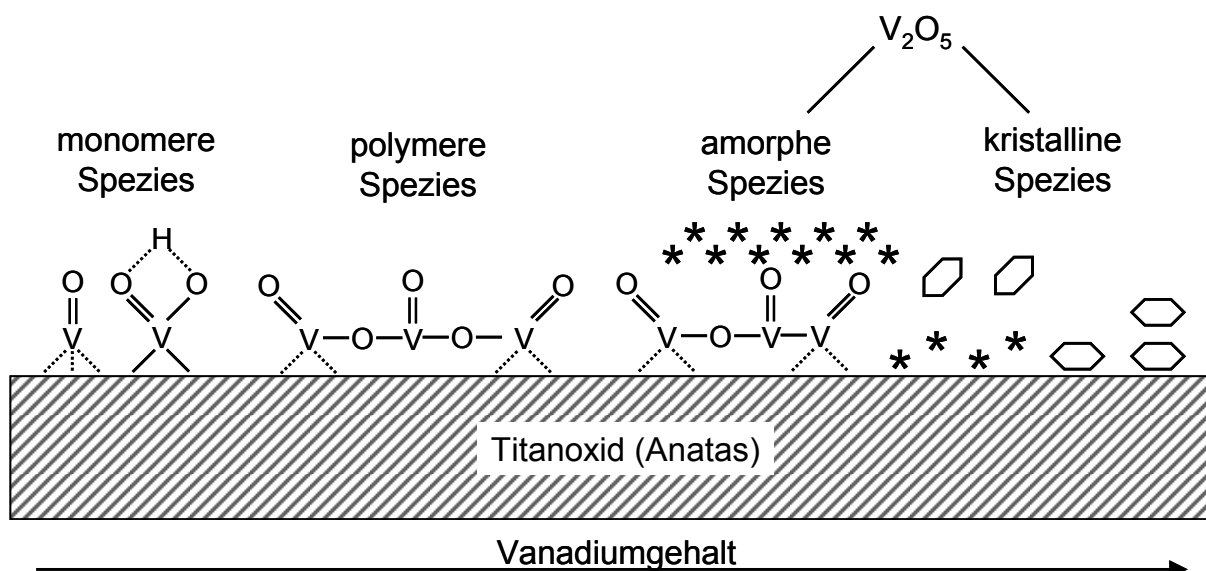


Abbildung 2-4: Verschiedene Vanadium-Spezies (VO_x -Spezies) auf der Oberfläche von Titandioxid (Anatas) nach Grzybowska-Świerkosz [34].

Festzuhalten bleibt, dass sich auf TiO_2 (Anatas) zunächst monomere und polymere VO_x -Spezies bis zum Erreichen einer theoretischen Monolage ausbilden. Diese sind die aktiven Spezies in der partiellen Oxidation von o-Xylol. Nach dem Überschreiten einer theoretischen Monolage werden unabhängig von der Präparationsmethode zusätzliche amorphe und kristalline V_2O_5 -Spezies gebildet [25, 34, 42, 62]. In manchen Fällen wurde auch bereits vor dem Erreichen der theoretischen Monolage kristallines V_2O_5 gefunden [34].

Um die Menge an Vanadium abzuschätzen, die zur Bildung einer Monolage erforderlich ist, wird von einer homogenen Verteilung der Vanadium-Spezies auf dem Titandioxid ausgegangen und der Platzbedarf einer $VO_{2,5}$ -Einheit der V_2O_5 -„bulk“-Spezies zugrunde gelegt [52]. Nach Bond [64] liegt der theoretische Wert für die Bildung einer Monolage bei 0,145 Gew.-% V_2O_5 pro m^2 Titandioxidoberfläche. Centi [33] berechnet hingegen einen Wert von 0,035 bzw. 0,1 Gew.-% V_2O_5 pro m^2 Titandioxidoberfläche für monomere und polymere VO_x -Spezies. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Vanadium-

Spezies ermitteln Bond [64] und Gervasini [65] für monomere, polymere und „bulk“-Spezies einen Bedeckungsgrad von 2,3, 7,5 bzw. 10 V-Atomen pro nm² Titandioxidoberfläche, um eine Monolage auszubilden. In der vorliegenden Arbeit werden die Angaben von Bond zur Abschätzung der Monolagenanzahl auf der Aktivkomponente verwendet.

Ebenso unterschiedlich sind die Literaturangaben zu der für die PSA-Herstellung günstigsten Zusammensetzung der Aktivkomponente bzw. der dabei erzielten Anzahl der Monolagen von Vanadiumoxid. Wachs et al. [62] zeigten, dass zwischen 1 – 3,5 Monolagen (1,9 – 7 Gew.-% V₂O₅/TiO₂) eine maximale Aktivität und Selektivität vorliegt. Nach Centi et al. [33, 66] nehmen sowohl Aktivität als auch Selektivität zu PSA zwischen 1 – 5 Monolagen noch langsam zu und bleiben darüber hinaus unverändert. Grabowski et al. [67] zeigen ebenfalls optimale katalytische Eigenschaften im Bereich von 1 – 5 Monolagen (2 – 10 Mol.-% V₂O₅/TiO₂). Bond [50] ermittelt eine steigende Aktivität und Selektivität lediglich bis ca. 1,2 Monolagen (1,74 Gew.-% V₂O₅/TiO₂). Grzybowska-Świerkosz [34] berichtet wiederum von optimalen Werten im Bereich von 1 – 3 Monolagen.

In diesem Zusammenhang ist wichtig, dass Bond [42, 50] beobachtet hat, dass industriell eingesetzte Katalysatoren meist einen Vanadiumgehalt von 2 – 8 Gew.-% bei einer Titandioxidoberfläche von ca. 10 m²/g aufweisen. Dies ist deutlich mehr als für die Ausbildung einer Monolage erforderlich wäre und entspricht nach seinen Annahmen 1,4 – 5,5 Monolagen. Dieses zusätzlich vorliegende Vanadiumpentoxid soll als Sauerstoffspeicher für die Monolage dienen und wächst nach Bond in Form von kristallinen und parakristallinen Nadeln oder „Türmen“ in die Höhe, wobei diese etwa 10 % des Trägers bzw. der Monoschicht bedecken (Abbildung 2-5).

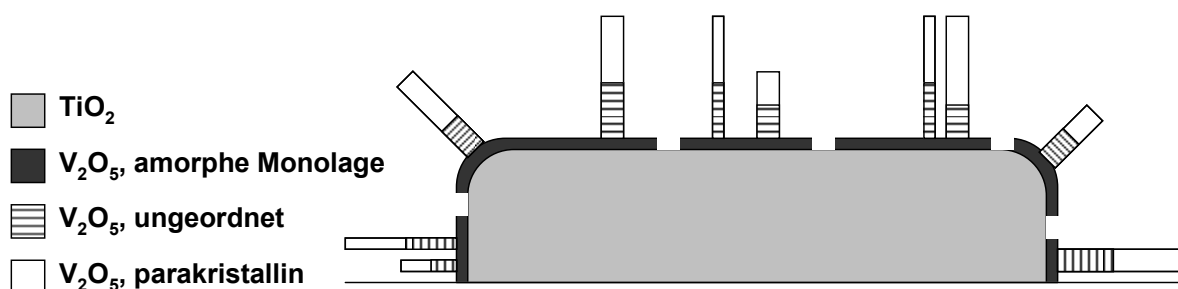


Abbildung 2-5: Darstellung möglicher Strukturen von VO_x/TiO₂-Katalysatoren, die mehr V₂O₅ enthalten, als für die Bildung einer Monolage erforderlich ist. Nach Bond [50].

Ein alternatives Modell wurde von Centi [33] auf Basis der Untersuchungen mehrerer Autoren vorgeschlagen (Abbildung 2-6). Demnach können sich 3 – 5 Monolagen übereinander anordnen, ohne dass kristallines V_2O_5 beobachtet wird. Die unterste Monolage bildet hierbei durch Reaktion mit den OH-Gruppen des Titandioxids eine starke Interaktion und starke Bindung zur TiO_2 -Oberfläche aus. Diese Annahme wird durch hochauflösende Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen unterstützt [68]. Erst bei einer weiteren Steigerung des Vanadiumgehaltes über 3 – 5 theoretische Monolagen hinaus bildet sich kristallines V_2O_5 auf der Oberfläche der Monolagen aus. Laut Wachs et al. [63] ist eine solche Beobachtung jedoch auf Verunreinigungen (Phosphor, Kalium, Calcium, Natrium, usw.) im Titandioxid zurückzuführen. Diese binden einen Teil des Vanadiums und bilden Vanadiumkomplexe aus. Dies führt wiederum dazu, dass die Bildung einer Monolage und des darauf folgenden kristallinen V_2O_5 verzögert wird. Somit hat es den Anschein, als können sich mehrere Monolagen ausbilden, bevor kristallines V_2O_5 beobachtet wird.

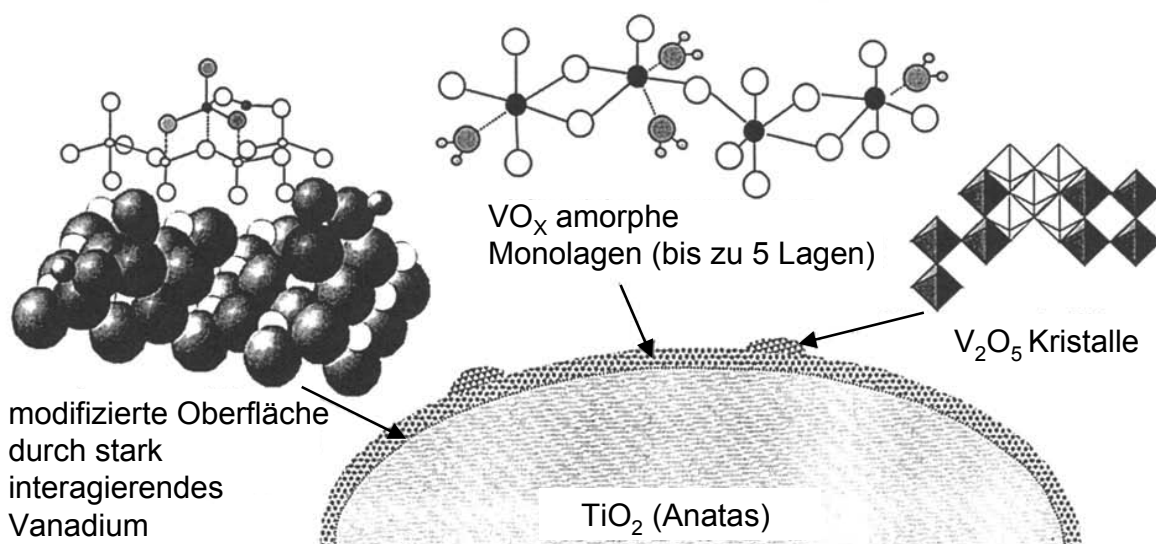


Abbildung 2-6: Modell der Oberflächenstrukturen der V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente, die mehr V_2O_5 enthält, als für die Bildung einer Monolage erforderlich ist. Nach Centi [33].

Von den meisten Autoren [33, 38, 42, 69] wird angenommen, dass die monomeren VO_x -Spezies mit der endständigen $V=O$ Bindung die aktivsten Spezies der Monolage sind. Gervasini et al. [65] finden jedoch, dass sowohl Aktivität als auch Selektivität zu PSA auf polymere anstatt auf monomere VO_x -Spezies zurückgeführt werden können [25].

Auch der Einfluss der verschiedenen Vanadium-Spezies der Aktivkomponente auf das Selektivitätsverhalten wird noch diskutiert. Er ist nach Centi [33] abhängig vom Oxidationszustand des Vanadium-Ions und dessen Änderung während der Reaktion. Luciani et al. [69] zeigten, dass die Selektivität zu PSA für Aktivkomponenten, die mehr als eine theoretische Monolage (optimal: 2,8 – 4 Monolagen) enthalten, am größten ist. Ebenso wurde gezeigt, dass kristallines V_2O_5 neben freien TiO_2 Plätzen die Totaloxidation von PSA fördern. Gervasini et al. [65] führen hohe Selektivitäten zu PSA eher auf polymere anstatt auf monomere VO_x -Spezies zurück. Cavani et al. [51] fanden heraus, dass die Selektivität durch verschiedene Vanadium-Spezies beeinflusst wird, wobei V^{4+} die Aktivität und V^{5+} die Selektivität zu PSA beeinflussen [23].

Bei der Reaktion tritt durch Reduktion der V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente eine Veränderung des Oxidationszustandes der Vanadiumatome (V^{5+} , V^{4+} , V^{3+}) und somit auch der vorliegenden VO_x -Spezies auf [42, 50, 63]. Dies erschwert sicherlich die genaue Identifizierung jener VO_x -Spezies, welche für Aktivität und Selektivität verantwortlich sind. Allgemein nimmt die Reduzierbarkeit der Vanadium-Spezies von Monolagen-Vanadium über amorphes Vanadium bis hin zu kristallinem Vanadium ab [24, 33, 34] und unterstützt damit die Erkenntnis, dass insbesondere die Monolage für die Aktivität der Aktivkomponente verantwortlich ist [62].

Insgesamt sind die Angaben in der Literatur uneinheitlich und können vor allem auf Unterschiede in den Herstellungsmethoden der Aktivkomponente [34], unterschiedliche Oberflächen des Titandioxids [62], promotierende Effekte von Verunreinigungen im Titandioxid [33, 34, 62, 63] und unterschiedliche Temperaturbehandlungen [34] zurückgeführt werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass noch keine Klarheit darüber herrscht, welche Zusammensetzung und insbesondere welche Anzahl theoretischer Monolagen zu einem optimalen katalytischen Verhalten der Aktivkomponente führt. Es steht jedoch fest, dass ausreichend Vanadium vorliegen muss, um mindestens eine theoretische Monolage auszubilden, wobei die Spezies der Monolage primär für die katalytische Reaktion verantwortlich sind. Darüber hinaus führen auch Bedeckungsgrade von mehreren theoretischen Monolagen zu hohen Aktivitäten und Selektivitäten, wobei unklar bleibt, ab welchem Bedeckungsgrad kristallines V_2O_5 entsteht. Nimmt der Vanadiumgehalt jedoch so stark zu, dass kristallines Vanadium vermehrt beobachtet wird, was nach Grzybowska-Świerkosz [34] ab 5 – 10 und nach Centi [33] ab 3 – 5 theoretischen Monolagen der Fall ist, so ist eine Verschlechterung von Aktivität und Selektivität zu PSA zu erwarten [62].

V₂O₅/TiO₂-Aktivkomponenten hergestellt durch Flammensprühpyrolyse

Schimmöller et al. [24, 25, 54] sowie Ritter [23] haben die Eigenschaften der auf diese Weise hergestellten V₂O₅/TiO₂-Aktivkomponente eingehend beschrieben. Es können Partikel mit einem Anatas-Anteil von über 98 % hergestellt werden [25]. Hierbei werden abhängig vom Vanadiumgehalt (Gew.-% V₂O₅/TiO₂) und der spezifischen Oberfläche (m²/g) und somit von der Anzahl theoretischer Monolagen (Annahme: 10 V-Atome/nm² für eine theoretische Monolage [24]) unterschiedliche Vanadium-Spezies beobachtet. Mit steigender Vanadium-Bedeckung (V-Atome/nm²) treten zunächst monomere, anschließend polymere und schließlich kristalline Spezies auf. Die Vanadium-Spezies behalten dabei selbst beim Überschreiten einer theoretischen Monolage zunächst ihren amorphen Charakter bei, und kristallines V₂O₅ wird erst bei mehr als 2 – 3 theoretischen Monolagen beobachtet. Dies steht im Gegensatz zum klassischen Monolagen-Modell nach Bond [42, 50] und Grzybowska-Świerkosz [34], bei dem ab dem Erreichen einer theoretischen Monolage kristallines V₂O₅ gebildet wird.

So konnte gezeigt werden, dass bei gleicher Anzahl theoretischer Monolagen (1,6 Monolagen, 16 V-Atome/nm²) und gleicher spezifischer Oberfläche (40 m²/g) V₂O₅/TiO₂-Aktivkomponenten, welche durch Imprägnierung hergestellt wurden, kristallines V₂O₅ aufwiesen, während jene, welche durch Flammensprühpyrolyse hergestellt wurden, ausschließlich amorphe monomere und polymere VO_x-Spezies enthielten. Dies ist auf die hohen Abkühlraten und kurzen Verweilzeiten der Partikel in der Flamme zurückzuführen [25].

Wie die konventionell hergestellten Aktivkomponenten sind die FSP-Nanopartikel bis zu einer Temperatur von 450 °C thermisch stabil. Erst ab 500 °C wird die Umwandlung von Anatas in Rutil bei einer starken Abnahme der spezifischen Oberfläche und gleichzeitiger Abnahme monomerer und polymerer sowie einer Zunahme kristalliner Vanadium-Spezies beobachtet [24].

In der partiellen Oxidation von o-Xylol ist die Aktivität der V₂O₅/TiO₂-Aktivkomponente proportional der spezifischen Oberfläche und unabhängig von der vorliegenden Vanadium-Spezies. Im Gegensatz dazu ist die Selektivität zu PSA abhängig von der jeweiligen Vanadium-Spezies. So zeigen FSP-Nanopartikel, welche ausschließlich amorphe Spezies enthalten, im Vergleich zu konventionell hergestellten Aktivkomponenten, welche ebenfalls kristallines V₂O₅ aufweisen, eine höhere Selektivität zu PSA bei o-Xylol-Umsätzen < 90 %. Erst mit Erreichen von Vollumsatz ist kein signifikanter Unterschied im Selektivitätsverhalten mehr zu beobachten [25].

Die Flammensprühpyrolyse ermöglicht somit die Präparation von V₂O₅/TiO₂-Katalysatoren mit einem maximalen Anteil an amorphen VO_x-Spezies. Durch

die Vermeidung der Bildung von kristallinem V_2O_5 werden höhere Selektivitäten zu PSA im Vergleich zu konventionellen Katalysatoren erreicht [25].

Im Zuge der Untersuchungen von Schimmöller et al. wurden FSP-Nanopartikel mit einem V_2O_5 -Gehalt von 10 Gew.-% bei einer spezifischen Oberfläche von $24 \text{ m}^2/\text{g}$ hergestellt, was einer Bedeckung von 2,7 theoretischen Monolagen entspricht. Trotz der hohen Vanadium-Bedeckung ($27 \text{ V-Atome}/\text{nm}^2$) wurden ausschließlich monomere und polymere VO_x -Spezies gefunden. Diese waren bei Temperaturen oberhalb von $450 \text{ }^\circ\text{C}$ beständiger gegen die Bildung von kristallinem V_2O_5 und eine Umwandlung von Anatas in Rutil als FSP-Nanopartikel mit höherer spezifischer Oberfläche und niedrigerer Vanadium-Beladung. Zusätzlich weist diese V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente die höchste Selektivität zu PSA und niedrigste Selektivität zu CO_x im Vergleich zu anderen FSP-Nanopartikeln auf [25].

Aufgrund der herausragenden Eigenschaften dieser durch Flammensprühpyrolyse hergestellten V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente mit einer spezifischen Oberfläche, welche im Bereich industrieller Katalysatoren liegt, wird diese im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit verwendet.

2.3 Reaktionskinetik

Die Kinetik der partiellen Oxidation von o-Xylol wird bereits seit den 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts untersucht [34]. Zur Deutung der experimentellen Ergebnisse wurden eine Vielzahl von Reaktionsnetzen vorgeschlagen, von denen einige ausgewählte in Abbildung 2-7 und Tabelle 2-2 zusammengefasst sind. Es wird deutlich, dass die partielle Oxidation von o-Xylol über ein komplexes Reaktionsnetz aus Parallel- und Folgereaktionen verläuft, wobei sich die vorgeschlagenen Reaktionsschritte in den verschiedenen Literaturstellen oft unterscheiden.

Die Unterschiede sind darauf zurückzuführen, dass die zugrundeliegenden experimentellen Bedingungen oft stark voneinander abweichen. So wurden Messungen bei isothermen [31, 41, 70, 73 – 76, 78] und bei nicht-isothermen Bedingungen [72, 79] durchgeführt. Zudem bestehen oft starke Unterschiede in den untersuchten Temperatur- und Umsatzbereichen sowie in den verwendeten

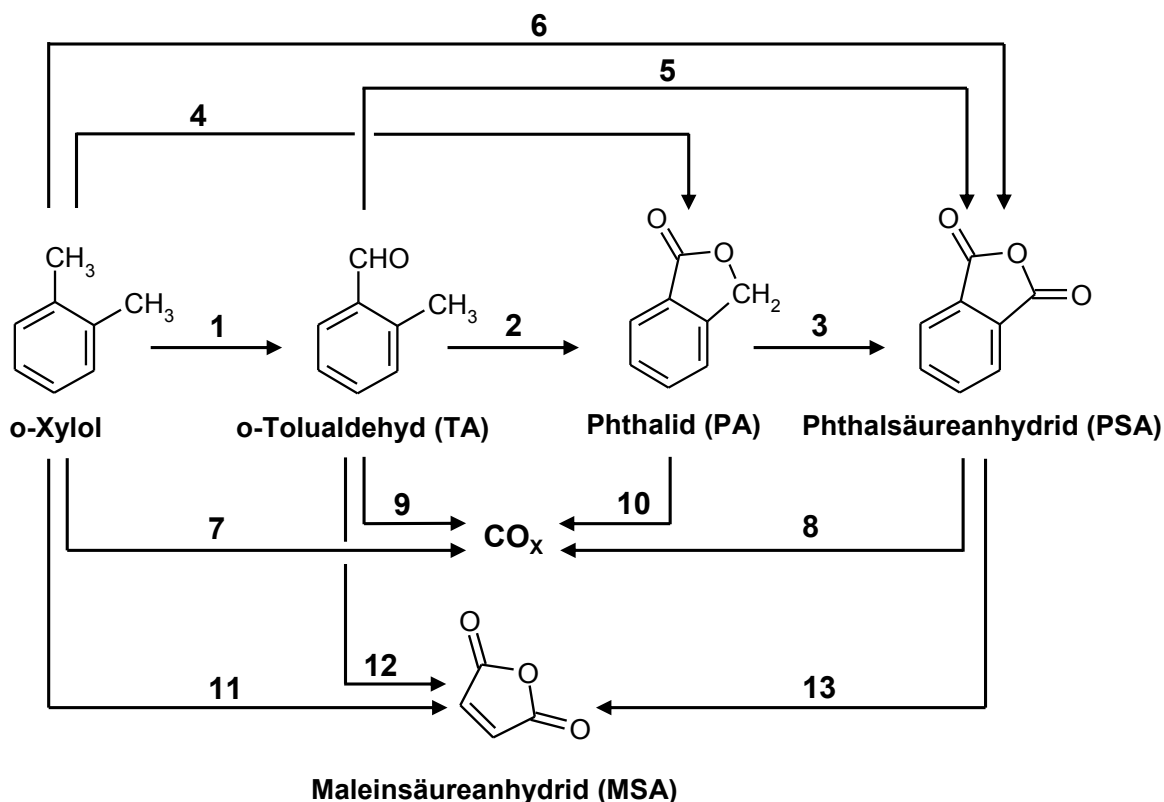


Abbildung 2-7: Reaktionsnetz der partiellen Oxidation von o-Xylol, vorgeschlagen von verschiedenen Autoren.

Tabelle 2-2: Reaktionsschritte von Abbildung 2-7, vorgeschlagen von verschiedenen Autoren.

Autoren	Reaktionspfade												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Herten & Froment [70]	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X			
Vanhove & Blanchard [71]	X	X	X		X		X	X	X	X			
Calderbank et al. [41]	X	X	X			X	X	X					
Wainwright & Hoffman [31]	X	X	X				X		X				
Skrzypek et al. [72]	X	X	X		X	X	X	X			X		
Saleh & Wachs [73]	X	X	X		X		X						X
Li [74]	X	X	X			X	X	X	X	X			
Papageorgiou et al. [75]	X	X	X		X		X				X		
Dias et al. [76]	X	X	X				X	X	X	X			
Creten et al. [77]	X	X	X	X	X	X			X			X	
Gimeneo et al. [78]	X	X	X			X	X	X					
Marx et al. [79]	X	X	X	-	X ^a	-	X	-	-	-	X ^a	X ^a	X ^a

^a Reaktionspfad durchläuft mindestens ein weiteres Zwischenprodukt, welches nicht in Abbildung 2-7 dargestellt ist.

Katalysatorzusammensetzungen und Herstellungsmethoden. Ein weiterer wichtiger Unterschied betrifft die verwendeten Reaktoren. So wurden zum einen Pfropfstromreaktoren verschiedenster Abmessungen [70, 72 – 74, 79], aber auch stark rückvermischte Systeme wie kontinuierlich rückvermischte Gasphasenreaktoren (spinning-catalyst-basket-reactor) [41, 80], und Wirbelschichtreaktoren [78] verwendet.

Einigkeit herrscht bei allen Autoren hingegen darin, dass Phthalsäureanhydrid über die beiden Zwischenprodukte o-Tolualdehyd und Phthalid gebildet wird (Reaktionsschritte 1 – 3). Zudem wird ein direkter Reaktionspfad von o-Xylol zu PSA (Reaktionsschritt 6) von mehreren Autoren [41, 70, 72, 74, 77, 78] angenommen. Seine Existenz wird allerdings kontrovers diskutiert [73]. Einige Autoren gehen zudem davon aus, dass PSA auch als direktes Folgeprodukt von TA gebildet wird (Reaktionsschritt 5) [70, 71 – 73, 75, 77, 79].

Die unerwünschte Bildung von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid (hier CO_x) wird von allen Autoren berücksichtigt, wobei die Totaloxidation von o-Xylol (Reaktionsschritt 7) als primäre Quelle für die Bildung von CO_x angesehen wird. In einigen Literaturstellen werden zudem die Totaloxidation von PSA sowie von TA und PA (Reaktionsschritte 8 – 10) berücksichtigt.

Maleinsäureanhydrid als wichtiges und wertvolles Nebenprodukt der partiellen Oxidation von o-Xylol wird nur von wenigen Autoren [72, 73, 75, 77, 79] in den Reaktionsnetzen berücksichtigt, wobei o-Xylol, TA und PSA als Quellen für dessen Bildung in Frage kommen (Reaktionsschritte 11 – 13).

Zur quantitativen Beschreibung des Reaktionsverlaufs der partiellen Oxidation von o-Xylol müssen für die Einzelreaktionen des Netzes Geschwindigkeitsgleichungen aufgestellt werden, welche die Abhängigkeit von der Temperatur und den Konzentrationen der Reaktanten in der Gasphase beschreiben. Dabei wird die empirisch ermittelte Form der Geschwindigkeitsgleichungen häufig auf die an der Katalysatoroberfläche ablaufenden Elementarreaktionen zurückgeführt, für die verschiedene Modellvorstellungen ermittelt wurden.

Am häufigsten wird das Redox-Modell von Mars und van Krevelen [81] verwendet, wonach der Sauerstoff für die selektive Oxidation aus dem Katalysatorgitter stammt (Abbildung 2-8) [31, 41, 70, 74].

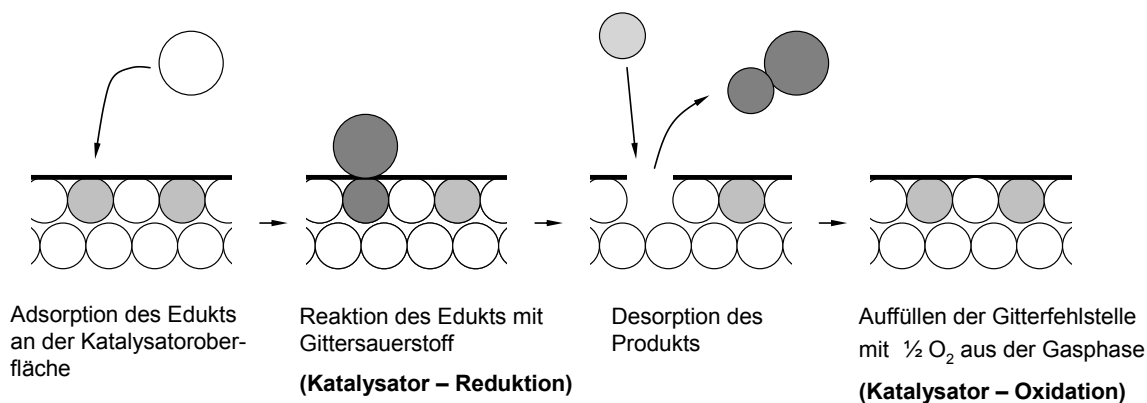


Abbildung 2-8: Redox-Modell nach Mars und van-Krevelen (schematisch).

Das Edukt adsorbiert auf der Katalysatoroberfläche und reagiert dort mit Gittersauerstoff (Katalysator-Reduktion), wobei das Produkt nach der Reaktion von der Oberfläche in die Gasphase desorbiert und eine Fehlstelle im Katalysatorgitter hinterlässt. Diese wird durch Adsorption von Sauerstoff aus der Gasphase wieder aufgefüllt (Katalysator-Oxidation). Ähnliche Redox-Modelle, bei denen ein vorgelagertes Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht der Reaktanten an der Katalysatoroberfläche berücksichtigt wird („rake“ Mechanismus), werden von Papageorgiou et al. [75], Dias et al. [76] und Gimeno et al. [78] beschrieben. Neben dem Redox-Modell von Mars und van Krevelen wurde von Shelstad et al. [82] ein stationäres Adsorptionsmodell (S.S.A.M.) vorgeschlagen, bei dem angenommen wird, dass die Oxidation der Reaktanten durch den an der Katalysatoroberfläche chemisorbierten Sauerstoff und nicht durch Gittersauerstoff erfolgt. Der resultierende Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei identisch zu dem des Redox-Modells. Wainwright und Hoffman [7] gehen jedoch davon aus, dass der Gittersauerstoff einen höheren Beitrag zur Oxidation der Kohlenwasserstoffe leistet, während der chemisorbierte Sauerstoff einen wichtigen Beitrag zur Reoxidation des Katalysators liefert. Die Autoren konnten bereits deutliche Anzeichen für die Richtigkeit des Redox-Modells finden, indem sie o-Xylol in Stickstoff über einen Katalysator leiteten und entsprechende Reaktionsprodukte der partiellen Oxidation detektierten [31]. Dass ausschließlich Gittersauerstoff für die Oxidation der einzelnen Reaktanten verantwortlich ist, konnte später von Creten et al. [77] in Pulsexperimenten mit isotoopenmarkiertem Sauerstoff gezeigt werden.

Skrzypek et al. [72] gehen hingegen davon aus, dass die Reaktion mit dem Modell nach Langmuir-Hinshelwood (Abbildung 2-9) beschrieben werden kann. Hierbei wird angenommen, dass die Oxidation von o-Xylol durch auf der

Katalysatoroberfläche chemisorbiertem Sauerstoff erfolgt. o-Xylol und Sauerstoff chemisorbieren dabei auf unterschiedlichen aktiven Zentren.

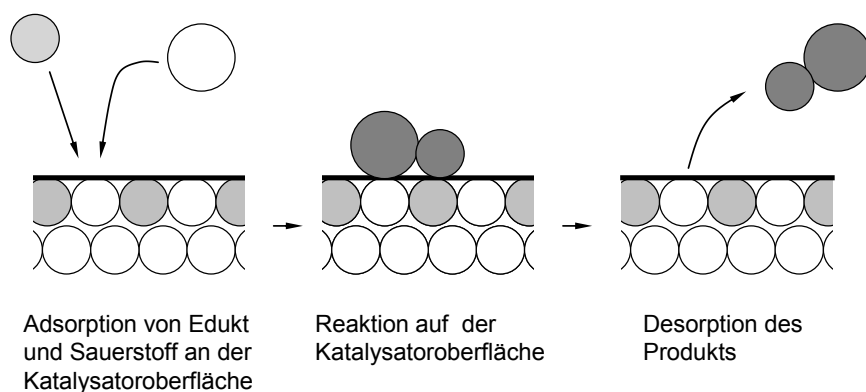


Abbildung 2-9: Reaktionsmodell nach Langmuir-Hinshelwood (schematisch).

Bei der Vielzahl der experimentellen Bedingungen, insbesondere der unterschiedlichen Katalysatoren (vgl. Kapitel 2.2) ist es nicht verwunderlich, dass die Ergebnisse und verwendeten Modelle sehr verschieden ausfallen. Deshalb sollen im Folgenden nur Untersuchungen betrachtet werden, die für die vorliegende Arbeit von Bedeutung sind.

Eine der ersten Kinetiken, welche an einem kommerziellen Katalysator entwickelt wurde, stammt von Herten und Froment [70]. Neben dem Einfluss der o-Xylol-Eingangskonzentration auf den Umsatz in einem Temperaturbereich von 325 – 402 °C wurden Selektivitätsverläufe über einen großen Umsatzbereich gezeigt. Für die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde ein Potenzansatz mit dem Redox-Modell von Mars und van Krevelen verglichen, wobei mit beiden Ansätzen eine gute Beschreibung der experimentellen Ergebnisse möglich war. Die Beschreibung beschränkte sich allerdings auf die Abreaktion von o-Xylol, und die Selektivitätsverläufe zu den verschiedenen Reaktionsprodukten wurden nicht modelliert [7].

Auch von Calderbank et al. [41] wurde eine Reaktionskinetik vorgeschlagen, welche auf dem Redox-Modell basiert. Hierbei wurde ein V_2O_5/TiO_2 -Katalysator in einem Temperaturbereich von 370 – 550 °C untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nur bei kleinen Eingangskonzentrationen 1. Ordnung bezüglich o-Xylol ist und mit steigender Eingangskonzentration eine gebrochenrationale Ordnung annimmt. Insbesondere war bei niedrigen Temperaturen und steigender Eingangskonzentration eine „reversible Deaktivierung“ des Katalysators zu beobachten, welche sich in einem Maximumsverlauf der Abreaktionsgeschwindigkeit von o-Xylol bei einer Eingangskonzentration von etwa 1 Vol.-% äußerte. Zudem ist die

Reaktionsgeschwindigkeit in einem Temperaturbereich von 370 – 440 °C unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck. Bei hohen Temperaturen und hohen o-Xylol-Eingangskonzentrationen ist die Reaktionsgeschwindigkeit hingegen 0. Ordnung in o-Xylol und 1. Ordnung in Sauerstoff [41, 80]. Mit dieser Kinetik ist es möglich, die Temperatur- und Konzentrationsprofile in industriellen PSA-Reaktoren sehr gut abzubilden, wenn diese mit älteren, sogenannten „low-productive“ Katalysatoren bei o-Xylol-Eingangskonzentrationen von ca. 40 g/Nm³ betrieben werden [4, 5, 83]. Durch eine Anpassung der kinetischen Parameter von Calderbank konnte Anastasov [4] zeigen, dass auch das Prozessverhalten von neuen „high-productive“ Katalysatoren bei o-Xylol-Eingangskonzentrationen von 60 bzw. 80 g/Nm³ mit hoher Genauigkeit berechnet werden kann. Ein Vorteil des kinetischen Modells von Calderbank et al. ist die Berücksichtigung des Zwischenproduktes Phthalid, welches einen entscheidenden Einfluss auf die Produktqualität von Phthalsäureanhydrid hat [4, 8]. Nachteile sind hingegen, dass das Nebenprodukt Maleinsäureanhydrid, welches in signifikanten Mengen auftritt und einen gewissen kommerziellen Nutzen hat, nicht berücksichtigt wird [4, 8, 72]. Zudem wird die Totaloxidation von PSA zu CO_x als kinetisch unbedeutend vernachlässigt.

Ein kinetisches Modell, welches ebenfalls viel Beachtung gefunden hat, wurde 1987 von Saleh und Wachs [73] veröffentlicht. Es wurden Messungen im Pfropfstromreaktor in einem Temperaturbereich von 320 – 370 °C und bei einer o-Xylol-Eingangskonzentration von 1,25 Mol.-% durchgeführt. Ein typisches Selektivitäts-Umsatz-Diagramm ist in Abbildung 2-10 dargestellt.

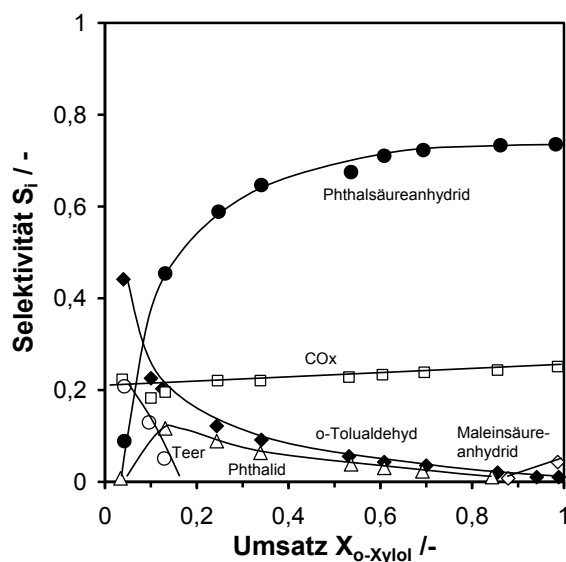


Abbildung 2-10: Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der partiellen Oxidation von o-Xylol nach Saleh und Wachs [73].

Die Ergebnisse zeigen, dass o-Tolualdehyd, CO_x und Teerprodukte (Polymerisationsprodukte oder Kohlenstoffablagerungen) die Primärprodukte der partiellen Oxidation von o-Xylol sind, da für sie eine endliche Kornselektivität beobachtet wird. Die Kornselektivität [84] ist hierbei die Selektivität, welche bei einem o-Xylol-Umsatz, der gegen null strebt, beobachtet wird, wenn Gradienten von Temperatur und Konzentration im System ausgeschlossen werden können. Phthalid, Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid sind bei entsprechend niedrigen Umsätzen nicht zu beobachten und demnach als Sekundärprodukte zu betrachten. Als erstes Zwischenprodukt der partiellen Oxidation von o-Xylol zu PSA hat TA eine hohe Kornselektivität. Die Kornselektivität von PA ist null, wonach die Selektivität mit steigendem o-Xylol-Umsatz ein Maximum durchläuft und für hohe Umsätze von o-Xylol erneut gegen null strebt. PA wird somit aus TA gebildet und reagiert weiter zu PSA. Die Selektivität zu PSA nimmt über den kompletten Umsatzbereich zu und erreicht ihr Maximum bei Vollumsatz von o-Xylol. Eine Abnahme der Selektivität von PSA bei hohen Umsätzen ist hier nicht zu beobachten, so dass seine Weiteroxidation zu CO_x hier vernachlässigt wird. Von anderen Autoren [70] konnte jedoch eindeutig gezeigt werden, dass diese Weiteroxidation bei entsprechend hohen Umsätzen und Verweilzeiten stattfindet. CO_x wird mit einer annähernd konstanten Selektivität über den kompletten Umsatzbereich gebildet, wonach es direkt aus der Totaloxidation von o-Xylol entsteht. Teerprodukte wurden nur bei Umsätzen kleiner 20 % und bei entsprechend niedrigen Temperaturen ($< 330 \text{ }^\circ\text{C}$) gefunden. Dias et al. [76, 85] konnten die Bildung von Teerprodukten ebenfalls feststellen und fanden heraus, dass diese aus adsorbiertem o-Xylol und o-Tolualdehyd gebildet werden und als Vorstufe für die Bildung von CO_x dienen. Des Weiteren wurde festgestellt, dass mit steigendem Umsatz und steigender Temperatur sowie mit steigendem Sauerstoffpartialdruck die Menge der Teerprodukte abnimmt, während sie mit steigender o-Xylol-Eingangskonzentration zunimmt [38, 42].

Von einigen der in Tabelle 2-2 genannten Autoren wurden Aktivierungsenergien für die Abreaktion von o-Xylol bestimmt, welche in Tabelle 2-3 zusammengefasst sind. Es fällt auf, dass abhängig vom untersuchten Temperaturbereich, aber auch vom untersuchten Katalysator und den Versuchsbedingungen, stark unterschiedliche Aktivierungsenergien ermittelt wurden.

Tabelle 2-3: Aktivierungsenergien der Abreaktion von o-Xylol bestimmt von verschiedenen Autoren.

Autor	Temperaturbereich °C	Aktivierungsenergie E_A , kJ/mol
Herten & Froment [70]	325 – 402	67 – 96
Calderbank et al. [41]	370 – 440	109
	440 – 550	59
Wainwright & Hoffman [31]	350 – 390	114
Skrzypek et al. [72]	360 – 390	85 – 109
Saleh & Wachs [73]	320 – 370	134
Papageorgiou et al. [75]	335 – 365	86 – 120
Gimeneo et al. [78]	290 – 390	1 – 32

Eine interessante Beobachtung bezüglich der Unterschiede in den Aktivierungsenergien sowie bezüglich der Berücksichtigung der direkten Oxidation von o-Xylol zu PSA (Reaktionsschritt 6) im Reaktionsnetz wurde von Saleh und Wachs [73] gemacht. Sie stellten fest, dass Autoren, welche Reaktionsschritt 6 berücksichtigen, ihre Messungen beispielsweise in integralen Festbettreaktoren [70, 72], in rückvermischten Gasphasenreaktoren [80] oder in Wirbelschichtreaktoren [78] durchgeführt haben. Die starke Rückvermischung und die damit verbundenen breiten Verweilzeitverteilungen der Reaktionsgase in den beiden letzteren Reaktortypen führen zu einer Weiteroxidation der Zwischenprodukte TA und PA zu PSA, so dass dieses bereits bei kleinen Umsätzen detektiert wird. Bei Messungen in integralen Festbettreaktoren, welche bei hohen Temperaturen und insbesondere bei nicht isothermen Bedingungen [72] betrieben werden, können externe Diffusionsgradienten auftreten [86], welche ebenfalls zu einer Weiteroxidation der Zwischenprodukte zu PSA führen [73]. Ein ähnlicher Effekt kann durch zu dicke Katalysatorschichten und damit verbundene innere Stofftransporteffekte hervorgerufen werden [84]. Durch zu große Verweilzeiten der Reaktanten in den Katalysatorporen können die Zwischenprodukte zu PSA weiterreagieren, bevor diese das Porensystem verlassen. Folglich würde man auch in diesem Fall bei sehr kleinen Umsätzen PSA im Produktgas vorfinden. Somit lässt sich schlussfolgern, dass Messungen in rückvermischten Systemen, mögliche externe Diffusionsgradienten sowie innere Stofftransporteinflüsse dazu führen können, dass PSA bei niedrigen Umsätzen detektiert wird. Dies kann dann zu der fälschlichen Annahme führen, dass ein direkter Reaktionspfad von o-Xylol zu PSA existiert. Um das intrinsische Verhalten des Katalysators beobachten zu können, ist es daher auch für die vorliegende Arbeit wichtig, diese Einflüsse auszuschließen.

Externe und interne Stofftransporthemmungen können des Weiteren dazu führen, dass nicht die intrinsische Kinetik der Reaktion, sondern eine effektive Kinetik gemessen wird, welche sich aus der Überlagerung der Reaktions- und der Diffusionskinetik ergibt. Die so erhaltenen effektiven Aktivierungsenergien sind signifikant kleiner als die intrinsischen Aktivierungsenergien [86]. In diesem Zusammenhang haben Saleh und Wachs [73] aufgezeigt, dass Autoren [70, 72, 78, 80], welche verhältnismäßig niedrige Aktivierungsenergien für die Abreaktion von o-Xylol bestimmt haben, auch eine direkte Umsetzung von o-Xylol zu PSA berücksichtigen. Beide Aspekte können somit auf das Vorhandensein möglicher, nicht idealer Versuchsbedingungen zurückgeführt werden. Autoren [31, 73] in deren Versuchen kurze Verweilzeiten und isotherme Bedingungen realisiert wurden, ermitteln höhere Aktivierungsenergien und finden kein PSA bei kleinen Umsätzen, wodurch Reaktionsschritt 6 ausgeschlossen wird. Auch Wainwright und Foster [7] sowie Calderbank et al. [41] führen auffallend niedrige Aktivierungsenergien auf das Vorhandensein von Stofftransportlimitierungen zurück.

2.4 Konzepte zur Steigerung der Prozessleistung

Wie eingangs schon erwähnt, bildet sich bei der partiellen Oxidation von o-Xylol in den Reaktionsrohren des Rohrbündelreaktors ein axiales und radiales Temperaturprofil aus. Abbildung 2-11 (links) zeigt ein typisches axiales Temperaturprofil eines konventionellen industriellen PSA-Reaktors mit einer o-Xylol-Eingangskonzentration von 40 g/Nm^3 [5].

Die Temperatur in der Feststoff- und in der Gasphase steigt nahe dem Reaktoreingang stark an und erreicht eine Hot-Spot-Temperatur von $475 \text{ }^\circ\text{C}$. Wie aus dem rechten Teilbild der Abbildung 2-11 zu entnehmen ist, wird o-Xylol bereits in den ersten 140 cm, also bis zur Mitte des Katalysatorbettes vollständig umgesetzt. Der hintere Teil des Katalysatorbettes dient primär dazu, nicht umgesetzte Zwischenprodukte selektiv zu PSA zu oxidieren, um eine maximale Ausbeute an PSA und eine hohe Produktreinheit zu erhalten [4 – 6, 9, 29].

Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten ist es erstrebenswert, die o-Xylol-Eingangskonzentration über die zuvor genannten 40 g/Nm^3 hinaus zu steigern, da somit die Produktionsrate von PSA auf direkte Weise erhöht werden kann. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass es gleichzeitig gelingt, eine hohe

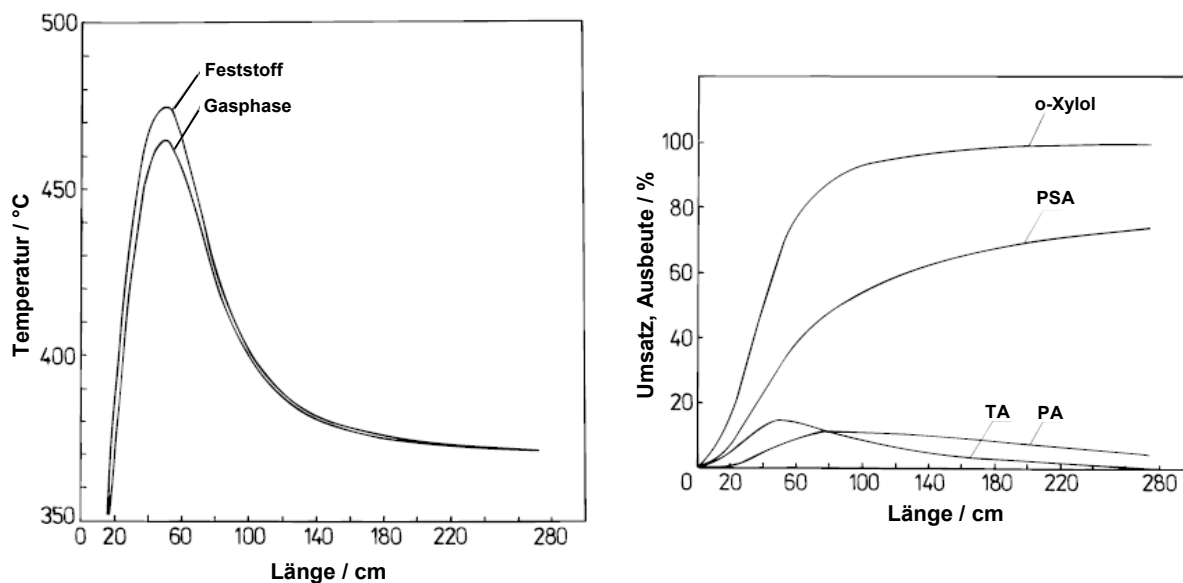


Abbildung 2-11: Temperaturprofil für die Gas- und Feststoffphase über der Katalysatorbettlänge eines konventionellen PSA-Reaktors mit einem Volumenstrom von $4,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ pro Reaktionsrohr, einer o-Xylol-Eingangskonzentration von 40 g/Nm^3 sowie einer Kühlmittel- und Eingangstemperatur von 370 °C und 230 °C (links). O-Xylol-Umsatz und Ausbeuten zu TA, PA und PSA als Funktion der Katalysatorbettlänge (rechts). Nach Anastasov et al. [5].

Produktqualität zu gewährleisten und die Reaktortemperatur zu kontrollieren, um einen Runaway oder ein Desaktivieren des Katalysators zu verhindern. Bereits von Calderbank et al. [41, 87] wurde beschrieben, dass eine solche Steigerung der o-Xylol-Eingangskonzentration von 1 auf 1,5 Vol.-% (47 auf 71 g/Nm^3) gelingen kann, wenn der Katalysator im vorderen Teil des Bettes mit Inertmaterial verdünnt wird. Aufbauend auf dieser Idee wurde später die Verwendung mehrlagiger Katalysatorbetten vorgeschlagen [5, 11, 74, 88]. Heutzutage werden in industriellen PSA-Reaktoren Katalysatorbetten mit bis zu vier oder mehr Lagen eingesetzt, wobei die Aktivität der einzelnen Lagen vom Reaktoreingang zum Reaktorausgang zunimmt [2, 12, 29, 43, 44]. Insbesondere ist eine niedrige Aktivität in der ersten Zone notwendig, um ein Durchgehen der Reaktion bei entsprechend hohen Eingangskonzentrationen zu verhindern. Die hinteren Katalysatorzonen mit höherer Aktivität und angepasster Zusammensetzung dienen insbesondere dazu, noch nicht umgesetzte Zwischenprodukte zu PSA zu oxidieren [4, 89].

Auch die Optimierung der Strömungsrichtung der Salzsäure [90] und die Verwendung mehrerer Kühlzonen wurden vorgeschlagen [5] und haben in die industrielle Praxis Einzug gehalten [91]. Hierbei ist es insbesondere interessant, die Temperatur des Kühlmittels im hinteren Teil des Reaktors in Kombination mit einem Mehrlagenkatalysator zu erhöhen, um die Reaktionsgeschwindigkeit für die Weiterreaktion der Zwischenprodukte zu PSA zu beschleunigen [5].

Zusätzlich wurde die Verwendung eines nachgeschalteten Reaktors (Post-Reaktor) diskutiert und industriell eingesetzt, um letzte Zwischenprodukte gezielt zu PSA umzusetzen und somit die Produktqualität und Ausbeute zu steigern [3, 91]. Alle diese Maßnahmen sowie eine stetige Verbesserung der katalytischen Eigenschaften der Aktivkomponente haben dazu geführt, dass es heute möglich ist, industrielle PSA-Reaktoren mit einer o-Xylol-Eingangskonzentration von ca. 105 g/Nm^3 zu betreiben [2, 3].

Eine weitere signifikante Steigerung der Prozessleistung ist nur möglich, wenn eine grundlegende Änderung des Reaktor- oder Reaktionskonzeptes vorgenommen wird oder wenn spezielle geometrische Anordnungen des Katalysators, wie z. B. speziell geformte Katalysatorformkörper, monolithische Strukturen und Mikrostrukturreaktoren, den Stoff- und Wärmetransport intensivieren [14]. Ein Überblick über alternative Verfahrenskonzepte für die partielle Oxidation von o-Xylol und andere stark exotherme Reaktionen wurde von Lintz und Reitzmann [14] veröffentlicht.

Fiebig et al. [92] schlagen vor, die partielle Oxidation von o-Xylol homogen katalysiert in der Flüssigphase bei niedrigen Temperaturen durchzuführen. Vorteil dieses Verfahrens ist eine mit 95 Mol.-% signifikant höhere Selektivität zu PSA im Vergleich zur heterogen katalysierten Gasphasenoxidation mit etwa 86 Mol.-%. Nachteilig ist allerdings die extrem lange Reaktionszeit von ca. 2,5 Stunden gegenüber dem industriellen Prozess (ca. 1 Sekunde).

Die Verwendung eines Wirbelschichtreaktors wurde ebenfalls vorgeschlagen. Dabei soll die Wärmeabfuhr verbessert werden können und somit zu einer besseren Kontrolle der Reaktortemperatur führen [78, 93]. Diese Technik hat sich aufgrund von Problemen bezüglich der Katalysatorstabilität und der erreichbaren Ausbeuten zu PSA jedoch bisher nicht durchgesetzt [7, 14].

Güttel und Turek [94] untersuchten den Einsatz mikrostrukturierter Reaktoren in der partiellen Oxidation von Butan zu Maleinsäureanhydrid und von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid auf Basis numerischer Simulationen. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Reaktorproduktivität um den Faktor 4 – 7 im Vergleich zu herkömmlichen Rohrbündelreaktoren gesteigert werden kann. Dies ist primär auf die Möglichkeit zurückzuführen, eine größere Menge an Katalysator pro Reaktorvolumen einzubringen, indem Vollkontakt- anstelle von Schalenkontakt-katalysatoren verwendet werden können. Der Druckverlust ist hingegen um den Faktor 2 größer als in Formkörperschüttungen.

Boger et al. [3] schlagen den Einsatz monolithischer Wabenkörper aus Kupfer als Katalysatorträger in der partiellen Oxidation von o-Xylol vor. Diese sollen aufgrund ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit den radialen Wärmetransport verbessern und weisen einen wesentlich geringeren Druckverlust im Vergleich zu

herkömmlichen Formkörperschüttungen auf [95, 96]. In Modellrechnungen wurde gezeigt, dass eine signifikante Erhöhung der o-Xylol-Eingangskonzentration und somit eine Steigerung der Prozessleistung bzw. der Raum-Zeit-Ausbeute um bis zu 70 % möglich ist. Auch andere Möglichkeiten wie die Erhöhung der Aktivmasse im Reaktor, die Anpassung von Volumenstrom, Kühlmitteltemperatur und Reaktordurchmesser wurden adressiert.

2.4.1 Keramische Schwämme als alternative Trägerstrukturen

Eine weitere Möglichkeit, die Limitierungen bezüglich einer unzureichenden Wärmeabfuhr aus dem Reaktionsraum zu überwinden, ist der Einsatz keramischer oder metallischer Schwämme als Katalysatorträger. In ein- und zweidimensionalen Reaktorsimulationen wurde gezeigt, dass keramische Schwämme im Vergleich zu herkömmlichen Kugelschüttungen die Wärmeabfuhr verbessern und zu flacheren Temperaturprofilen mit niedrigeren Hot-Spot-Temperaturen führen können. Diese verbesserte Wärmeabfuhr ermöglicht beispielsweise eine Erhöhung der o-Xylol-Eingangskonzentration auf 175 g/Nm^3 und somit eine Verdopplung der Raum-Zeit-Ausbeute [22, 23]. Aber auch andere prozesstechnische und konstruktive Maßnahmen analog zu Boger et al. [3] wurden modelliert und zeigen das große Potential von Schwämmen als alternative Katalysatorträger auf. Die bisherigen Simulationsergebnisse beruhen jedoch auf teilweise nur unzureichenden Korrelationen für den Wärmetransport in Schwämmen und vereinfachenden Annahmen bezüglich des Wärmeübergangs vom Schwamm an die Reaktorwand. Die Ergebnisse zeigen daher eher Tendenzen als Absolutwerte [22, 23].

Im Rahmen experimenteller Untersuchungen wurden keramische Schwämme direkt mit einer $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -Aktivkomponente, welche durch das Verfahren der Flammensprühyrolyse hergestellt wurde, beschichtet. Dies ermöglichte die Herstellung von einsatzbereiten Katalysatoren für die PSA-Synthese in nur einem Präparationsschritt. Darüber hinaus wurden Schwämme auch über ein Tauchbeschichtungsverfahren mit FSP-Nanopartikeln beladen [23, 24, 54].

Sowohl bei den Simulationsrechnungen als auch bei den experimentellen Untersuchungen wurde deutlich, dass die Einpassung der Schwämme in das Reaktionsrohr einen entscheidenden Einfluss sowohl auf die katalytischen Eigenschaften als auch auf den Wärmetransport haben muss. Eine Lösung des Problems wurde bisher jedoch noch nicht genau beschrieben.

Die hier dargestellten Ergebnisse über den Einsatz keramischer Schwämme als Katalysatorträger in der partiellen Oxidation von o-Xylol wurden im Rahmen eines Vorgängerprojektes von Ritter [23] erarbeitet und bilden die Grundlage

und den Ausgangspunkt für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit. Hierbei stehen insbesondere die experimentelle Verifikation der verbesserten Wärmeabfuhr keramischer Schwämme in polytropen Reaktionsstudien sowie eine genauere Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der durch Flammensprühpyrolyse hergestellten Aktivkomponente im Fokus. Ebenso sind weiterführende Untersuchungen zur Einpassung von Schwämmen in ein Reaktionsrohr Gegenstand dieser Arbeit.

3 Keramische Schwammträger

3.1 Morphologie und Charakterisierung

Feste Schwämme (engl. solid sponges), welche in der Literatur oft als Schäume (engl. foams) bezeichnet werden, sind starre, regellose monolithische Strukturen und gekennzeichnet durch eine offenzellige, allseitig fluiddurchlässige Netzstruktur mit einem hohen Leerraumanteil. Ein Schwamm kann als System zweier sich gegenseitig durchdringender kontinuierlicher Netzwerke von Stegen und Hohlräumen verstanden werden. Jeweils vier Stege, welche meist die Form von trigonalen Prismen haben, treffen sich in einem sogenannten Knoten. Ein Steg begrenzt in der Regel drei Zellen (polyedrische Räume). Jeweils zwei Zellen kommunizieren ihrerseits durch ein polygonales Fenster, welches durchschnittlich 5 Seiten hat [21].

Die geometrischen Größen zur Beschreibung der Morphologie eines festen Schwamms sind die Stegbreite t , die Steglänge l , der Zellenradius d_c sowie der Fensterdurchmesser d_f (Abbildung 3-1); diese werden meist aus mikroskopischen Aufnahmen ermittelt [17, 21].

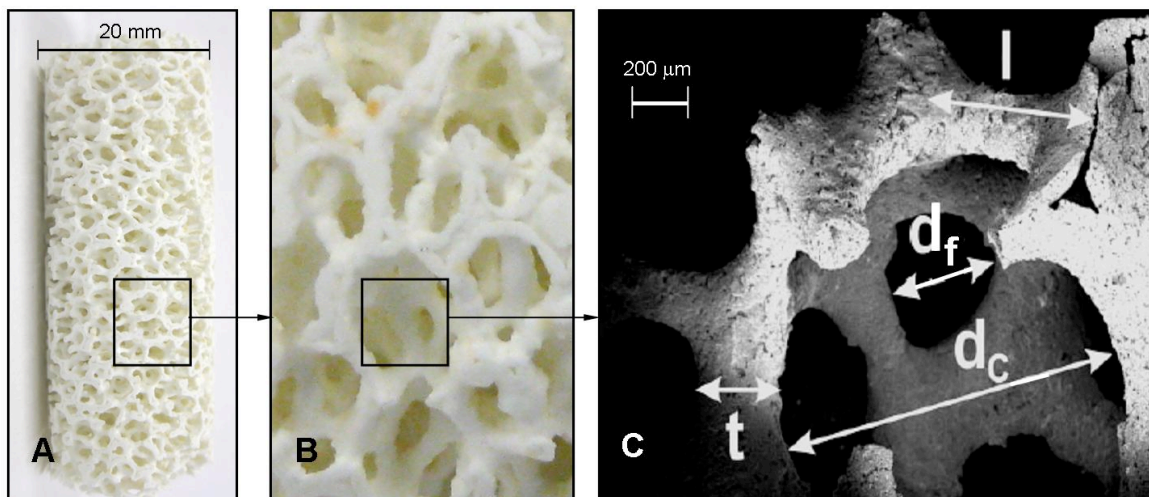


Abbildung 3-1: Keramischer Schwamm. A) Schwammkerze aus Mullit mit 20 ppi, B) Vergrößerung von A, C) Detailaufnahme der Struktur mit geometrischen Größen (t : Stegbreite, l : Steglänge, d_c : Zellenradius, d_f : Fensterdurchmesser; aus [21]).

Die wohl geläufigste Kenngröße für feste Schwämme ist die **ppi-Zahl** (pores per inch), welche die Porendichte des Schwammkörpers angibt. Sie ist jedoch eine ungenaue Größe, da sie nicht zwischen Fenstern und Zellen unterscheidet und sich zudem in der Regel auf das Polymertemplat bezieht, aus dem der Schwamm hergestellt wurde. Durch Schwindung beim Trocknen und Sintern der

Keramik kommt es jedoch zu einer Abweichung zwischen der ppi-Zahl des Templates und des fertigen Schwamms. Typische Werte der ppi-Zahl liegen im Bereich von 5 – 100 ppi [17, 21, 97].

Eine weitere wichtige Charakterisierungsgröße von Schwämmen ist die **Porosität**. Sie kann durch gravimetrische Methoden oder durch Quecksilberporosimetrie bestimmt werden [17, 98]. Dabei unterscheidet man zwischen der hydrodynamischen Porosität ε_h und der absoluten oder totalen Porosität ε_t . Während die hydrodynamische Porosität nur den makroskopischen Leerraumanteil berücksichtigt und die relevante Größe für die Fluidodynamik ist, berücksichtigt die totale Porosität zusätzlich die Porosität der Stege [98]. Von Seiten des Herstellers wird oftmals ein Wert für die totale Porosität angegeben, die im Folgenden als Nennporosität ε_n bezeichnet wird. Typische Werte für die Porosität liegen hierbei im Bereich von 75 – 95 % [21, 97].

Volumenspezifische Oberfläche

Die volumenspezifische Oberfläche S_V , d. h. die minimale geometrische Oberfläche der Schwammstruktur bezogen auf das Bettvolumen, ist eine wichtige Auslegungsgröße in der Verfahrenstechnik und kann für Schwämme auf verschiedene Weise ermittelt werden.

Ein einfacher Ansatz zur Bestimmung von S_V ist das Modell des hydraulischen Durchmessers von Richardson et al. [17], welches auch für Kugelschüttungen angewendet wird. Hierbei werden die Poren des Schwamms als uniforme parallele Zylinder betrachtet und die spezifische Oberfläche berechnet sich zu:

$$S_V = \frac{4 \cdot \varepsilon_h}{d_h \cdot (1 - \varepsilon_h)} \quad (3.1)$$

mit: S_V volumenspezifische Oberfläche, m^2/m^3
 ε_h hydrodynamische Porosität, -
 d_h hydraulischer Durchmesser, m

Problematisch ist jedoch, dass der hydraulische Durchmesser d_h , welcher dem Fensterdurchmesser d_f gleichgesetzt wird, nicht genau definiert ist [21].

Ein anderer Ansatz basiert auf der Kelvin-Packung. Unter der Annahme, dass sich eine Schwammstruktur als Packung aus Tetraikaedern („14-Flächner“) zusammensetzt, wurde von Buciuman und Kraushaar-Czarnetzki [99] der folgende Ausdruck für die spezifische Oberfläche entwickelt:

$$S_V = \frac{4,82}{d_f + t} \sqrt{(1 - \varepsilon_h)} \quad (3.2)$$

mit: d_f Fensterdurchmesser, m
 t Stegbreite, m

Zudem ist es möglich, die volumenspezifische Oberfläche von Schwämmen mithilfe bildgebender Verfahren wie der Magnetresonanztomographie bzw. des „Magnetic Resonance Imaging“ (MRI) sowie der Computertomographie (CT) zu bestimmen. Die Vorgehensweise und Auswerterroutinen dieser Verfahren sind von Grosse et al. [98, 100, 101] beschrieben worden. Dabei fällt auf, dass die zuvor genannten theoretischen Modelle die volumenspezifische Oberfläche der Schwämme im Vergleich zu bildgebenden Verfahren überschätzen [98, 102].

Auf der Basis einer Weaire-Phelan-Struktur (Abbildung 3-2), welche die Morphologie eines Schwamms sehr gut wiedergibt, wurde von Grosse et al. [98] ein weiteres Modell zur Berechnung der volumenspezifischen Oberfläche bestimmt. Hierbei wurde das Modell an Werte für die volumenspezifische Oberfläche angepasst, welche für verschiedene Schwammtypen aus MRI- und CT-Messungen erhalten wurden. Mit Kenntnis der hydrodynamischen Porosität, des mittleren Fensterdurchmessers und der Stegbreite, welche auf verhältnismäßig einfache Weise bestimmt werden können, kann S_V nach folgendem Zusammenhang berechnet werden:

$$S_V = \frac{4,84 \cdot \sqrt{(1 - \varepsilon_h)} - 2,64 \cdot (1 - \varepsilon_h)}{(d_f + t)} \quad (3.3)$$

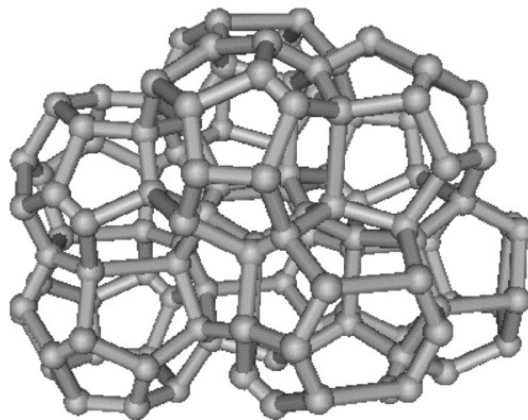


Abbildung 3-2: Weaire-Phelan-Modell zur Beschreibung einer Schwammstruktur [98].

Die Bestimmung der volumenspezifischen Oberfläche mittels Tieftemperatur-Stickstoff-Adsorption und die Auswertung nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Methode) [103] kann für keramische Schwämme hingegen nicht verwendet werden. Diese Methode liefert aufgrund der Hohlräume in den Stegen sowie aufgrund der Makro- und Mesoporen in der Keramik deutlich zu große Werte [17, 21, 99].

Eine detaillierte und umfassende Übersicht über die Bestimmung der volumenspezifischen Oberfläche liefert die Arbeit von Grosse [101].

Charakteristische Länge und hydraulischer Durchmesser

Es gibt keine einheitliche geometrische Größe in Schwämmen, die als charakteristische Länge $L_{char.}$ oder auch als hydraulischer Durchmesser d_h definiert wird [21]. So werden beispielsweise die reziproke spezifische Oberfläche und der Fensterdurchmesser [17] sowie der Stegdurchmesser [18] oder der Porendurchmesser [104] als charakteristische Länge bei der Berechnung des Druckverlustes in Schwämmen verwendet [98].

Grosse et al. [98] stellen fest, dass ein Vergleich von Kugelschüttungen, Wabenkörpern und Schwämmen nur sinnvoll ist, wenn dieser bei gleicher volumenspezifischer Oberfläche S_V erfolgt. Daher sei es logisch, den Kehrwert von S_V als charakteristische Länge zu verwenden.

Dietrich et al. [105] zeigen zudem eine Möglichkeit auf, den hydraulischen Durchmesser von Schwämmen aus Druckverlustmessungen zu bestimmen (siehe Gleichung (3.6)). So kann die aufwendige Bestimmung der volumenspezifischen Oberfläche aus bildgebenden Verfahren wie MRI und CT oder über die statistische Bestimmung von Fensterdurchmesser und Stegbreite umgangen werden. Auch ein Zusammenhang zwischen dem hydraulischen Durchmesser und der ppi-Zahl wurde hergestellt, der eine erste grobe Abschätzung von d_h ermöglicht.

3.2 Herstellung keramischer Schwämme

Für die Herstellung großporiger Keramiken wird in der Literatur von drei wesentlichen Verfahren berichtet [106, 107]: Replika-Verfahren, Sacrificial Template-Verfahren, Direktaufschäumverfahren.

Die Art der Herstellung wirkt sich signifikant auf die späteren Eigenschaften der porösen Keramik aus. Durch das Replika-Verfahren entstehen Schwämme mit einer offenporigen Struktur, während bei den beiden anderen Verfahren keramische Schwämme oder Schäume von geringerer Porosität mit oftmals geschlossenen Poren entstehen (Abbildung 3-3). Daher sind lediglich

Schwämme, welche über das Replika-Verfahren hergestellt wurden, für verfahrenstechnische Anwendungen mit einem strömenden Fluid einsetzbar.

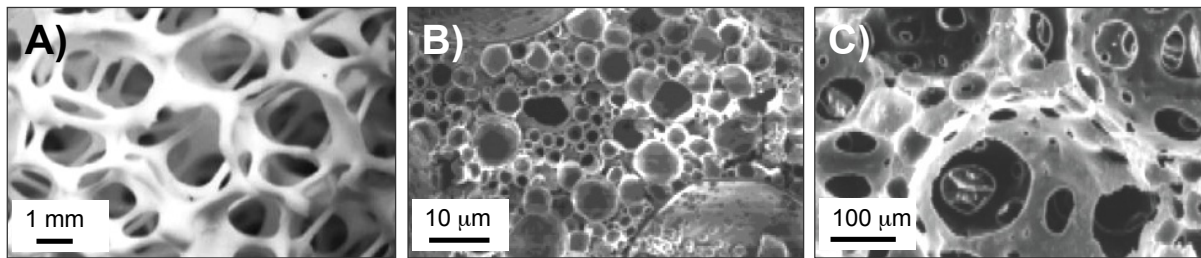


Abbildung 3-3: Mikrostrukturen von Keramiken, welche mittels A) Replika-Verfahren; B) Sacrificial Template-Verfahren; C) Direktaufschäumverfahren hergestellt wurden [107].

Das Replika-Verfahren gilt als das erste Verfahren, welches zur Herstellung von makroporösen Keramiken verwendet wurde, und geht zurück auf die Arbeiten von Schwartzwalder und Somers aus dem Jahre 1963 [108]. Hierbei wird ein Polymertemplat des Schwamms (meist aus Polyurethan) in eine Keramiksuspension eingetaucht und nachfolgend ausgewalzt, um überschüssige Suspension aus dem Porensystem zu entfernen. Anschließend wird das mit der Suspension überzogene Polymertemplat getrocknet und durch langsames Aufheizen zwischen 300 – 800 °C verbrannt. Den letzten Schritt bildet das Sintern der Keramik bei 1100 – 1700 °C [107, 109]. Es entsteht somit ein Abbild des ursprünglichen Polyurethanschwamms aus Keramik, dessen Stege Hohlräume aufweisen, wo sich zuvor das Polymertemplat befand [21, 99]. Über die Intensität des Auswalzens und die rheologischen Eigenschaften der Keramiksuspension lassen sich die spätere Porosität, die durchschnittliche Porengröße und Stegbreite sowie die Stabilität des Schwamms beeinflussen [110]. Schwämme lassen sich zudem aus verschiedenen oxidischen und carbidischen Keramiken, aber auch aus Metallen fertigen. Dies ermöglicht es, Eigenschaften wie Thermoschockbeständigkeit, Härte und Wärmeleitfähigkeit gezielt einzustellen [21].

3.3 Druckverlust

Der Druckverlust in Schwämmen stellt eine experimentell leicht zugängliche Größe dar und wurde bereits in zahlreichen Studien eingehend untersucht [17, 18, 102, 104, 105, 111]. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Druckverlust in Schwammpackungen bei vergleichbarer spezifischer Oberfläche um bis zu eine Größenordnung niedriger ist als in Partikelschüttungen [17]. Dies macht Schwämme für den Einsatz als Katalysatorträger insbesondere für

Prozesse interessant, in denen hohe Fluiddurchsätze und hohe Strömungsgeschwindigkeiten realisiert werden müssen.

Der Druckverlust in einer porösen Struktur wird im Allgemeinen mit der Forchheimer-Gleichung beschrieben:

$$\frac{\Delta p}{\Delta L} = \frac{\eta_f}{k_1} \cdot u_0 + \frac{\rho_f}{k_2} \cdot u_0^2 \quad (3.4)$$

Hierbei ist Δp der Druckverlust, ΔL die Länge der porösen Struktur, u_0 die Leerrohrgeschwindigkeit, η_f die dynamische Viskosität und ρ_f die Dichte des Fluids. Die Permeabilitätskonstanten k_1 und k_2 repräsentieren jeweils den Viskositäts- bzw. den Trägheitswiderstand des Druckverlustbeiwertes. Sie sind unabhängig von der Temperatur, jedoch abhängig von den Strukturmerkmalen der porösen Packung [17, 21, 102, 105].

Eine Korrelation für den Druckverlust in Kugelschüttungen wurde bereits Mitte des vergangenen Jahrhunderts von Ergun [112] auf Basis der Forchheimer-Gleichung vorgestellt:

$$\frac{\Delta p}{\Delta L} = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_h)^2}{\varepsilon_h^3} \cdot \frac{\eta_f}{d_{Partikel}^2} \cdot u_0 + 1,75 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_h)}{\varepsilon_h^3} \frac{\rho_f}{d_{Partikel}} \cdot u_0^2 \quad (3.5)$$

Hierin ist $d_{Partikel}$ der Partikel- oder Kugeldurchmesser. Einige Autoren [17, 18, 104, 111] verwenden die Form der Ergun-Gleichung, um den Druckverlust in Schwämmen zu beschreiben. Um dies zu erreichen, werden die Konstanten angepasst und der Partikeldurchmesser durch eine charakteristische Größe des Schwamms ersetzt sowie teilweise deren Potenz angepasst. Dabei gibt es, wie bereits erwähnt, Unterschiede zwischen den verschiedenen Autoren in der Definition jener geometrischen Größe eines Schwamms, welche der charakteristischen Länge entspricht. Von Dietrich [113] wird jedoch angemerkt, dass es physikalisch nicht korrekt ist, den Druckverlust in Schwammpackungen auf Basis der Ergun-Gleichung zu modellieren, da diese die Annahme des hydraulischen Durchmessers einer Kugelschüttung implizit enthält. Auch Incera Garrido et al. [102] stellen fest, dass die Abhängigkeit des Druckverlustes von der Porosität in der Ergun-Gleichung aus der Definition des hydraulischen Durchmessers einer Kugelschüttung hervorgeht, was für Schwämme nicht korrekt ist.

Incera Garrido et al. [102] und Dietrich et al. [105] erstellen daher ihrerseits, ausgehend von der Forchheimer-Gleichung, Korrelationen für den Druckverlust in Schwämmen, in welchen neben der Porosität zum einen der Poren-

durchmesser ($D_p = d_f + t$) [102] und zum anderen die volumenspezifische Oberfläche S_V [105] als charakteristische Größen des Schwamms herangezogen werden.

Exemplarisch wird hier die von Dietrich et al. [105] bestimmte Korrelation für den Druckverlust in Schwämmen aus Aluminiumoxid, Mullit und oxidisch gebundenem Siliciumcarbid (OBSiC) mit 10 – 45 ppi und Porositäten von 75 – 85 % vorgestellt. Die in den Untersuchungen verwendeten Schwämme aus Mullit stammen vom gleichen Hersteller und besitzen die gleichen Spezifikationen (ppi-Zahl und Porosität) wie die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben. Der Druckverlust errechnet sich zu:

$$\frac{\Delta p}{\Delta L} = 110 \cdot \frac{\eta_f}{\varepsilon_t \cdot d_h^2} \cdot u_0 + 1,45 \cdot \frac{\rho_f}{\varepsilon_t^2 \cdot d_h} \cdot u_0^2 \quad (3.6)$$

mit:

$$d_h = 4 \cdot \frac{\varepsilon_t}{S_V} \quad (3.7)$$

In Gleichung (3.6) und (3.7) wird die totale Porosität ε_t verwendet, obwohl es korrekt wäre, die hydrodynamische Porosität ε_h , welche für die Strömung zugänglich ist, zu verwenden. Dieser Fehler wird von den Autoren jedoch als vernachlässigbar klein betrachtet [105].

Eine detaillierte Übersicht und ein Vergleich von Korrelationen verschiedener Autoren zur Bestimmung des Druckverlustes in Schwämmen wird in Edouard et al. [111] sowie in den Arbeiten von Dietrich [113] und Incera Garrido [114] gegeben.

Von Edouard et al. [111] wurde gezeigt, dass die Korrelationen verschiedener Autoren stark unterschiedliche Ergebnisse liefern und Standardabweichungen von bis zu 100 % auftreten können. Entsprechend hohe relative Fehler wurden ebenfalls von Dietrich [113] ermittelt. Dies lässt sich u. a. auf Defekte in der Schwammstruktur wie verschlossene Fenster und Risse zurückführen, die sich stark auf den Druckverlust auswirken. Somit kann es zu signifikanten Streuungen im Druckverlust von Schwämmen gleicher Spezifikationen jedoch verschiedener Hersteller und sogar verschiedener Produktionschargen kommen.

Allgemein lässt sich jedoch festhalten, dass der Druckverlust in Schwämmen signifikant niedriger ist als in Kugelschüttungen, aber höher als in Wabenkörpern [15, 21, 115]. Der Druckverlust nimmt bei konstanter Porosität und mit steigender ppi-Zahl, d. h. abnehmendem Fensterdurchmesser und steigender

spezifischer Oberfläche zu. Zudem steigt der Druckverlust erwartungsgemäß mit abnehmender Porosität, d. h. höherem Feststoffanteil [17, 102, 105]. Ebenso konnte gezeigt werden, dass das Aufbringen eines „Washcoats“ die Rauigkeit der Schwammoberfläche erhöht, was zu einer signifikanten Erhöhung des Druckverlustes führt. Die Rauigkeit der Schwammoberfläche hängt außerdem vom verwendeten Material ab, was ebenfalls dazu beiträgt, dass Korrelationen für den Druckverlust verschiedener Autoren oft stark voneinander abweichen [17].

3.4 Wärmetransport

Aufgrund des steigenden Interesses an keramischen und metallischen Schwämmen für verfahrenstechnische Anwendungen wurden deren Wärmetransporteigenschaften in den vergangenen Jahren eingehend untersucht.

Die kontinuierliche Feststoffphase in Schwämmen trägt zu einem hohen Anteil an Wärmeleitung (Konduktion) bei, während die radiale Durchströmbarkeit der tortuosen Schwammstruktur Strömungsablösung und Wirbelbildung ermöglicht und somit zu einem hohen Anteil an konvektivem Wärmetransport führt, wodurch Schwämme bessere Wärmetransporteigenschaften als Kugelschüttungen aufweisen [19, 21]. Dies ist insbesondere der Fall, wenn die Feststoffwärmeleitfähigkeit des Schwamms hoch ist und somit der konduktive Wärmetransport einen entscheidenden Beitrag leistet [116]. Bei hohen Temperaturen kann ebenfalls ein zunehmender Anteil von Wärmestrahlung in Kombination mit dem hohen Leerraumanteil in Schwämmen zu einem verbesserten Wärmetransport beitragen [117, 118].

Zur Beschreibung des Wärmetransports in Schwämmen werden effektive Transportkoeffizienten benötigt. Dies ist im Falle einer separaten Bilanzierung der Feststoff- und Fluidphase der Wärmeübergangskoeffizient. Bei einer quasikontinuierlichen Betrachtung des Schwammes (superpositionierte Eigenschaften des Feststoffs und des Fluids) ist die Zweiphasen-Wärmeleitfähigkeit der entscheidende Wärmetransportparameter. Dieser unterteilt sich additiv in einen Teil ohne Strömung (Ruhewärmeleitfähigkeit) und einen Teil mit Strömung, wobei bei letzterem in axialer und radialer Richtung zur Strömungsrichtung des Fluids unterschieden wird.

So wurde der konvektive **Wärmeübergangskoeffizient α** von der Gasphase an die Schwammoberfläche von verschiedenen Autoren bestimmt [113, 115, 118–122]. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Wärmeübergang in Schwämmen deutlich besser ist als in Wabenkörpern mit vergleichbarer volumenspezifischer Oberfläche [119]. Richardson et al. [118] berichten zudem

von 2 – 5 fach höheren Werten für den Wärmeübergangskoeffizienten in Aluminiumoxid-Schwämmen im Vergleich zu Kugelschüttungen bei ebenfalls gleicher volumenspezifischer Oberfläche. Durch das Aufbringen eines Washcoats konnte, analog zu Beobachtungen beim Druckverlust in Schwämmen, ein Einfluss auf den Wärmeübergangskoeffizienten beobachtet werden. Der Washcoat erhöht die Rauigkeit der Oberfläche und somit die Turbulenz der Strömung, was bis zu einer Verdopplung des Wärmeübergangskoeffizienten führen kann [115]. Die Korrelationen zur Beschreibung des Wärmeübergangskoeffizienten werden meist in Form eines Nusselt-Ansatzes ($Nu = C \cdot Re^m \cdot Pr^{1/3}$) angegeben [113, 119 – 121], wobei gezeigt werden konnte, dass die Colburn-Analogie, welche den Zusammenhang zwischen Wärmetransport und Stofftransport beschreibt ($Sh/Sc^{1/3} = Nu/Pr^{1/3}$), Gültigkeit hat [121].

In den Untersuchungen von Dietrich et al. [113, 122] wurde deutlich, dass der Wärmeübergangskoeffizient α mit steigender Strömungsgeschwindigkeit zunimmt, dabei jedoch nahezu keine Abhängigkeit von der ppi-Zahl und der Porosität zeigt. Auch konnte keine eindeutige Materialabhängigkeit auf den Wärmeübergangskoeffizienten beobachtet werden.

Der Wärmeübergangskoeffizient lässt sich nach Dietrich [113] aus einem Nusselt-Ansatz berechnen, der für alle untersuchten Schwammtypen (Aluminiumoxid, Mullit und OBSiC) gültig ist:

$$Nu = 0,57 \cdot Re^{2/3} \cdot Pr^{1/3} \cdot F \quad (3.8)$$

mit:	Nu	Nusselt-Zahl, -
	Re	Reynolds-Zahl, -
	Pr	Prandl-Zahl, -
	F	Korrekturfaktor, -

Der Korrekturfaktor F ist hierbei eine Funktion der Reynolds-Zahl sowie geometrischer Größen wie z. B. des hydraulischen Durchmessers.

Der volumenspezifische Wärmeübergangskoeffizient α_V in $W/(m^3 \cdot K)$ ist linear abhängig von der volumenspezifischen Oberfläche und definiert als:

$$\alpha_V = \alpha \cdot S_V \quad (3.9)$$

mit:	α	Wärmeübergangskoeffizient, $W/(m^2 \cdot K)$
	S_V	volumenspezifische Oberfläche, m^2/m^3

Bei gleichem Volumen des Schwamm-Monolithen weisen Schwämme mit großer ppi-Zahl und großer volumenspezifischer Oberfläche somit einen größeren volumenspezifischen Wärmeübergangskoeffizienten auf als jene mit kleiner ppi-Zahl und kleiner volumenspezifischer Oberfläche [113, 122].

Bei Anwendungen ohne Strömung bzw. bei sehr geringen Strömungsgeschwindigkeiten ist die **Zweiphasen-Ruhewärmeleitfähigkeit** $\lambda_{2Ph,0}$ von Bedeutung [16, 116, 123, 124]. Dietrich et al. [16, 113] befassten sich mit der Zweiphasen-Ruhewärmeleitfähigkeit von Schwämmen aus Aluminiumoxid, Mullit und OBSiC. Erwartungsgemäß nimmt $\lambda_{2Ph,0}$ mit abnehmender Porosität und zunehmendem Feststoffanteil zu. Es wurde hingegen keine eindeutige Abhängigkeit der Zweiphasen-Ruhewärmeleitfähigkeit von der ppi-Zahl festgestellt. Der Einfluss des verwendeten Materials und seiner Feststoffwärmeleitfähigkeit λ_s ist hingegen signifikant und in der Korrelation zur Berechnung der Zweiphasen-Ruhewärmeleitfähigkeit berücksichtigt. Schwämme, welche aus einem Material mit hoher Feststoffwärmeleitfähigkeit gefertigt werden, weisen demnach auch eine höhere Zweiphasen-Ruhewärmeleitfähigkeit auf.

$$\lambda_{2ph,0} = 0,51 \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_n / \lambda_f + (1 - \varepsilon_n) / \lambda_s} \right) + 0,49 \cdot (\varepsilon_n \cdot \lambda_f + (1 - \varepsilon_n) \cdot \lambda_s) \quad (3.10)$$

mit: ε_n Nennporosität des Herstellers, -
 λ_f Wärmeleitfähigkeit des Fluids, W/(m·K)
 λ_s Wärmeleitfähigkeit des Feststoffs, W/(m·K)

Die in Gleichung (3.10) benötigten Werte für die Feststoffwärmeleitfähigkeit sind in Tabelle 3-1 aufgeführt.

Tabelle 3-1: Feststoffwärmeleitfähigkeiten (bei 25 °C) der von Dietrich et al. [16] untersuchten Schwammmaterialien.

	Aluminiumoxid	Mullit	OBSiC
λ_s , W/(m·K)	25,9	4,4	8,1

Beim Vergleich von Schwämmen mit einer Kugelschüttung gleichen Materials konnte gezeigt werden, dass Schwämme trotz der höheren Porosität eine bis zu 5-mal höhere Zweiphasen-Ruhewärmeleitfähigkeit aufweisen. Dies beruht auf der verbesserten Wärmeleitung im kontinuierlichen Stegnetz des Schwamms im Vergleich zu Schüttungen mit Punktkontakten zwischen den Formkörpern [16, 113]. Andere Autoren [116, 123] bestätigen die von Dietrich

getroffenen Aussagen bezüglich des Einflusses von ppi-Zahl, Porosität und Feststoffwärmeleitfähigkeit auf die Zweiphasen-Ruhewärmeleitfähigkeit durch entsprechende Untersuchungen an Schwämmen aus Aluminium.

Edouard [124] stellte kürzlich auf Basis theoretischer Überlegungen ein Modell zur Berechnung von $\lambda_{2Ph,0}$ auf, bei dem der Schwamm als Packung pentagonaler Dodekaeder abgebildet wird. Für die Berechnung sind lediglich die Porosität des Schwamms sowie die Werte für die Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes und des Fluids erforderlich. Mit diesem Modell ist es ebenfalls möglich, die experimentellen Daten von Dietrich et al. [16] mit hoher Genauigkeit abzubilden.

Wird der Schwamm von einem Fluid durchströmt, sind die axiale und die radiale Zweiphasen-Wärmeleitfähigkeit von Bedeutung. Die **axiale Zweiphasen-Wärmeleitfähigkeit** $\lambda_{2Ph,ax}$ beschreibt die Wärmeleitung des Schwamms in Strömungsrichtung. Dabei ist der Anteil der Feststoffwärmeleitung jedoch nur bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten signifikant, da bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten der Anteil der Energie, der durch das Fluid transportiert wird, überwiegt [113]. In der Literatur sind nur sehr wenige Untersuchungen und Korrelationen zur axialen Zweiphasen-Wärmeleitfähigkeit bekannt, von denen hier lediglich die Arbeit von Dietrich und Martin [113, 125] vorgestellt wird, da diese sich mit den gleichen Schwämmen beschäftigte, welche auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet wurden.

Die Autoren konnten zeigen, dass die axiale Zweiphasen-Wärmeleitfähigkeit mit steigender Porosität, d. h. sinkendem Feststoffanteil abnimmt. Erwartungsgemäß zeigen Schwämme aus gut wärmeleitenden Materialien höhere Werte für die axiale Zweiphasen-Wärmeleitfähigkeit, insbesondere im Bereich kleiner Strömungsgeschwindigkeiten. Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten ($> 0,8$ m/s) ist der Einfluss des Feststoffs hingegen nicht mehr festzustellen und $\lambda_{2Ph,ax}$ wird durch die Strömung dominiert. Ein signifikanter Einfluss der ppi-Zahl konnte nicht festgestellt werden. Der Vergleich von Schwämmen aus Aluminiumoxid mit einer Schüttung aus Kupferkugeln zeigte, dass die axiale Zweiphasen-Wärmeleitfähigkeit im Schwamm deutlich höher als in der Kugelschüttung ist.

Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten und stark exothermen Reaktionen wie der partiellen Oxidation von o-Xylol ist der Wärmetransport aus dem Reaktionsraum primär durch die **radiale Zweiphasen-Wärmeleitfähigkeit** $\lambda_{2Ph,rad}$ bestimmt. Diese beschreibt die Wärmeleitung des Schwamms senkrecht zur Strömungsrichtung.

Dietrich [113] untersuchte die radiale Zweiphasen-Wärmeleitfähigkeit an Schwämmen aus Aluminiumoxid, Mullit und OBSiC, wobei die Schwämme aus

Mullit erneut vom gleichen Hersteller stammen und die gleichen Spezifikationen aufweisen wie die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Schwämme. Es wurde eine lineare Zunahme der radialen Zweiphasen-Wärmeleitfähigkeit mit der Strömungsgeschwindigkeit festgestellt. Zudem steigt $\lambda_{2Ph,rad}$ mit sinkender Porosität, d. h. steigendem Feststoffanteil des Schwamms. Auch die ppi-Zahl hat einen Einfluss, so dass Schwämme mit kleinen ppi-Zahlen und großen Poren aufgrund höherer Turbulenz und besserer Quervermischung eine höhere radiale Zweiphasen-Wärmeleitfähigkeit aufweisen als jene mit einer großen ppi-Zahl.

Über folgende Korrelation lässt sich die radiale Zweiphasen-Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Schwämme berechnen:

$$\frac{\lambda_{2Ph,rad}}{\lambda_f} = \frac{\lambda_{2Ph,0}}{\lambda_f} + Pe \cdot \frac{1}{K_r} \quad (3.11)$$

mit: λ_f Wärmeleitfähigkeit des Fluids, W/(m·K)
 $\lambda_{2Ph,0}$ Zweiphasen-Ruhewärmeleitfähigkeit aus Gleichung (3.10)
 Pe Peclet-Zahl, -
 K_r radialer Dispersionskoeffizient, -

Hierin ist der radiale Dispersionskoeffizient K_r ein individueller Anpassungsparameter für jeden Schwammtyp. Auffällig ist jedoch, dass kein signifikanter Einfluss des Materials auf die radiale Zweiphasen-Wärmeleitfähigkeit beobachtet wurde, obwohl sich die Feststoffwärmeleitfähigkeiten der verwendeten Materialien teilweise erheblich voneinander unterscheiden. Auch kann für kleine Strömungsgeschwindigkeiten nicht auf die zuvor bestimmten Zweiphasen-Ruhewärmeleitfähigkeiten der verschiedenen Schwämme geschlossen werden, wie es prinzipiell zu erwarten wäre. Hierbei sind die Abweichungen für Schwämme aus Mullit, welche im späteren Verlauf der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kommen, jedoch am geringsten. Die Ursache für diese Abweichungen ist unklar, weshalb die Korrelation zur Berechnung der radialen Zweiphasen-Wärmeleitfähigkeit mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist.

Peng und Richardson [115] veröffentlichten eine Korrelation zur Berechnung der radialen Zweiphasen-Wärmeleitfähigkeit in 30 ppi Schwämmen aus Aluminiumoxid und zeigten, dass diese eine höhere Leitfähigkeit aufweisen als vergleichbare Kugelschüttungen und Wabenkörpermonolithe. Schwämme sind somit die beste Wahl für stark exotherme Reaktionen in Bezug auf einen niedrigen Druckverlust und eine hohe Wärmeabfuhr aus der Reaktionszone:

$$\lambda_{2Ph,rad} = 6,84 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{T^3}{S_V} + 42,2 \cdot Re \cdot \lambda_f \quad (3.12)$$

mit:	$\lambda_{2Ph,rad}$	radiale Zweiphasen-Wärmeleitfähigkeit, W/(m·K)
	T	Temperatur, K
	S_V	volumenspezifische Oberfläche nach Gleichung (3.1), m ² /m ³
	Re	Reynolds-Zahl bezogen auf S_V , -
	λ_f	Wärmeleitfähigkeit des Fluids, W/(m·K)

In diesem Zusammenhang wurde auch der Wärmeübergangskoeffizient α_W in W/(m²·K) von dem Schwamm an die Reaktorwand bestimmt.

$$\alpha_W = 0,0692 \cdot S_V \cdot Re^{0,48} \cdot \lambda_f \quad (3.13)$$

Edouard et al. [20] untersuchten die radiale Zweiphasen-Wärmeleitfähigkeit von Schwämmen und Extrudaten aus Siliciumcarbid. Bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten des Fluids konnte eine höhere radiale Zweiphasen-Wärmeleitfähigkeit für Schwämme beobachtet werden, was auf den hohen Anteil an konduktivem Wärmetransport in Schwämmen zurückzuführen ist. Die Extrapolation auf die Zweiphasen-Ruhewärmeleitfähigkeit ergab einen mehr als doppelt so großen Wert für Schwämme im Vergleich zu Extrudaten gleichen Materials. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit und zunehmendem Beitrag des konvektiven Wärmetransports wurde der Unterschied der radialen Zweiphasen-Wärmeleitfähigkeit zwischen Schwämmen und Extrudaten jedoch kleiner. Dies wurde auf den stärkeren Beitrag des konvektiven Wärmetransports in Extrudaten unter Inkaufnahme eines höheren Druckverlustes zurückgeführt.

Ein umfassender Literaturvergleich zum Wärmetransport in Schwämmen kann den Arbeiten von Dietrich [113] sowie Reitzmann et al. [21] entnommen werden.

3.5 Stofftransport

Zum Stofftransport in Schwämmen liegen bislang nur wenige Literaturdaten vor [102, 118, 126 – 128]. Aufgrund der tortuosen Struktur weisen Schwämme jedoch im Gegensatz zu Wabenkörpern eine gute radiale Vermischung über den gesamten Querschnitt auf. Zudem sind Strömungsablösungen und Wirbelbildungen an den Stegen möglich, was bei kleinen ppi-Zahlen zu einem signifikanten Anteil an Turbulenzen führt. Es wird daher angenommen, dass Schwämme bessere Stofftransporteigenschaften als Wabenkörper bei verhältnismäßig niedrigem Druckverlust aufweisen [15, 21, 97].

In Analogie zur Beschreibung des Wärmeübergangskoeffizienten α über den Nusselt-Ansatz wird der Stoffübergangskoeffizient β in dimensionsloser Form durch die Sherwood-Zahl Sh ($Sh = C \cdot Re^m \cdot Sc^{1/3}$) in Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl Re und der Schmidt-Zahl Sc ausgedrückt.

Incera et al. [102, 128] untersuchten die Stofftransporteigenschaften von Schwämmen aus Aluminiumoxid und Metall. Als Modellreaktion wurde die durch Platin katalysierte Oxidation von Kohlenstoffmonoxid gewählt, welche im Bereich der äußeren Stofftransportkontrolle durchgeführt wurde. Auch andere Autoren [118, 127] wählten dieses System, um den Stoffübergang an Schwämmen zu untersuchen.

Es konnte von Incera et al. gezeigt werden, dass die Reynolds-Zahl und die Schmidt-Zahl nicht ausreichen, um die Stofftransporteigenschaften von Schwämmen zu beschreiben. Vielmehr ist es erforderlich, den Einfluss der Schwammgeometrie zu berücksichtigen [102]. Für eine optimale Abbildung der experimentellen Daten muss insbesondere die Anisotropie der Schwammporen berücksichtigt werden. Anisotropie bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Poren und Fenster in den Schwämmen herstellungsbedingt keine runde, sondern in einer Vorzugsrichtung eine ellipsoide Form haben. Der Stoffübergang lässt sich nach Incera et al. [128] wie folgt beschreiben:

$$Sh = 0,81 \cdot \left(\frac{a^2}{b \cdot c} \right)^{0,84} \cdot \epsilon_h^{0,43} \cdot Re^{0,47} \cdot Sc^{1/3} \quad (3.14)$$

Hierbei sind a , b und c die kurzen und langen Fensterdurchmesser, welche radial und axial zur Durchströmungsrichtung mithilfe bildgebender Verfahren bestimmt werden können (Abbildung 3-4). Für die Reynolds-Zahl wird der mittlere Porendurchmesser ($D_P = d_f + t$) als charakteristische Länge gewählt. Die Korrelation ist gültig im Bereich von 10 – 45 ppi; für Porositäten von 75 – 95 % und wurde an Schwämme aus Aluminiumoxid und Metall angepasst.

Allgemein wurde in Analogie zum Wärmeübergangskoeffizienten beobachtet, dass der Stoffübergangskoeffizient β mit steigender Strömungsgeschwindigkeit zunimmt, dabei jedoch nahezu keine Abhängigkeit von der ppi-Zahl und der Porosität zeigt [102].

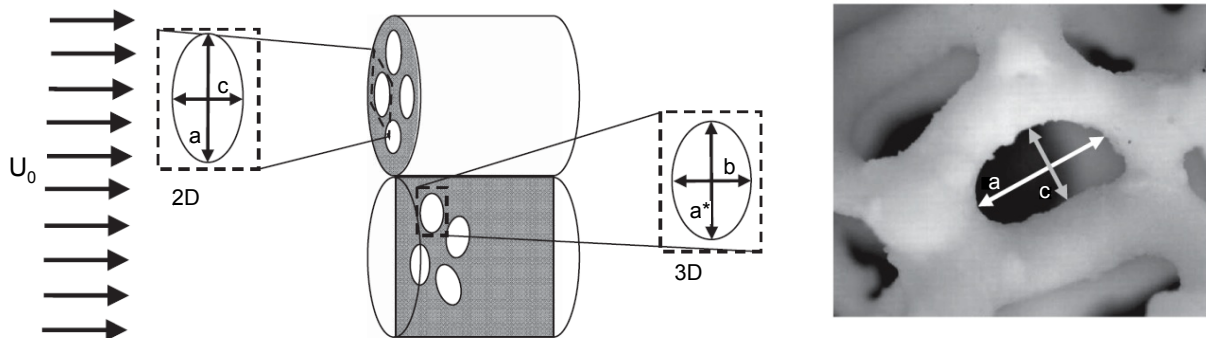


Abbildung 3-4: Radiale (oben) und axiale (unten) Ebene einer zylindrischen Schwammkerze mit den entsprechenden Fensterdurchmessern a , b und c [128].

Auch Groppi et al. [127] veröffentlichen eine Korrelation zur Beschreibung des Stoffübergangs in Schwämmen über die Sherwood-Zahl, welche für Schwämme aus Metall und Aluminiumoxid mit Porositäten von 84 – 95 % sowie Porendichten von 5 – 15 ppi gültig ist:

$$Sh = 0,91 \cdot Re^{0,43} \cdot Sc^{1/3} \quad (3.15)$$

Hierin ist die Stegbreite t die charakteristische Länge für die Reynolds-Zahl. Die Anisotropie der Schwammporen wird hingegen nicht berücksichtigt.

Richardson et al. [118] zeigten, dass sich der Stoffübergangskoeffizient in Schwämmen bei vergleichbarer volumenspezifischer Oberfläche ähnlich zu dem in Kugelschüttungen verhält. In diesem Fall ist jedoch der Druckverlust in der Kugelschüttung signifikant höher als in der Schwammpackung.

Truong Huu et al. [129] aus der Arbeitsgruppe von Edouard war es möglich, auf Basis des zuvor genannten theoretischen Modells, bei dem der Schwamm als Packung pentagonaler Dodekaeder aufgebaut ist, eine Korrelation für den Stoffübergang zu entwickeln. Diese beschreibt in guter Übereinstimmung ebenfalls die experimentellen Ergebnisse von Incera et al. [102], wobei lediglich die Porosität sowie eine geometrische Größe des Schwamms, wie z. B. Porendurchmesser, Fensterdurchmesser oder Stegbreite, bekannt sein müssen.

Weitere Informationen bezüglich des Stofftransportes in Schwämmen können der Arbeit von Incera Garrido [114] entnommen werden.

3.6 Anwendungspotential und Einsatzbeispiele von Schwämmen

Keramische Schwämme wurden ursprünglich als Filter für Metallschmelzen entwickelt, und dies ist auch heute noch ihr größtes Anwendungsgebiet [19, 21, 130]. Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften wurden in letzter Zeit jedoch auch zahlreiche andere Anwendungsmöglichkeiten diskutiert. Hierzu gehören ihr Einsatz als Wärmetauscher [131], Porenbrenner [132 – 135], Partikelfilter in der Abgaskatalyse [136, 137], Kolonneneinbauten [101, 138, 139], Knochenimplantate [140], Solarreceiver [141], Leichtbaumaterialien [130] oder in Photobioreaktoren [142].

Aufgrund der hohen Porosität von Schwämmen, ihrem geringen Druckverlust, der guten Wärme- und Stofftransporteigenschaften sowie der Möglichkeit der radialen Durchmischung sind sie zudem interessant für den Einsatz als katalytische Packungen in Festbettreaktoren [17, 21, 97]. Hierbei vereinen Schwammpackungen die Vorzüge von Formkörperschüttungen bezüglich der radialen Durchmischung und von Wabenkörpern hinsichtlich eines geringen Druckverlustes [21]. Schwämme sind somit insbesondere interessant für Reaktionen, bei denen hohe Fluiddurchsätze, kurze Verweilzeiten und starke Wärmetönungen auftreten und in Fällen, wo der Stofftransport die Kinetik beeinflusst [17, 21]. Zahlreiche Beispiele zum Einsatz von Schwämmen als Katalysatorträger wurden in der Literatur diskutiert und untersucht; einige neuere sollen nachfolgend kurz vorgestellt werden.

Essakhi et al. [143] setzten metallische Schwämme als Katalysatorträger in der oxidativen Dehydrierung von Propan ein. Eine höhere Selektivität zu Propen wurde auf einen verbesserten Wärme- und Stofftransport durch turbulente Strömungen und auf die hohe konduktive Wärmeleitfähigkeit in den Schwämmen zurückgeführt. Dadurch wurden Hot-Spots vermieden, welche zur Überoxidation von Propan führen.

Die oxidative Dehydrierung von Ethan zu Ethylen wurde von Donsi et al. [144] an Schwämmen und Wabenkörpern untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass eine optimale Wahl der Porendichte in Schwämmen die Wärme- und Stofftransportprozesse verbessern und das Zusammenspiel der heterogenen und homogenen Reaktionen optimieren kann, was zu höheren Selektivitäten an Ethylen führt.

Lacroix et al. [145] verwendeten Schwämme aus Siliciumcarbid und Aluminiumoxid als Katalysatorträger in der Fischer-Tropsch-Synthese. Die höhere Wärmeleitfähigkeit des Siliciumcarbids konnte gegenüber Aluminiumoxid die entstehende Reaktionswärme besser abführen und somit dazu beitragen, die C₅-Selektivität signifikant zu erhöhen.

Ein Vergleich von Wabenkörpermonolithen und Schwämmen als Katalysatorträger in der autothermen Reformierung von Methan wurde von Ciambelli et al. [146] durchgeführt. Hohe spezifische Oberflächen sowie gute Wärmetransporteigenschaften in Schwämmen führen dazu, dass im Vergleich zu Wabenkörpern höhere Katalysatoraktivitäten sowie niedrigere und homogenere Temperaturprofile erreicht werden können.

Sanz et al. [147] untersuchten die Oxidation von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen (VOC's) an Platin beschichteten Schwämmen aus Aluminium. Mit steigender ppi-Zahl und Porendichte wurde der Stofftransport an die Katalysatoroberfläche intensiviert, was zu einer höheren Aktivität der Katalysatoren auf Kosten eines höheren Druckverlustes führte. Zudem konnte die Dispersion des Platins auf Schwämmen mit hoher ppi-Zahl und hoher Oberfläche vergrößert werden, was ebenfalls zu einer Aktivitätssteigerung führte.

Umfassende Übersichten über katalytische und andere Anwendungen von Schwämmen wurden von Adler und Standke [130], Richardson et al. [17], Reitzmann et al. [21] sowie von Twigg und Richardson [19] veröffentlicht.

4 Experimentelle Methoden

Die kinetischen und prozesstechnischen Untersuchungen zur partiellen Oxidation von o-Xylol wurden in zwei Versuchsanlagen durchgeführt. Beide Anlagen wurden kontinuierlich mit integralen Durchflussreaktoren betrieben. In einem Fall handelt es sich um einen konventionellen Rohrreaktor im Labormaßstab (kurz: „kleiner Integralreaktor“, IR), während die andere, komplexere Anlage mit einem langen Rohrreaktor und axial angeordneten Probeentnahmestellen (kurz: „Zapfstellenreaktor“, ZSR) ausgestattet ist. Als Aktivkomponente wurden ausschließlich V_2O_5/TiO_2 -Nanopartikel ohne Promotoren verwendet, welche durch Flammensprühpyrolyse (FSP) hergestellt wurden. Diese Aktivkomponente wurde sowohl in reiner Form als Split als auch nach Abscheidung auf verschiedenen Katalysatorträgern (Kugeln und Schwämmen) verwendet. Im Folgenden werden die Verfahren zur Herstellung der Aktivkomponente, die Beschichtung verschiedener Katalysatorträger sowie der Aufbau der Versuchsanlagen und die Versuchsdurchführung im Detail beschrieben.

4.1 Katalysatorpräparation und Charakterisierungsmethoden

Zunächst wird die experimentelle Vorgehensweise zur Herstellung der V_2O_5/TiO_2 -Nanopartikel über das Verfahren der Flammensprühpyrolyse sowie deren Abscheidung auf verschiedenen Katalysatorträgern beschrieben. Als Katalysatorträger wurden Kugeln aus Steatit sowie keramische Schwämme verschiedener Materialien, ppi-Zahlen und Porositäten verwendet. Kugeln aus Steatit mit einem Durchmesser von 3 mm wurden von CeramTec GmbH, Deutschland, bezogen. Zylindrische Schwammmonolithe aus Mullit mit 10 – 30 ppi wurden von AS Längen GmbH, Deutschland, einem Mitglied von ASK Chemicals bezogen und von Vesuvius High-Tech Ceramics hergestellt. Schwämme aus Siliciumcarbid mit 10 und 20 ppi stammen von Erbicol SA, Schweiz.

Die Charakterisierungsergebnisse der V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente sind Kapitel 5.1 zu entnehmen. Eine Übersicht über die verwendeten Katalysatorträger und die Ergebnisse ihrer geometrischen Charakterisierung sind in Kapitel 5.2 zusammengefasst.

4.1.1 Herstellung der Aktivkomponente

Das Verfahren der Flammensprühpyrolyse zur Herstellung von V_2O_5/TiO_2 -Nanopartikeln wurde im Rahmen eines Vorgängerprojektes der DFG Forschergruppe FOR 583 in Zusammenarbeit mit der ETH Zürich (Particle Technology Laboratory, Institute of Process Engineering, Department of Mechanical and Process Engineering) entwickelt und von Schimmoeller et al. [24, 25] sowie in der Dissertation von Ritter [23] detailliert beschrieben. Das grundlegende Prinzip dieses Verfahrens und der prinzipielle Aufbau der Syntheseeinheit wurden bereits in Kapitel 2.2.2 der vorliegenden Arbeit dargelegt. Die hier verwendete V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente wurde mit Unterstützung von Dr. Schimmöller aus der Gruppe von Professor Pratsinis des Particle Technology Laboratory, ETH Zürich, synthetisiert.

Im Folgenden wird lediglich die experimentelle Vorgehensweise zur Herstellung der hier verwendeten Aktivkomponente beschrieben. Weitere Details zu den baulichen Abmessungen der Syntheseeinheit sowie zu Variationsmöglichkeiten der Zusammensetzung und der Eigenschaften der V_2O_5/TiO_2 -Nanopartikel können der Literatur entnommen werden [24, 25].

Zunächst wurde eine Ausgangslösung (Precursor-Lösung), bestehend aus Titantetraisopropoxid (> 97 %, Aldrich) und Vanadiumoxotriisopropoxid (> 98 %, Strem Chemicals), hergestellt. Der Vanadiumgehalt in der fertigen Aktivkomponente kann über das Verhältnis dieser beiden Stoffe eingestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente mit einem V_2O_5 -Gehalt von 10 Gew.-% verwendet.

Die flüssige Precursor-Lösung wurde in der Mitte einer konzentrischen Düse durch eine Kapillare in eine Flamme gepumpt (8 ml/min, 1000D, Isco, Inc.) und dort dispergiert. Als Dispersionsgas wurde Sauerstoff (3 l/min, 99,95 %, Pan Gas) durch einen Ringspalt, der die Kapillare umschließt, hinzugefügt. Bei dieser Zusammensetzung aus Precursor-Lösung und Sauerstoff handelt es sich um die so genannte „high enthalpy“ FSP-Methode [25]. Die dispergierte Ausgangslösung wurde dann in einer ringförmig umströmenden Methan/Sauerstoff-Flamme (CH_4 , 1,5 l/min, 99,5 %, Pan Gas; O_2 , 3,2 l/min) verbrannt. Ein weiterer Sauerstoffstrom (5 l/min), der die Flamme umgibt, dient der Stabilisierung der Flamme und der Sicherstellung einer vollständigen Verbrennung. Die in der Flamme entstehenden V_2O_5/TiO_2 -Nanopartikel wurden durch ein Rohr mit einer kegelförmigen Öffnung von einer Vakuumpumpe (MKV 012V LG-270, Stäfa AG) angesaugt und auf Filterschläuchen (TULONA R Nomex-Filterschlauch) abgeschieden. Von diesen wurden die Partikel durch Druckstöße (5 bar alle 60 Sekunden) abgereinigt und in einer Schale aufgefangen.

Die Aktivkomponente konnte nun entweder über entsprechende Beschichtungsverfahren auf verschiedene Katalysatorträger abgeschieden (siehe Kapitel 4.1.2) oder in reiner Form als Split verwendet werden.

Splitpartikel aus V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente

Für den direkten Einsatz als Split wurden die FSP-Nanopartikel zunächst in einer Stempelpresse bei 8 bar zu Tabletten gepresst. Diese wurden anschließend zerkleinert und durch Sieben in die Größenfraktionen 0,15 – 0,2 mm, 0,22 – 0,5 mm und 0,8 – 1 mm getrennt.

4.1.2 Beschichtung der Trägerstrukturen mit Aktivkomponente

Zur Abscheidung der V_2O_5/TiO_2 -Nanopartikel wurde für alle Trägerstrukturen ein Tauchverfahren verwendet, welches es ermöglicht, sowohl Kugeln als auch Schwämme in ähnlicher und reproduzierbarer Weise zu beschichten. Zuvor waren jedoch die folgenden vorbereitenden Schritte erforderlich.

Die zylindrischen Schwammträger wurden für den späteren Einsatz im Reaktor von Hand passgenau geschliffen und dabei der jeweiligen Versuchsanlage angepasst:

- Zapfstellenreaktor: $d_{Schwamm} = 20,5 \text{ mm}$, $l_{Schwamm} = 49,5 - 50,0 \text{ mm}$
- kl. Integralreaktor: $d_{Schwamm} = 14,0 \text{ mm}$, $l_{Schwamm} = 50,0 \text{ mm}$

Anschließend wurden sowohl Schwämme als auch Kugeln zur Entfernung von organischen und metallischen Verunreinigungen für 4 Stunden in siedendem Königswasser behandelt. Die Träger wurden danach mit destilliertem Wasser mehrfach gewaschen und für 6 Stunden bei 450 °C kalziniert. Dieser Schritt der Säurebehandlung war notwendig, da in der Vorgängerarbeit von Ritter [23] sowie in eigenen Voruntersuchungen nachgewiesen werden konnte, dass Verunreinigungen im keramischen Material der eingesetzten Träger zu einer Beeinflussung des katalytischen Verhaltens der Aktivkomponente führen können. Diese Verunreinigungen werden durch die zuvor beschriebene Behandlung mit Königswasser beseitigt, so dass anschließend eine Beeinflussung des katalytischen Verhaltens der Aktivkomponente durch den Träger ausgeschlossen werden kann. Dies wird in Kapitel 8.1 experimentell bestätigt.

Beschichtung von Schwammträgern

Die Beschichtung von Schwämmen erfolgte mit einer Suspension, welche sich aus V_2O_5/TiO_2 -Nanopartikeln und einer Mischung aus destilliertem Wasser und Ethanol (> 99,8 %, Merck) zusammensetzte. Wasser und Ethanol wurden hierbei in einem Volumenverhältnis von 1:1 gemischt, und die Feststoffkonzentration betrug 15 mg/ml. Zur Stabilisierung der Nanopartikel in der Suspension wurde diese für 15 Minuten im Ultraschallbad (Frequenz = 35 kHz) behandelt.

Die Schwämme wurden anschließend einzeln für 10 Minuten in mit Suspension gefüllte Reagenzgläser getaucht, welche sich zur homogenen Abscheidung der Aktivkomponente auf dem Träger während dieser Zeit im Ultraschallbad befanden. Nach dem Abgießen der Suspension wurden die Schwämme mit einem Stickstoffstrom (> 99,996 %, Air Liquide) ausgeblasen, um überschüssige Suspension aus dem Porensystem auszutragen und um eine homogene und dünne Beschichtung zu erreichen. Um während des Trocknens der Suspension ein Abfließen sowie eine einseitige Ablagerung der Aktivkomponente auf den Schwämmen zu vermeiden, wurden diese auf einer langsam rotierenden Einspannvorrichtung für 30 Minuten vorgetrocknet und anschließend für weitere 45 Minuten bei 120 °C im Trockenschrank vollständig getrocknet. Der schematische Ablauf der Tauchbeschichtung von Schwämmen ist in Abbildung 4-1 dargestellt.

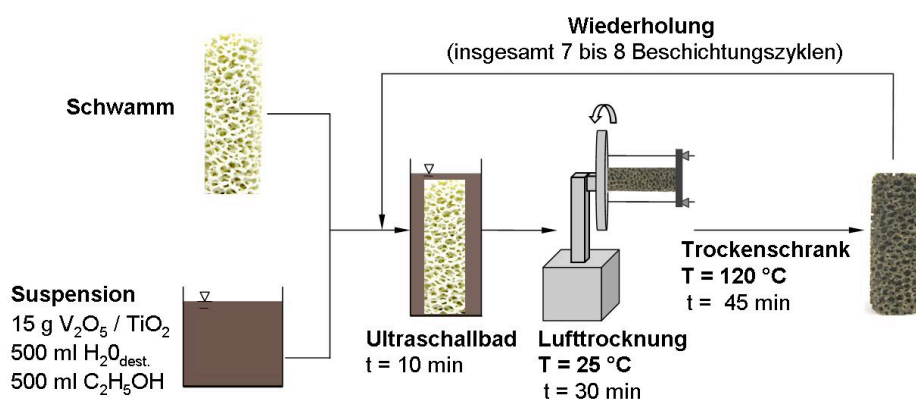


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung der Tauchbeschichtung von Schwammträgern.

Die abgeschiedene Masse an FSP-Nanopartikeln wurde nach jedem Beschichtungszyklus durch Differenzwägung zum Leergewicht der Schwammträger bestimmt. Die Beschichtung wurde so oft wiederholt, bis die gewünschte Masse an V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente auf dem Träger abgeschieden war.

Abbildung 4-2 zeigt exemplarisch einen keramischen Schwammträger aus Mullit während der verschiedenen Stufen der Katalysatorpräparation. Darüber hinaus werden im Anhang (Kapitel 13.3, Abbildung 13-11) Aufnahmen eines beschichteten Schwammträgers mit dem Rasterelektronenmikroskop gezeigt. Diese machen deutlich, dass die Verteilung der Aktivkomponente auf dem Träger sehr homogen und dünn ist.

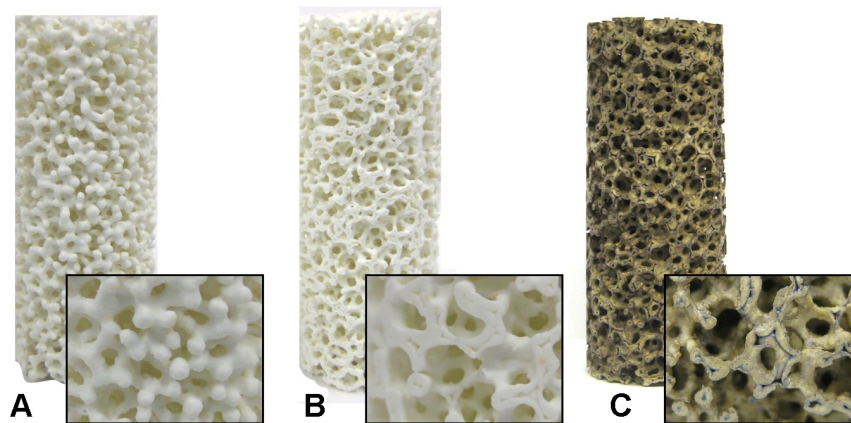


Abbildung 4-2: Schwamm aus Mullit (20 ppi) während der verschiedenen Stufen der Katalysatorpräparation. A) unbearbeitet, B) geschliffen, C) beschichtet mit Katalysator.

Beschichtung von Kugelträgern

Die Beschichtung von Kugelträgern erfolgte prinzipiell analog zur Beschichtung von Schwammträgern. Es wurde ebenfalls eine Suspension mit einem Feststoffanteil von 15 g/l V_2O_5/TiO_2 -Nanopartikeln verwendet. Im Gegensatz zu den Schwämmen wurden jedoch alle für eine Befüllung des Reaktors benötigten Kugeln simultan beschichtet. Hierzu wurde ein aus Lochblech gefertigter Behälter verwendet. Die Kugeln wurden in diesen Behälter gefüllt und für 10 Minuten in die Suspension getaucht. Anschließend ließ man die überschüssige Suspension abtropfen, um nachfolgend die Kugeln für 45 Minuten bei 120 °C im Trockenschrank unter gelegentlichem Durchmischen zu trocknen. Diese Schritte wurden so lange wiederholt, bis die gewünschte Masse an Aktivkomponente abgeschieden war. Diese wurde durch Differenzwägung zur Masse der unbeschichteten Kugeln bestimmt.

Eine Übersicht über die beschichteten Träger und die Verteilung der V_2O_5/TiO_2 -Nanopartikeln auf den einzelnen Schwammträgern ist im Anhang (Kapitel 13.1.1) aufgeführt.

4.1.3 Charakterisierungsmethoden

Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Charakterisierung der reinen Aktivkomponente, der Katalysatorträger (Kugeln und Schwämme) sowie der aufgetragenen Beschichtung kurz angegeben. Details zu den verwendeten Geräten, Messroutinen und Auswertungen können dem Anhang (Kapitel 13.1.2) entnommen werden.

Tiefemperatur-Stickstoff-Adsorption

Mittels Tieftemperatur-Stickstoff-Adsorption wurde die massenbezogene spezifische Oberfläche A_{BET} (BET-Methode) der durch das Verfahren der Flammensprühpyrolyse hergestellten V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente bestimmt.

Quecksilberporosimetrie

Die hydrodynamische Porosität ϵ_h sowie die totale Porosität ϵ_t der verwendeten Schwammträger wurden mittels Quecksilberporosimetrie ermittelt. Des Weiteren wurden der mittlere Porendurchmesser d_{pore} , die Porosität der Beschichtung aus FSP-Nanopartikeln auf der Trägeroberfläche $\epsilon_{Schicht}$ sowie die Porosität der zu Split gepressten FSP-Nanopartikel ϵ_{Split} untersucht.

Raman-Spektroskopie

Um die Kristallmodifikation des Titandioxids und die Art der vorliegenden Vanadium-Spezies der V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente zu bestimmen, wurden Untersuchungen mit dem Ramanspektrometer am Particle Technology Laboratory der ETH Zürich durchgeführt. Diese Messmethode wurde ebenfalls genutzt, um einen gebrauchten Katalysator am Ende der experimentellen Untersuchungen auf eine mögliche thermisch induzierte Umwandlung der Kristallmodifikationen und der Vanadium-Spezies hin zu untersuchen.

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Untersuchungen zur Kristallmodifikation des Titandioxids in den FSP-Nanopartikeln wurden mittels Röntgendiffraktometrie (Bruker D8, Schrittweite $0,03^\circ$, Scan-Rate $0,60^\circ \text{ min}^{-1}$, $\text{CuK}\alpha$ Strahlung) ebenfalls am Particle Technology Laboratory der ETH Zürich durchgeführt.

Temperaturprogrammierte Oxidation

Am Ende von Versuchsreihen im Zapfstellenreaktor wurde ein Katalysator zur Ermittlung möglicher kohlenstoffhaltiger Ablagerungen mittels temperaturprogrammierter Oxidation untersucht.

Bestimmung der volumenspezifischen Oberfläche mittels MRI

Das Verfahren zur Bestimmung der volumenspezifischen Oberfläche von Schwammkörpern über „Magnetic Resonance Imaging“ wurde in einem Parallelprojekt der DFG Forschergruppe FOR 583 entwickelt und wird von Grosse et al. [100] eingehend beschrieben. Proben der in dieser Arbeit verwendeten Schwämme aus Mullit wurden mit diesem Verfahren von Dr. Julia Grosse, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie, vermessen.

Rasterelektronenmikroskopie

Zur Aufklärung der Beschaffenheit und Verteilung der katalytischen Beschichtung auf dem Träger wurden Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen am Institut für Angewandte Materialien – Keramik im Maschinenbau des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) an einem Stereoscan 440 (Leica) durchgeführt.

Lichtmikroskopische Aufnahmen

Die geometrischen Größen der untersuchten Schwammträger wurden mit Hilfe eines Lichtmikroskops und einer daran angeschlossenen CCD-Kamera ermittelt und statistisch ausgewertet. Bestimmt wurden die Stegbreite t sowie die langen und kurzen Fensterdurchmesser a , b und c axial und radial zur Strömungsrichtung. Durch arithmetische Mittelung von a , b und c wurde der mittlere Fensterdurchmesser d_f bestimmt.

4.2 Beschreibung der Versuchsanlagen

Messungen zur Bestimmung der Reaktionskinetik der partiellen Oxidation von o-Xylol an der verwendeten V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente sowie zum Einfluss verschiedener Katalysatorträger und deren Einpassung auf die Wärmeabfuhr und das Prozessverhalten wurden in zwei verschiedenen Versuchsanlagen durchgeführt. Zum einen stand eine Versuchsanlage im Technikumsmaßstab mit Zapfstellenreaktor zur Verfügung, welche in guter Näherung ein Einzelrohr eines industriellen Rohrbündelreaktors abbildet. Zum anderen wurden Versuche an einem kleinen Integralreaktor durchgeführt. Die Untersuchungen teilten sich dabei wie folgt auf die beiden Versuchsanlagen auf.

Zapfstellenreaktor:

- Kinetische Messungen im Temperaturbereich von 360 – 375 °C
- Isotherme und polytrope Untersuchungen zum Einfluss der Betriebsparameter und des Katalysatorträgers auf das Prozessverhalten und die Wärmeabfuhr

kleiner Integralreaktor:

- Kinetische Messungen im Temperaturbereich von 370 – 407 °C
- Untersuchungen an zu Split gepressten FSP-Nanopartikeln
- Untersuchungen zum Bypassverhalten und der Einpassung von Schwämmen in das Reaktionsrohr

4.2.1 Versuchsanlage mit Zapfstellenreaktor

In Abbildung 4-3 ist das vereinfachte Verfahrensfließbild der Versuchsanlage mit Zapfstellenreaktor dargestellt. Ein detailliertes R&I-Fließschema ist im Anhang (Kapitel 13.1.3) zu finden. Die Anlage lässt sich im Wesentlichen in die vier Abschnitte Gas- und Eduktdosierung, Reaktor, Probenahme und Analyse sowie katalytische Nachverbrennung unterteilen.

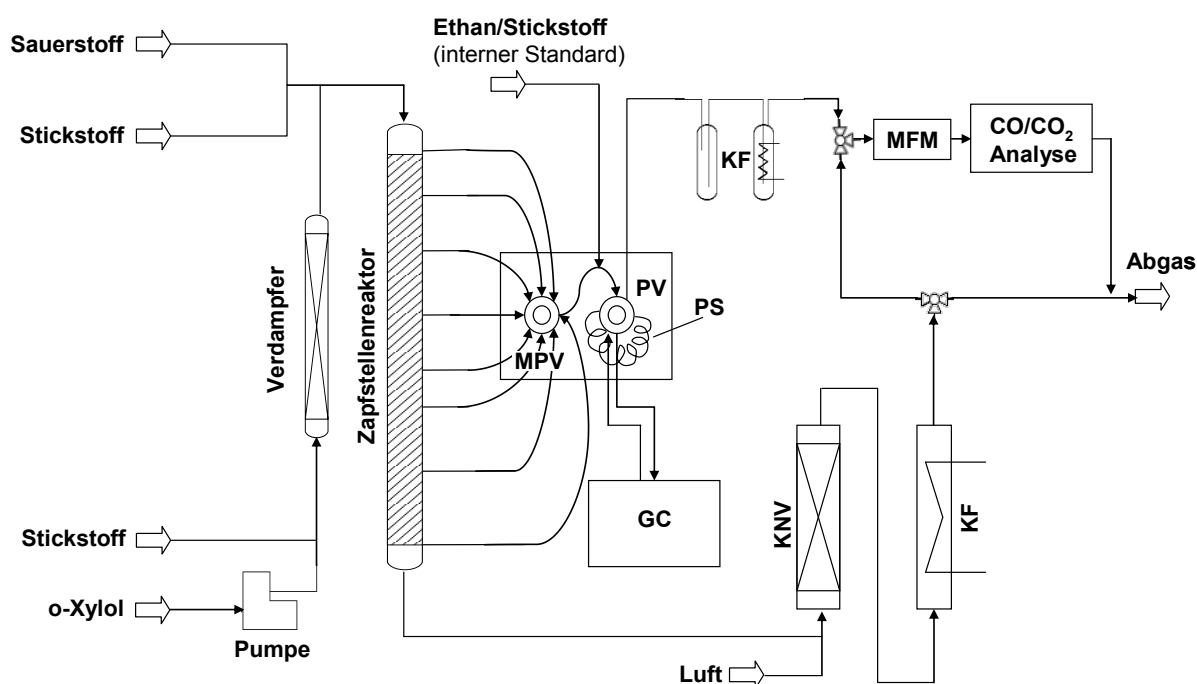


Abbildung 4-3: Vereinfachtes Verfahrensfließbild der Versuchsanlage mit Zapfstellenreaktor. Multi-Positions-Ventil (MPV), Probenschleifenventil (PV), Probenschleife (PS), Gaschromatograph (GC), katalytischer Nachverbrenner (KNV), Kühlfalle (KF) und Volumenstrommessung (Mass-Flow-Meter, MFM).

Die Steuerung der Anlage erfolgt komplett rechnergestützt durch die Software Mini Plant Control [148]. Sie ermöglicht die Dosierung von Gasen, das Messen bzw. Regeln von Temperaturen und Heizungen, das Auslesen und Speichern von Ergebnissen der Gasanalyse sowie die Überwachung und Dokumentation ausgewählter Mess- und Regelgrößen. Durch die Programmierung von Befehlsabfolgen und Notfallplänen ist eine sichere und automatische Versuchsdurchführung auch über Nacht und ohne Überwachung möglich.

Gas- und Eduktdosierung

Das flüssige Edukt o-Xylol ($> 98\%$, Merck) wurde aus einem Vorratsbehälter durch eine Kolbenpumpe (KP2000, Desaga) in einen auf 100 °C vorgewärmten Stickstoffstrom ($> 99,996\%$, Air Liquide) gefördert und anschließend bei 140 °C in einem Verdampfer, welcher mit Inertmaterial (Steatitkugeln, $d_{Kugel} = 3\text{ mm}$, CeramTec) gefüllt war, vollständig in die Gasphase überführt. Nach dem Verdampfer wurden weiterer Stickstoff und Sauerstoff ($> 99,95\%$, Air Liquide) hinzugegeben, so dass sich der Gesamtstrom aus $79,4 - 79,8\text{ Vol.-%}$ Stickstoff, $19,85 - 19,95\text{ Vol.-%}$ Sauerstoff und $0,25 - 0,75\text{ Vol.-%}$ o-Xylol zusammensetzte. Alle Gase wurden über Massendurchflussregler (5850S, Brooks; F-201, Bronkhorst) dosiert. Der Gesamtvolumenstrom wurde, je nach Versuch, zwischen $49 - 205\text{ Nml/s}$ variiert. Vor dem Eintritt in den Reaktor wurde das Gasgemisch auf Reaktionstemperatur aufgeheizt. Der interne Standard Ethan ($19,8\text{ Vol.-%}$ Ethan $> 99,5\%$ in N_2 $> 99,9\%$, Air Liquide) für die Analyse im Gaschromatographen wurde an geeigneter Stelle direkt vor der Probenahme zudosiert. Der Druck im Reaktor wurde mit Hilfe eines Nadelventils konstant bei $1,2\text{ bar}$ gehalten. Alle Leitungen zwischen dem Verdampfer und dem katalytischen Nachverbrenner sowie bis zu den Kühlfallen wurden auf Temperaturen von $T \geq 260\text{ °C}$ aufgeheizt, um ein Auskondensieren der Reaktionsprodukte zu vermeiden.

Zapfstellenreaktor

Der Zapfstellenreaktor besteht aus einem $1,75\text{ m}$ langen Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von $20,5\text{ mm}$, welches von oben nach unten durchströmt wird (Abbildung 4-4). Über die Länge des Reaktors sind acht seitliche Zapfstellen (ZS) angebracht, an welchen kontinuierlich Proben des Reaktionsgases entnommen werden können. Die Verweilzeit des Gases im Reaktor nimmt mit der zurückgelegten Länge linear zu, wodurch der Umsatz zunimmt und bei einem konstanten Volumenstrom der Verlauf der Reaktion über die Reaktorlänge an den Zapfstellen verfolgt werden kann. Der aus den Zapfstellen

entnommene Probengasstrom ist dabei kleiner als 5 % des Gesamtvolumenstroms, so dass er die Konzentrationsprofile im Reaktor nicht beeinflusst.

Das Katalysatorbett hat eine Länge von 1,5 m, beginnt exakt 5 cm stromabwärts von ZS 1 und endet an ZS 8. Im Vor- und Nachlauf ist der Reaktor mit unbeschichteten Trägern, passend zum jeweilig eingebauten Katalysatorträger gefüllt. Zapfstelle 1 liegt somit außerhalb des Katalysatorbettes und fungiert als Bypass, um die Zusammensetzung des Eduktgases zu bestimmen.

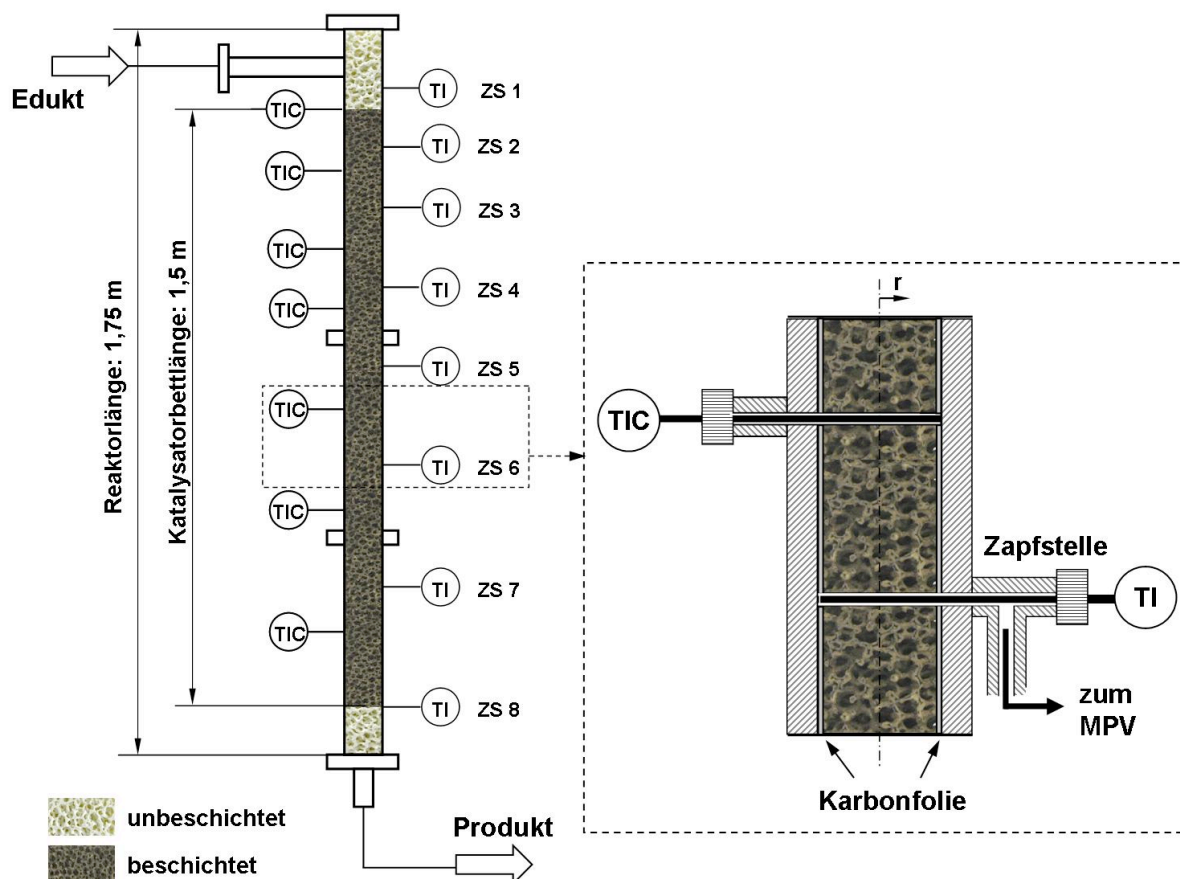


Abbildung 4-4: Detaildarstellung des Zapfstellenreaktors mit Position des Katalysatorbettes (hier: Schwammpackung), der Zapfstellen (ZS 1 – 8) sowie den Möglichkeiten zur Temperaturmessung und -regelung (TI und TIC).

Im Falle einer Bestückung des Reaktors mit katalytisch beschichteten Kugelträgern wurden diese direkt in den Reaktor gefüllt, wobei sich eine typische Partikelschüttung ausbildete. Bei der Verwendung von Schwämmen als Katalysatorträger war es notwendig, diese zuvor mit Karbonfolie (KU-CB1205, Kunze) zu umwickeln und dann spaltfrei in den Reaktor einzupassen. Auf die Auswirkungen eines Ringspaltes zwischen katalytischem Schwamm und Reaktorwand bzw. auf die Bedeutung einer spaltfreien Einpassung wird in Kapitel 7 näher eingegangen.

Der Zapfstellenreaktor wird von 7 individuell regelbaren elektrischen Heizleitungen (HSS 450 °C, Horst) sowie von weiteren Heizmanschetten (Spezialanfertigung, Horst) an jedem Flansch beheizt. Die Heizungsleitungen sind spiralförmig um das Reaktionsrohr gelegt und werden durch 4 Lagen Glasfaserband fixiert. Die Regelung der Heizungen erfolgt durch 7 Thermoelemente (TIC), welche jeweils möglichst mittig in dem zu regelnden Heizungsabschnitt positioniert sind. Acht weitere Thermoelemente (TI) sind auf Seiten der Zapfstellen angebracht und dienen der Temperaturüberwachung. Mit den insgesamt 15 Thermoelementen (Typ K, Thermocoax) kann das axiale Temperaturprofil des Reaktors aufgezeichnet werden.

Probenahme und Analyse

Ein 8-Port Ventil (MPV, Typ: D6LSD8MWT, VICI) ermöglicht es, den Probengasstrom aus jeweils einer der 8 Zapfstellen zum nachgeschalteten 6-Port Ventil (PV, Typ: SSAL6UWT, VICI) weiterzuleiten, an welchem sich die Probenschleife des Gaschromatographen (GC, 6890N, Agilent) befindet. Vor Erreichen des Probenschleifenventils wird dem Probengasstrom der interne Standard Ethan für die Analyse im GC zudosiert (Abbildung 4-3). Zu Beginn einer Messung wird das 6-Port Ventil geschaltet und eine Probe des Reaktionsgases wird in den GC geleitet, in welchem die organischen Produkte und o-Xylol analysiert werden. Nach dem Durchlaufen der Probenschleife werden diese sowie Wasserdampf in zwei in Reihe geschalteten Kühlfallen, welche bei 130 °C und -5 °C betrieben werden, aus dem Probengasstrom auskondensiert. In dem nachgeschalteten nichtdispersiven Infrarot-Spektrometer (Uras 26, AO2020, ABB) werden die Konzentrationen an CO und CO₂ gemessen, aus denen die bei der katalytischen Reaktion entstandenen Stoffmengen von CO und CO₂ berechnet werden. An dieser Stelle wird ebenfalls kontinuierlich der Volumenstrom gemessen (MFM, F111B, Bronkhorst, Abbildung 4-3), welcher aktuell aus der zu analysierenden Zapfstelle strömt. Der Messwert ist für die Bilanzierung und quantitative Auswertung der Ergebnisse notwendig.

Katalytische Nachverbrennung

Das am Reaktorausgang austretende Reaktionsgemisch wird in einen katalytischen Nachverbrenner (KNV) geleitet, in dem alle organischen Komponenten unter Zugabe von Druckluft (150 ml/s) bei 400 °C vollständig zu CO₂ umgesetzt werden. Der Nachverbrenner besteht aus einem Edelstahlrohr (Länge = 550 mm, Durchmesser = 80 mm) und ist mit einem kugelförmigen ($d_{Kugel} = 2 - 4$ mm) Katalysator (PuriStar[®] R 0-20/13, 0,13 Gew.-% Pd, BASF SE) gefüllt. Bei der

Verbrennung entstehender Wasserdampf wird in einer nachgeschalteten Kühlfalle aus dem Abgasstrom auskondensiert, bevor dieser in die Umgebung abgeleitet wird. Ein Teil des Abgasstroms kann zudem durch das Infrarot-Spektrometer geleitet werden, um die Konzentration an CO und CO₂ im Abgas zu bestimmen. So ist es möglich, die Kohlenstoffbilanz in der Versuchsanlage kontinuierlich zu überprüfen.

4.2.2 Versuchsanlage mit kleinem Integralreaktor

Die Versuchsanlage mit dem kleinen Integralreaktor kann in ähnlicher Weise wie die Versuchsanlage mit Zapfstellenreaktor in die vier Abschnitte Gas- und Eduktdosierung, Reaktor, Probenahme und Analyse sowie katalytische Nachverbrennung unterteilt werden (Abbildung 4-5). Im Gegensatz zum Zapfstellenreaktor ist der kleine Integralreaktor weitaus weniger automatisiert, so dass lediglich die Ergebnisse der Gasanalyse sowie ausgewählte Temperaturen im Reaktionsrohr digital ausgelesen und weiterverarbeitet werden konnten.

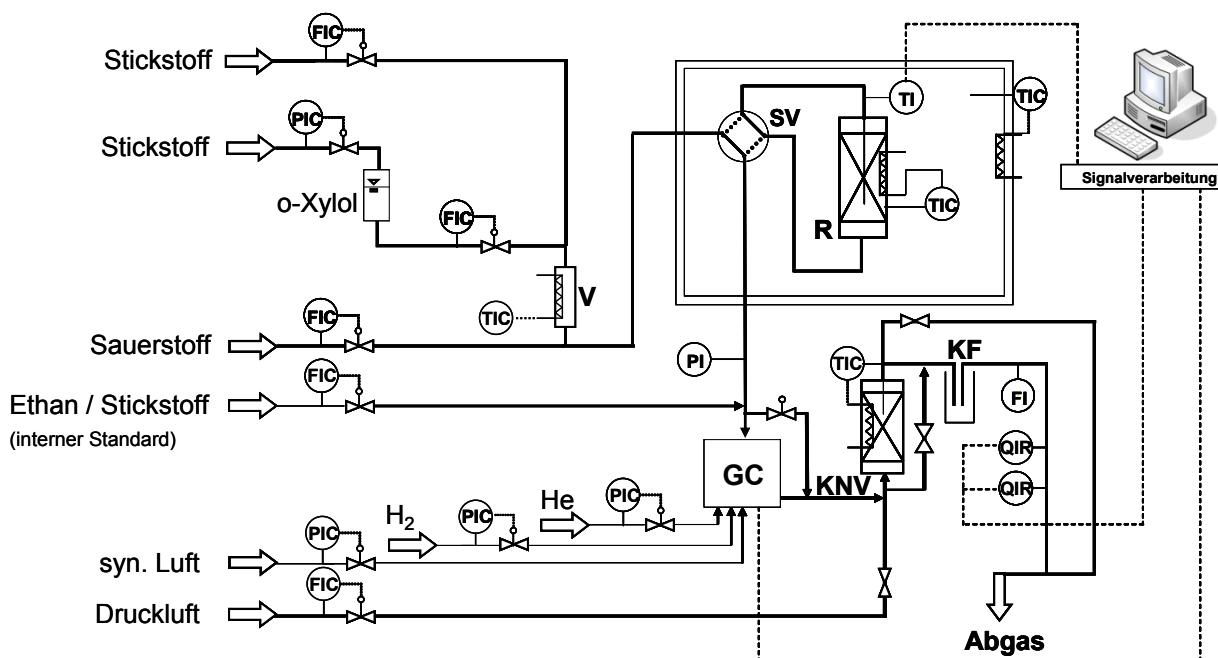


Abbildung 4-5: Verfahrensfliessbild der Versuchsanlage mit kleinem integral betriebem Durchflussreaktor. Verdampfer (V), Schaltventil (SV), Reaktor (R), Gaschromatograph (GC), Kühlfalle (KF), katalytischer Nachverbrenner (KNV). Nach [23].

Gas- und Eduktdosierung

Die zur Durchführung der Versuche benötigten Gase Stickstoff (> 99,996 %, Air Liquide) und Sauerstoff (> 99,95 %, Air Liquide) wurden über Massendurchflussregler (F-201C, Bronkhorst) dosiert. Der interne Standard Ethan

(19,8 Vol.-% Ethan > 99,5 % in N₂ > 99,9 %, Air Liquide) wurde kurz vor dem Gaschromatographen ebenfalls über einen Massendurchflussregler (5850TR, Brooks) zudosiert. Das flüssige Edukt o-Xylol (> 98 %, Merck) wurde in einem Vorratsbehälter bereitgestellt und mit Stickstoff bei 2 bar beaufschlagt. So war eine kontinuierliche Förderung durch den μ -Flow (L01V02, Bronkhorst) gewährleistet. O-Xylol wurde in einem Rohr, welches mit Inertpartikeln (SiC, Cats Import Holland) gefüllt war, in einem Stickstoffstrom zunächst bei 100 °C und in einer zweiten Zone bei 140 °C vollständig verdampft. Vor Eintritt in den Reaktor wurde dem Gasgemisch Sauerstoff zudosiert. Die Gas- und Flüssigkeitsströme wurden dabei so geregelt, dass sich der Gesamtstrom aus 79,4 – 79,8 Vol.-% Stickstoff, 19,85 – 19,95 Vol.-% Sauerstoff und 0,25 – 0,75 Vol.-% o-Xylol zusammensetzte. Der Gesamtvolumenstrom wurde, je nach Versuch, zwischen 120 – 600 Nml/min variiert. Der Druck im Reaktor wurde über ein Nadelventil konstant bei 1,2 bar gehalten, und alle Leitungen, die Reaktionsgas führten, wurden auf mindestens 260 °C geheizt, um ein Auskondensieren der Reaktionsprodukte zu vermeiden.

Reaktor

Der Reaktor besteht aus einem vertikal aufgehängten Edelstahlrohr mit einer Länge von 380 mm, einem Innendurchmesser von 16 mm und wird von oben nach unten durchströmt. Zwei Aluminiumhalbschalen umschließen den Reaktor und dienen zur Fixierung der elektrischen Heizung (HSS 450, Horst), welche in einer spiralförmig umlaufenden Nut von zwei inneren Aluminiumhalbschalen verläuft. Die Heizung wird mit einem Thermoelement (Typ K, Thermocoax) an der Außenwand des Reaktors geregelt. Über ein Schaltventil (SV, Typ A4-L6UWT, Valco) kann das Gasgemisch durch den Reaktor geführt oder im Bypass an ihm vorbeigeführt werden. Der Reaktor, das Schaltventil sowie Teile der Zu- und Ableitungen befinden sich in einem elektrisch beheizten Kasten, der mit Glaswolle isoliert ist.

Für die reaktionstechnischen Untersuchungen an katalytisch beschichteten Kugeln und Schwämmen sowie an zu Split gepressten V₂O₅/TiO₂-Nanopartikeln kamen zwei Varianten des kleinen Integralreaktors zum Einsatz, welche sich vor allem in der Positionierung der Thermoelemente unterscheiden.

Reaktor für die Messung an Schwammträgern

Der Aufbau des kleinen Integralreaktors zur Untersuchung von Schwammträgern ist in Abbildung 4-6 dargestellt. Am Einlauf des Reaktors befand sich eine dünne Schicht aus Glaswolle, gefolgt von einer Schüttung aus Siliciumcarbid-Partikeln ($d_{\text{Partikel}} = 1 \text{ mm}$, Länge 6 cm, SiC, Cats Import,

Holland), welche bis zum ersten Thermoelement (T1, Typ K, Thermocoax) reichte und zur Aufheizung des Reaktionsgases diente. Diese Schüttung wurde nach unten erneut durch Glaswolle begrenzt und fixiert. Im Anschluss folgte ein unbeschichteter Schwamm (Länge 5 cm) bis zum Thermoelement T2, um ein gleichmäßiges Strömungsprofil auszubilden. Das katalytische Bett bzw. der katalytisch beschichtete Schwamm (Länge 5 cm), welcher sich zwischen den Thermoelementen T2 und T3 befand, wurde, je nach Versuchsanordnung, ohne zusätzliche Einpassung (mit Spalt) bzw. mit Einpassung durch Glasfaserband (GB25, Horst) oder Karbonfolie (KU-CB1205, Kunze) spaltfrei im Reaktionsrohr platziert. Es folgte erneut eine Schicht aus Glaswolle und eine abschließende Schüttung aus SiC-Partikeln, welche den restlichen Reaktor füllte und das Thermoelement T4 umschloss.

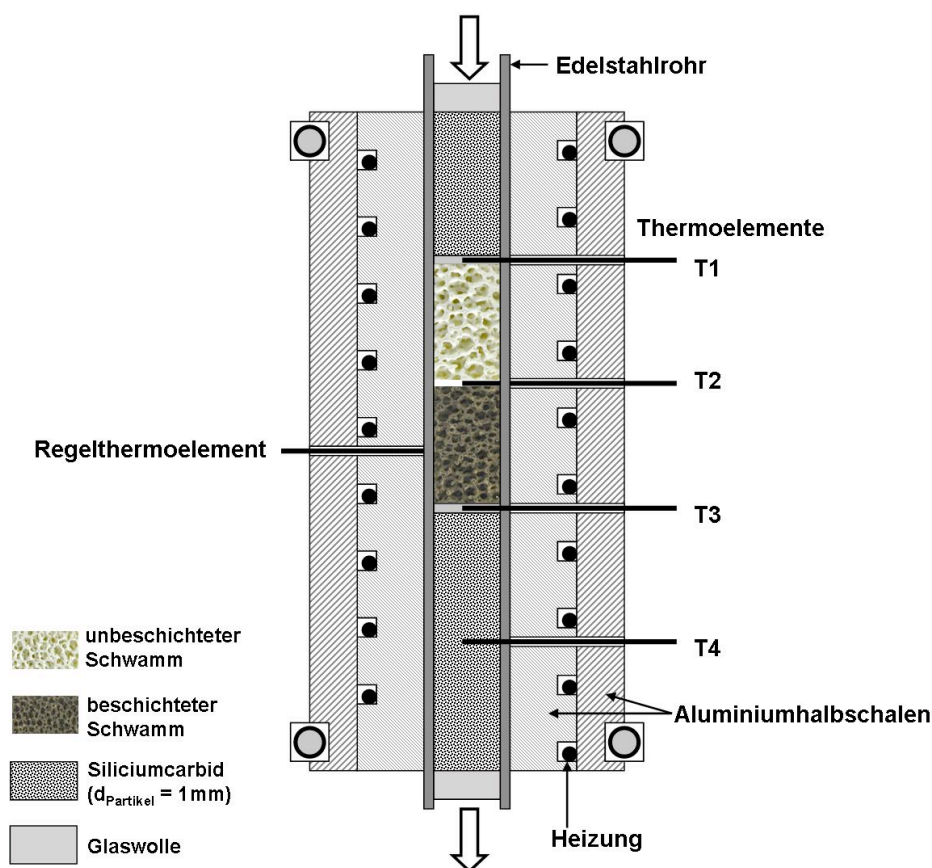


Abbildung 4-6: Detaildarstellung des kleinen Reaktors für Messungen mit katalytisch beschichteten Schwammträgern.

Reaktor für die Messung an Kugelträgern und Split

In Abbildung 4-7 ist der Aufbau des kleinen Reaktors zur Untersuchung von katalytisch beschichteten Kugeln dargestellt, der ebenfalls für die Messungen mit Split aus reiner V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente verwendet wurde. Am Einlauf

des Reaktors befand sich eine dünne Schicht aus Glaswolle, gefolgt von einer Schüttung aus Siliciumcarbid-Partikeln ($d_{Partikel} = 1 \text{ mm}$, Länge 6–7 cm), welche wiederum durch Glaswolle begrenzt und fixiert wurde. Im Fall von Kugelträgern hatte das katalytische Bett eine Länge von 13 cm und bestand in einem Volumenverhältnis von 1 : 2,25 aus katalytisch beschichteten und unbeschichteten Kugeln. Im Falle von Messungen mit Split (nicht abgebildet) wurde dieser im Volumenverhältnis 1 : 250 mit Siliciumcarbid-Partikeln ($d_{Partikel} = 0,2 \text{ mm}$ für Splitfraktionen 0,15–0,2 mm und 0,22–0,5 mm; $d_{Partikel} = 1 \text{ mm}$ für Splitfraktion 0,8–1 mm) umlagert. Diese Schüttung hatte eine Länge von 8,5 cm und wurde im Vor- und Nachlauf mit Schüttungen aus reinen Siliciumcarbid-Partikeln ($d_{Partikel} = 0,2 \text{ mm}$, Länge 3 cm) umgeben. Sowohl für Kugeln als auch für Split folgte erneut eine Schicht aus Glaswolle und eine Auslaufschüttung aus SiC-Partikeln ($d_{Partikel} = 1 \text{ mm}$). Ein frei bewegliches Thermoelement (Typ K, Thermocoax) befindet sich in einer mittig im Rohr angeordneten Hülse aus Edelstahl, um das axiale Temperaturprofil aufzunehmen.

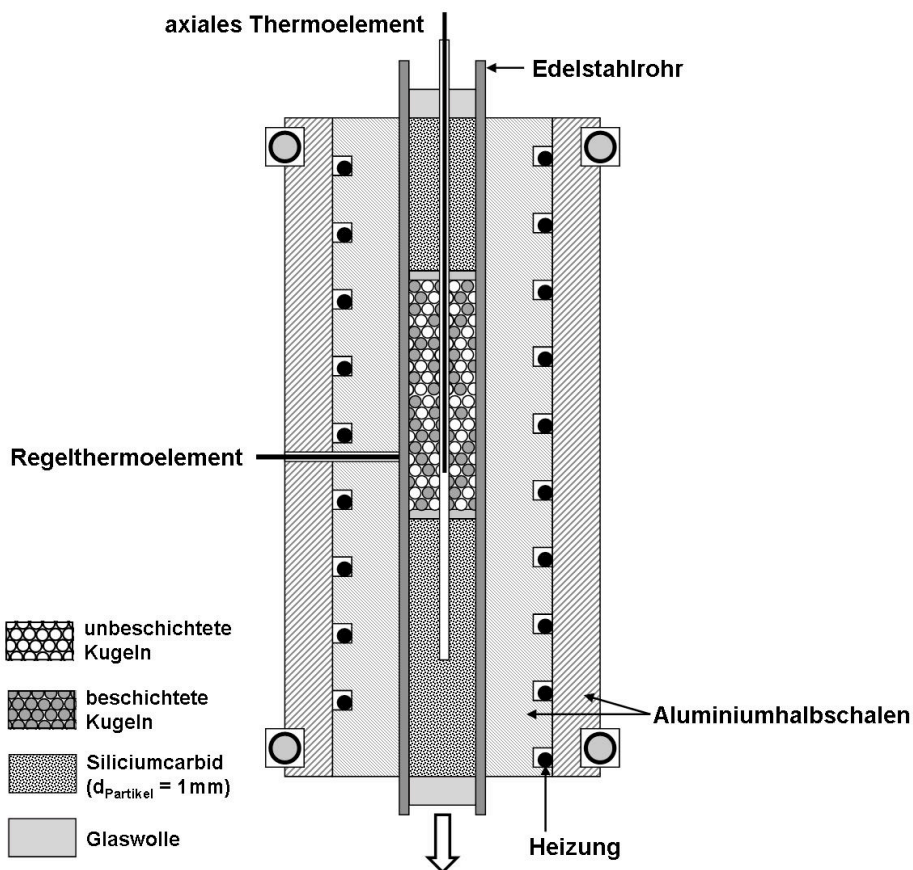


Abbildung 4-7: Detaildarstellung des kleinen Reaktors für Messungen mit katalytisch beschichteten Kugelträgern.

Probenahme und Analyse

Nach Verlassen des Reaktors wird dem Produktgasstrom der interne Standard Ethan zudosiert, bevor er die Probenschleife des Gaschromatographen (GC, 6890, Hewlett Packard) durchströmt. In diesem werden die organischen Komponenten sowie o-Xylol analysiert. Im Anschluss wird der Gasstrom in den katalytischen Nachverbrenner oder im Bypass an ihm vorbeigeleitet. In beiden Fällen werden Wasser sowie im Fall einer Umgehung des katalytischen Nachverbrenners auch o-Xylol und organische Produkte in einer nachgeschalteten Kühlfalle bei -5 °C aus dem Gasstrom auskondensiert. Anschließend werden in einem nichtdispersiven Infrarot-Spektrometer (Uras 14, AO2020, ABB) die Konzentrationen an CO und CO₂ gemessen. Die Kohlenstoffbilanz der Anlage kann überprüft werden, wenn der Gasstrom durch den Nachverbrenner geführt wird. Darüber hinaus können die während der katalytischen Reaktion gebildeten Stoffmengen an CO und CO₂ bestimmt werden, wenn der Gasstrom im Bypass am Nachverbrenner vorbeigeführt wird.

Katalytische Nachverbrennung

Im katalytischen Nachverbrenner werden alle im Produktgasstrom enthaltenen Edukte und Produkte unter Zugabe von Druckluft (800 ml/min) bei 450 °C vollständig zu CO₂ umgesetzt. Er besteht aus einem Edelstahlrohr (Länge = 280 mm, Durchmesser = 40 mm) und ist mit einem kugelförmigen ($d_{Kugel} = 2 - 4\text{ mm}$) Katalysator (PuriStar[®] R 0-20/13, 0,13 Gew.-% Pd, BASF SE) gefüllt.

4.3 Versuchsdurchführung und Auswertung

4.3.1 Versuchsdurchführung in der Anlage mit Zapfstellenreaktor

Isotherme Betriebsweise

Zu Beginn einer Messung im isothermen Anlagenbetrieb wurde der Reaktor auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Im Anschluss wurden alle Gase entsprechend den Versuchsbedingungen zudosiert. Nach einer kurzen Wartezeit wurde ebenfalls mit der Zudosierung von o-Xylol begonnen. Einer Temperaturerhöhung im Reaktor, hervorgerufen durch die eintretenden exothermen Reaktionen, wirkten die Regelungskreise der 7 Reaktorheizungen automatisch entgegen. Dadurch gelang es, die gewünschte Temperatur an den Regelungs-thermoelementen (TIC in Abbildung 4-4) exakt zu halten. Die auf Seiten der Zapfstellen angeordneten Thermoelemente (TI) dienten zur Überwachung der Temperatur an weiteren Stellen entlang des Reaktionsrohres. Diese

Temperaturen wurden nicht geregelt und konnten daher von der gewünschten Reaktortemperatur abweichen. Um dennoch über die gesamte Länge des katalytischen Bettes eine isotherme Temperatur mit einer maximalen Abweichung von $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu gewährleisten, wurde an entsprechenden Stellen Isoliermaterial (Glasfaserband) zugegeben oder weggenommen.

Im Anschluss wurde mit der Analyse der Gaszusammensetzung an den verschiedenen Zapfstellen begonnen. Pro Zapfstelle wurden mindestens 5 Proben im GC analysiert, deren Ergebnisse anschließend gemittelt wurden. Ebenso wurden die Konzentrationen an CO und CO₂ über die komplette Messzeit an derselben Zapfstelle dokumentiert und wiederum gemittelt. Grundsätzlich wurde zunächst stets die Eduktkonzentration im Bypass (ZS 1) bestimmt, bevor die Zusammensetzung der Reaktionsgase an den Zapfstellen 2 bis 8 untersucht wurde. Somit konnten genaue Produktzusammensetzungen bei 7 verschiedenen Umsätzen von o-Xylol erhalten werden. Um die Datenbasis zu erweitern, wurde in der Regel ein weiterer Volumenstrom bei gleicher Temperatur und o-Xylol-Eingangskonzentration eingestellt, wodurch insgesamt 14 verschiedene Produktzusammensetzungen im Bereich von ca. 5 % bis 100 % Umsatz gemessen wurden.

Polytrope Betriebsweise

Beim polytropen, d.h. nicht-isothermen, nicht-adiabaten Anlagenbetrieb kann sich, ähnlich zum industriellen Reaktor, während der Reaktion ein Temperaturprofil über die Länge des Katalysatorbettes ausbilden.

Zu Beginn wurde der Reaktor auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt und alle Gase wurden in den entsprechenden Volumenströmen dosiert. Das Edukt o-Xylol wurde jedoch noch nicht zudosiert. Sobald eine konstante Wandtemperatur (T_w) mit einer maximalen Abweichung von $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ über die gesamte Katalysatorbettlänge erreicht war, wurden die Regelungskreisläufe der Reaktorheizungen deaktiviert und auf die Abgabe einer konstanten Leistung umgestellt. Diese entsprach genau dem Wert, der notwendig war, um den Reaktor auf der gewünschten Wandtemperatur zu halten. Traten dennoch Abweichungen in der Temperatur auf, wurde die Leistungsabgabe der entsprechenden Heizung manuell korrigiert. Sobald der Reaktor auf diese Weise isotherm eingeregelt war, wurde mit der Dosierung von o-Xylol begonnen. War die eingestellte Wandtemperatur ausreichend hoch, konnte die Reaktion zünden und es kam aufgrund der freiwerdenden Reaktionswärme zur Ausprägung eines Temperaturprofils im Katalysatorbett. Somit ist der Zapfstellenreaktor annähernd mit einem Einzelrohr aus einem industriellen Rohrbündelreaktor vergleichbar. Im Rohrbündelreaktor wird die Reaktionswärme durch eine

Salzschmelze abgeführt, wodurch eine annähernd konstante Wandtemperatur eingestellt wird. Im Zapfstellenreaktor kann es hingegen neben dem Temperaturprofil im Katalysatorbett auch zur Ausprägung eines Temperaturprofils in der Reaktorwand kommen, da diese von einer Heizung und einer dünnen Schicht aus Isoliermaterial umgeben ist. Der Begriff Wandtemperatur (T_W) bezieht sich daher im Folgenden immer auf die vor Beginn der Reaktion eingestellte Temperatur, wie es zuvor beschrieben wurde.

Nach ca. 4 – 6 Stunden hatte sich ein stationäres Temperaturprofil ausgebildet, und es wurde analog zum Vorgehen im isothermen Anlagenbetrieb mit der Analyse der Gaszusammensetzung an den verschiedenen Zapfstellen begonnen. Während dieser Zeit wurde das Temperaturprofil kontinuierlich dokumentiert und anschließend gemittelt.

4.3.2 Versuchsdurchführung in der Anlage mit kleinem Integralreaktor

Zu Beginn einer Versuchsreihe wurde der Reaktor auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt und im Anschluss wurden alle Gase sowie o-Xylol in den gewünschten Volumenströmen dosiert. Das Reaktionsgas wurde zunächst im Bypass am Reaktor vorbeigeführt, um die genaue Eduktkonzentration im Gaschromatographen zu ermitteln. Hierzu wurden mindestens 4 Proben nacheinander analysiert und die erhaltenen Ergebnisse gemittelt. Anschließend wurde das Reaktionsgas durch den Reaktor geleitet und nach einer Wartezeit von etwa 10 Minuten wurden auch hier mindestens 4 Proben im GC analysiert, um die Gaszusammensetzung nach der Reaktion zu bestimmen. Während der Messung im Reaktorbetrieb konnte zudem die Konzentration der Reaktionsprodukte CO und CO₂ gemessen werden, indem der Produktgasstrom am katalytischen Nachverbrenner vorbeigeführt wurde. Um verschiedene Verweilzeiten und damit Umsätze von o-Xylol zu erreichen, wurde die zuvor beschriebene Messroutine bei unterschiedlichen Volumenströmen wiederholt. Am Ende einer Messreihe wurde ein zuvor bereits eingestellter Volumenstrom erneut angefahren, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu prüfen.

4.3.3 Versuchsauswertung

Modifizierte Verweilzeit

Bei der Beschreibung heterogen katalysierter Reaktionen ist es sinnvoll, anstelle der Raumzeit die modifizierte Verweilzeit τ_{mod} zu verwenden. Sie ist definiert

als das Verhältnis zwischen der Katalysatormasse m_{Kat} und dem Volumenstrom unter Reaktionsbedingungen $\dot{V}(T, p)$:

$$\tau_{mod} = \frac{m_{Kat}}{\dot{V}(T, p)} \quad (4.1)$$

Hierbei bezieht sich die Katalysatormasse lediglich auf die Masse der V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente ohne die Masse des Katalysatorträgers. Eine Änderung des Volumenstroms aufgrund von Stoffmengenänderungen während der Reaktion kann vernachlässigt werden, da die maximale o-Xylol-Eingangskonzentration 0,75 Vol.-% betrug.

Umsatz und Selektivität

Der Umsatz von o-Xylol wird definiert als:

$$X_{o-Xylol} = \frac{\dot{n}_{o-Xylol, ein} - \dot{n}_{o-Xylol, aus}}{\dot{n}_{o-Xylol, ein}} \quad (4.2)$$

Die Reaktorselectivität ${}^R S_i$ beschreibt, welche Stoffmenge der Komponente i , bezogen auf die abreagierte Stoffmenge an o-Xylol, entstanden ist. Unterschiedliche Kohlenstoffgehalte im Edukt und den Produkten werden über die entsprechenden Kohlenstoffzahlen ε_i und $\varepsilon_{o-Xylol}$ berücksichtigt:

$${}^R S_i = \frac{\dot{n}_{i, aus} \cdot \varepsilon_i}{(\dot{n}_{o-Xylol, ein} - \dot{n}_{o-Xylol, aus}) \cdot \varepsilon_{o-Xylol}} \quad (4.3)$$

Hierin sind $\dot{n}_{i, aus}$ und $\dot{n}_{o-Xylol, aus}$ die Stoffmengenströme der Komponente i und von o-Xylol am Reaktorausgang bzw. an der entsprechenden Zapfstelle des Zapfstellenreaktors. Aus der Erhaltung der Masse muss die Summe aller Einzelselektivitäten ${}^R S_i$ den Wert 1 ergeben:

$$\sum_i {}^R S_i = \sum_i \frac{\dot{n}_{i, aus} \cdot \varepsilon_i}{(\dot{n}_{o-Xylol, ein} - \dot{n}_{o-Xylol, aus}) \cdot \varepsilon_{o-Xylol}} = 1 \quad (4.4)$$

Bei der Auswertung der experimentellen Ergebnisse hat sich jedoch gezeigt, dass die Selektivitätssumme in einigen Fällen um ca. 5 – 10 % vom Wert 1 abweicht. Für die spätere Modellierung der Reaktionskinetik (Kapitel 6) wurden daher die Selektivitäten normiert, indem sie auf die entsprechende Selektivitätssumme bezogen wurden:

$${}^R S_i^{norm.} = \frac{{}^R S_i}{\sum_i {}^R S_i} \quad (4.5)$$

Diese Korrektur entspricht der Annahme, dass sich die beobachtete Abweichung nicht auf ein Produkt, sondern gewichtet nach ihrem Vorkommen auf alle Produkte gleichermaßen verteilt. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass bei den in Kapitel 6 gezeigten Ergebnissen immer die normierte Selektivität gemäß Gleichung (4.5) aufgetragen ist.

Für die Bestimmung der in den Gleichungen (4.2) – (4.5) dargestellten Größen werden die Stoffmengenströme der einzelnen Komponenten benötigt. Diese werden aus der Auswertung der Messergebnisse des Gaschromatographen und des Infrarot-Spektrometers erhalten (Anhang, Kapitel 13.1.4).

Reaktorbilanz und Geschwindigkeitskoeffizient

Sowohl der Zapfstellenreaktor als auch der kleine Integralreaktor können als ideale, stationär betriebene Pfropfstromreaktoren beschrieben werden (siehe Kapitel 6.4.1). Somit kann die Reaktorbilanz für das Edukt o-Xylol in der allgemeinen Form:

$$c_{o-Xylol,0} \int_0^{X_{o-Xylol}} \frac{dX_{o-Xylol}}{-r_{o-Xylol}} = \frac{m_{Kat}}{\dot{V}(T, p)} = \tau_{mod} \quad (4.6)$$

dargestellt werden. Hierin ist $r_{o-Xylol}$ die massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit von o-Xylol:

$$r_{o-Xylol} = \frac{1}{m_{Kat}} \cdot \frac{dn_{o-Xylol}}{dt} \quad (4.7)$$

Wählt man für die Reaktionsgeschwindigkeit einen Ansatz 1. Ordnung mit:

$$r_{o-Xylol} = k_m \cdot c_{o-Xylol} \quad (4.8)$$

so ergibt sich nach Integration von Gleichung (4.6) die Bestimmungsgleichung des massenbezogenen Geschwindigkeitskoeffizienten k_m zu:

$$-\ln(1 - X_{o-Xylol}) = k_m \cdot \tau_{mod} \quad (4.9)$$

Durch Auftragung von $-\ln(1 - X_{o\text{-Xylol}})$ über der modifizierten Verweilzeit τ_{mod} , kann k_m aus der Steigung der Ausgleichsgeraden bestimmt werden. Für o-Xylol-Umsätze kleiner 25 % ist diese Vereinfachung zulässig, da hier die experimentellen Daten dem linearen Zusammenhang in Gleichung (4.9) folgen. Die Größe k_m wird im Folgenden für Abschätzungen und Berechnungen verwendet.

5 Ergebnisse I – Physikalisch – chemische Eigenschaften der Katalysatorkomponenten

5.1 Charakterisierung der Aktivkomponente

Zwei Chargen von V₂O₅/TiO₂-Aktivkomponenten wurden nach dem in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Verfahren der Flammensprühpyrolyse hergestellt. Die reinen FSP-Nanopartikel wurden bezüglich ihrer spezifischen Oberfläche, des Partikeldurchmessers sowie der Eigenschaften und der Struktur der Vanadiumoxid- und Titanoxid-Spezies untersucht. Des Weiteren wurden die zu Split gepressten FSP-Nanopartikel und die auf Trägern abgeschiedene Schicht aus FSP-Nanopartikeln bezüglich ihrer Porosität und des mittleren Porendurchmessers charakterisiert (siehe Kapitel 4.1.3). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst.

Tabelle 5-1: Ergebnisse der Charakterisierung der verwendeten Aktivkomponenten.

V ₂ O ₅ /TiO ₂ -Aktivkomponente	10V30-22 HE-FSP	10V27-24 HE-FSP
V ₂ O ₅ -Gehalt, Gew.-%	10	10
Spezifische Oberfläche A_{BET} , m ² /g	30,1	27,5
Anteil Anatas TiO ₂ , %	> 99	> 99
VO _x -Spezies	amorph	amorph
Vanadiumatom-Bedeckungsgrad, nm ⁻²	22	24
Anzahl theoretischer Monolagen	2,2 ^a	2,4 ^a
Partikeldurchmesser aus BET $d_{Partikel}$, nm	53 ^b	58 ^b
Partikeldurchmesser aus XRD $d_{Partikel}$, nm	47,2	-
Verwendung der Aktivkomponente in	Kapitel 6 und 8	Kapitel 7
Split aus FSP-Nanopartikeln		
mittlerer Porendurchmesser d_{Pore} , nm	62,5	-
Porosität ϵ_{Split} , -	0,53	-
Beschichtung aus FSP-Nanopartikeln		
mittlerer Porendurchmesser d_{Pore} , nm	55,5	56,3
Porosität $\epsilon_{Schicht}$, -	0,50	0,44

^a Annahme: Eine Monolage entspricht 10 V-Atomen/nm² [24, 64]

^b Annahme: kugelförmige, monodisperse Partikel mit homogener Dichte (90 Gew.-% Anatas: $\rho_{Anatas} = 3,8 \text{ g/cm}^3$ und 10 Gew.-% Vanadiumpentoxid: $\rho_{V2O5} = 3,4 \text{ g/cm}^3$); $d_{Partikel} = 6/(A_{BET} \cdot \rho_{FSP})$ [24]

Die Aktivkomponenten wurden in Übereinstimmung mit Schimmöller et al. [25] mit dem Kürzel $xVy-z$ HE-FSP benannt, worin x , y und z für den V_2O_5 Gehalt (Gew.-%), die spezifische Oberfläche (m^2/g) und den Vanadiumatom-Bedeckungsgrad (nm^{-2}) stehen. Die Endung HE-FSP gibt an, dass hier die „high enthalpy“ FSP-Methode zum Einsatz kam.

Beide Aktivkomponenten besitzen mit 30,1 und 27,5 m^2/g annähernd die gleiche spezifische Oberfläche und somit die gleiche Aktivität [25]. Die geringen Unterschiede beruhen auf den natürlichen Schwankungen im Herstellungsprozess. Die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie und der Röntgendiffraktometrie (siehe Anhang, Kapitel 13.3) bestätigten, dass Titandioxid als Anatas vorliegt. Des Weiteren wurden ausschließlich monomere und amorphe VO_x -Spezies gefunden; kristallines Vanadiumoxid konnte nicht nachgewiesen werden.

Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit Werten, welche von Schimmöller et al. [24, 25] für auf gleiche Weise hergestellte FSP-Nanopartikel angegeben wurden. Sie bestätigen die gute Reproduzierbarkeit der Präparationsmethode.

5.2 Charakterisierung der Katalysatorträger

In Tabelle 5-2 und Tabelle 5-3 sind die wichtigsten Merkmale der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Katalysatorträger zusammengefasst. Für die Untersuchungen zur Reaktionskinetik der partiellen Oxidation von o-Xylol (Kapitel 6) wurden Kugeln aus Steatit mit einem Durchmesser von 3 mm mit FSP-Nanopartikeln (10V30-22 HE-FSP) beschichtet. Diese Kugelschüttung weist eine mittlere Packungsporosität von $\varepsilon_h = 42\%$, eine volumenspezifische Oberfläche von $S_V = 1158\ m^{-1}$ und eine Feststoffwärmeleitfähigkeit von $\lambda_S = 3\ W/mK$ auf. Bei den Untersuchungen zum Wärmetransportverhalten verschiedener Katalysatorträger (Kapitel 8) dient diese katalytisch beschichtete Kugelschüttung als Referenzpackung aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu einem konventionellen industriellen Katalysatorträger. Ihr wurden drei verschiedene Schwammpackungen gegenübergestellt. Die 20 ppi Mullit-Schwammpackung weist eine vergleichbare spezifische Oberfläche ($S_V = 1118\ m^2/m^3$) und Feststoffwärmeleitfähigkeit ($\lambda_S = 4,4\ W/mK$) wie die Kugelschüttung auf. Sie unterscheidet sich jedoch stark in ihrer Morphologie, der Porosität ($\varepsilon_h = 76\%$) und somit auch im Druckverlust von der Kugelschüttung. Bei ansonsten gleichen Charakteristika bezüglich Porosität und Feststoffwärmeleitfähigkeit stellt die 30 ppi Mullit-Schwammpackung aufgrund ihrer höheren Porendichte eine um ca. 44 % erhöhte Oberfläche ($S_V = 1610\ m^2/m^3$) bei gleichem

Packungsvolumen bereit. Die 20 ppi Si/SiC-Schwammpackung unterscheidet sich insbesondere durch die hohe Feststoffwärmeleitfähigkeit ($\lambda_S = 120 \text{ W/mK}$) des verwendeten Materials von allen anderen Packungen. Außerdem sind die Steghohlräume der Si/SiC-Schwämme bei der Herstellung durch das Einpressen von flüssigem Silicium nahezu vollständig gefüllt worden, so dass die totale und die hydrodynamische Porosität annähernd den gleichen Wert annehmen.

Tabelle 5-2: Charakterisierungsergebnisse der Katalysatorträger, die in den in Kapitel 6 und 8 beschriebenen Untersuchungen verwendet wurden.

	Kugeln	Schwämme		
Hersteller	CeramTec	Vesuvius	Erbicol	
Material	Steatit	Mullit	Mullit	Si/SiC
ppi - Zahl	-	20	30	20
Abmessungen eines einzelnen Trägers, mm	$d_{Kugel} = 3$	$d_{Schwamm} = 20,5$	$l_{Schwamm} = 50,0$	
Nennporosität ε_n , -	-	0,8	0,8	0,8
hydrodynamische Porosität ε_h , -	0,42 ^a	0,76 ^b	0,75 ^b	0,81 ^b
totale Porosität ε_t , -	0,42 ^a	0,82 ^b	0,81 ^b	0,81 ^b
mittlere Stegbreite t , μm	-	478	323	260
mittlerer Fensterdurchmesser d_f , μm	-	1241	970	1249
volumenspezifische Oberfläche S_V , m^2/m^3	1158 ^c	1118 ^d	1610 ^d	1027 ^e
Feststoffwärmeleitfähigkeit λ_S , $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$	3,0 ^f	4,4 ^g	4,4 ^g	120 ^h

^a berechnet nach Tsotsas [149]

^b bestimmt aus Quecksilberporosimetrie

^c berechnet mit $S_V = 6/d_{Kugel} \cdot (1 - \varepsilon_h)$

^d bestimmt aus MRI Messungen gemäß Grosse et al. [100]

^e berechnet nach Formeln aus Grosse et al. [98]

^f Angabe CeramTec AG [150]

^g aus Dietrich et al. [16]

^h Angabe Erbicol SA [151]

In den Untersuchungen zur Positionierung und Anordnung von Schwammpackungen im Reaktionsrohr (Kapitel 7) wurden zusätzliche Schwämme eingesetzt, deren Eigenschaften in Tabelle 5-3 zusammengefasst sind. Die großporigen 10 ppi Mullit- und 10 ppi Si/SiC-Schwämme ergänzen die Bandbreite der untersuchten Schwämme insbesondere bezüglich geringerer Druckverluste im Vergleich zu den feinporigen Schwammpackungen. Da es sich bei den Schwämmen, welche in Tabelle 5-2 und Tabelle 5-3 aufgeführt sind, um

verschiedene Produktionschargen aus verschiedenen Zeiträumen handelt, wurden diese jeweils vollständig charakterisiert. Dabei ergeben sich bei Schwämmen gleichen Typs zwar geringe Abweichungen, sie sind aber prinzipiell als gleichwertig zu betrachten.

Tabelle 5-3: Charakterisierungsergebnisse der Katalysatorträger, die in den in Kapitel 7 beschriebenen Untersuchungen verwendet wurden.

Hersteller	Schwämme				
	Vesuvius			Erbicol	
Material	Mullit	Mullit	Mullit	Si/SiC	Si/SiC
ppi - Zahl	10	20	30	10	20
Abmessungen eines einzelnen Trägers, mm	$d_{Schwamm} = 14,0$ $l_{Schwamm} = 50,0$				
Nennporosität ϵ_n , -	0,8	0,8	0,8	0,85	0,85
hydrodynamische Porosität ϵ_h , -	0,76 ^a	0,73 ^a	0,75 ^a	0,86 ^a	0,86 ^a
totale Porosität ϵ_t , -	0,81 ^a	0,78 ^a	0,79 ^a	0,87 ^a	0,88 ^a
mittlere Stegbreite t , μm	1034	590	393	685	479
mittlerer Fensterdurchmesser d_f , μm	1997	1187	930	2098	1941
volumenspezifische Oberfläche S_V , m^2/m^3	675 ^b	1291 ^b	1460 ^b	477 ^c	683 ^c
Feststoffwärmeleitfähigkeit λ_S , W/mK	4,4 ^d	4,4 ^d	4,4 ^d	120 ^e	120 ^e

^a bestimmt aus Quecksilberporosimetrie

^b bestimmt aus MRI Messungen gemäß Grosse et al. [100]

^c bestimmt durch Computertomographie und entnommen aus Grosse et al. [98]

^d aus Dietrich et al. [16]

^e Angabe Erbicol SA [151]

6 Ergebnisse II – Isotherme Messungen und Modellierung der Reaktionskinetik

Die Flammensprühpyrolyse ermöglicht die Herstellung von V_2O_5/TiO_2 -Nanopartikeln als Katalysatoren für die partielle Oxidation von o-Xylol. Bisherige Untersuchungen haben das große Potential dieser neuartigen Methode bezüglich einer genauen Einstellung der spezifischen Oberfläche und der aktiven Spezies zum Erreichen hoher Aktivitäten und Selektivitäten aufgezeigt [24, 25]. Ein besseres Verständnis der katalytischen Eigenschaften dieser Katalysatoren aber auch die Anpassung einer Reaktionskinetik sind daher von Interesse und Voraussetzungen für künftige Bestrebungen zu ihrer Optimierung und Anwendung.

In isothermen Messungen sollten zunächst das Produktspektrum sowie der Einfluss der o-Xylol-Eingangskonzentration und der Temperatur untersucht werden. Ziel der anschließenden Modellierung der Reaktionskinetik war es, die experimentellen Ergebnisse mit einem möglichst einfachen kinetischen Modell abzubilden. Dieses erlaubt einen Vergleich zu aus der Literatur bekannten Kinetiken konventionell hergestellter Katalysatoren und liefert zudem eine wichtige Auslegungsgröße für künftige Reaktorsimulationen.

6.1 Ergebnisse der isothermen Messungen

Isotherme Messungen wurden an katalytisch beschichteten Steatitkugeln (Tabelle 5-2) durchgeführt. Als Aktivkomponente wurden FSP-Nanopartikel mit einer Oberfläche von $30,1 \text{ m}^2/\text{g}$ gewählt (10V30-22 HE-FSP, Tabelle 5-1). Die Reaktortemperatur (T_R) wurde in einem Bereich von $360 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $407 \text{ }^\circ\text{C}$, die o-Xylol-Eingangskonzentration ($c_{o\text{-Xylol},0}$) zwischen 0,25 und 0,75 Vol.-% (11,8 und $35,4 \text{ g}/\text{Nm}^3$) variiert. Eine genaue Übersicht der durchgeführten Messreihen ist im Anhang (Kapitel 13.4, Tabelle 13-8) aufgeführt.

6.1.1 Produktspektrum der partiellen Oxidation von o-Xylol

Bei der Auswertung der Messergebnisse aus dem Gaschromatographen konnten neben dem Edukt o-Xylol die Produkte o-Tolualdehyd (TA), Phthalid (PA), Phthalsäureanhydrid (PSA) sowie Maleinsäureanhydrid (MSA) eindeutig identifiziert und quantifiziert werden. Die Produkte der Totaloxidation, CO und CO_2 , wurden im Infrarot-Spektrometer detektiert. Ein typischer Verlauf der gemessenen Reaktorselectivitäten ($^R S_i$) als Funktion des o-Xylol-Umsatzes

($X_{o\text{-Xylol}}$) ist in Abbildung 6-1 gezeigt. Die Linien in dieser sowie in folgenden Abbildungen sind Trendlinien und dienen der Veranschaulichung der gemessenen Kurvenverläufe. Auf Linien, die das Ergebnis der kinetischen Modellierung sind, wird an entsprechender Stelle explizit hingewiesen.

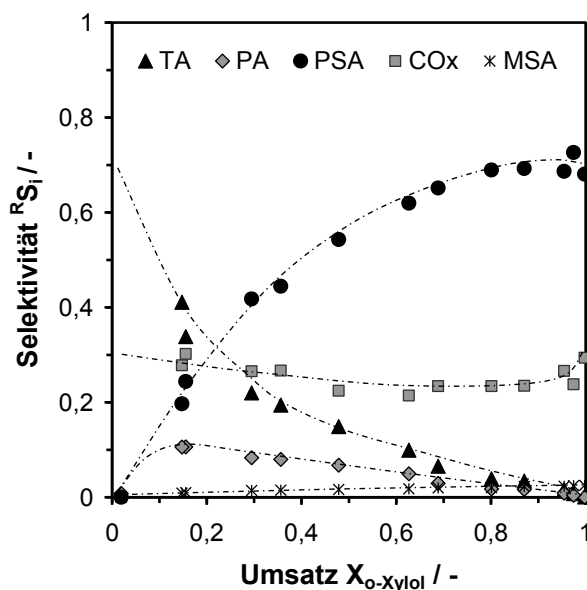


Abbildung 6-1: Produktspektrum der partiellen Oxidation von o-Xylol. Auftragung der Selektivitäten zu TA, PA, PSA, CO_x und MSA als Funktion des o-Xylol-Umsatzes bei $T_R = 370\text{ °C}$ und $c_{o\text{-Xylol},0} = 0,5\text{ Vol.-%}$.

Bei der Extrapolation der Reaktorselectivitäten auf einen Umsatz von 0 % erhält man die Kornselectivität des jeweiligen Produktes. Es wird deutlich, dass lediglich o-Tolualdehyd und die Produkte der Totaloxidation (CO_x) eine Kornselectivität ungleich null aufweisen und somit als Primärprodukte aus o-Xylol gebildet werden. Phthalid ist ein Zwischenprodukt, da seine Kornselectivität null ist. Mit steigendem Umsatz durchläuft die Selectivität zu PA ein Maximum und nimmt bei Vollumsatz erneut den Wert null an. Phthalsäureanhydrid, welches aus der Weiteroxidation der Zwischenprodukte o-Tolualdehyd und Phthalid gebildet wird, erreicht eine maximale Selectivität von $R_{S_{PSA}} \approx 70\%$ kurz vor Vollumsatz von o-Xylol. Dieser Wert ist relativ niedrig im Vergleich zu industriellen PSA-Selectivitäten von $\geq 80\%$ [4]. Das ist darauf zurückzuführen, dass der in dieser Arbeit verwendete Katalysator aus reinem V₂O₅/TiO₂ besteht und keine Promotoren zur Selectivitätssteigerung beinhaltet, wie es für industrielle Katalysatoren üblich ist [44, 48]. Für unpromotierte Katalysatoren wird in der Literatur [34] von PSA-Selectivitäten $\leq 73\%$ berichtet, was im Bereich der hier gemessenen Selectivitäten liegt [24]. Bei Erreichen von Vollumsatz von o-Xylol sind nur noch PSA, CO_x und MSA ($R_{S_{MSA}} \approx 3\%$) im Gasstrom enthalten, die Zwischenprodukte TA und PA sind

nicht mehr nachweisbar. Durch die leichte Abnahme der Selektivität von PSA an dieser Stelle bei gleichzeitiger Zunahme der Selektivität von CO_X wird deutlich, dass PSA durch zu lange Verweilzeiten im Katalysatorbett zu CO_X weiteroxidiert werden kann. Bei industriellen Katalysatoren wird diesem Verlust an PSA-Selektivität durch Zusätze von Phosphorverbindungen entgegengewirkt [41].

6.1.2 Einfluss der Eingangskonzentration und der Reaktortemperatur

Abbildung 6-2 (A) zeigt, dass mit steigender o-Xylol-Eingangskonzentration der Umsatz bei einem konstanten Wert der modifizierten Verweilzeit sinkt. Ebenso sinkt der Geschwindigkeitskoeffizient der Abreaktion von o-Xylol mit steigender Eingangskonzentration (Abbildung 6-2, B). Diese Abhängigkeit des Umsatzes und des Geschwindigkeitskoeffizienten von der Eingangskonzentration zeigt, dass die Reaktion keinem Zeitgesetz erster Ordnung folgt, sondern vielmehr eine Ordnung kleiner eins vorliegt. Dies kann mit einer Hemmung der Reaktion durch das Edukt o-Xylol bzw. mit einer der Reaktion vorgelagerten Adsorption des Edukts an der Katalysatoroberfläche gleichgesetzt werden. Diese Beobachtung für die partielle Oxidation von o-Xylol an $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -Katalysatoren wurde bereits von mehreren Autoren [41, 70, 72, 74] berichtet und ist allgemein typisch für partielle Oxidationen von Kohlenwasserstoffen [152].

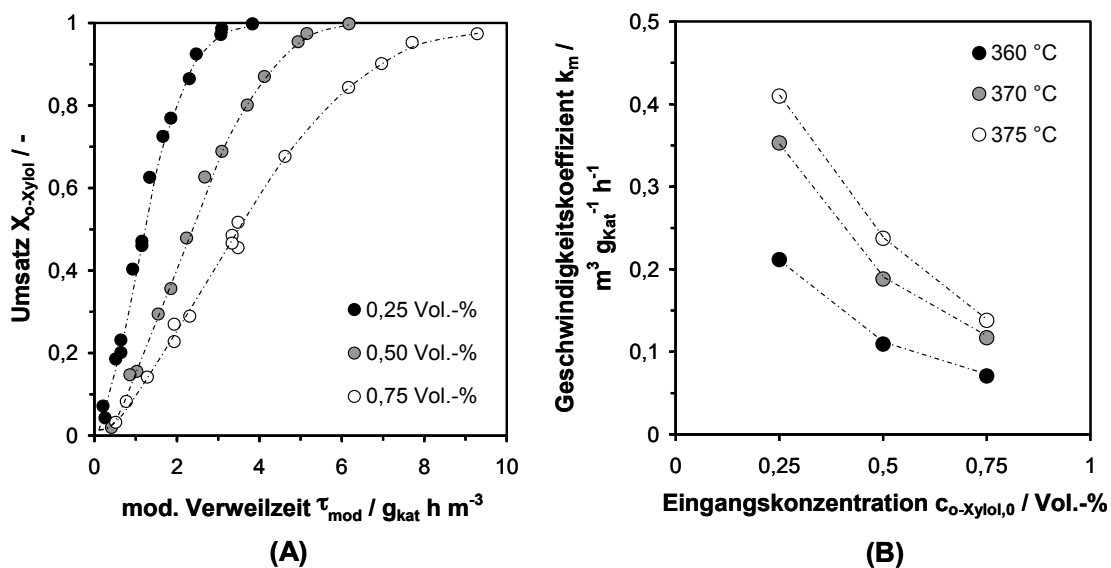


Abbildung 6-2: (A) o-Xylol-Umsatz als Funktion der modifizierten Verweilzeit bei $T_R = 370 \text{ }^\circ\text{C}$ und Variation der o-Xylol-Eingangskonzentration, (B) Einfluss der o-Xylol-Eingangskonzentration auf den Geschwindigkeitskoeffizienten (Annahme: 1. Ordnung) der Abreaktion von o-Xylol bei $T_R = 360, 370$ und $375 \text{ }^\circ\text{C}$.

Der Einfluss der Eingangskonzentration auf die Selektivitätsverläufe der Zwischen- und Endprodukte ist in Abbildung 6-3 dargestellt. Es wird deutlich, dass die Selektivität zu Phthalsäureanhydrid im Bereich von o-Xylol-Umsätzen kleiner 80 % mit steigender Eingangskonzentration leicht zunimmt, während die Selektivität zu o-Tolualdehyd in diesem Bereich in ähnlicher Weise abnimmt (Abbildung 6-3, A). Im Bereich von Umsätzen größer 80 % werden diese Unterschiede in den Selektivitäten zunehmend kleiner, so dass die Selektivität zu Phthalsäureanhydrid bei Vollumsatz von o-Xylol keine Abhängigkeit mehr von der Eingangskonzentration zeigt. Ein Einfluss der Eingangskonzentration auf die Selektivitätsverläufe von Phthalid, Kohlenstoffmonoxid und -dioxid sowie Maleinsäureanhydrid ist hingegen nicht zu erkennen (Abbildung 6-3, B). Dieser Befund, hier exemplarisch für eine Reaktortemperatur von $T_R = 370 \text{ °C}$ aufgezeigt, gilt für alle untersuchten Reaktortemperaturen (siehe Anhang, Kapitel 13.4.1).

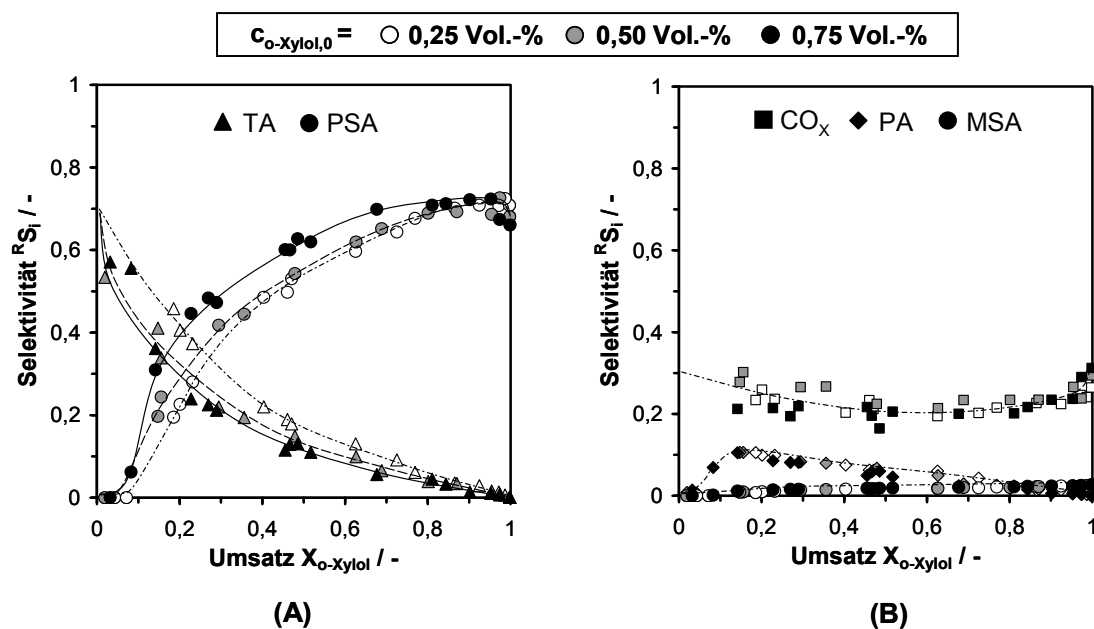


Abbildung 6-3: Einfluss der o-Xylol-Eingangskonzentration auf die Selektivität zu (A) Phthalsäureanhydrid und o-Tolualdehyd sowie (B) CO_x , Phthalid und Maleinsäureanhydrid als Funktion des o-Xylol-Umsatzes bei $T_R = 370 \text{ °C}$.

Eine Erklärung für diese Beeinflussung der Selektivität könnte im Zusammenhang mit der beobachteten Hemmung der Abreaktion von o-Xylol mit steigender Eingangskonzentration stehen (siehe Abbildung 6-2). Wenn die Weiterreaktion von o-Tolualdehyd im Verhältnis zu dessen Bildung aus o-Xylol weniger stark oder nicht gehemmt wird, würde o-Tolualdehyd bei gleichem o-Xylol-Umsatz verstärkt zu Phthalid und in einem weiteren Schritt zu Phthalsäureanhydrid oxidiert werden. Das Resultat wäre der in Abbildung 6-3 beobachtete Selektivitätsverlauf. Die Selektivität zu CO_x ist hiervon nicht

beeinflusst, da dieses ein Endprodukt ist und die Hemmung der Abreaktion von o-Xylol sich sowohl auf den selektiven als auch auf den unselektiven Oxidationspfad auswirkt.

Mit steigender Reaktortemperatur nimmt die Geschwindigkeit der Abreaktion von o-Xylol erwartungsgemäß zu, was in der Auftragung des Umsatzes als Funktion der modifizierten Verweilzeit deutlich wird (Abbildung 6-4, A). Hier kann bei einer Zunahme der Reaktortemperatur um 15 °C mehr als eine Verdopplung des Umsatzes beobachtet werden. Die Auftragung der Geschwindigkeitskoeffizienten der Abreaktion von o-Xylol im Arrhenius-Diagramm (Abbildung 6-4, B) verdeutlicht dieses, und es werden Aktivierungsenergien im Bereich von 154 – 178 kJ/mol erhalten. In der Literatur werden generell kleinere Aktivierungsenergien für die partielle Oxidation von o-Xylol an V_2O_5/TiO_2 -Katalysatoren genannt (siehe Kapitel 2.3, Tabelle 2-3), wobei der von Ritter [23] an einem ebenfalls durch Flammensprühpyrolyse hergestellten Katalysator bestimmte Wert von $E_A = 167$ kJ/mol die hier ermittelten Ergebnisse untermauert.

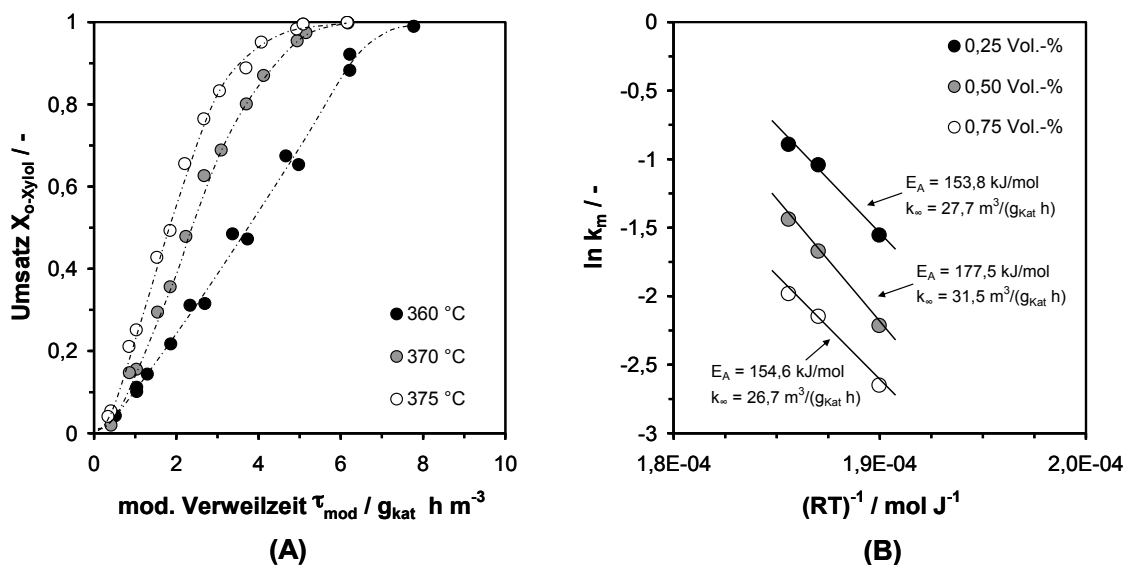


Abbildung 6-4: (A) o-Xylol-Umsatz als Funktion der modifizierten Verweilzeit bei $c_{o-Xylol,0} = 0,5$ Vol.-% und Variation der Reaktortemperatur; (B) Einfluss der Reaktortemperatur auf den Geschwindigkeitskoeffizienten (1. Ordnung) der Abreaktion von o-Xylol (Arrhenius-Diagramm) bei $c_{o-Xylol,0} = 0,25, 0,5$ und $0,75$ Vol.-%.

Abbildung 6-5 zeigt die Selektivitätsverläufe aller Produkte bei steigender Reaktortemperatur für eine Eingangskonzentration von $c_{o-Xylol,0} = 0,5$ Vol.-%. Für Reaktortemperaturen $T_R \geq 387$ °C scheint die Selektivität zu Phthalsäureanhydrid im mittleren Umsatzbereich leicht geringer zu sein, während die von o-Tolualdehyd entsprechend höher ist. Mit steigendem o-Xylol-Umsatz werden diese Unterschiede jedoch geringer und sind bei Erreichen von Vollumsatz nicht

mehr vorhanden. Die Selektivitätsverläufe der anderen Produkte sind unverändert. Diese Beobachtung bestätigt sich für eine niedrigere Eingangskonzentration mit $c_{o\text{-Xylol},0} = 0,25$ Vol.-% nicht. Hier sind keine Unterschiede in den Selektivitätsverläufen mit steigender Reaktortemperatur zu beobachten. Anders ist dies bei der höchsten Eingangskonzentration von $c_{o\text{-Xylol},0} = 0,75$ Vol.-%, bei der für $T_R \geq 387$ °C die Absenkung der Selektivität zu Phthalsäureanhydrid sogar etwas stärker ausfällt, als es zuvor für $c_{o\text{-Xylol},0} = 0,5$ Vol.-% gezeigt wurde (siehe Anhang, Kapitel 13.4.1).

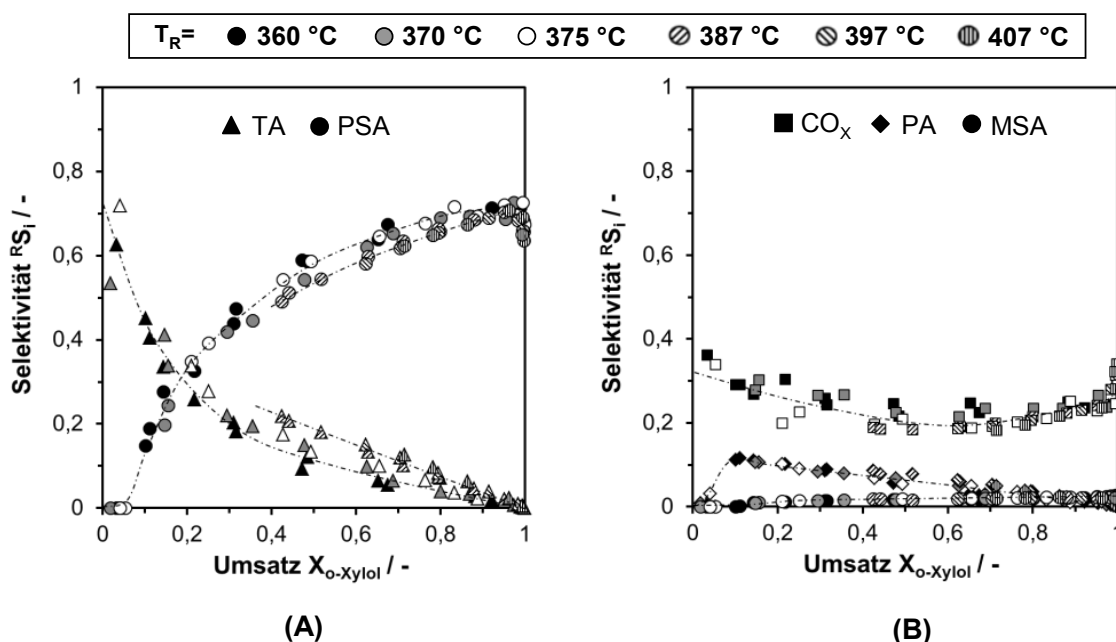


Abbildung 6-5: Einfluss der Reaktortemperatur auf die Selektivität zu (A) Phthalsäureanhydrid und o-Tolualdehyd sowie (B) CO_x , Phthalid und Maleinsäureanhydrid als Funktion des o-Xylol-Umsatzes bei $c_{o\text{-Xylol},0} = 0,5$ Vol.-%.

Ein eindeutiger Einfluss der Reaktortemperatur auf die Selektivitätsverläufe von Phthalsäureanhydrid und o-Tolualdehyd ist somit nicht vorhanden. Er nimmt jedoch mit steigender Eingangskonzentration zu und tritt insbesondere im Temperaturbereich zwischen 375 und 387 °C auf. Da die Versuche im Zapfstellenreaktor bei $T_R \leq 375$ °C und im kleinen Integralreaktor bei $T_R \geq 387$ °C durchgeführt wurden (siehe Anhang, Kapitel 13.4, Tabelle 13-8), kann ein anlagenspezifischer Effekt grundsätzlich nicht ausgeschlossen werden. In der Literatur wird allgemein berichtet, dass die Produktverteilung der partiellen Oxidation von o-Xylol über einen großen Temperaturbereich annähernd unverändert bleibt. Von einigen Autoren [7, 70, 74] wird aber auch mit steigender Temperatur über eine Abnahme der Selektivität zu PSA bei gleichzeitiger Zunahme der Selektivität zu den Zwischenprodukten (TA und PA) sowie zu CO_x berichtet. Dies deckt sich mit den im Rahmen dieser Arbeit

gemachten Beobachtungen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Versuchsanlagen keinen oder nur einen sehr geringen Einfluss ausgeübt haben. Im prozesstechnisch relevanten Bereich nahe Vollumsatz von o-Xylol ist die Selektivität zu PSA jedoch nahezu unabhängig von der Reaktortemperatur.

6.2 Einfluss der Schichtdicke auf das katalytische Verhalten

Bei industriellen Katalysatoren wird die V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente in Form einer dünnen Schicht auf einen inerten Träger aufgebracht, um eine negative Beeinflussung der Reaktion durch innere Stofftransportlimitierung und somit eine reduzierte PSA-Selektivität zu verhindern. Bei der Bestimmung der Reaktionskinetik ist es von entscheidender Bedeutung, dass eine solche Beeinflussung der katalytischen Ergebnisse ausgeschlossen werden kann, um die intrinsische Kinetik zu erfassen. Daher wurden Versuche durchgeführt, um festzustellen, ab welchen Schichtdicken eine Beeinflussung der katalytischen Eigenschaften durch den inneren Stofftransport auftritt. Die Aktivkomponente wurde hierzu in drei verschiedene Splitfraktionen gepresst (0,14 – 0,2 mm, 0,23 – 0,5 mm und 0,8 – 1 mm) und bezüglich ihrer Aktivität und Selektivität im kleinen Integralreaktor untersucht. Splitpartikel ermöglichen es, auf einfache Weise über den Durchmesser den charakteristischen Diffusionsweg der Gasmoleküle im Katalysator zu variieren, welcher mit der Dicke der Katalysatorschicht auf einem Träger gleichgesetzt werden kann.

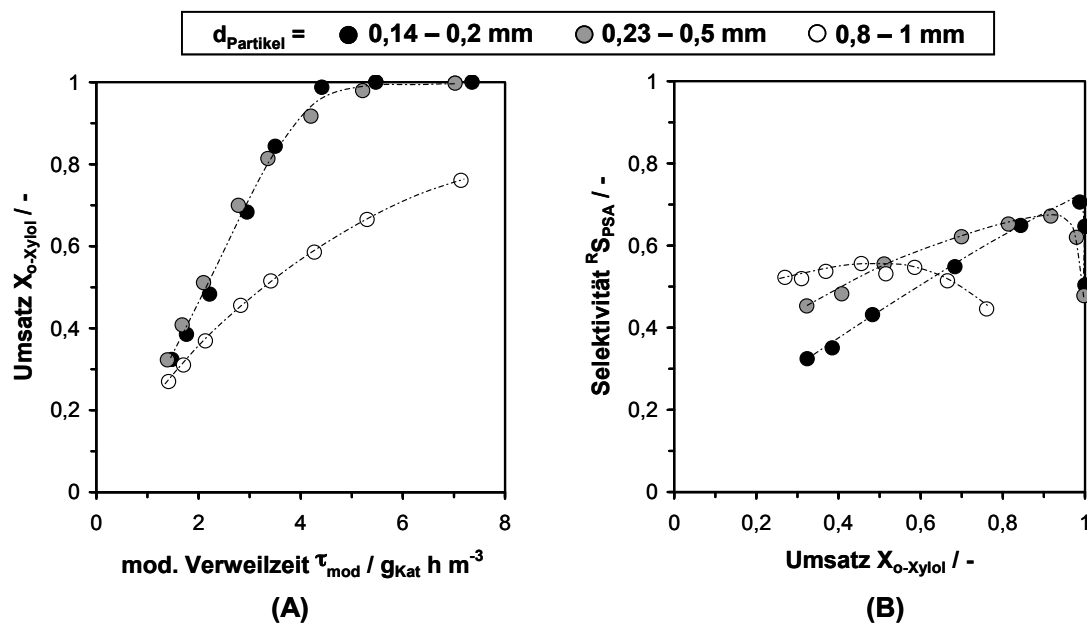


Abbildung 6-6: Einfluss der Partikelgröße in der Splitschüttung auf das katalytische Verhalten. (A) Umsatz als Funktion der modifizierten Verweilzeit, (B) Selektivität zu PSA als Funktion des Umsatzes. $T_R = 370$ °C und $c_{o-Xylol,0} = 0,5$ Vol.-%.

Abbildung 6-6 und Abbildung 6-7 zeigen die Untersuchungsergebnisse mit den verschiedenen Splitfraktionen. Für die beiden kleinsten Splitfraktionen wird der gleiche Umsatzverlauf erhalten, während bei der größten Splitfraktion ein signifikant geringerer Umsatz bei gleicher modifizierter Verweilzeit zu beobachten ist (Abbildung 6-6, A). Die Selektivitäten zu PSA (Abbildung 6-6, B) sowie zu den Nebenprodukten (Abbildung 6-7) sind ebenfalls stark vom Durchmesser der jeweiligen Splitfraktionen beeinflusst.

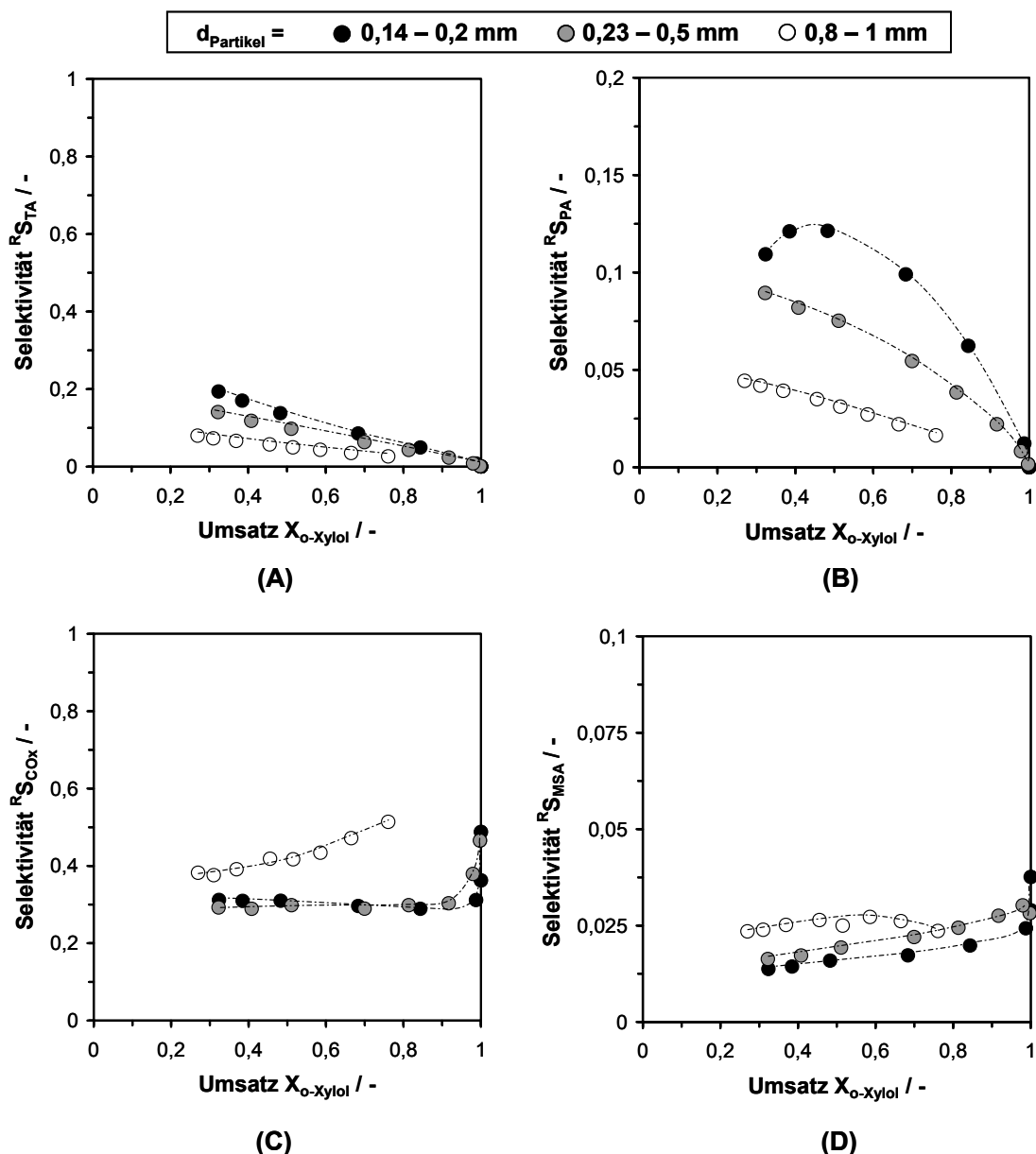


Abbildung 6-7: Einfluss der Partikelgröße in der Splitschüttung auf das katalytische Verhalten. (A) Selektivität zu TA, (B) Selektivität zu PA, (C) Selektivität zu CO_X, (D) Selektivität zu MSA, jeweils als Funktion des o-Xylole-Umsatzes. $T_R = 370 \text{ °C}$ und $c_{\text{o-Xylole},0} = 0,5 \text{ Vol.-%}$.

Für die kleinste Splitfraktion erhält man einen kontinuierlichen Anstieg der Selektivität zu PSA bis hin zu Vollumsatz von o-Xylol. Mit steigender Partikelgröße nimmt die Selektivität zu PSA für kleine und mittlere Umsätze zu, während sie bei hohen Umsätzen wieder abnimmt. Für die Zwischenprodukte TA und PA wird mit steigender Partikelgröße eine Absenkung der Selektivität beobachtet, während die Selektivität zu CO_X ansteigt.

Die Veränderung von Umsatz und Selektivität mit steigender Partikelgröße ist auf eine Beeinflussung der Reaktion durch den inneren Stofftransport zurückzuführen. Dieser Einfluss lässt sich über die Berechnung der Weisz-Zahl, bzw. des Thiele-Moduls sowie des Porennutzungsgrades abschätzen (siehe Anhang, Kapitel 13.2.4). Die Weisz-Zahl (W_z) gibt das Verhältnis von effektiver Reaktionsgeschwindigkeit zur Porendiffusionsgeschwindigkeit an und sollte für eine Reaktion 1. Ordnung Werte kleiner 0,6 annehmen, um eine Beeinflussung der Reaktion durch den inneren Stofftransport ausschließen zu können. Der Porennutzungsgrad (η), welcher das Verhältnis aus effektiver zu intrinsischer Reaktionsgeschwindigkeit angibt, bzw. das Thiele-Modul (ϕ), welches das Verhältnis aus intrinsischer Reaktionsgeschwindigkeit zur Diffusion in den Poren beschreibt, sollten Werte von $\eta > 97\%$ bzw. $\phi < 0,3$ annehmen, um einen Einfluss des inneren Stofftransports auf die Reaktionskinetik ausschließen zu können.

Mit den im Anhang (Kapitel 13.2.4) angegebenen Formeln und Daten wurden unter der Annahme einer Reaktionsordnung von 1 in o-Xylol für die einzelnen Splitfraktionen die in Tabelle 6-1 aufgeführten Werte für die Weisz-Zahl, das Thiele-Modul und den Porennutzungsgrad ermittelt.

Tabelle 6-1: Weisz-Zahl, Thiele-Modul und Porennutzungsgrad für die untersuchten Splitfraktionen.

Splitfraktion	Weisz-Zahl $W_z, -$	Thiele-Modul $\phi, -$	Porennutzungsgrad $\eta, \%$
$d_{\text{Partikel}} = 0,14 - 0,2 \text{ mm}$	0,06	0,25	98
$d_{\text{Partikel}} = 0,23 - 0,5 \text{ mm}$	0,28	0,56	90,7
$d_{\text{Partikel}} = 0,8 - 1 \text{ mm}$	1,27	1,43	62,4

Für die kleinste Splitfraktion (0,14 – 0,2 mm) kann gemäß der zuvor genannten Grenzwerte davon ausgegangen werden, dass keine Beeinflussung des katalytischen Verhaltens durch den inneren Stofftransport vorliegt. Mit steigender Partikelgröße (0,23 – 0,5 mm) nimmt das Thiele-Modul Werte größer als 0,3 an, was sich in einer Beeinflussung der beobachteten Selektivitätsverläufe äußert. Bei weiter steigender Partikelgröße (0,8 – 1 mm) nimmt die

Weisz-Zahl Werte deutlich größer als 0,6 an, und der Porennutzungsgrad sinkt auf 62 %, was zusätzlich mit einem starken Umsatzrückgang verbunden ist.

Es kann somit festgehalten werden, dass sich die beginnende innere Stofftransportlimitierung durch zu dicke Katalysatorschichten zunächst in einer Beeinflussung der Selektivitätsverläufe bemerkbar macht. Erst wenn die Dicke der Katalysatorschicht weiter zunimmt und der Porennutzungsgrad weiter sinkt, ist auch eine Beeinträchtigung des Umsatzes festzustellen.

Es ist bekannt, dass die Abreaktion von o-Xylol zum ersten Zwischenprodukt o-Tolualdehyd und zu CO_x langsamer verläuft und dass die Aktivierungsenergien dieser Reaktionsschritte größer sind als im Fall der Weiteroxidation der Intermediate TA und PA zu PSA [75]. Da sich eine innere Stofftransportlimitierung besonders auf schnelle Reaktionen auswirkt, werden die Selektivitätsverläufe von TA, PA und PSA am stärksten beeinflusst. Am Modell einer Einzelpore des Katalysators können die Selektivitätsverläufe und die ablaufenden Reaktionen erläutert werden (Abbildung 6-8), wobei zwischen niedrigem (Abbildung 6-8, A) und hohem Umsatz (Abbildung 6-8, B) von o-Xylol unterschieden wird.

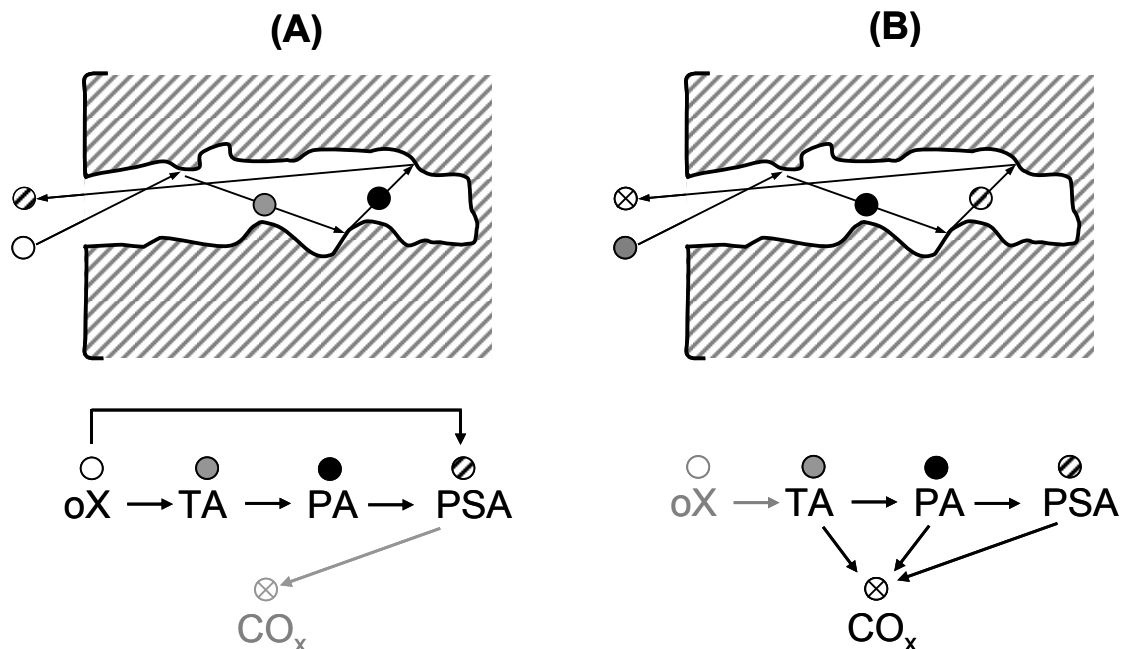


Abbildung 6-8: Modell der Einzelpore und der darin ablaufenden Reaktionen für (A) niedrigen o-Xylol-Umsatz und (B) hohem o-Xylol-Umsatz. In Anlehnung an Riekert [84] und Ritter [23].

Mit zunehmender Partikelgröße bzw. Katalysatorschichtdicke nimmt die Verweilzeit der Reaktanten im Porensystem aufgrund der länger werdenden Diffusionswege zu. Bei niedrigen Umsätzen tritt o-Xylol in die Pore ein und wird dort zunächst zu TA und mit steigender Verweilzeit im Porensystem auch

zu PA und PSA oxidiert. Am Porenaustritt wird somit vermehrt PSA und entsprechend weniger TA und PA nachgewiesen. Dies führt zu einer höheren Selektivität zu PSA und niedrigeren Selektivitäten zu TA und PA bei gegebenem Umsatz, wie es in Abbildung 6-6 und Abbildung 6-7 gezeigt wurde. Bei der Extrapolation auf die Kornselektivität von PSA ($X_{o\text{-Xylol}} \rightarrow 0$) für große Splitpartikel wird somit ein endlicher Wert erhalten, wodurch der Anschein erweckt wird, als würde ein direkter Reaktionspfad von o-Xylol zu PSA existieren (siehe auch Kapitel 2.3). Auf die Gefahr einer solchen Fehlinterpretation des Reaktionsnetzes durch die Beeinflussung der Selektivitätsverläufe durch innere Stofftransporteffekte wurde bereits von Riekert [84] hingewiesen. Diese erhöhte Verweilzeit der Reaktanten im Porensystem hat hiernach den gleichen Effekt auf die zu beobachtende Produktverteilung wie eine Verlängerung der Verweilzeit im Reaktor.

Bei hohen Umsätzen, wenn nur noch wenig o-Xylol vorhanden ist, treten vor allem TA, PA und PSA in das Porensystem ein. Die Zwischenprodukte werden zu PSA umgesetzt, welches seinerseits mit zunehmender Partikelgröße und zunehmender Verweilzeit im Porensystem zu CO_x weiteroxidiert werden kann. Dies führt dazu, dass in diesem Fall eine verringerte Selektivität zu PSA (Abbildung 6-6) und eine erhöhte Selektivität zu CO_x (Abbildung 6-7) zu beobachten ist.

Es wird somit deutlich, dass nur die Splitfraktion mit einem Partikeldurchmesser von $d_{\text{Partikel}} = 0,14 - 0,2$ mm das intrinsische Verhalten der Aktivkomponente wiedergibt, da hier sowohl Weisz-Zahl als auch Thiele-Modul entsprechend kleine Werte annehmen und ein Porennutzungsgrad von 98 % zu erwarten ist.

Um bei den kinetischen Messungen an der durch Flammensprühpyrolyse hergestellten Aktivkomponente eine Beeinflussung durch den inneren Stofftransport ausschließen zu können, muss somit eine entsprechend dünne Katalysatorschicht auf den Träger aufgebracht werden. Der charakteristische Diffusionsweg sollte hierbei nicht größer sein als jener in der kleinsten Splitfraktion. Wie die Berechnungen im Anhang (Kapitel 13.2.4, Tabelle 13-7) zeigen, ist dies bei den hier verwendeten katalytisch beschichteten Steatitkugeln der Fall und es kann ein Porennutzungsgrad von 99,9 % angenommen werden.

Ähnliche Beobachtungen bezüglich der Beeinflussung des Umsatzes und der Selektivität mit steigender Partikelgröße wurden auch von Ritter [23] an einem FSP-Katalysator mit höherer spezifischer Oberfläche und folglich höherer Aktivität gemacht.

6.3 Ableitung des Reaktionsnetzes

Die Auftragung der Reaktorselectivität $^R S_i$ als Funktion des o-Xylol-Umsatzes ermöglicht es, Rückschlüsse auf das vorliegende Reaktionsnetz zu ziehen, solange äußere und innere Stofftransporteinflüsse vernachlässigt werden können (siehe Kapitel 6.2 und 6.4.1) [84, 153, 154].

So werden Produkte, welche einen endlichen Wert für die Kornselectivität ($X_{o\text{-Xylol}} \rightarrow 0$) aufweisen, direkt aus o-Xylol gebildet, während jene mit einer Kornselectivität von null über Folgereaktionen aus anderen Produkten entstehen. Des Weiteren werden Produkte, deren Reaktorselectivität mit steigendem Umsatz zunimmt, über einen konsekutiven Reaktionspfad aus einem anderen Produkt gebildet. Im Umkehrschluss werden Produkte, deren Reaktorselectivität über den Umsatz abnimmt, zu Folgeprodukten umgesetzt.

In Abbildung 6-9 sind die Reaktorselectivitäten aller Produkte als Funktion des o-Xylol-Umsatzes für den gesamten untersuchten Temperaturbereich (365 – 407 °C) und o-Xylol-Eingangskonzentrationsbereich (0,25 – 0,75 Vol.-%) ohne nähere Differenzierung aufgetragen.

Wie bereits in Kapitel 6.1.1 für eine Temperatur von 370 °C und eine o-Xylol-Eingangskonzentration von 0,5 Vol.-% gezeigt wurde, bestätigt sich, dass lediglich o-Tolualdehyd und CO_x eine Kornselectivität größer null aufweisen und somit direkt aus o-Xylol gebildet werden. Ein direkter Reaktionspfad von o-Xylol zu PSA, wie er von einigen Autoren angenommen wird (siehe Kapitel 2.3, Abbildung 2-7 und Tabelle 2-2), kann daher für den hier untersuchten Katalysator ausgeschlossen werden. Maleinsäureanhydrid scheint ebenfalls nicht direkt aus o-Xylol gebildet zu werden und ist wahrscheinlich das Folgeprodukt von o-Tolualdehyd, wie es bereits von Creten et al. [77] beschrieben wurde. Zudem kann PSA nicht die Quelle von MSA sein, wie es beispielsweise von Saleh und Wachs [73] angenommen wird, da die Selectivität zu MSA konstant bleibt, sobald Vollumsatz von o-Xylol erreicht ist und MSA, PSA und CO_x die einzigen verbleibenden Produkte im Reaktionsgas sind. Phthalid zeigt den typischen Verlauf eines Zwischenproduktes und seine direkte Bildung aus o-Xylol wurde nicht beobachtet. Nahe Vollumsatz sinkt die Selectivität zu PSA bei gleichzeitigem Anstieg der Selectivität zu CO_x . Das macht deutlich, dass die Totaloxidation von PSA zu CO_x berücksichtigt werden muss. Darüber hinaus ist es interessant zu beobachten, dass die Selectivität zu CO_x bei kleinen Umsätzen von o-Xylol zunächst höher ist, danach durch ein Minimum verläuft und letztendlich aufgrund der Totaloxidation von PSA wieder ansteigt. Die höhere Selectivität bei kleinen Umsätzen kann nicht direkt aus dem

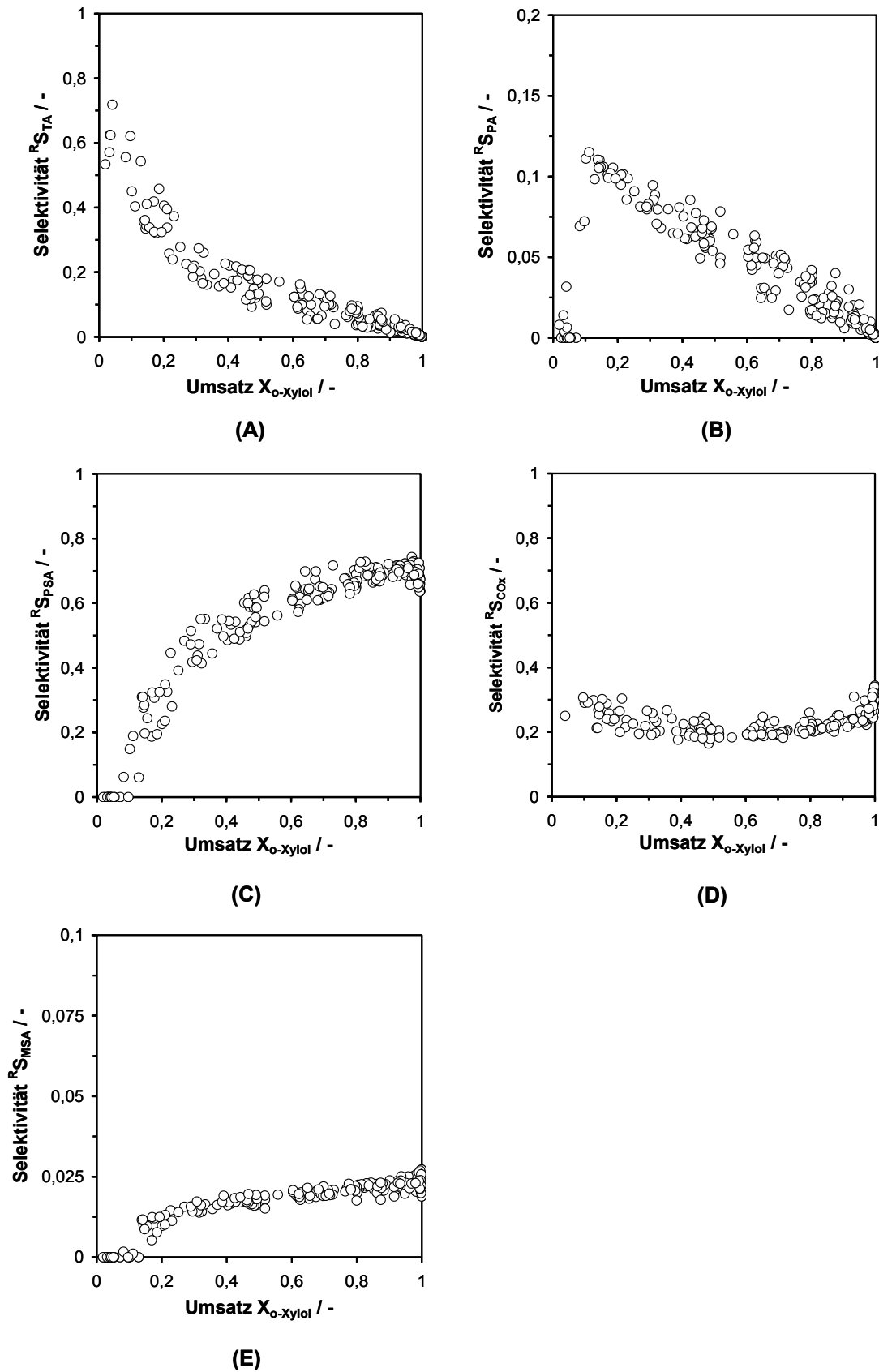


Abbildung 6-9: Selektivitätsverläufe von (A) o-Tolualdehyd, (B) Phthalid, (C) Phthalsäureanhydrid, (D) Kohlenstoffmonoxid und -dioxid, (E) Maleinsäureanhydrid, jeweils als Funktion des o-Xylol-Umsatzes. $T_R = 360 - 407$ °C und $c_{o\text{-Xylol},0} = 0,25 - 0,75$ Vol.-%.

Reaktionsnetz abgeleitet werden. Eine mögliche Erklärung ist, dass CO_x vorzugsweise an einem stark oxidierten Katalysator d. h. am Reaktoreingang gebildet wird, anstatt auf einem stärker reduzierten Katalysator stromabwärts vom Reaktoreingang [77, 78].

Auf Basis der genannten Überlegungen wird das in Abbildung 6-10 abgebildete Reaktionsnetz für die partielle Oxidation von o-Xylol am hier verwendeten Katalysator vorgeschlagen und für die folgende Modellierung der Reaktionskinetik verwendet.

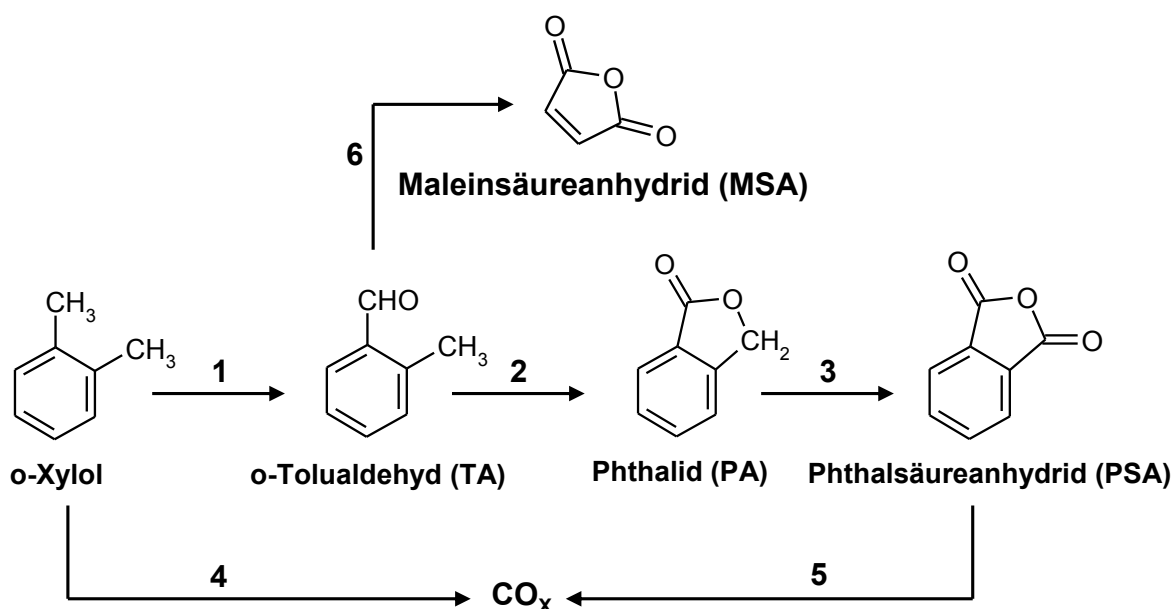


Abbildung 6-10: Reaktionsnetz für die partielle Oxidation von o-Xylol.

6.4 Kinetisches Modell und Parameteranpassung

6.4.1 Überprüfung und Festlegung des Reaktormodells

Die beiden Versuchsanlagen (Zapfstellenreaktor und kleiner Integralreaktor) werden als ideale, pseudohomogene und isotherme Rohrreaktoren mit Pfropfströmung bilanziert. Diese Idealisierung ist gerechtfertigt, da die Reaktoren die folgenden Bedingungen erfüllen:

- Axiale Dispersion kann vernachlässigt werden. Die Bodenstein-Zahl nimmt selbst im ungünstigsten Fall für beide Versuchsanlagen Werte > 100 an, und das Mears-Kriterium ist erfüllt (siehe Anhang, Kapitel 13.2.1 und 13.2.2).
- Randgängigkeit ist vernachlässigbar. Das Verhältnis von Rohrdurchmesser zu Kugeldurchmesser beträgt im Zapfstellenreaktor $d_{Rohr,ZSR}/d_{Kugel} = 6,8$ und im kleinen Integralreaktor $d_{Rohr,IR}/d_{Kugel} = 5,3$. Normalerweise wird ein Verhältnis von ≥ 10 angestrebt, um Randgängigkeit zu vernachlässigen. In Vorversuchen im kleinen Integralreaktor konnte jedoch nachgewiesen werden, dass eine Umlagerung von katalytisch beschichteten Kugeln mit Siliciumcarbid Partikeln ($d_{Partikel} = 0,2$ mm) als Inertmaterial mit $d_{Rohr,IR}/d_{Partikel} = 80$ zu den gleichen Ergebnissen führt, wie sie mit der reinen Kugelschüttung erhalten werden.
- Innerhalb des Katalysatorbettes herrschen isotherme Verhältnisse mit maximalen Temperaturgradienten von ± 1 °C.
- Die Volumenänderung des Gasstroms durch die Reaktion ist vernachlässigbar klein, da die maximale o-Xylol-Eingangskonzentration 0,75 Vol.-% betrug.
- Äußere und innere Stofftransporteinflüsse können vernachlässigt werden, was durch Berechnung des externen Konzentrationsgradienten und der Weisz-Zahl überprüft wurde (siehe Anhang, Kapitel 13.2.3 und 13.2.4).
- Die Versuchsreaktoren zeigen keine Blindaktivität, und der Anteil der homogenen Gasphasenreaktion kann vernachlässigt werden. Beides wurde experimentell sowohl am Leerrohr als auch an einem mit unbeschichteten Katalysatorträgern gefüllten Rohr überprüft.

Für den hier beschriebenen Fall ergibt sich somit die differentielle Stoffbilanz einer Komponente i zu:

$$\frac{dc_i}{d\tau_{\text{mod}}} = \sum_j \nu_{i,j} \cdot r_j \quad (6.1)$$

mit: c_i Konzentration der Komponente i , mol/m³
 τ_{mod} modifizierte Verweilzeit, g_{Kat}·h·m⁻³
 $\nu_{i,j}$ stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i in Reaktion j

Gleichung (6.1) ist die Funktion, die zur Bestimmung der Konzentrationsverläufe über die modifizierte Verweilzeit bzw. über die Katalysatorbettlänge integriert werden muss. Hierin ist die Reaktionsgeschwindigkeit r_j , welche auf die Katalysatormasse bezogen ist, definiert als:

$$r_j = \frac{1}{m_{\text{Kat}}} \frac{dn_i}{dt} \quad (6.2)$$

mit: m_{Kat} Masse an Aktivkomponente (V₂O₅/TiO₂-Nanopartikel), g
 n_i Stoffmenge der Komponente i , mol
 t Zeit, s

6.4.2 Aufstellung der Geschwindigkeitsgleichungen

Wie in Kapitel 6.1.2 bereits festgestellt wurde, besteht kein linearer Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der o-Xylol-Eingangskonzentration, was auf eine Hemmung der Reaktion durch o-Xylol schließen lässt. Daher wurden die Geschwindigkeitsgleichungen als gebrochenrationale Funktionen in Anlehnung an das Redox-Modell von Mars und van Krevelen [81] aufgestellt:

$$r_j = \frac{k_j \cdot c_i^{0,5}}{(1 + k_H \cdot c_{\text{o-Xylol}})} \quad (6.3)$$

mit: r_j Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion j , mol/(kg·s)
 k_j Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion j , mol^{0,5}·m^{1,5}/(s·kg)
 k_H Geschwindigkeitskoeffizient des Hemmterms, m³/mol

c_i	Konzentration der Komponente i , mol/m ³
$c_{o\text{-Xylol}}$	Konzentration von o-Xylol, mol/m ³

Da bei den durchgeführten Versuchen Sauerstoff in großem Überschuss vorlag, wird sein Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, sofern vorhanden, im Geschwindigkeitskoeffizienten k_j berücksichtigt. Zudem wird die Vereinfachung getroffen, dass die Hemmung der Reaktion durch o-Xylol für alle Teilreaktionen gleich ist. Des Weiteren wurden verschiedene Reaktionsordnungen zwischen 0 und 1 für die Konzentration c_i getestet, wobei die beste Anpassung der experimentellen Daten mit einer Ordnung von 0,5 erzielt wurde. An dieser Stelle ist es zudem wichtig darauf hinzuweisen, dass der Parameter k_H nicht der Gleichgewichtskonstanten der Sorption von o-Xylol entspricht, sondern ein Modellparameter für die formale Beschreibung der kinetischen Hemmung durch o-Xylol darstellt.

Die T-Abhängigkeiten der Geschwindigkeitskoeffizienten k_j und k_H lassen sich nach dem Ansatz von Arrhenius wie in Gleichungen (6.4) und (6.5) darstellen:

$$k_j = k_{j,\infty} \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,j}}{R \cdot T}\right) \quad (6.4)$$

$$k_H = k_{H,\infty} \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,H}}{R \cdot T}\right) \quad (6.5)$$

mit:	$k_{j,\infty}$	Frequenzfaktor der Reaktion j , mol ^{0,5} ·m ^{1,5} /(s·kg)
	$k_{H,\infty}$	Frequenzfaktor des Hemmterms, m ³ /mol
	$E_{A,j}$	Aktivierungsenergie der Reaktion j , kJ/mol
	$E_{A,H}$	Aktivierungsenergie des Hemmterms, kJ/mol
	R	Ideale Gaskonstante, J/(mol·K)
	T	Temperatur, K

Hierin sind die Parameter $k_{j,\infty}$, $k_{H,\infty}$, $E_{A,j}$ und $E_{A,H}$ die Modellparameter, welche für alle untersuchten Temperaturen und o-Xylol-Eingangskonzentrationen gleichzeitig angepasst wurden.

6.4.3 Anpassung der kinetischen Parameter

Die Anpassung der Modellparameter wurde in MATLAB (2008a, The MathWorks) durchgeführt. Die Programmstruktur ist in Abbildung 6-11 dargestellt.

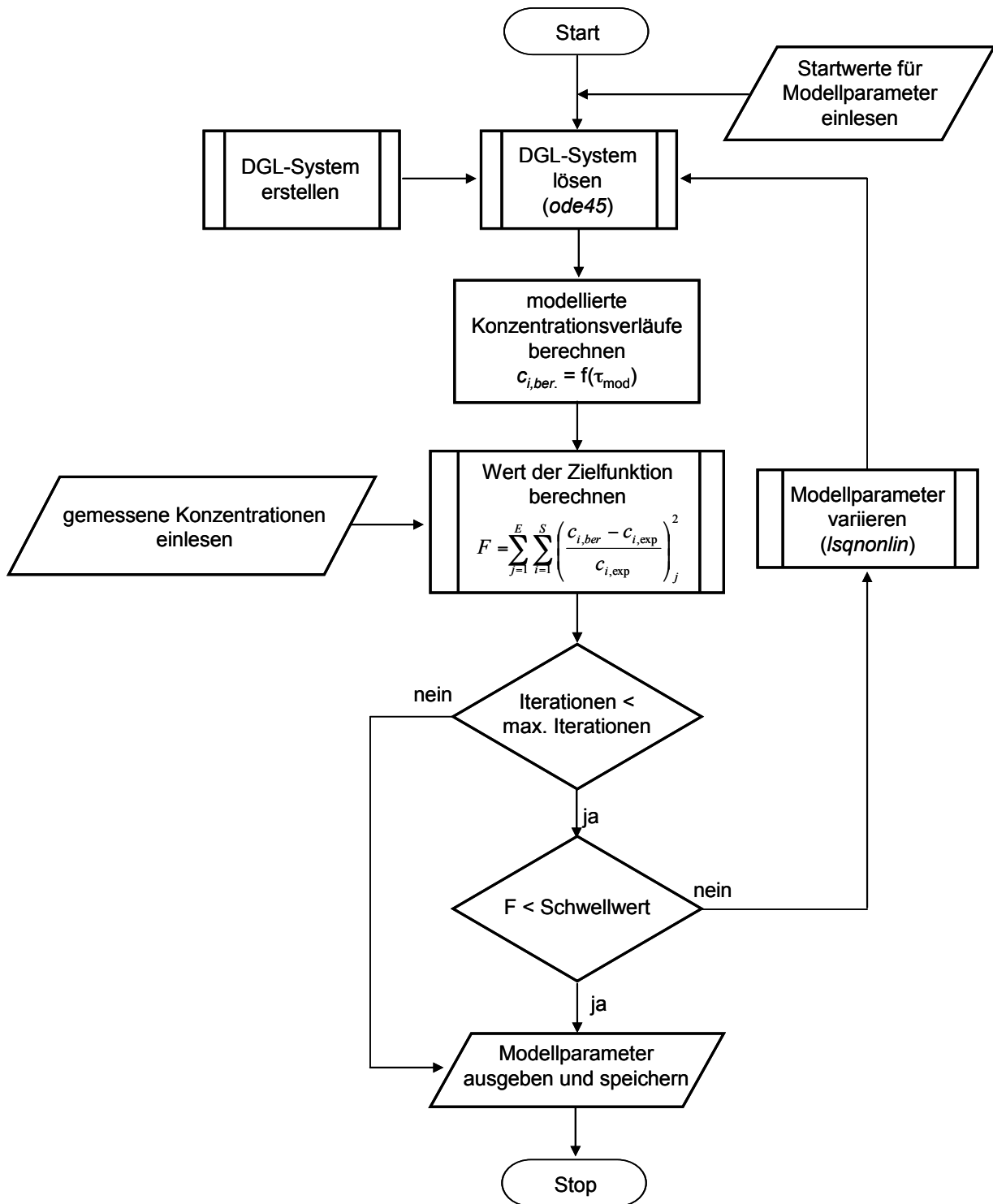


Abbildung 6-11: Schematische Darstellung des Programmablaufs zur Anpassung der Modellparameter in MATLAB.

Durch Einsetzen der Geschwindigkeitsgleichungen (Gleichung (6.3)) mit den entsprechenden Geschwindigkeitskoeffizienten (Gleichungen (6.4) und (6.5)) und den stöchiometrischen Koeffizienten (Tabelle 6-2) in die Stoffbilanzen (Gleichung (6.1)) wird ein Differentialgleichungssystem erhalten. Dieses wurde mit der MATLAB-Funktion *ode45* über die modifizierte Verweilzeit integriert. Die Variation und Optimierung der Parameter erfolgte mit Hilfe der *lsqnonlin* Funktion von MATLAB, bis ein Minimum der Zielfunktion F erreicht oder eine maximale Anzahl von Iterationen überschritten wurde:

$$F = \sum_{j=1}^E \sum_{i=1}^S \left(\frac{c_{i,ber} - c_{i,exp}}{c_{i,exp}} \right)_j^2 \quad (6.7)$$

In der Zielfunktion F werden über alle Experimente E und alle Substanzen S die Quadrate der relativen Fehler aufsummiert.

Tabelle 6-2: Stöchiometrische Koeffizienten v_{ij} für das in Abbildung 6-10 gezeigte Reaktionsnetz.

Reaktion j	Komponente i					
	o-Xylol	TA	PA	PSA	MSA	CO _x
r_1	-1	+1	0	0	0	0
r_2	0	-1	+1	0	0	0
r_3	0	0	-1	+1	0	0
r_4	-1	0	0	0	0	+8
r_5	0	0	0	-1	0	+8
r_6	0	-1	0	0	1	+4

6.5 Diskussion der Ergebnisse

Die kinetischen Parameter, welche die experimentellen Daten am besten beschreiben, sind in Tabelle 6-3 aufgeführt. Aus diesen lassen sich einige Schlussfolgerungen ableiten. Die Bildung von CO_x (Reaktionsschritt 4) weist die höchste Aktivierungsenergie auf. Das war zu erwarten, da dieser Schritt das Aufbrechen des aromatischen Rings beinhaltet, was bei den partiellen Oxidationsschritten (Reaktionsschritte 1–3) nicht der Fall ist. Von diesen Reaktionsschritten, welche letztendlich zu Phthalsäureanhydrid führen, ist die Aktivierungsenergie der Oxidation von o-Xylol zu o-Tolualdehyd höher als diejenigen der Weiteroxidationen von o-Tolualdehyd und Phthalid zu Phthalsäureanhydrid. Es ist anzunehmen, dass der Einbau von weiteren Sauerstoffatomen in TA und PA vergleichsweise einfacher verläuft als die initiale Oxidation einer Methylgruppe des o-Xylols. Ähnliche Beobachtungen und Überlegungen wurden bereits in der Kinetikstudie von Papageorgiou et al. [75] gemacht. Die Tatsache, dass die Aktivierungsenergie $E_{A,H}$, welche die Hemmung beschreibt, einen negativen Wert aufweist, hat keine kinetische Relevanz.

Tabelle 6-3: Aus der Modellierung der Reaktionskinetik erhaltene Werte der kinetischen Parameter $k_{j,\infty}$ und $E_{A,j}$ mit 95 %-Vertrauensintervall, welche die beste Beschreibung der experimentellen Daten lieferten.

Parameter	Wert
Frequenzfaktoren $k_{i,0}$	
$k_{1,\infty}$, $\text{mol}^{0,5} \cdot \text{m}^{1,5} / (\text{s} \cdot \text{kg})$	$6,016 \cdot 10^{+6}$
$k_{2,\infty}$, $\text{mol}^{0,5} \cdot \text{m}^{1,5} / (\text{s} \cdot \text{kg})$	$2,944 \cdot 10^{+4}$
$k_{3,\infty}$, $\text{mol}^{0,5} \cdot \text{m}^{1,5} / (\text{s} \cdot \text{kg})$	$1,826 \cdot 10^{+5}$
$k_{4,\infty}$, $\text{mol}^{0,5} \cdot \text{m}^{1,5} / (\text{s} \cdot \text{kg})$	$2,312 \cdot 10^{+8}$
$k_{5,\infty}$, $\text{mol}^{0,5} \cdot \text{m}^{1,5} / (\text{s} \cdot \text{kg})$	$2,093 \cdot 10^{+1}$
$k_{6,\infty}$, $\text{mol}^{0,5} \cdot \text{m}^{1,5} / (\text{s} \cdot \text{kg})$	$1,216 \cdot 10^{+3}$
$k_{H,\infty}$, m^3 / mol	$1,639 \cdot 10^{-12}$
Aktivierungsenergien $E_{A,i}$	
$E_{A,1}$, kJ/mol	102,02
$E_{A,2}$, kJ/mol	67,65
$E_{A,3}$, kJ/mol	75,10
$E_{A,4}$, kJ/mol	129,51
$E_{A,5}$, kJ/mol	49,13
$E_{A,6}$, kJ/mol	69,41
$E_{A,H}$, kJ/mol	-156,96

Im Folgenden werden die experimentell ermittelten Daten mit jenen der Modellrechnung verglichen. Hierin zeigen die Linien das Ergebnis der Modellierung der Reaktionskinetik.

Abbildung 6-12 (A) zeigt, dass das kinetische Modell den o-Xylol-Umsatz als Funktion der modifizierten Verweilzeit für verschiedene Eingangskonzentrationen sowie die gebrochene Ordnung bzw. die Hemmung der Reaktion durch o-Xylol gut beschreibt. Auch der Verlauf der Reaktor-selektivitäten als Funktion des o-Xylol-Umsatzes in Abbildung 6-12 (B) zeigt eine zufriedenstellende Beschreibung der Produktverteilung durch das Modell. Lediglich im Bereich kleiner Umsätze kommt es zu Abweichungen zwischen experimentellen Daten und dem Modell, wobei insbesondere der zuvor angesprochene Minimumverlauf der Selektivität zu CO_X nicht erfasst wird. Die Unterschätzung der Selektivität zu CO_X in diesem Bereich führt im Umkehrschluss zur Überschätzung der Selektivität zu PSA.

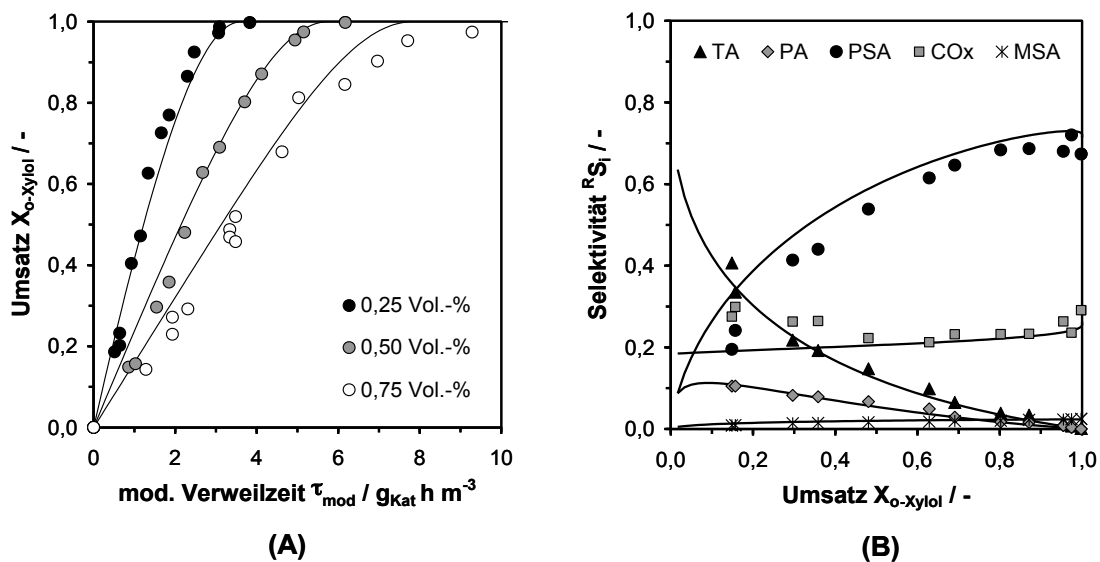


Abbildung 6-12: Vergleich von Versuchsdaten (Symbole) mit den Ergebnissen der Modellrechnung (Linien). Auftragung der Selektivitäten zu TA, PA, PSA, CO_X und MSA als Funktion des o-Xylol-Umsatzes bei $T_R = 370 \text{ }^\circ\text{C}$ und $c_{o\text{-Xylol},0} = 0,5 \text{ Vol.-%}$.

Die Paritätsdiagramme für den o-Xylol-Umsatz und die Selektivität zu Phthalsäureanhydrid über den gesamten untersuchten Temperatur- und Eingangskonzentrationsbereich sind in Abbildung 6-13 gezeigt. Zusätzliche Paritätsdiagramme für die Konzentrationen aller Produkte können dem Anhang (Kapitel 13.4.2) entnommen werden. Die Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Umsätze oberhalb von 30 % Umsatz ist sehr gut, während darunter die berechneten Umsätze durch das Modell generell zu hoch ausgewiesen werden (Abbildung 6-13, A). Diese Überschätzung des Umsatzes sowie die zuvor angesprochene Überschätzung der PSA Selektivität bei gegebenem

Umsatz wirken sich direkt auf das Paritätsdiagramm der Selektivität zu PSA aus (Abbildung 6-13, B). So werden auch hier insbesondere kleine Selektivitätswerte (${}^R S_{PSA} < 40\%$ mit $X_{o\text{-Xylol}} < 30\%$) zu hoch berechnet. Gründe für diese Abweichungen könnten eine geringere Messgenauigkeit bei kleinen Umsätzen sowie eine unbefriedigende Beschreibung der initiellen Reaktionsgeschwindigkeit mit dem vorgeschlagenen kinetischen Modell sein. Zusätzlich können die hohen Aktivierungsenergien und somit die hohe Temperatursensibilität der Reaktion zu diesen Abweichungen beigetragen haben.

Es lässt sich jedoch festhalten, dass sowohl der o-Xylol-Umsatz als auch die Selektivität zu PSA im Bereich von Umsätzen größer 30 % bis hin zum Vollumsatz sehr gut beschrieben werden. Hier liegen die Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Werten meist im Bereich kleiner 10 %. Somit lässt sich insbesondere im industriell relevanten Bereich hoher o-Xylol-Umsätze das Verhalten der über die Flammensprühpyrolyse hergestellten V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente sehr gut beschreiben.

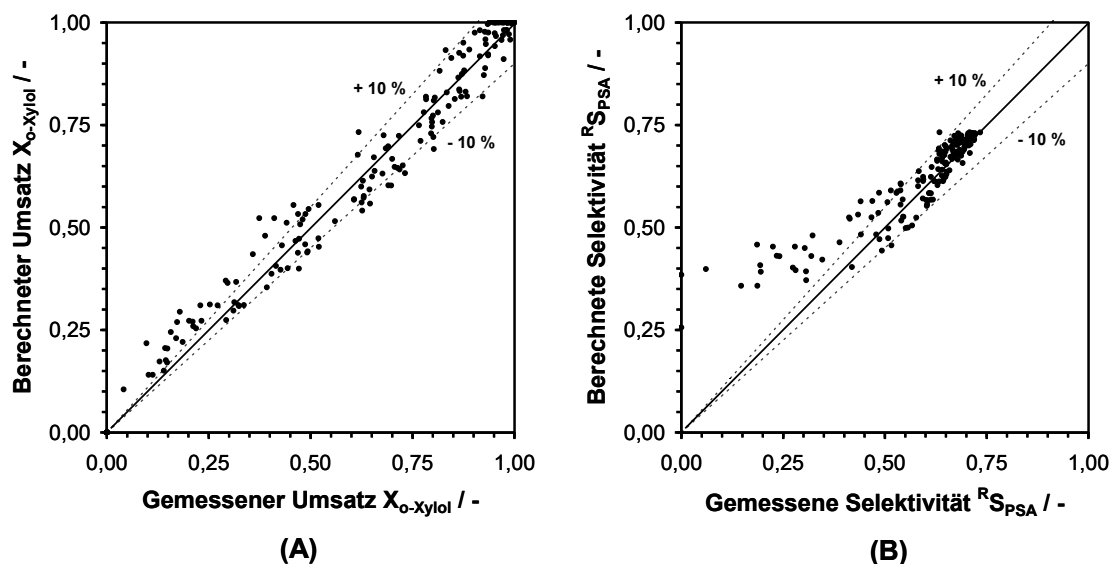


Abbildung 6-13: Paritätsdiagramm für die mathematische Modellierung der partiellen Oxidation von o-Xylol: (A) Umsatz von o-Xylol, (B) Selektivität zu Phthalsäureanhydrid. $T_R = 360 - 407\text{ °C}$ und $c_{o\text{-Xylol},0} = 0,25 - 0,75\text{ Vol.-%}$.

Nach der erfolgreichen Modellierung der Reaktionskinetik soll nachfolgend das Verhalten der durch Flammensprühpyrolyse hergestellten Aktivkomponente bei ihrem theoretischen Einsatz in einem industriellen Rohrbündelreaktor betrachtet werden. Dazu wurde die angepasste Kinetik für eine eindimensionale Simulation eines industriellen Rohrbündelreaktors verwendet und mit einer Kinetik aus der Literatur verglichen. Als Literaturkinetik wurde der Ansatz von Calderbank et al. [41] verwendet, welche von Boger et al. [3] an Literaturdaten zum Prozessverhalten industrieller PSA-Reaktoren angepasst wurde. Das

Reaktionsnetz entspricht hierbei dem in dieser Arbeit vorgeschlagenen Netz aus Abbildung 6-10, wobei lediglich das Nebenprodukt MSA keine Berücksichtigung findet. In Tabelle 6-4 sind die kinetischen Parameter dargestellt, welche auf die Masse an Katalysator bezogen sind.

Tabelle 6-4: Kinetische Parameter nach Boger et al. [3] für die Reaktionsschritte 1-4 und nach Calderbank et al. [41] für Reaktionsschritt 5 gemäß dem Reaktionsnetz aus Abbildung 6-10.

Reaktionsschritt	$k_{j,\infty}$, kmol/(kg·s·bar)	$E_{A,j}$, kJ/mol
1	6,917	61,379
2	2,497	46,422
3	57	57,907
4	0,419	51,170
5	1354	127

Das hier verwendete eindimensionale Reaktormodell wurde bereits von Ritter [23] für Simulationsrechnungen zur partiellen Oxidation von o-Xylol in einem industriellen Rohrbündelreaktor entwickelt und ist dort sowie in Reitzmann et al. [22] ausführlich beschrieben. An der Programmstruktur, den Stoffdaten und den Korrelationen für den Wärmetransport wurden keine Änderungen vorgenommen, weshalb in dieser Arbeit auch nicht näher darauf eingegangen wird. In Tabelle 6-5 sind Reaktor- und Betriebsbedingungen aufgeführt, die für die Simulation verwendet wurden. Die Masse an Aktivkomponente pro Reaktorvolumen wurde für die Kinetik nach Calderbank et al. der Literatur entnommen [22], während jene für den hier verwendeten Katalysator so angepasst wurde, dass am Reaktorausgang Vollumsatz erreicht wird. Aufgrund der höheren Aktivität der FSP-Nanopartikel ist dieser Wert nur etwa halb so groß wie jener für die Literaturkinetik. Der Volumenstrom pro Reaktionsrohr und die o-Xylol-Eingangskonzentration wurden so gewählt, wie es für den industriellen Prozess mit einem herkömmlichen „low-productive“ Katalysator üblich ist und für welchen die Kinetik nach Calderbank et al. eine sehr gute Beschreibung ermöglicht [3, 5]. Obwohl in dieser Arbeit die Kinetik nur bis zu einer Eingangskonzentration von 35 g/Nm³ angepasst wurde, wurde unterstellt, dass diese auch noch bei einer Eingangskonzentration von ca. 40 g/Nm³ Gültigkeit besitzt.

Tabelle 6-5: Reaktor- und Betriebsbedingungen für die 1D-Reaktorsimulation.

Parameter	Wert
Rohrinnendurchmesser, mm	25
Länge des Katalysatorbetts, m	2,8
Durchmesser der Katalysatorträger (Kugeln), mm	3
Volumenstrom pro Rohr, Nm ³ /h	4
o-Xylol-Eingangskonzentration, g/Nm ³	40
Reaktordruck, bar	1,2
Eintrittstemperatur, °C	354
Kühlmitteltemperatur bzw. Wandtemperatur, °C	354
Masse Aktivkomponente pro Reaktorvolumen, kg _{Kat} /m ³	100 (Kinetik nach Calderbank et al.) 58 (Kinetik aus dieser Arbeit)

Abbildung 6-14 zeigt das Ergebnis der Reaktorsimulation, wobei signifikante Unterschiede zwischen den Ergebnissen mit den beiden Kinetiken deutlich werden. In der Auftragung des o-Xylol-Umsatzes als Funktion der Katalysatorbettlänge (Abbildung 6-14, A) wird mit der Literaturkinetik am Reaktoreingang wie in industriellen PSA-Reaktoren ein steiler Anstieg des Umsatzes beobachtet, der anschließend abflacht und langsam Vollumsatz von o-Xylol erreicht (vgl. Kapitel 2.4) [5]. Mit der Kinetik für den durch Flammensprühyrolyse hergestellten Katalysator wird ein anderer Verlauf erhalten. Hier nimmt der o-Xylol-Umsatz anfänglich deutlich geringer zu, bevor er in einem S-förmigen Verlauf schnell in Richtung Vollumsatz strebt. Die Unterschiede im Umsatzverlauf spiegeln sich ebenfalls in der Auftragung der Temperatur als Funktion der Katalysatorbettlänge wider (Abbildung 6-14, B). Mit der Literaturkinetik wird ein typisches Temperaturprofil erhalten, bei dem der Hot-Spot in Übereinstimmung mit der starken Umsatzzunahme in diesem Bereich sehr nahe am Reaktoreingang liegt (vgl. Kapitel 2.4). Das Temperaturprofil, welches mit der in dieser Arbeit angepassten Kinetik erhalten wird, verläuft deutlich flacher und erreicht einen niedrigeren Hot-Spot wesentlich später im Katalysatorbett.

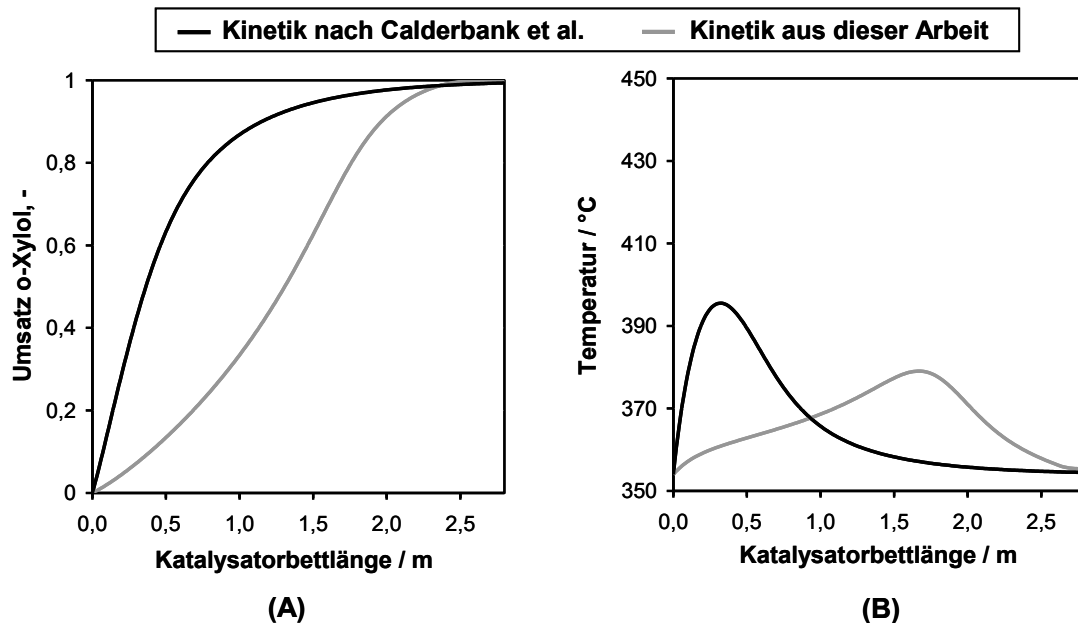


Abbildung 6-14: 1D-Simulation eines industriellen Reaktors mit Bedingungen aus Tabelle 6-5. Vergleich der in dieser Arbeit angepassten Kinetik mit der Kinetik von Calderbank et al. bezüglich deren Einfluss auf den o-Xylol-Umsatz (A) und die Temperatur (B) als Funktion der Katalysatorbettlänge.

Die Unterschiede sind vermutlich auf eine stärkere Hemmung der Reaktion durch o-Xylol sowie die höheren Aktivierungsenergien für die Abreaktion von o-Xylol (vgl. Reaktionsschritte 1 und 4 in Tabelle 6-3 und Tabelle 6-5) am hier verwendeten Katalysator zurückzuführen. Dies bewirkt eine langsame Reaktionsgeschwindigkeit am Reaktoreingang, wo die o-Xylol-Konzentrationen groß und die Temperaturen niedrig sind. Mit fortlaufender Reaktion sinkt die o-Xylol-Konzentration und die Reaktortemperatur steigt. Dadurch nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit stark zu. Dies ist vorteilhaft im Vergleich zu einem herkömmlichen Katalysator, welcher sich mit dem kinetischen Modell von Calderbank et al. beschreiben lässt, da hier ein flacher Umsatzverlauf und somit eine kontinuierlichere Abgabe der Reaktionswärme über die Katalysatorbettlänge erreicht wird. Dies führt zu einem flacheren Temperaturprofil und einem niedrigeren Hot-Spot.

In Kapitel 8 werden experimentelle Ergebnisse aus polytropen Messreihen im Zapfstellenreaktor gezeigt, welche das simulierte Verhalten der durch Flammensprühyrolyse hergestellten V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente bezüglich des Umsatzverlaufes und des Temperaturprofils qualitativ bestätigen.

7 Ergebnisse III - Positionierung und Anordnung von Schwammpackungen im Reaktionsrohr

Wie in Kapitel 3 dargelegt wurde, zeichnen sich keramische Schwämme insbesondere durch eine hohe Porosität und einen damit einhergehenden niedrigen Druckverlust sowie durch gute Wärmetransporteigenschaften aus. Somit wird ihr Einsatz insbesondere für solche Reaktionen vorgeschlagen, in denen hohe Fluiddurchsätze und/oder hohe Wärmetönungen auftreten und abgeführt werden müssen [97].

Vor dem Einsatz keramischer Schwämme als Katalysatorträger in der partiellen Oxidation von o-Xylol stellt sich jedoch die Frage, wie diese in ein Reaktionsrohr eingesetzt werden müssen, um die zuvor genannten Vorteile nutzen zu können. Aufgrund von fertigungsbedingten Unterschieden im Durchmesser von Schwammzylindern und dem Innendurchmesser des Reaktionsrohres kann es zur Ausbildung eines Spaltes zwischen Schwammzylinder und Reaktorwand kommen. Es ist anzunehmen, dass ein solcher Ringspalt zum Auftreten einer Bypassströmung entlang des katalytischen Schwamms führen kann, welche sich negativ auf den erreichbaren Umsatz an o-Xylol auswirkt. Des Weiteren stellt jeglicher Spalt zwischen Schwamm und Reaktorwand ein Hindernis für den Wärmetransport dar, da er den Kontakt zwischen dem gut wärmeleitenden Schwamm und der Reaktorwand unterbricht. Eine Möglichkeit, das Auftreten eines Ringspaltes zu unterbinden, ist die Verwendung eines Abdichtungsmaterials, wobei jedoch zu klären ist, welches Material die wichtigen Kriterien bezüglich einer chemischen Inertheit und einer guten Wärmeleitfähigkeit erfüllt. In der Literatur werden nur selten Angaben zur Art der Einpassung von Schwämmen gemacht. So wird allgemein von vorgefertigten Schwammzylindern berichtet, die möglichst eng in das Reaktionsrohr einzupressen sind [115]. In manchen Studien werden die Schwämme mit Glasfaserband oder Glaswolle umwickelt, um einen spaltfreien Einbau zu erreichen [24, 118, 133]. Daher soll im Folgenden diesen Fragen in experimentellen Untersuchungen nachgegangen werden. Die Versuche wurden im kleinen Integralreaktor durchgeführt.

7.1 Einfluss eines Ringspaltes auf die Reaktorleistung

Zunächst sollte überprüft werden, ob eine spaltfreie Einpassung des katalytischen Schwammes grundsätzlich notwendig ist, um das Auftreten einer Bypassströmung zu verhindern. Hierzu wurden katalytisch beschichtete

Schwämme aus Mullit und Siliciumcarbid mit verschiedenen Porendichten (ppi-Zahlen) entweder durch eine entsprechende Umwicklung mit Glasfaserband spaltfrei in das Reaktionsrohr gepresst oder ohne Einpassung eingesetzt. Im letzteren Fall ergibt sich aufgrund der Durchmesserdivergenz von Reaktionsrohr ($d_{Rohr,IR} = 16 \text{ mm}$) und Schwammkerze ($d_{Schwamm} = 14 \text{ mm}$) ein äußerer Ringspalt mit einer mittleren Breite von $d_{Spalt} = 1 \text{ mm}$, in welchem Bypassströmungen auftreten können (siehe Abbildung 7-1). Die für die Untersuchungen ausgewählten Schwammmaterialien und Porendichten decken hierbei den kompletten Bereich der in allen folgenden Abschnitten untersuchten Trägermaterialien ab. Durch die Variation der Porendichte wird zudem der Druckverlust über den Schwammzylinder variiert (siehe Kapitel 3.3).

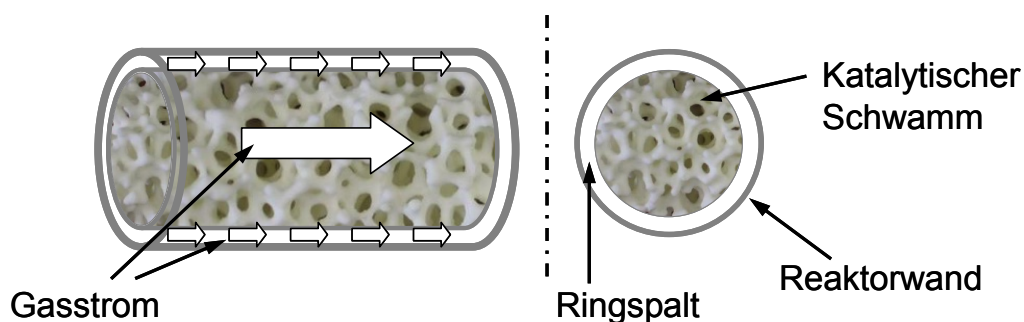


Abbildung 7-1: Schematische Darstellung eines katalytischen Schwammes bei fehlender Abdichtung zum Reaktionsrohr und Auftreten einer Bypassströmung im Ringspalt.

Sollte es zur Ausbildung einer Bypassströmung im Ringspalt entlang der Schwammpackung kommen, so kann man dies anhand der Auftragung des Umsatzes von o-Xylol als Funktion der modifizierten Verweilzeit erkennen, da der Umsatz sinkt, wenn nur ein Teil der Reaktionsmischung den Katalysator durchströmt. Die Ergebnisse für Schwammpackungen aus Mullit mit Porendichten von 10, 20 und 30 ppi sind in Abbildung 7-2 bis Abbildung 7-4 dargestellt. Es wird deutlich, dass die Porendichte einen entscheidenden Einfluss darauf hat, ob sich eine Bypassströmung ausbildet oder nicht. Bei Einsatz des großporigen 10 ppi Schwamms (Abbildung 7-2, A) ist kein Unterschied zwischen den Umsatzverläufen mit und ohne Abdichtung durch Glasfaserband zu erkennen. Auch der Selektivitätsverlauf zu PSA ist in beiden Fällen identisch (Abbildung 7-2, B). Es kann daher angenommen werden, dass der Bypassstrom über den Ringspalt vernachlässigbar klein ist. Dies ist sicherlich darauf zurückzuführen, dass der mittlere Fensterdurchmesser etwa doppelt so groß ist wie der mittlere Ringspalt.

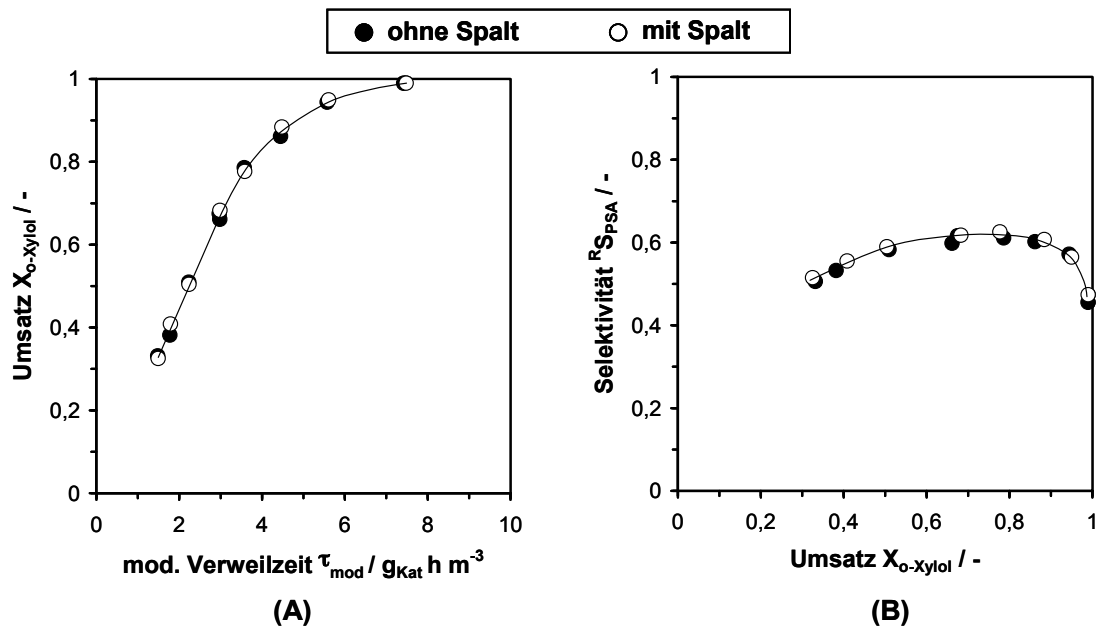


Abbildung 7-2: Einfluss der Einpassungsart auf das katalytische Verhalten am Beispiel einer 10 ppi Mullit-Schwammpackung. (A) Umsatz als Funktion der modifizierten Verweilzeit, (B) Selektivität zu PSA als Funktion des Umsatzes. $T_R = 370 \text{ }^\circ\text{C}$ und $c_{O-Xylol,0} = 0,5 \text{ Vol.-%}$.

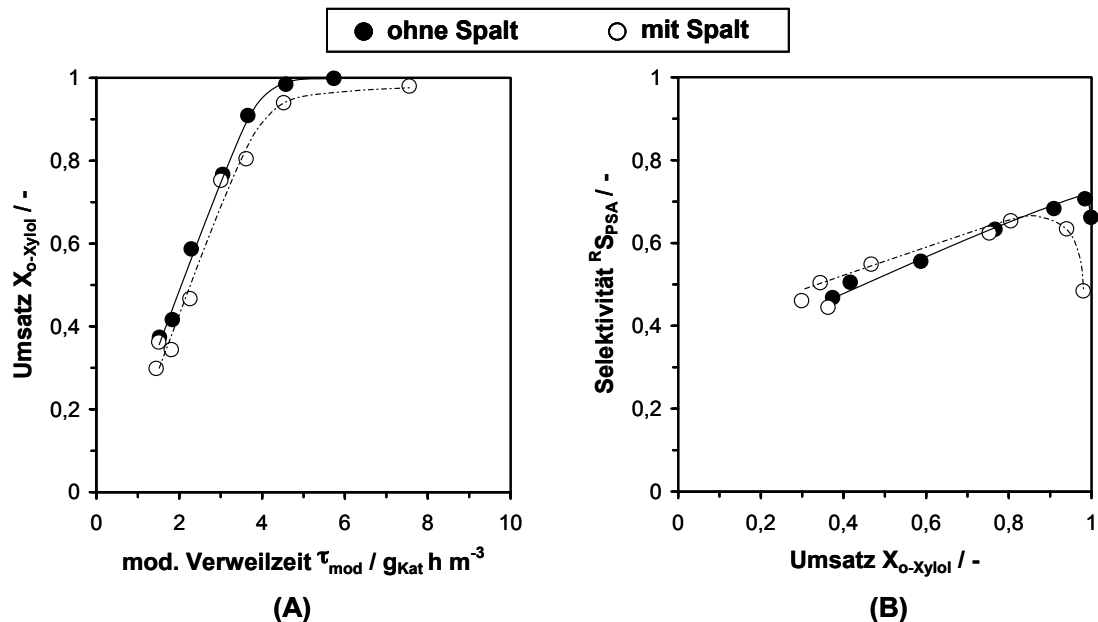


Abbildung 7-3: Einfluss der Einpassungsart auf das katalytische Verhalten am Beispiel einer 20 ppi Mullit-Schwammpackung. (A) Umsatz als Funktion der modifizierten Verweilzeit, (B) Selektivität zu PSA als Funktion des Umsatzes. $T_R = 370 \text{ }^\circ\text{C}$ und $c_{O-Xylol,0} = 0,5 \text{ Vol.-%}$.

Mit zunehmender Porendichte, d. h. abnehmender Porengröße und somit steigendem Druckverlust im Schwamm, wird die Bypassströmung im Ringspalt signifikanter und der Umsatzrückgang deutlicher (Abbildung 7-3, A und Abbildung 7-4, A). Während dieser Effekt bei der 20 ppi Schwammpackung

noch relativ gering ausfällt, sind bei der feinporigen 30 ppi Schwammpackung Umsatzunterschiede von bis zu 20 % zu beobachten. Im letzteren Fall ist der mittlere Fensterdurchmesser kleiner als der Ringspalt. Dabei sind die Umsätze bei niedrigen Werten der modifizierten Verweilzeit noch nahezu identisch und weichen erst bei höheren Werten von τ_{mod} voneinander ab. Diese Beobachtung deckt sich mit Ergebnissen von Berger et al. [155, 156] zur Untersuchung von Bypassseffekten in Partikelbetten und von Ritter [23] zur Untersuchung von Bypassseffekten an Schwammpackungen.

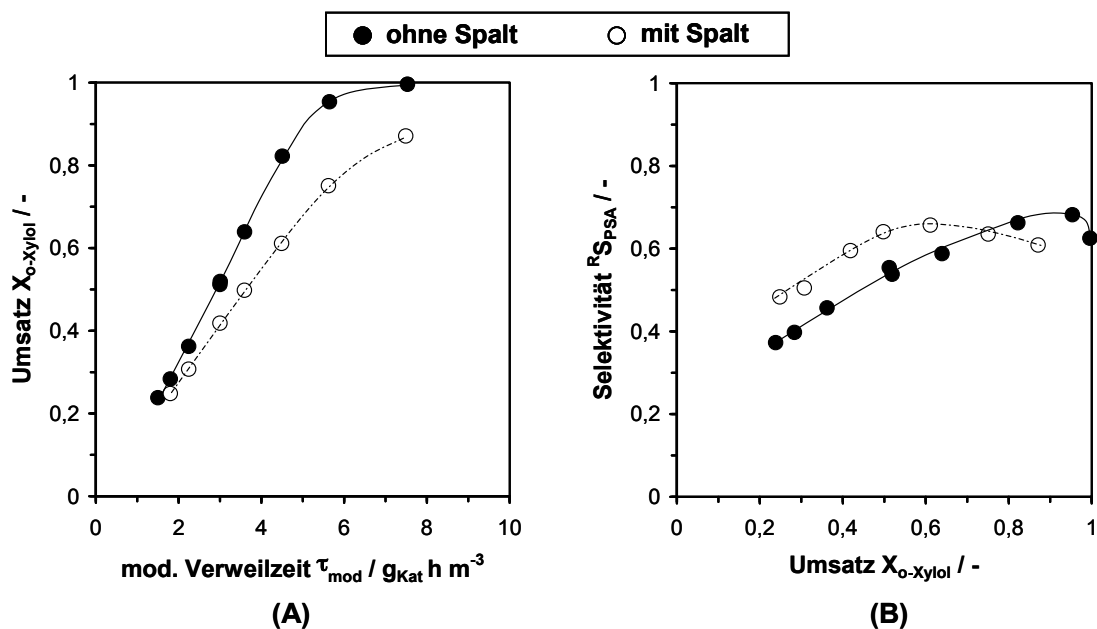


Abbildung 7-4: Einfluss der Einpassungsart auf das katalytische Verhalten am Beispiel einer 30 ppi Mullit-Schwammpackung. (A) Umsatz als Funktion der modifizierten Verweilzeit, (B) Selektivität zu PSA als Funktion des Umsatzes. $T_R = 370 \text{ °C}$ und $c_{O-XyloI,0} = 0,5 \text{ Vol.-%}$.

Die Selektivität zu PSA (Abbildung 7-3, B und Abbildung 7-4, B) und zu den Nebenprodukten (siehe Anhang, Kapitel 13.5.1, Abbildung 13-15) ist ebenfalls durch das Auftreten der Bypassströmung negativ beeinflusst. Mit steigender Porendichte und zunehmender Bypassströmung kommt es zu einer Erhöhung der Selektivität zu PSA für Umsätze kleiner 80 % im Vergleich zum Schwamm ohne Spalt. Die Selektivität zu den anderen Nebenprodukten ist in diesem Bereich geringer. Für höhere Umsätze ist die Selektivität zu PSA hingegen tendenziell niedriger im Vergleich zum spaltfreien Schwamm. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die aufgetragenen Selektivitäten sich auf den Gesamtumsatz am Reaktorausgang beziehen und nicht auf den Umsatz im katalytischen Schwamm. Dieser ist aufgrund der Bypassströmung und dem daraus resultierenden niedrigeren Volumenstrom und der höheren Verweilzeit im Schwamm größer. Dadurch sind die Selektivitäten zu PSA und zu den

Nebenprodukten im Diagramm entlang der x-Achse nach links zu niedrigeren Umsätzen verschoben. Je größer der Bypassstrom dabei ist, desto stärker ist diese Verschiebung ausgeprägt.

Ähnliche Beobachtungen bezüglich der Selektivität wurden bereits von Ritter [23] beschrieben, wobei sich jedoch die untersuchten Schwammträger, die verwendeten Aktivkomponenten und die Aufbringungsart der Aktivkomponenten auf den Träger von jenen in dieser Arbeit unterschieden.

Die Messergebnisse für Schwammpackungen aus Siliciumcarbid mit Porendichten von 10 und 20 ppi sind im Anhang (Kapitel 13.5.1 Abbildung 13-16 und Abbildung 13-17) aufgeführt. Sie zeigen, dass es bei diesen niedrigen Porendichten und der höheren Porosität ($\varepsilon_h = 86\%$, siehe Tabelle 5-3) im Vergleich zur Porosität der Mullit-Schwammpackungen ($\varepsilon_h \approx 75\%$) keinen messbaren Einfluss auf den Umsatzverlauf gibt. Der Einfluss eines Bypasses kann also für Si/SiC-Schwämme dieser Porendichten und Porositäten vernachlässigt werden.

7.1.1 Abschätzung des Umsatzrückgangs

Die Größenordnung des zu erwartenden Bypassstromes und des daran gekoppelten Umsatzrückgangs kann mit Hilfe der Berechnung des Druckverlustes in der Schwammpackung und im Ringspalt abgeschätzt werden. Hierzu wird angenommen, dass sich der Gesamtvolumenstrom \dot{V}_{ges} in einen Strom durch die katalytische Schwammpackung $\dot{V}_{Schwamm}$ und einen Strom durch den Ringspalt \dot{V}_{Spalt} aufteilt. Die resultierenden Druckverluste in Spalt Δp_{Spalt} und Schwamm $\Delta p_{Schwamm}$ müssen hierbei gleich groß sein (Abbildung 7-5).

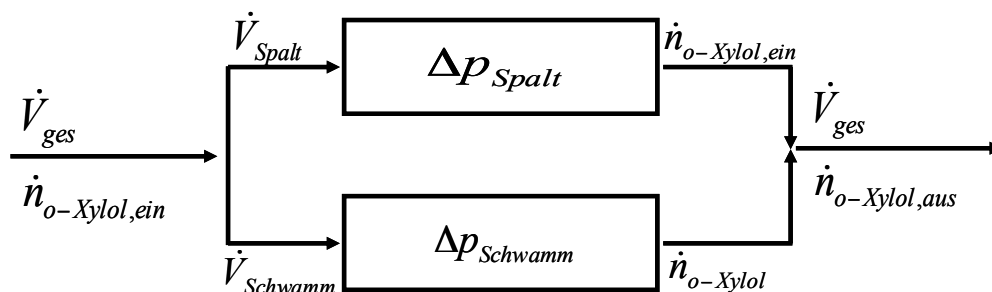


Abbildung 7-5: Schematische Darstellung der Aufteilung des Gesamtvolumenstroms in einen Strom durch den katalytischen Schwamm und durch den Ringspalt.

Der Druckverlust in Schwämmen lässt sich nach Dietrich et al. [105] über die allgemeine Korrelation aus Gleichung (3.6) mit einem Fehler von $\pm 20\%$ berechnen. Um eine höhere Genauigkeit zu erreichen, wird im Folgenden jedoch die struktur- und materialspezifische Korrelation verwendet:

$$\frac{\Delta p}{\Delta L} = \frac{\eta_f}{k_1} \cdot u_{0, \text{Schwamm}} + \frac{\rho_f}{k_2} u_{0, \text{Schwamm}}^2 \quad (7.1)$$

Hierin sind k_1 und k_2 schwammspezifische Permeabilitätskonstanten, deren Werte Tabelle 7-1 entnommen werden können. Für die dynamische Viskosität η_f und die Dichte ρ_f werden die Werte von Luft bei 350 °C eingesetzt [157]. Die Leerrohrgeschwindigkeit $u_{0, \text{Schwamm}}$ für den Volumenstrom, welcher durch den katalytischen Schwamm fließt, wird bei Reaktionsbedingungen berechnet.

Tabelle 7-1: Werte für die Permeabilitätskoeffizienten von Schwämmen aus Mullit mit einer nominellen Porosität von 80 % [105].

ppi-Zahl	$k_1, 10^{-9} \text{ m}^2$	$k_2, 10^{-5} \text{ m}$
10	299	186
20	88	122
30	45	102

Der Druckverlust im Ringspalt bei voll ausgeprägter laminarer Strömung errechnet sich nach Kleinert [158] wie folgt:

$$\frac{\Delta p}{\Delta L} = \Lambda \cdot \frac{1}{d_{\text{Spalt}}} \cdot \frac{\rho_f \cdot u_{0, \text{Spalt}}^2}{2} \quad (7.2)$$

Wobei sich der Widerstandsbeiwert Λ berechnet zu:

$$\Lambda = \frac{64}{\text{Re}_{\text{Spalt}}} \cdot f(\delta) \quad (7.3)$$

mit:

$$\text{Re}_{\text{Spalt}} = \frac{u_{0, \text{Spalt}} \cdot \rho_f \cdot d_{\text{Spalt}}}{\eta_f} \quad (7.4)$$

$$f(\delta) = \frac{(1 - \delta)^2}{1 + \delta^2 + \left(\frac{1 - \delta^2}{\ln \delta} \right)} \quad (7.5)$$

$$\delta = \frac{d_{\text{Schwamm}}}{d_{\text{Rohr, IR}}} \quad (7.6)$$

Die Leerrohrgeschwindigkeit $u_{0, \text{Spalt}}$ bezüglich des Volumenstroms, welcher durch den Ringspalt fließt, wird auch hier bei Reaktionsbedingungen berechnet.

Durch Gleichsetzen von Gleichungen (7.1) und (7.2) erhält man für jeden Eingangsvolumenstrom \dot{V}_{Ges} durch eine Zielwertsuche die Werte für $\dot{V}_{Schwamm}$ und \dot{V}_{Spalt} , welche in die Berechnung der jeweiligen Leerrohrgeschwindigkeiten $u_{0,Schwamm}$ und $u_{0,Spalt}$ eingehen (siehe Anhang, Kapitel 13.5.2, Tabelle 13-9).

Zur Berechnung des Stoffstroms $\dot{n}_{o-Xylol}$ am Schwammausgang, zugehörig zu jedem der zuvor berechneten Volumenströme $\dot{V}_{Schwamm}$ die durch den katalytischen Schwamm fließen, bestehen prinzipiell zwei Möglichkeiten. Bei Kenntnis der Reaktionskinetik und unter der Annahme einer idealen Pfropfströmung (vgl. Anhang, Kapitel 13.2.1) kann der Umsatz im katalytischen Bett und somit der Stoffstrom von o-Xylol am Schwammausgang durch das Lösen der Reaktorbilanz berechnet werden. Dieser Berechnungsweg wird im Folgenden auch „Kinetik-Modell“ genannt.

Eine andere Möglichkeit bietet sich bei Kenntnis des Umsatzverlaufs im katalytischen Schwamm ohne Ringspalt und mit Einpassung über Glasfaserband (siehe Abbildung 7-2 bis Abbildung 7-4, ●), da dieser analog zur Kinetik den Zusammenhang zwischen Umsatz und Verweilzeit ohne Beeinflussung durch einen Bypassstrom beschreibt. Bildet man den entsprechenden Umsatzverlauf beispielsweise über ein Polynom 2. Ordnung ab, so kann nun zu jedem berechneten Volumenstrom $\dot{V}_{Schwamm}$ bzw. jedem τ_{mod} der entsprechende Umsatz im katalytischen Schwamm errechnet werden. Die Kenntnis einer Reaktionskinetik und die Berechnung der umgesetzten Stoffmenge über eine Reaktorbilanz wären somit nicht erforderlich. Diese Methode eignet sich insbesondere in den Fällen, in denen keine Kinetik der Reaktion zur Verfügung steht und man schnell zu einer Abschätzung bezüglich des Umsatzrückganges kommen möchte. In Tabelle 7-2 sind die Gleichungen der Polynome für die entsprechenden Umsatzverläufe der Schwammproben ohne Ringspalt dargestellt. Dieser zweite Berechnungsweg wird im Folgenden auch „Polynom-Modell“ genannt.

Tabelle 7-2: Polynome 2. Ordnung, welche den Zusammenhang zwischen dem o-Xylol-Umsatz und der modifizierten Verweilzeit für Schwämme mit Einpassung über Glasfaserband und ohne Bypassstrom (Abbildung 7-2 bis Abbildung 7-4, ●) beschreiben.

Schwamm	Polynom (2. Ordnung)
10 ppi Mullit	$X_{o-Xylol} = -0,0253 \cdot \tau_{mod}^2 + 0,3335 \cdot \tau_{mod} - 0,1104$
20 ppi Mullit	$X_{o-Xylol} = -0,0474 \cdot \tau_{mod}^2 + 0,5 \cdot \tau_{mod} - 0,3074$
30 ppi Mullit	$X_{o-Xylol} = -0,0203 \cdot \tau_{mod}^2 + 0,3177 \cdot \tau_{mod} - 0,2285$

Für beide Berechnungsmodelle lässt sich der Stoffstrom $\dot{n}_{\text{Xylol,aus}}$ am Reaktorausgang berechnen zu:

$$\dot{n}_{\text{o-Xylol,aus}} = \frac{\dot{V}_{\text{Spalt}} \cdot \dot{n}_{\text{o-Xylol,ein}} + \dot{V}_{\text{Schwamm}} \cdot \dot{n}_{\text{o-Xylol}}}{\dot{V}_{\text{ges}}} \quad (7.7)$$

Hieraus folgt direkt und in Analogie zu Gleichung (4.4) der Gesamtumsatz des Systems:

$$X_{\text{o-Xylol}} = \frac{\dot{n}_{\text{o-Xylol,ein}} - \dot{n}_{\text{o-Xylol,aus}}}{\dot{n}_{\text{o-Xylol,ein}}} \quad (7.8)$$

In Abbildung 7-6 sind die Ergebnisse, die mit Hilfe der beiden Berechnungsmodelle erhalten wurden, zusammen mit den experimentellen Ergebnissen dargestellt. Die genauen Zahlenwerte können dem Anhang (Kapitel 13.5.2, Tabelle 13-10 und 13-11) entnommen werden.

Es zeigt sich, dass für einen Schwamm mit 10 ppi eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Werten gefunden wird, wobei die Anpassung über das Kinetik-Modell die geringste Abweichung zeigt (Abbildung 7-6, A). Die allgemein gute Anpassung in diesem Fall war jedoch zu erwarten, da der Druckverlust eines 10 ppi Schwamms verhältnismäßig klein ist und somit kein bzw. nur ein zu vernachlässigender Bypassstrom auftritt. Für den 20 ppi Schwamm wird im niedrigen Verweilzeit- und Umsatzbereich der experimentelle Verlauf durch beide Modelle sehr gut wiedergegeben, wobei der Endumsatz in beiden Fällen unterschätzt wird (Abbildung 7-6, B). Der experimentell ermittelte Umsatzverlauf des 30 ppi Schwamms, welcher den höchsten Druckverlust und den größten Bypassstrom aufweist, wird ebenfalls in durchaus zufriedenstellender Weise sowohl über das Polynom-Modell als auch über das Kinetik-Modell abgebildet (Abbildung 7-6, C). Hierbei liegen die Werte für die maximale relative Abweichung und die mittlere relative Abweichung bei 29 % bzw. 20 % für das Polynom-Modell und 36 % bzw. 24 % für das Kinetik-Modell.

Die Abweichungen von berechneten und experimentell ermittelten Werten können darauf beruhen, dass die tatsächliche Spaltbreite aufgrund der rauen Schwammoberfläche und der nicht zwingend mittigen Positionierung des Schwamms im Reaktionsrohr lokal von der angenommenen konstanten Spaltbreite von 1 mm abweichen kann. Ein weiterer Einfluss, der insbesondere höhere als die theoretisch ermittelten Umsätze erklären kann, ist die Tatsache, dass die Schwammaußenwand ebenfalls katalytisch beschichtet ist, was im

Bypassstrom ebenfalls einen gewissen Beitrag zum o-Xylol-Umsatz erwarten lässt. Bezüglich der Anwendung des Kinetik-Modells ist zu sagen, dass der in diesem Abschnitt verwendete Katalysator (10V27-24 HE-FSP) eine etwas geringere Oberfläche und somit geringere Aktivität aufweist als der Katalysator, welcher für die Anpassung der Reaktionskinetik verwendet wurde (siehe Tabelle 5-1). Die Abweichungen sind zwar gering, können jedoch auch zu weiteren Unterschieden zwischen Modell und Messung beitragen.

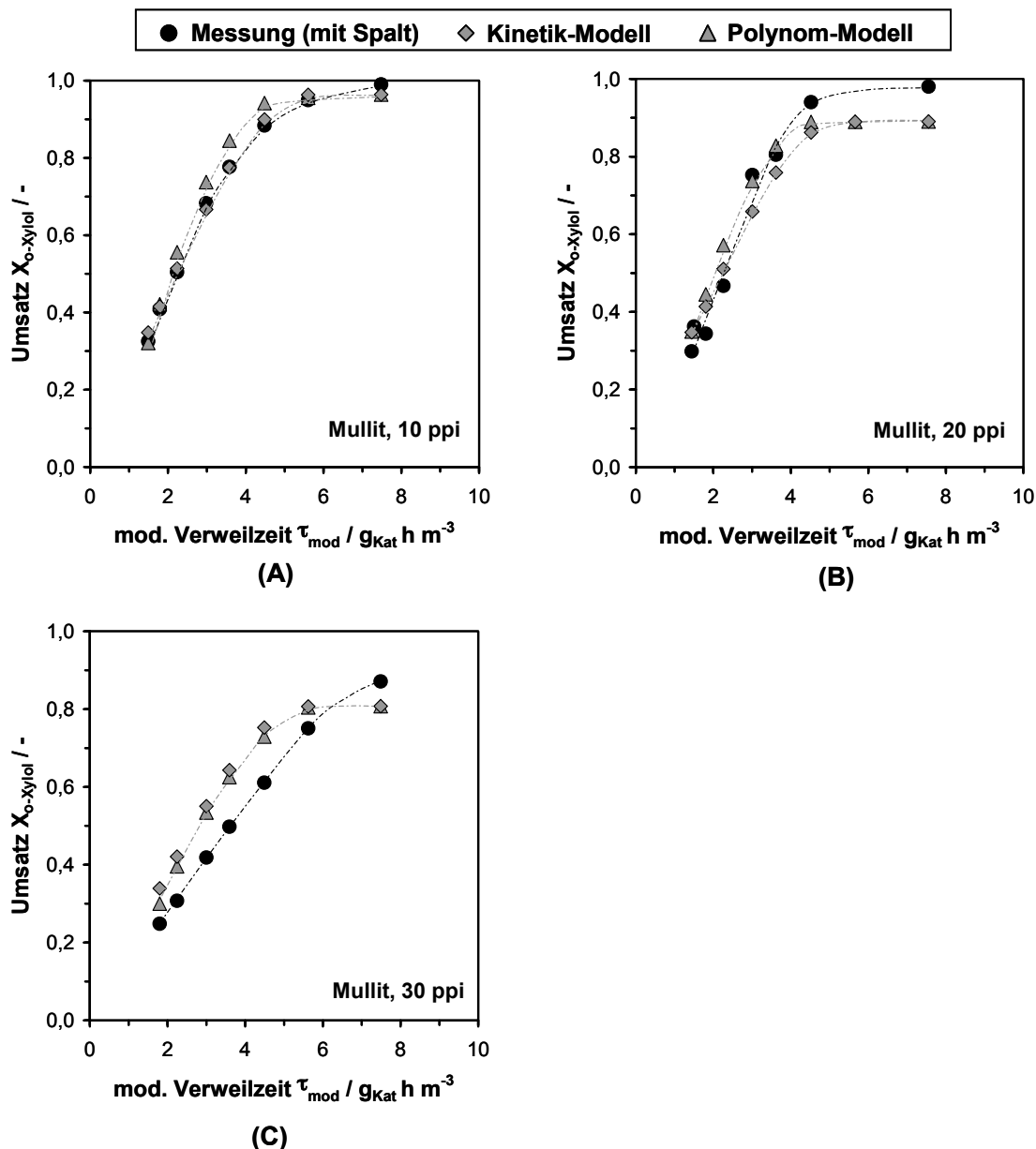


Abbildung 7-6: Gemessene und berechnete Umsätze von o-Xylol bei Vorhandensein eines Ringspaltes mit einer angenommenen konstanten Spaltbreite von 1 mm. Schwämme aus Mullit mit (A) 10 ppi, (B) 20 ppi und (C) 30 ppi. Auftragung des o-Xylol-Umsatzes über die modifizierte Verweilzeit bei $T_R = 370 \text{ °C}$ und $c_{o-Xylol,0} = 0,5 \text{ Vol.-%}$.

7.2 Einfluss von Ringspalt und Abdichtungsmaterial auf den Wärmetransport

Im Gegensatz zum Umsatzverhalten ist bezüglich des Wärmetransports anzunehmen, dass jeglicher Ringspalt, unabhängig von der verwendeten Schwammpackung, einen erheblichen Widerstand für den Wärmetransport darstellt, da er die Wärmeleitung von der Schwammstruktur zur Reaktorwand hin unterbricht. Wird der Ringspalt durch die Umwicklung der Schwammpackung aufgefüllt, so ist der Wärmetransport auch abhängig von der Wärmeleitfähigkeit des verwendeten Abdichtungsmaterials (Abbildung 7-7). Im Folgenden werden daher zwei verschiedene Abdichtungsmaterialien und ein freier Ringspalt bezüglich des auftretenden Temperaturgradienten im katalytischen Bett verglichen.

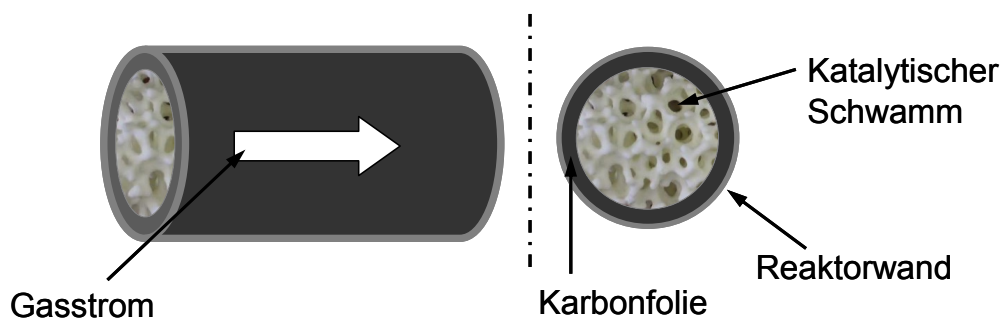


Abbildung 7-7: Schematische Darstellung eines Schwammes mit spaltfreier Einpassung im Reaktionsrohr bei Verwendung von Karbonfolie. Äquivalent für eine Einpassung mit Glasfaserband.

Es wurden Versuche mit einer 10 ppi Mullit- und einer 10 ppi Si/SiC-Schwammpackung jeweils mit Abdichtung über Glasfaserband oder Karbonfolie, sowie bei Freilassen des Ringspaltes durchgeführt. Zur Abschätzung der Wärmeabfuhr wird die Temperatur T_3 hinter dem katalytischen Schwamm herangezogen (siehe Kapitel 4, Abbildung 4-6). Als relative Temperaturdifferenz ΔT wird der Unterschied zwischen der durchschnittlichen Temperatur T_3 während der Reaktion und im Bypassbetrieb, d. h. ohne Reaktion, definiert als:

$$\Delta T = T_{3_{\text{Reaktion}}} - T_{3_{\text{Bypass}}} \quad (7.9)$$

In Abbildung 7-8 sind die gemessenen Umsätze und relativen Temperaturdifferenzen als Funktion der modifizierten Verweilzeit aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Temperaturerhöhung im Katalysatorbett bei Verwendung von Karbonfolie als Abdichtungsmaterial signifikant geringer ausfällt als bei Einpassung der Schwammpackung mit Glasfaserband oder bei

Freilassen des Ringspaltes (Abbildung 7-8, B und D). Dieser Unterschied lässt sich auf die deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit der Karbonfolie mit $10 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ [159], senkrecht zur Folienebene, im Vergleich zu Glasfaserband (etwa $0,1 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, Durchschnittswert) und Luft ($0,026 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ [157]) zurückführen.

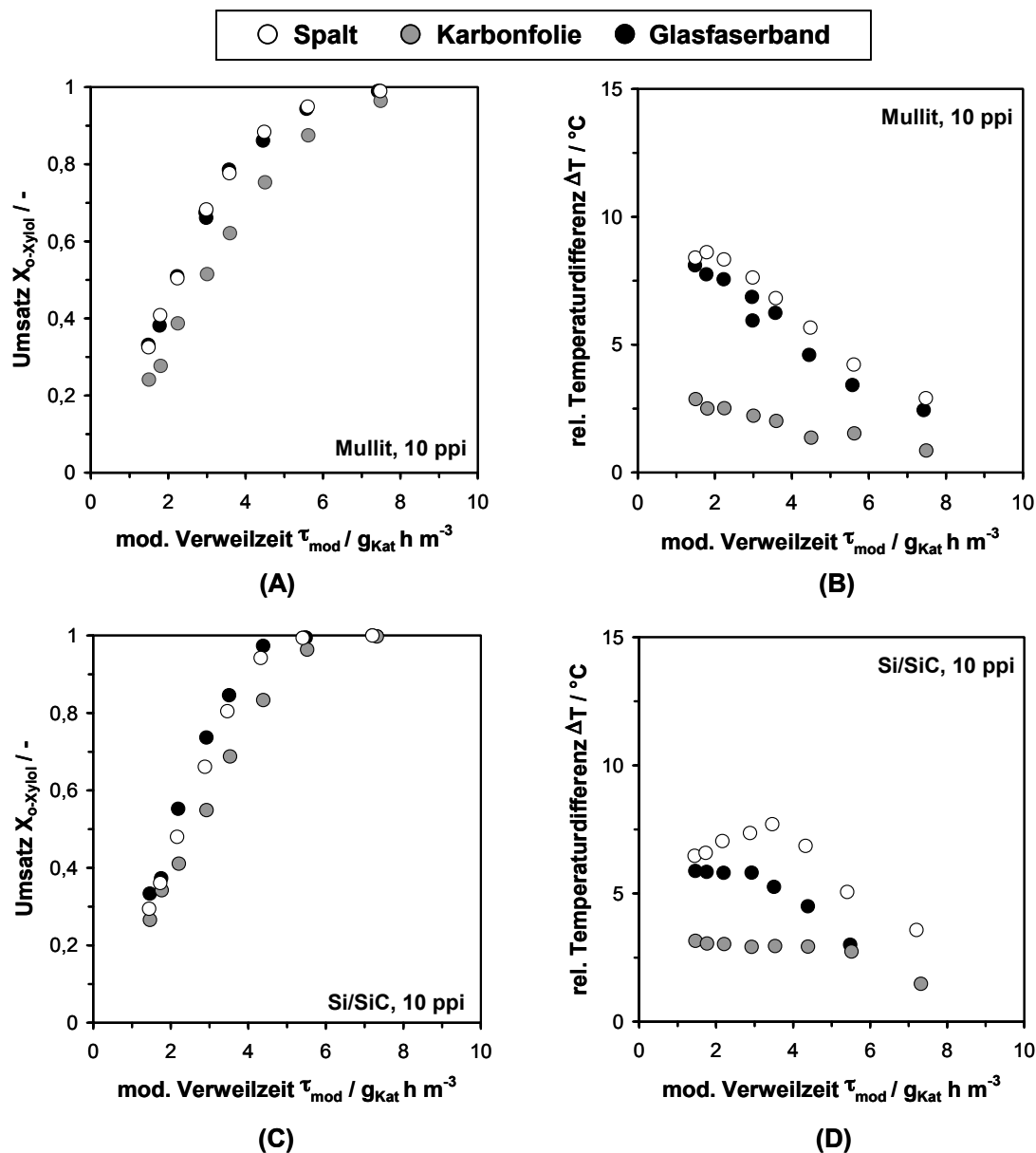


Abbildung 7-8: Einfluss von Schwammeinpassung und Schwammmaterial auf den Umsatzverlauf und die relative Temperaturdifferenz am Schwammende für Schwämme aus Mullit mit 10 ppi (A), (B) und Schwämme aus Siliciumcarbid mit 10 ppi (C), (D). Auftragung des o-Xylol-Umsatzes über die modifizierte Verweilzeit (A) und (C), sowie der relativen Temperaturdifferenz über der modifizierten Verweilzeit (B) und (D) bei $T_R = 370 \text{ }^\circ\text{C}$ und $c_{o\text{-Xylol},0} = 0,5 \text{ Vol.-%}$.

Die Tatsache, dass sich die Anordnungen mit Glasfaserband und mit Ringspalt trotz unterschiedlicher Werte für die Wärmeleitfähigkeit nur relativ

wenig in der auftretenden Temperaturdifferenz unterscheiden, lässt sich dadurch erklären, dass es sich beim angegebenen Wert für Luft um die Ruhewärmeleitfähigkeit handelt. Die effektive Wärmeleitfähigkeit des strömenden Gases im Ringspalt ist somit höher anzusetzen. Zudem ist der Wert für die Wärmeleitfähigkeit des Glasfaserbandes nicht exakt bekannt und konnte nur abgeschätzt werden.

Die vorherrschende Temperatur im Katalysatorbett wirkt sich direkt auf den Umsatzverlauf von o-Xylol aus. Bedingt durch die hohen Reaktionsgeschwindigkeiten und großen Aktivierungsenergien der partiellen Oxidation von o-Xylol (vgl. Kapitel 6.1.2) bewirken bereits kleine Änderungen der Temperatur eine große Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Entsprechend führt die Abdichtung mit Karbonfolie bei gleicher modifizierter Verweilzeit zu kleineren Umsätzen als bei Verwendung von Glasfaserband oder bei Vorhandensein eines Ringspaltes, da hier die mittlere Temperatur im Katalysatorbett um bis zu 5 °C niedriger liegt (Abbildung 7-8, A und C). Vollumsatz von o-Xylol wird letztendlich jedoch in allen Fällen erreicht.

Der niedrigere Umsatzverlauf bei Verwendung von Karbonfolie ist im hier betrachteten Zusammenhang positiv zu bewerten. In Verbindung mit den gemessenen Temperaturen ist ersichtlich, dass Karbonfolie den Wärmetransport zwischen Schwammpackung und Reaktorwand deutlich verbessert und nicht behindert, wie es im Fall von Glasfaserband oder einem Ringspalt der Fall ist. Dies ist insbesondere für die Untersuchungen zum Wärmetransport verschiedener Schwammpackungen von entscheidender Bedeutung. Bei den im Folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden daher alle Schwammpackungen mit Karbonfolie passgenau und spaltfrei in den Reaktor eingebracht.

Zusammenfassend lässt sich somit festhalten, dass ein Ringspalt zwischen Schwammpackung und Reaktorwand zu vermeiden ist, da dieser insbesondere bei feinporigen Schwämmen, deren Druckverlust verhältnismäßig hoch ist, zur Ausbildung einer Bypassströmung führt. Diese hat einen negativen Einfluss auf den o-Xylol-Umsatz und die Selektivität zu PSA. Besonders negativ wirkt sich ein Ringspalt jedoch auch auf den Wärmetransport und somit auf die Entwicklung von Temperaturgradienten aus, da er wie eine Isolationsschicht den Kontakt zwischen dem gut wärmeleitenden Schwamm und der Reaktorwand unterbricht. Die guten Wärmetransporteigenschaften von Schwämmen sind daher nur nutzbar, wenn der Wärmetransport zwischen Schwamm und Reaktorwand entweder durch direkten Kontakt oder durch die Einpassung mit einem gut wärmeleitenden Material gewährleistet wird.

8 Ergebnisse IV – Einfluss der Betriebsparameter und des Katalysatorträgers auf das Prozessverhalten in der partiellen Oxidation von o-Xylol

Nachfolgend wird der Einfluss der Betriebsparameter (Eingangskonzentration, Wandtemperatur und Volumenstrom) sowie der Wärmetransporteigenschaften verschiedener Katalysatorträger auf das Prozessverhalten untersucht und erläutert. Dazu wurden polytrope Reaktionsstudien im Zapfstellenreaktor durchgeführt. Als Katalysatorträger wurde eine Kugelschüttung als Referenzpackung mit drei verschiedenen Schwammpackungen verglichen, welche mit Karbonfolie spaltfrei in den Reaktor eingebracht wurden. Die Schwammpackungen wurden so ausgewählt, dass sie sich sowohl in ihrer Morphologie als auch in der volumenspezifischen Oberfläche und der Feststoffwärmeleitfähigkeit gegenüber der Referenzpackung unterschieden. Details zu den verwendeten Katalysatorträgern wurden bereits in Kapitel 5.2 erläutert.

8.1 Vergleichbarkeit der untersuchten Katalysatorpackungen

Zunächst war es erforderlich, dass die verschiedenen Katalysatorpackungen identische katalytische Eigenschaften, d. h. gleiche Aktivität und Selektivität, aufweisen. Hierzu wurden sowohl die Kugelschüttung als auch die Schwammpackungen (siehe Tabelle 5-2) mit der gleichen Aktivkomponente aus FSP-Nanopartikeln (10V30-22 HE-FSP, Tabelle 5-1) beschichtet. Weiterhin wurde die abgeschiedene Masse an Aktivkomponente (ca. 4 g) und die Katalysatorbettlänge mit 1,5 m in allen Fällen konstant gehalten. Damit ergab sich für alle untersuchten Katalysatorpackungen die gleiche Katalysatorschüttdichte von ca. $8,1 \text{ kg}_{\text{Kat}}/\text{m}^3$ (Anhang, Kapitel 13.1.1). Bei gleicher Schüttdichte kommt es aufgrund der unterschiedlichen volumenspezifischen Oberflächen der untersuchten Trägerstrukturen zu unterschiedlichen Schichtdicken der aktiven Phase auf dem Träger. Das ist jedoch unbedenklich, solange die erhaltenen Schichtdicken ausreichend dünn sind, um eine Beeinflussung des katalytischen Verhaltens durch innere Stofftransporteinflüsse auszuschließen (vgl. Kapitel 6.2). Dies ist nach den Berechnungen der Weisz-Zahl und des Porennutzungsgrades für alle untersuchten Packungen der Fall (siehe Anhang, Kapitel 13.2.4, Tabelle 13-7).

In isothermen Messungen wurde zunächst überprüft, ob die Beschichtung der untersuchten Trägerstrukturen erfolgreich war und die katalytischen Eigen-

schaften identisch sind. Abbildung 8-1 zeigt die Ergebnisse für eine Reaktortemperatur von 370 °C in der Auftragung des o-Xylol-Umsatzes als Funktion der modifizierten Verweilzeit.

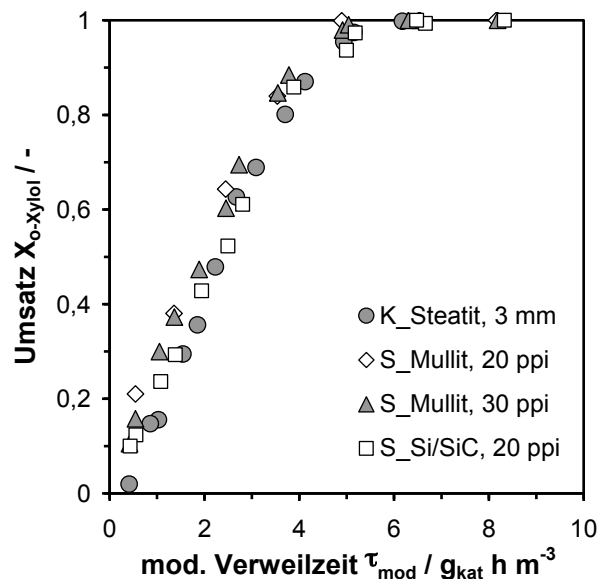


Abbildung 8-1: Vergleich der Aktivität aller untersuchten Katalysatorpackungen. Auftragung des o-Xylol-Umsatzes als Funktion der modifizierten Verweilzeit bei $T_R = 370 \text{ °C}$ und $c_{\text{o-Xylol},0} = 0,5 \text{ Vol.-%}$.

Es wird deutlich, dass annähernd gleiche Umsatzverläufe für alle untersuchten Katalysatorpackungen erhalten werden. Lediglich geringe Abweichungen im Bereich kleiner Werte der modifizierten Verweilzeit sind zu erkennen. Hier scheint die Aktivität der 20 ppi Mullit-Schwammpackung am größten zu sein, während die der Kugelschüttung am geringsten ist. Diese Unterschiede sind möglicherweise auf geringe Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der abgeschiedenen Masse an Aktivkomponente auf den verschiedenen Trägern sowie auf geringe Abweichungen der isothermen Reaktortemperatur von $T_R = 370 \text{ °C}$ zurückzuführen. Letzteres führt aufgrund der hohen Aktivierungsenergien und Reaktionsgeschwindigkeiten der partiellen Oxidation von o-Xylol bereits bei kleinen Abweichungen in der Temperatur zu messbaren Umsatzunterschieden. Darüber hinaus ist die experimentelle Bestimmung kleiner Umsätze ungenauer, was ebenfalls zu den beobachteten Abweichungen beitragen kann.

Die Selektivitätsverläufe der Produkte und Zwischenprodukte sind als Funktion des o-Xylol-Umsatzes für alle Katalysatorpackungen in Abbildung 8-2 dargestellt. In dieser sowie in allen folgenden Abbildungen dienen die gestrichelt dargestellten Hilfslinien der Veranschaulichung der gemessenen

Kurvenverläufe. Ihnen liegt kein kinetisches Modell oder eine Reaktorsimulation zu Grunde, wie es in Kapitel 6.5 gezeigt wurde.

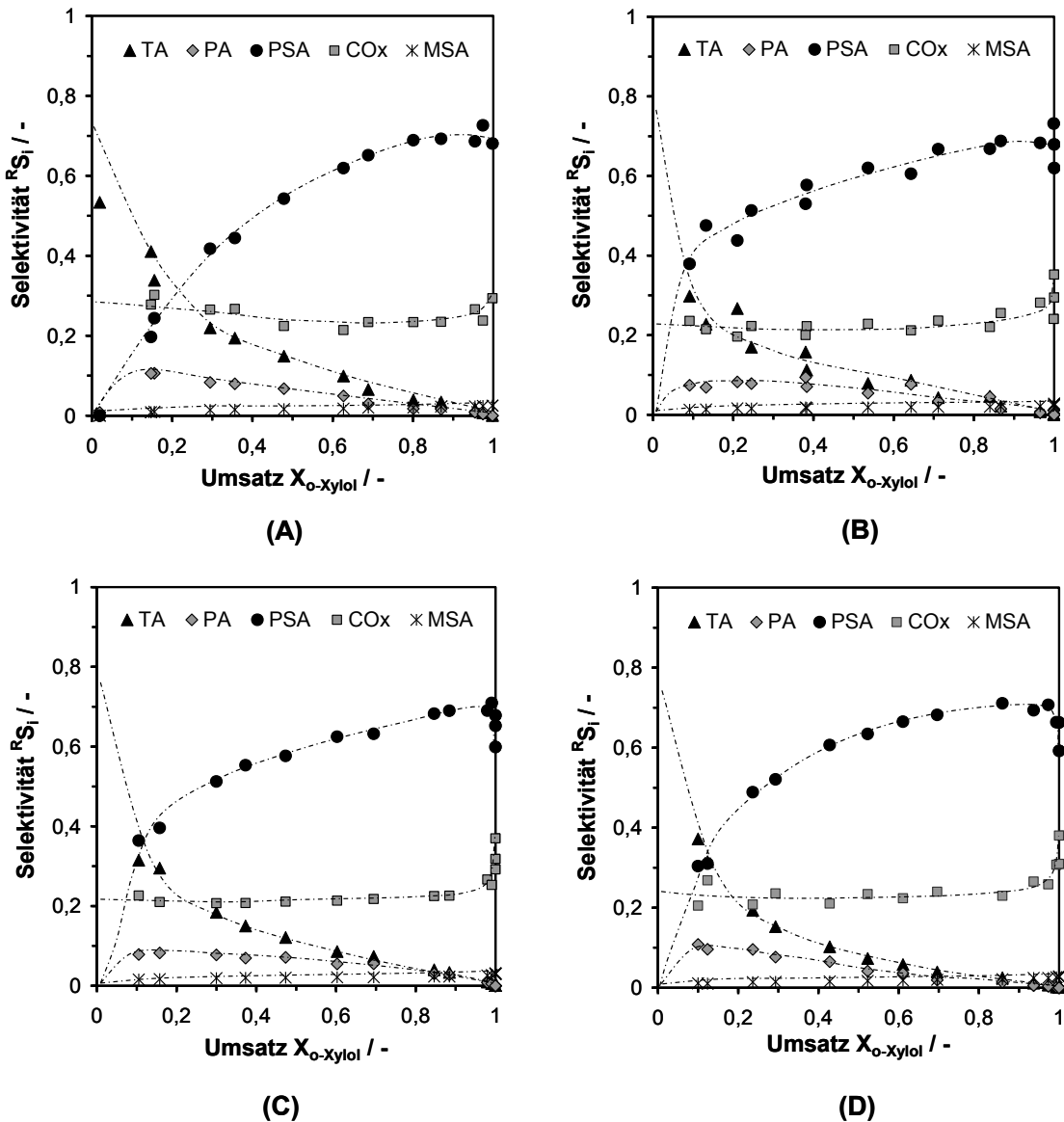


Abbildung 8-2: Vergleich der untersuchten Katalysatorpackungen bezüglich ihrer Produktverteilung. Auftragung der Selektivitäten zu TA, PA, PSA, CO_x und MSA als Funktion des o-Xylol-Umsatzes bei $T_R = 370\text{ °C}$ und $c_{o\text{-Xylol},0} = 0,5\text{ Vol.-%}$. A) Kugelschüttung, (B) 20 ppi Mullit, (C) 30 ppi Mullit und (D) 20 ppi Si/SiC-Schwammpackung.

Sowohl bei der Kugelschüttung (vgl. Kapitel 6.1) als auch bei den Schwammpackungen werden ausschließlich o-Tolualdehyd und CO_x als Primärprodukte der partiellen Oxidation von o-Xylol detektiert. Bei Vollumsatz von o-Xylol sind nur noch das Zielprodukt Phthalsäureanhydrid und die Nebenprodukte Maleinsäureanhydrid und CO_x im Gasstrom vertreten, wobei die Werte für die Selektivitäten bei allen untersuchten Packungen vergleichbar sind

und für PSA bei ca. 70 %, für MSA bei ca. 3 % und für CO_x bei ca. 27 % liegen. Speziell für PSA und CO_x sind diese Werte jedoch gewissen Schwankungen unterworfen, da es nahe Vollumsatz von o-Xylol, wie bereits eingehend erläutert, zur Totaloxidation von PSA kommen kann, was in allen Fällen auch beobachtet wurde. Die geringen Abweichungen im Verlauf der Selektivitäten zu PSA und TA insbesondere bei o-Xylol-Umsätzen zwischen 10 und 30 % können auf keine eindeutige Ursache zurückgeführt werden, beeinflussen jedoch nicht das Verhalten im restlichen Umsatzbereich.

Es kann somit festgehalten werden, dass die katalytischen Eigenschaften der Kugelschüttung sowie der drei Schwammpackungen annähernd identisch sind und nur durch das intrinsische Verhalten der verwendeten Aktivkomponente bestimmt werden. Innere Stofftransporteinflüsse sowie Wechselwirkungen der Aktivkomponente mit dem Material des Trägers können ausgeschlossen werden. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für die folgenden Betrachtungen zum Wärmetransportverhalten.

8.2 Temperaturprofil und Reaktionsverlauf

Im Folgenden Kapitel wird zunächst noch einmal kurz auf die Durchführung einer Messung unter polytropen Bedingungen (siehe Kapitel 4.3.1) eingegangen. Anschließend werden beispielhaft die gemessenen Temperatur- und Umsatzverläufe erläutert und Besonderheiten herausgestellt.

Bei der polytropen Betriebsweise gewährleistet die konstante Leistungsabgabe der elektrischen Heizungen eine konstante Wandtemperatur (T_W), während der Trägergasstrom durch die Anlage strömt. Das Edukt o-Xylol wird zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nicht dosiert. Wird dann mit der Dosierung von o-Xylol begonnen, bildet sich ein Temperaturprofil über die Katalysatorbettlänge aus, welches allein von den eingestellten Betriebsparametern und der verwendeten Katalysatorpackung bzw. deren Wärmetransporteigenschaften abhängt.

Abbildung 8-3 (A) zeigt den Verlauf der Katalysatorbetttemperatur als Funktion der Katalysatorbettlänge nach Erreichen des stationären Zustandes. Es zeigt sich, dass sich ähnlich zum industriellen Reaktor auch im Zapfstellenreaktor ein Temperaturprofil ausbildet. Ausgehend von einer Eintrittstemperatur, welche der zuvor eingestellten Wandtemperatur von 350 °C entspricht, steigt die Temperatur bis zu einer Hot-Spot-Temperatur von 390 °C an. Dahinter fällt die Temperatur deutlich ab und erreicht am Reaktorausgang annähernd wieder die eingestellte Wandtemperatur. Der o-Xylol-Umsatz steht in direktem Zusammen-

hang mit dem Temperaturprofil und ist in Abbildung 8-3 (B) ebenfalls als Funktion der Katalysatorbettlänge dargestellt. Wie zu erwarten war, ist der Umsatz in den ersten 30 cm des Katalysatorbettes noch recht gering, da hier die Temperatur noch verhältnismäßig niedrig ist. Mit zunehmender Temperatur steigt die Reaktionsgeschwindigkeit exponentiell an und es ist ein starker Umsatzzanstieg im Bereich der höchsten Temperatur im Katalysatorbett zu beobachten, was zu einem S-förmigen Verlauf der Umsatzkurve führt. Sobald Vollumsatz in o-Xylol erreicht ist, wird keine Reaktionswärme mehr freigesetzt und die Katalysatorbetttemperatur nimmt deutlich ab. Der hier beschriebene Verlauf und die aufgezeigten Zusammenhänge zeigen sich bei allen durchgeführten Versuchen, wobei die Reproduzierbarkeit der Messungen sehr gut ist (Anhang, Kapitel 13.6.1). Es ergeben sich jedoch abhängig von den eingestellten Betriebsparametern und den verwendeten Katalysatorpackungen individuelle Temperatur- und Umsatzverläufe.

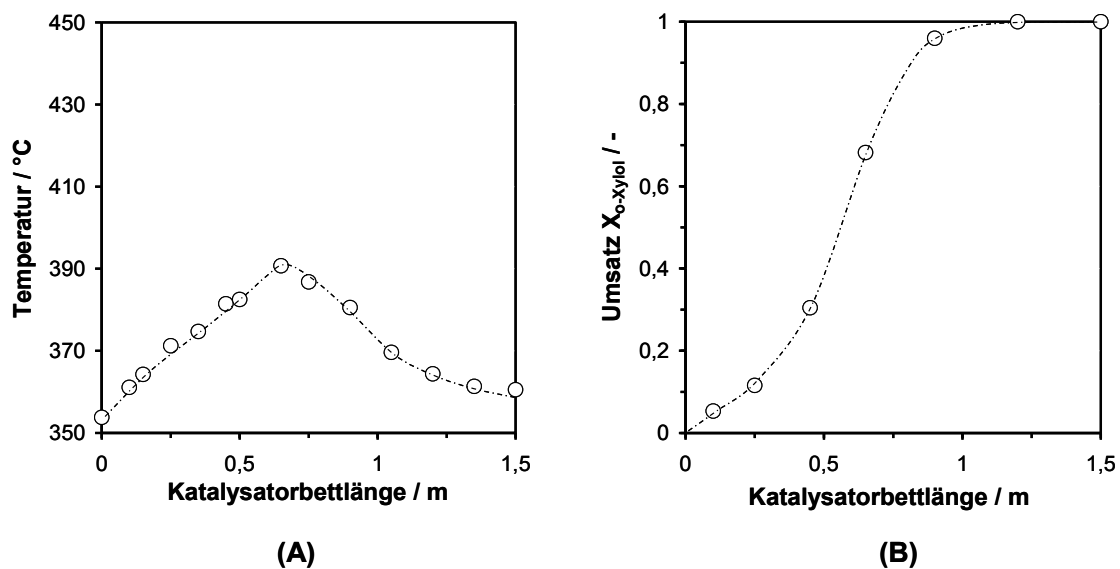


Abbildung 8-3: Typischer Verlauf von Temperatur und o-Xylol-Umsatz über die Katalysatorbettlänge am Beispiel der Kugelschüttung. (A) Temperatur als Funktion der Katalysatorbettlänge, (B) o-Xylol-Umsatz als Funktion der Katalysatorbettlänge. $T_W = 350 \text{ °C}$, $\dot{V}_{ges} = 0,59 \text{ Nm}^3/\text{h}$ und $c_{o\text{-Xylol},0} = 11,8 \text{ g/Nm}^3$.

Vergleicht man die Ergebnisse in Abbildung 8-3 mit jenen aus der Simulation eines industriellen Reaktors in Kapitel 6.5, Abbildung 6-14, so können daraus Schlussfolgerungen bezüglich der Reaktionskinetik als auch hinsichtlich einer Modellierung des Zapfstellenreaktors gezogen werden.

Die Form der Temperatur- und Umsatzkurve entspricht qualitativ jener, welche in der Simulation mit der Reaktionskinetik aus dieser Arbeit erhalten wurde. Insbesondere werden der S-förmige Verlauf des Umsatzes und das

gestreckte Temperaturprofil mit einem Hot-Spot in der Mitte des Katalysatorbettes sehr gut beschrieben. Obwohl dieser Vergleich rein qualitativ zu bewerten ist, da sich die Reaktor- und Betriebsbedingungen teilweise stark voneinander unterscheiden, bestätigen sich jedoch auch auf experimentelle Weise die zuvor aufgezeigten Unterschiede zur Kinetik von Calderbank et al.

Es wird aber auch deutlich, dass im Zapfstellenreaktor bei einer verhältnismäßig kleinen o-Xylol-Eingangskonzentration bereits eine ähnlich hohe Hot-Spot-Temperatur beobachtet wird wie bei einer höheren Eingangskonzentration in den Simulationsrechnungen. Auch der Vergleich mit Prozessdaten zu PSA-Reaktoren aus der Literatur [4, 5, 9] macht diesen Unterschied, wenngleich in einem geringeren Ausmaß, deutlich. Diese Abweichungen lassen sich vermutlich auf Unterschiede in der äußeren Wärmeabfuhr von Zapfstellenreaktor und industriellem Rohrbündelreaktor zurückführen. Wie in Kapitel 4.3.1 bereits erläutert, wird im industriellen Rohrbündelreaktor die Reaktionswärme durch eine Salzschnmelze abgeführt, wodurch eine weitgehend konstante Wandtemperatur gewährleistet ist. Im Gegensatz dazu wird der Zapfstellenreaktor vor Reaktionsbeginn auf eine konstante Wandtemperatur gebracht und die dazu notwendige elektrische Heizleistung im Folgenden konstant gehalten. Der Wärmeübergang zwischen Reaktorrohr und Heizung sowie zu der den Zapfstellenreaktor umgebenden dünnen Schicht aus Isoliermaterial und Luft ist jedoch schlechter als bei einer Salzschnmelze. Dadurch kann es im Zapfstellenreaktor auch zur Ausprägung eines Temperaturprofils in der Reaktorwand kommen. Dieses sowie die insgesamt schlechteren äußeren Wärmeabfuhreigenschaften des Zapfstellenreaktors führen im Gegensatz zum industriellen Reaktor zu den beobachteten hohen Hot-Spot-Temperaturen bei vergleichsweise kleinen Eingangskonzentrationen.

Es ist offensichtlich, dass die nicht idealen Wärmeabfuhrbedingungen des Zapfstellenreaktors nur unzureichend zu quantifizieren sind. Eine Reaktormodellierung der im Folgenden vorgestellten Ergebnisse wie auch der Versuch, über diese auf die Wärmetransporteigenschaften der verschiedenen Schwammträger zurückzuschließen, ist folglich nicht sinnvoll. Der angestrebte qualitative Vergleich der verschiedenen Trägerstrukturen ist hiervon jedoch nicht beeinflusst, da die äußeren Wärmeabfuhrbedingungen sowie die entsprechende Versuchsdurchführung für alle untersuchten Katalysatorpackungen unverändert blieben.

8.3 Einfluss der Betriebsparameter auf das Prozessverhalten

Die genaue Kenntnis des Betriebsbereichs eines industriellen Reaktors sowie des Einflusses der Betriebsparameter auf das Prozessverhalten sind für einen sicheren und leistungsoptimierten Betrieb von großer Bedeutung. Auf dem Gebiet des PSA-Prozesses wird von Anastasov et al. [6] aufgezeigt, wie sich das Prozessverhalten durch Variationen in den Betriebsparametern verändert. Insbesondere wurde der Einfluss von Eingangskonzentration, Kühlmitteltemperatur, Gaseintrittstemperatur und Volumenstrom eingehend untersucht.

Für die hier durchgeführten Versuche am Zapfstellenreaktor sollte daher ebenfalls der Einfluss der prozessrelevanten Betriebsparameter Eingangskonzentration, Wandtemperatur und Volumenstrom auf das Prozessverhalten untersucht werden. Dabei wird insbesondere die Lage und Höhe des Hot-Spots, der Verlauf des o-Xylol-Umsatzes entlang des Katalysatorbettes sowie die Selektivität zum Wertprodukt Phthalsäureanhydrid betrachtet.

Diese Versuchsreihen wurden zudem mit verschiedenen Katalysatorpackungen durchgeführt um zu untersuchen, inwiefern sich der verwendete Träger neben den Betriebsparametern auf das Prozessverhalten auswirkt.

8.3.1 Einfluss der Eingangskonzentration

Die o-Xylol-Eingangskonzentration wirkt sich als wichtiger Betriebsparameter direkt auf die Produktivität bzw. die erzielbare Raum-Zeit-Ausbeute des PSA-Prozesses aus. Abbildung 8-4 zeigt den Einfluss der Eingangskonzentrationen auf das Temperaturprofil und den o-Xylol-Umsatz entlang des Katalysatorbettes am Beispiel der katalytisch beschichteten Kugelschüttung. Die Hot-Spot-Temperatur (T_{HS}) steigt von 391 °C auf 422 °C, wenn die Eingangskonzentration von 11,8 g/Nm³ auf 22,6 g/Nm³ erhöht wird. Zudem wird die Lage des Hot-Spots von 0,65 m auf 0,9 m in Richtung Reaktorausgang verschoben. Dies wirkt sich ebenfalls auf den o-Xylol-Umsatz aus, welcher eine ähnliche Verschiebung in Richtung des Reaktorausgangs erfährt. Detaillierte Informationen über das Verhalten industrieller PSA-Reaktoren sind nur selten in der Literatur zu finden. Der starke Anstieg des Temperaturprofils mit steigender Eingangskonzentration ist jedoch aufgrund der hohen Wärmetönung der Reaktion zu erwarten gewesen und deckt sich mit Messungen, welche an einem industriellen Reaktor durchgeführt wurden [6]. Bezüglich der Hot-Spot-Position wird für industrielle Reaktoren allerdings berichtet, dass diese sich vorzugsweise im ersten Drittel des Katalysatorbettes befindet [4, 6]. Über eine signifikante Verschiebung des Hot-Spots mit steigender Eingangskonzentration, wie es in dieser Arbeit zu

beobachtet ist, wird hingegen nicht berichtet. Es ist daher anzunehmen, dass das hier beobachtete Verhalten vor allem auf die in Kapitel 6.1.2 beschriebene starke Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Eingangskonzentration zurückzuführen ist.

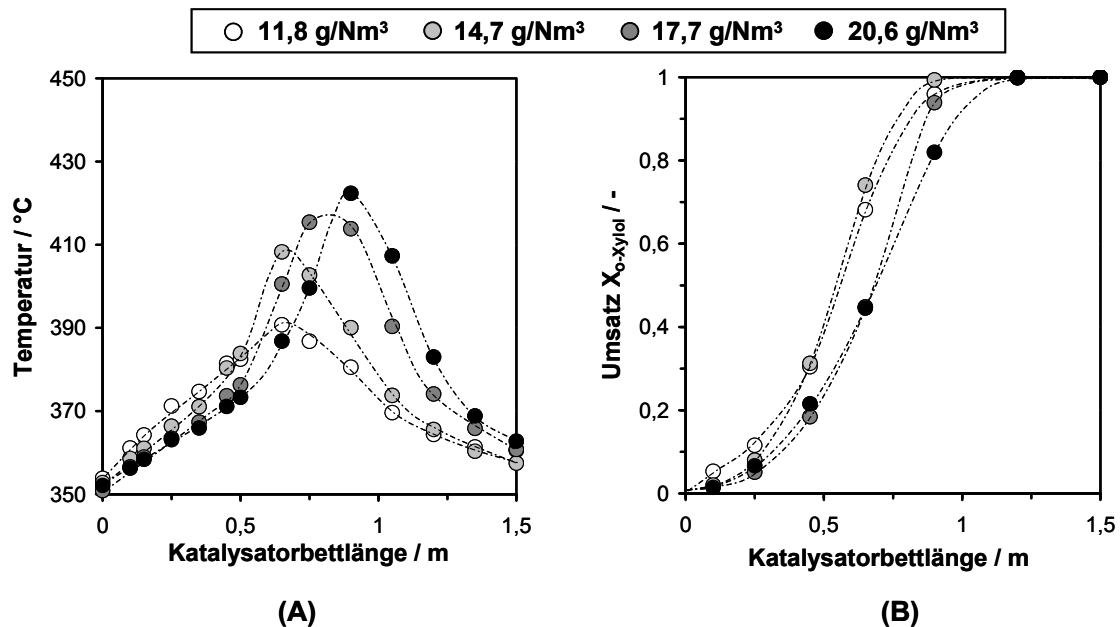


Abbildung 8-4: Einfluss der o-Xylol-Eingangskonzentration auf das Prozessverhalten der Kugelschüttung. (A) Temperatur als Funktion der Katalysatorbettlänge, (B) o-Xylol-Umsatz als Funktion der Katalysatorbettlänge. $T_W = 350 \text{ °C}$ und $\dot{V}_{ges} = 0,59 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

Für die Katalysatorpackungen aus 10 ppi und 20 ppi Mullit- sowie aus 20 ppi Si/SiC-Schwämmen ergeben sich ähnliche Abhängigkeiten bezüglich einer Steigerung der Eingangskonzentration, wie sie für die Kugelschüttung beobachtet wurden. Die exakten Temperaturprofile und Umsatzverläufe unterscheiden sich teilweise jedoch beträchtlich (siehe Anhang, Kapitel 13.6.2), was primär auf Unterschiede im Wärmetransportverhalten der verschiedenen Packungen zurückgeführt werden kann und in Kapitel 8.4 eingehend diskutiert wird. Die Verschiebungen der Hot-Spot-Position als charakteristischer Punkt des Temperaturprofils entlang des Katalysatorbetts ist für steigende Eingangskonzentrationen und für alle untersuchten Katalysatorpackungen in Abbildung 8-5 dargestellt und macht die zuvor genannten Unterschiede deutlich. An dieser Stelle sei jedoch angemerkt, dass die Anzahl der Thermoelemente im Bereich des Rektorausgangs abnimmt und ihr Abstand zueinander zunimmt (siehe Abbildung 4-4). Daher ist es gerade in diesem Bereich etwas schwieriger, die exakte Hot-Spot-Position zu bestimmen.

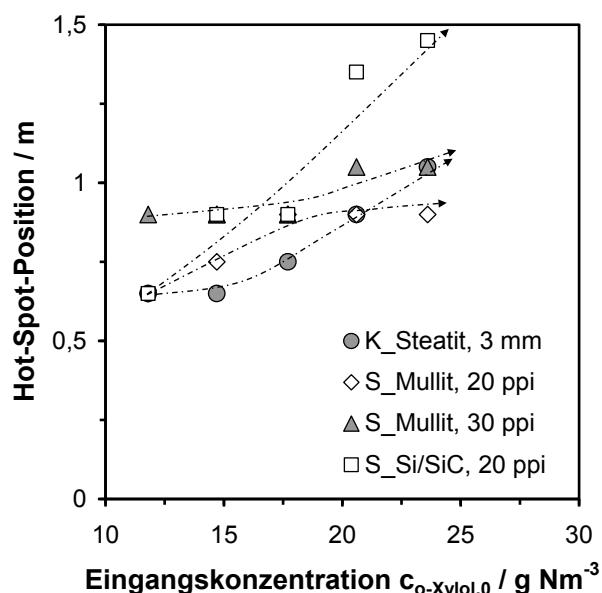


Abbildung 8-5: Einfluss der Eingangskonzentration auf die Hot-Spot-Position im Katalysatorbett für alle untersuchten Katalysatorpackungen. $T_W = 350 \text{ °C}$ und $\dot{V}_{ges} = 0,59 \text{ Nm}^3/\text{h}$

8.3.2 Einfluss der Wandtemperatur

Die Wandtemperatur (T_W), welche in industriellen Reaktoren der Kühlmitteltemperatur entspricht, ist ein kritischer Parameter beim Betrieb von Rohrbündelreaktoren, insbesondere in Zusammenhang mit stark exothermen Reaktionen wie der partiellen Oxidation von o-Xylol [6]. Entsprechend deutlich ist der Einfluss der Wandtemperatur auf das Temperaturprofil und den o-Xylol-Umsatzverlauf bei den Versuchsreihen im Zapfstellenreaktor. Am Beispiel der 20 ppi Mullit-Schwammpackung ist in Abbildung 8-6 (A) zu sehen, dass eine Steigerung der Wandtemperatur von 345 °C auf 360 °C zu einem starken Anstieg der Hot-Spot-Temperatur von 369 °C auf 424 °C führt. Zugleich wird die Hot-Spot-Position sowie die Reaktionsfront in der Auftragung des o-Xylol-Umsatzes über die Katalysatorbettlänge (Abbildung 8-6, B) stark in Richtung Reaktoreingang verschoben. Als Konsequenz wird Vollumsatz von o-Xylol immer weiter vorne im Katalysatorbett erreicht. Dieser starke Einfluss der Wandtemperatur lässt sich auf die deutliche Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit zurückführen, welche sich in etwa verdoppelt, wenn die Reaktionstemperatur um 10 °C steigt.

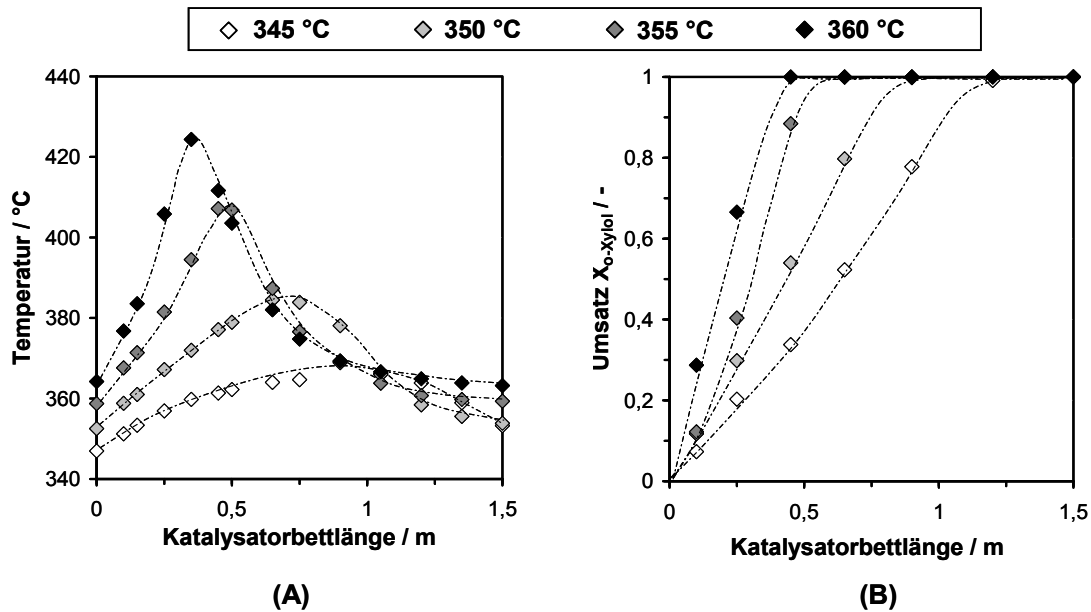


Abbildung 8-6: Einfluss der Wandtemperatur auf das Prozessverhalten der 20 ppi Mullit-Schwammpackung. (A) Temperatur als Funktion der Katalysatorbettlänge, (B) o-Xylol-Umsatz als Funktion der Katalysatorbettlänge. $\dot{V}_{ges} = 0,59 \text{ Nm}^3/\text{h}$ und $c_{o-Xylol,0} = 11,8 \text{ g/Nm}^3$.

Der Verlauf von Temperatur und o-Xylol-Umsatz, wie er für eine Wandtemperatur von 360 °C erhalten wird, ist typisch für den industriellen Prozess, da hier der Hot-Spot nahe am Reaktoreingang liegt und Vollumsatz bereits bis zur Mitte des Katalysatorbettes erreicht wird [4 – 6, 9, 29] (siehe Kapitel 2.4). In industriellen PSA-Reaktoren wird der hintere Teil des Katalysatorbettes primär für die Weiteroxidation der Zwischenprodukte (o-Tolualdehyd und Phthalid) genutzt, um am Reaktorausgang eine maximale PSA-Selektivität zu erreichen [5]. Zudem muss die Konzentration der Zwischenprodukte so weit wie möglich reduziert werden, da insbesondere Phthalid einen stark negativen Einfluss auf die Produktqualität von Phthalsäureanhydrid hat [4, 42].

Bei dem hier verwendeten und durch das Verfahren der Flammensprühpyrolyse hergestellten Katalysator war jedoch ein anderes Selektivitätsverhalten zu beobachten. Aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeiten der Zwischenprodukte wurde die maximale PSA-Selektivität bereits mit Erreichen des o-Xylol-Vollumsatzes erzielt und die beiden Zwischenprodukte TA und PA konnten nicht mehr im Produktgasstrom detektiert werden.

Das Vorhandensein eines längeren Katalysatorbettes, als es zum Erreichen des o-Xylol-Vollumsatzes notwendig ist, ist unter Verwendung des FSP-Katalysators indes sogar nachteilig, da das Wertprodukt PSA zu CO_x weiteroxidiert wird. In Tabelle 8-1 sind die Selektivitäten zu PSA und CO_x jeweils am Ort des o-Xylol-Vollumsatzes und am Katalysatorbettende für alle untersuchten

Wandtemperaturen zusammengefasst. Es wird deutlich, dass mit steigender Wandtemperatur immer weiter vorne im Katalysatorbett Vollumsatz und somit die maximale PSA-Ausbeute erreicht wird. Bis zum Reaktorausgang kann im Falle einer Wandtemperatur von 360 °C der Rückgang der PSA-Selektivität bzw. der Ausbeute bis zu 12 % betragen.

Tabelle 8-1: Selektivität zu PSA und CO_x am Ort des o-Xylol-Vollumsatzes und am Ende des Katalysatorbettes bei verschiedenen Wandtemperaturen am Beispiel der 20 ppi Mullit-Schwammpackung.

Wandtemperatur $T_W, \text{ }^\circ\text{C}$	o-Xylol-Vollumsatz			Katalysatorbettende	
	$L_{\text{Bett}}, \text{ m}$	$^R S_{\text{PSA}}, \%$	$^R S_{\text{CO}_x}, \%$	$^R S_{\text{PSA}}, \%$	$^R S_{\text{CO}_x}, \%$
345	1,5	77	21	77	21
350	0,9	76	20	72	25
355	0,65	76	20	67	29
360	0,45	76	21	64	32

Diese starke Neigung zur Totaloxidation von PSA am FSP-Katalysator ist sicherlich nachteilig, könnte jedoch durch die Zugabe von Promotoren bei der Herstellung des Katalysators vermindert werden. So ist bekannt, dass beispielweise geringe Mengen Phosphorpentoxid die Totaloxidation von PSA vermindern [28, 41].

Für die weiteren untersuchten Katalysatorpackungen sind die Ergebnisse, die bei Variation der Wandtemperatur erhalten wurden, im Anhang (Kapitel 13.6.3) aufgeführt. In der zusammenfassenden Darstellung der Hot-Spot-Position als Funktion der Wandtemperatur (Abbildung 8-7) wird deutlich, dass für alle Katalysatorpackungen eine hohe Sensibilität bezüglich der Wandtemperatur besteht und ein Temperaturanstieg in allen Fällen eine sehr ähnliche Verschiebung des Hot-Spots in Richtung des Reaktoreingangs bewirkt.

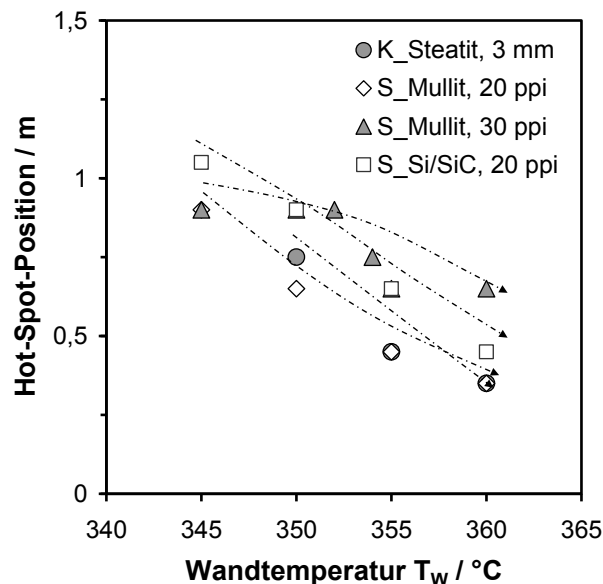


Abbildung 8-7: Einfluss der Wandtemperatur auf die Hot-Spot-Position im Katalysatorbett für alle untersuchten Katalysatorpackungen. $\dot{V}_{ges} = 0,59 \text{ Nm}^3/\text{h}$ und $c_{o\text{-Xylol},0} = 11,8 \text{ g/Nm}^3$.

8.3.3 Einfluss des Volumenstroms

Der Volumenstrom steht ebenso wie die Eingangskonzentration in einem linearen Zusammenhang mit der Produktivität bzw. der Raum-Zeit-Ausbeute des PSA-Prozesses. In Abbildung 8-8 wird der Einfluss des Volumenstroms auf das Temperaturprofil und den o-Xylol-Umsatz entlang des Katalysatorbettes am Beispiel der 20 ppi Mullit-Schwammpackung dargestellt.

Wird der Volumenstrom wie im hier betrachteten Fall von $0,41 \text{ Nm}^3/\text{h}$ auf $0,71 \text{ Nm}^3/\text{h}$ annähernd verdoppelt, so führt dies zu einer starken Verschiebung der Hot-Spot-Position in Richtung des Reaktorausgangs (von $0,5 \text{ m}$ nach $1,1 \text{ m}$), während die Hot-Spot-Temperatur von 399 °C auf 385 °C leicht sinkt. In gleicher Weise wie der Hot-Spot wird auch die Umsatzkurve stark in Richtung Reaktorausgang verschoben, wobei der Punkt, an welchem o-Xylol-Vollumsatz erreicht wird, stets ca. $0,2 - 0,3 \text{ m}$ hinter dem jeweiligen Hot-Spot liegt. In Studien an einem industriellen PSA-Reaktor konnte von Anastasov et al. [6] eine ähnliche Absenkung der Hot-Spot-Temperaturen mit steigendem Volumenstrom beobachtet werden. Dieser Sachverhalt lässt sich wie folgt erklären.

Durch die Erhöhung des Volumenstroms steigt bei gleichbleibendem Strömungsquerschnitt die Strömungsgeschwindigkeit, wodurch die Verweilzeit der Gasmoleküle im Reaktionsraum verkürzt wird. Mit reduzierter Verweilzeit sinkt gleichzeitig der differentielle Umsatz (bezogen auf die Katalysator-

bettlänge) aufgrund der kürzeren Kontaktzeit zwischen Reaktionsgas und Katalysator. Vollumsatz von o-Xylol wird somit umso später im Katalysatorbett erreicht, je höher der Volumenstrom ist. Mit der Aufweitung des Bereiches, in dem die Reaktion stattfindet, wird auch die freiwerdende Reaktionswärme auf ein größeres Reaktorvolumen verteilt, wodurch das Temperaturprofil flacher und breiter wird und die Hot-Spot-Temperatur sinkt. Der höhere Volumenstrom kann darüber hinaus zu einem verbesserten konvektiven Wärmeübergang zwischen Gasphase und Schwammpackung beitragen, wodurch das Temperaturprofil weiter absinkt. Dem entgegen steht der höhere Durchsatz von o-Xylol mit steigendem Volumenstrom und konstanter Eingangskonzentration. Dies führt, sofern Vollumsatz erreicht wird, zu einer linearen Zunahme der Produktionsrate als auch der freigesetzten Reaktionswärme pro Zeiteinheit, ohne jedoch die Hot-Spot-Temperatur kleinerer Volumenströme zu erreichen.

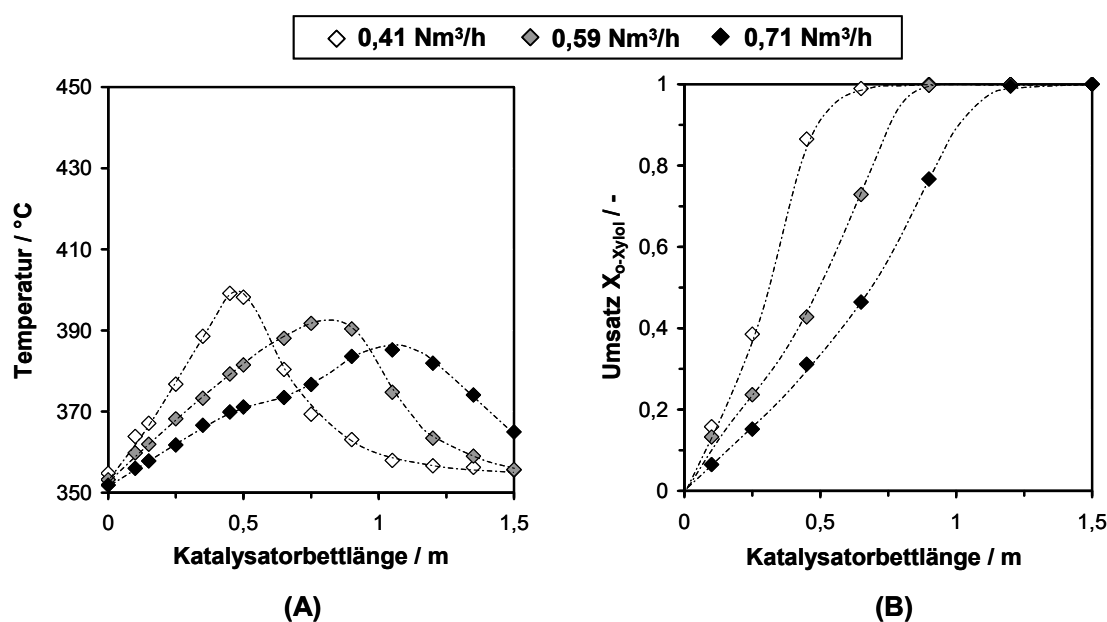


Abbildung 8-8: Einfluss des Volumenstroms auf das Prozessverhalten der 20 ppi Mullit-Schwammpackung. (A) Temperatur als Funktion der Katalysatorbettlänge, (B) o-Xylol Umsatz als Funktion der Katalysatorbettlänge. $T_W = 350 \text{ °C}$ und $c_{o\text{-Xylol},0} = 14,7 \text{ g/Nm}^3$.

Wie bereits in Kapitel 8.3.2 gezeigt werden konnte, ist die Selektivität zu PSA am Rektorausgang von dem Ort im Katalysatorbett abhängig an, welchem bereits das gesamte o-Xylol vollständig umgesetzt wurde. Die Einstellung eines kleinen Volumenstromes führt daher, neben einer Erhöhung der Hot-Spot-Temperatur und einer geringen Produktionsrate, zusätzlich zu einer niedrigen Endselektivität von PSA. Wie am Beispiel eines Volumenstroms von $0,41 \text{ Nm}^3/\text{h}$ zu sehen ist, wird Vollumsatz in o-Xylol bereits bei ca. 0,7 m oder etwa der Hälfte der gesamten Katalysatorbettlänge erreicht. Die Selektivität zu

PSA am Reaktoraustritt beträgt in diesem Fall lediglich 67 %, während sie bei einem Volumenstrom von $0,71 \text{ Nm}^3/\text{h}$, bei welchem Vollumsatz erst kurz vor Katalysatorbettende erreicht wird, 77 % beträgt. So wird deutlich, dass die Wahl eines geeigneten Volumenstroms die Hot-Spot-Temperatur, die Produktivität und die PSA Selektivität positiv beeinflussen kann.

Weitere Beispiele bei anderen Eingangskonzentrationen sowie für eine andere Katalysatorpackung werden im Anhang (Kapitel 13.6.4) gezeigt. Hier können tendenziell ähnliche Effekte beobachtet werden, wobei die Verschiebung der Hot-Spot-Position und die Absenkung der Hot-Spot-Temperatur bei hohen Volumenströmen gegenüber dem zuvor gezeigten Beispiel weniger stark ausgeprägt sind. Dies wird ebenfalls in der zusammenfassenden Darstellung in Abbildung 8-9 deutlich, in der der Einfluss des Volumenstroms auf die Hot-Spot-Position für alle durchgeführten Versuche gezeigt wird.

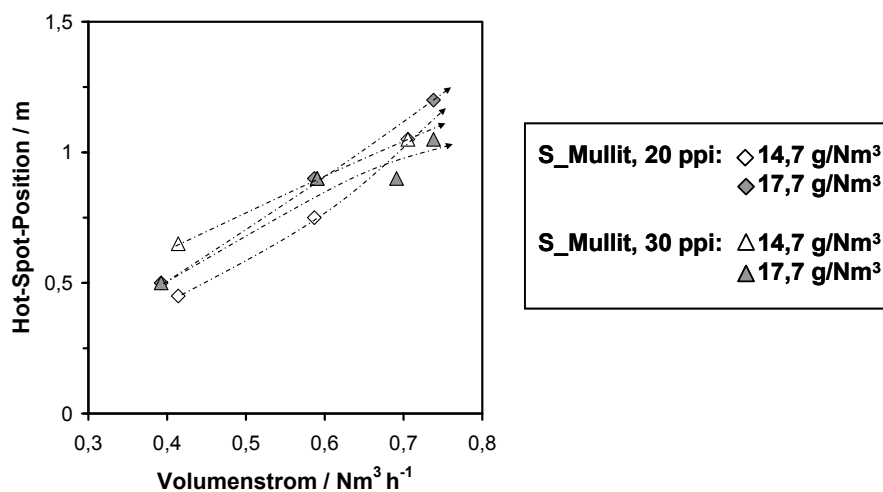


Abbildung 8-9: Einfluss des Volumenstroms auf die Hot-Spot-Position im Katalysatorbett für Schwammpackungen aus Mullit mit 20 ppi und 30 ppi bei jeweils zwei verschiedenen Eingangskonzentrationen. Wandtemperatur $T_W = 350 \text{ °C}$.

8.4 Einfluss des Katalysatorträgers auf die Wärmeabfuhr und das Prozessverhalten

In den vorangegangenen Kapiteln wurde dargelegt, dass die Betriebsparameter Eingangskonzentration, Wandtemperatur und Volumenstrom einen starken Einfluss auf das Prozessverhalten haben. Die beobachteten Abhängigkeiten entsprachen hierbei den theoretischen Erwartungen und in qualitativer Weise den Beobachtungen an industriellen PSA-Reaktoren. Es konnte somit gezeigt werden, dass der Zapfstellenreaktor das Verhalten eines industriellen

Rohrbündelreaktors abbilden kann und dies insbesondere auch für die polytrope Betriebsweise der Fall ist.

Bei der Verwendung verschiedener Katalysatorträger konnten grundsätzlich gleiche Trends bezüglich des Einflusses der Betriebsparameter auf das Prozessverhalten beobachtet werden. Die jeweiligen Temperatur- und Umsatzprofile variieren jedoch teilweise beträchtlich. Da die katalytischen Eigenschaften der untersuchten Katalysatorpackungen praktisch identisch sind (Kapitel 8.1), müssen die beobachteten Abweichungen auf Unterschieden in den Wärmetransporteigenschaften beruhen. Dies soll im Folgenden genauer betrachtet werden, indem die Temperaturprofile und Umsatzverläufe bei allen Katalysatorpackungen und jeweils identischen Betriebsparametern miteinander verglichen werden.

Abbildung 8-10 zeigt die Ergebnisse für alle Katalysatorpackungen, welche bei einem Volumenstrom von $0,59 \text{ Nm}^3/\text{h}$, einer Wandtemperatur von $350 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Eingangskonzentration von $11,8 \text{ g/Nm}^3$ erhalten wurden. Die katalytisch beschichtete Kugelschüttung, welche auch als Referenz für einen industriellen Kontakt dient, bildet das stärkste Temperaturprofil mit einer Hot-Spot-Temperatur von $391 \text{ }^\circ\text{C}$ aus. Bei den Schwammpackungen sind generell flachere Temperaturprofile zu beobachten, wobei die Hot-Spot-Temperaturen vom 20 ppi Mullit- über den 30 ppi Mullit- bis zum 20 ppi Si/SiC-Schwamm mit $385 \text{ }^\circ\text{C}$, $377 \text{ }^\circ\text{C}$ und $369 \text{ }^\circ\text{C}$ kontinuierlich abnehmen. Ein ähnliches Bild zeigt sich für eine höhere Eingangskonzentration von $17,7 \text{ g/Nm}^3$ bei ansonsten gleichbleibenden Betriebsbedingungen. Auch hier werden für die Schwammpackungen im Vergleich zur Kugelschüttung flachere Temperaturprofile mit niedrigeren Hot-Spot-Temperaturen erhalten (Abbildung 8-11). Damit liegen bereits erste deutliche Anzeichen für einen verbesserten Wärmetransport in den Schwammpackungen im Vergleich zur Kugelschüttung vor, wobei die Wärmeleitfähigkeit in der Reihenfolge Kugelschüttung, 20 ppi Mullit, 30 ppi Mullit und 20 ppi Si/SiC-Schwammpackung anzusteigen scheint.

Die gemessenen Umsatzverläufe (Abbildung 8-10, B und Abbildung 8-11, B) spiegeln im Allgemeinen die gemessenen Temperaturprofile wieder. Je flacher sich das Temperaturprofil und je niedriger sich die Hot-Spot-Temperatur einstellt, desto geringer und kontinuierlicher nimmt der Umsatz über die Katalysatorbettlänge zu. Dies ist vor allem bei der 30 ppi Mullit- und der 20 ppi Si/SiC-Schwammpackung der Fall. Für die 20 ppi Mullit-Schwammpackung und die Kugelschüttung, deren Temperaturprofile stärker ausgeprägt sind, wird ein steilerer und im Falle der Kugelschüttung auch ein S-förmiger Anstieg des

o-Xylol-Umsatzes beobachtet, wobei Vollumsatz früher im Katalysatorbett erreicht wird.

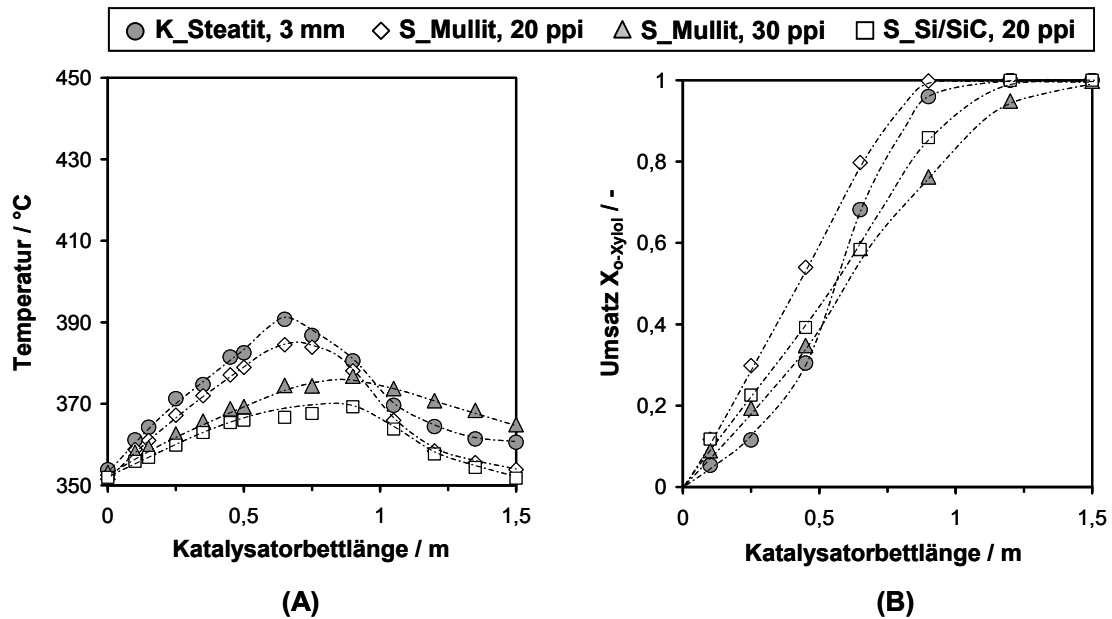


Abbildung 8-10: Einfluss des Katalysatorträgers auf das Prozessverhalten. (A) Temperatur als Funktion der Katalysatorbettlänge, (B) o-Xylol-Umsatz als Funktion der Katalysatorbettlänge. $\dot{V}_{ges} = 0,59 \text{ Nm}^3/\text{h}$, $T_W = 350 \text{ °C}$ und $c_{o\text{-Xylol},0} = 11,8 \text{ g/Nm}^3$.

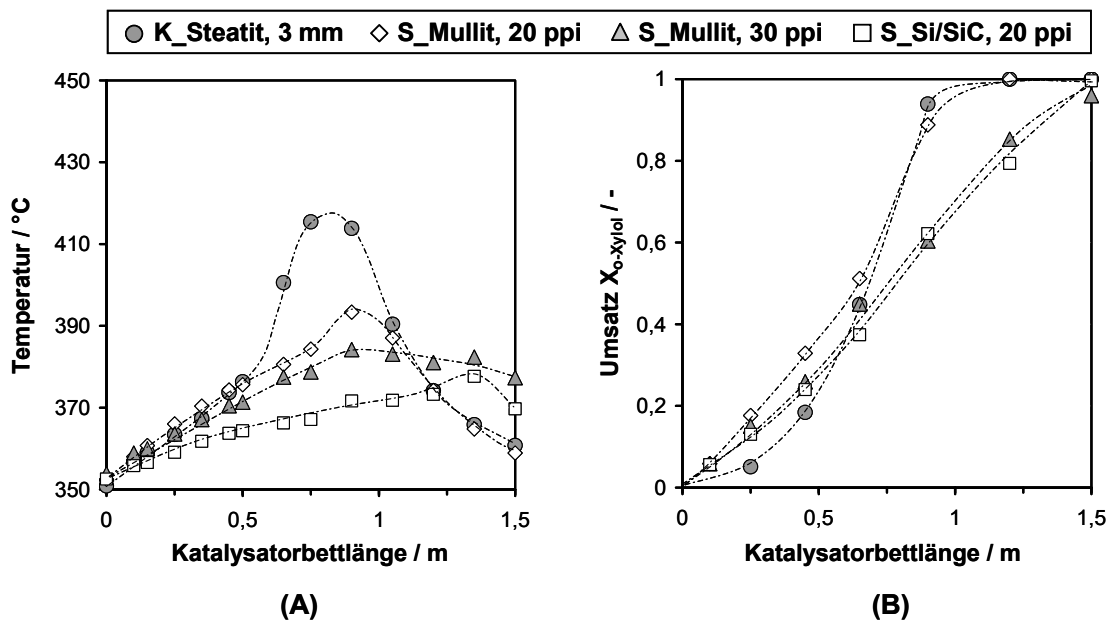


Abbildung 8-11: Einfluss des Katalysatorträgers auf das Prozessverhalten. (A) Temperatur als Funktion der Katalysatorbettlänge, (B) o-Xylol-Umsatz als Funktion der Katalysatorbettlänge. $\dot{V}_{ges} = 0,59 \text{ Nm}^3/\text{h}$, $T_W = 350 \text{ °C}$ und $c_{o\text{-Xylol},0} = 17,7 \text{ g/Nm}^3$.

Hier ergibt sich eine Auffälligkeit, die sich nicht direkt mit den gemessenen Temperaturprofilen erklären lässt. Vergleicht man die Umsatzverläufe der

Kugelschüttung und der Schwammpackungen im ersten Drittel des Reaktors, so fällt auf, dass der Umsatz der Kugelschüttung trotz etwa gleicher Temperaturverläufe in diesem Bereich niedriger verläuft. Eine niedrigere Aktivität der Kugelschüttung im vorderen Teil des Reaktors wurde bereits beim isothermen Vergleich der Packungen beobachtet (siehe Kapitel 8.1). Die genaue Ursache hierfür ist unklar. Sie beeinflusst die allgemeinen Aussagen bezüglich der Unterschiede im Wärmetransport jedoch nicht. Trotz des geringen Umsatzes der Kugelschüttung im ersten Reaktordrittel und der somit geringeren freigesetzten Reaktionswärme resultiert eine vergleichsweise hohe Temperatur im Katalysatorbett und untermauert damit die fehlende Fähigkeit der Kugelschüttung, die freigesetzte Reaktionswärme effizient abzuführen.

Die Unterschiede in den Wärmetransporteigenschaften der untersuchten Katalysatorpackungen werden besonders in der Auftragung der Temperatur als Funktion des o-Xylol-Umsatzes deutlich (Abbildung 8-12). Hier werden über den kompletten Umsatzbereich in der Kugelschüttung höhere Temperaturen im Katalysatorbett als in den Schwammpackungen gemessen, wobei auch hier wieder die 20 ppi Si/SiC-Schwammpackung das niedrigste Temperaturprofil ausbildet. Da die freigesetzte Reaktionswärme bei gleichem Selektivitätsverhalten direkt mit dem o-Xylol-Umsatz zusammenhängt, ist eine resultierende niedrigere Katalysatorbetttemperatur bei gegebenem Umsatz die Folge von verbesserten Wärmetransporteigenschaften der jeweiligen Katalysatorpackung. Die Ergebnisse für Eingangskonzentrationen von $14,7 \text{ g/Nm}^3$ und $20,6 \text{ g/Nm}^3$ sind ergänzend im Anhang (Kapitel 13.6.5) dargestellt und bestätigen die obigen Aussagen.

Um die Zusammenhänge von Katalysatorbetttemperatur, o-Xylol-Umsatz und Wärmeabfuhr deutlich zu machen, wird nachfolgend beschrieben, welche Ergebnisse bei stark unterschiedlichen Wärmetransporteigenschaften der Katalysatorpackungen zu erwarten sind. Mit Reaktionsbeginn am Eingang der katalytischen Packung wird Reaktionswärme freigesetzt. Abhängig von der Fähigkeit des Katalysatorträgers, diese Wärme aus dem Reaktionsraum abzuführen, resultiert eine mehr oder weniger starke Erwärmung des Reaktionsgases stromabwärts. Diese führt zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit sowie des Umsatzes und folglich zu weiterer freigesetzter Reaktionswärme. In Abhängigkeit der Wärmetransporteigenschaften der eingesetzten Katalysatorpackungen bilden sich somit unterschiedlich stark ausgeprägte Temperaturprofile aus. Eine gute Wärmeabfuhr an die Umgebung führt zu flachen Temperaturprofilen mit einer niedrigen Hot-Spot-Temperatur sowie einem kontinuierlichen Anstieg des Umsatzes. Ist die Wärmeabfuhr aus

dem Reaktionsraum hingegen schlecht, stellt sich eine starke Zunahme der Temperatur unmittelbar am Reaktoreintritt ein, welche in einer hohen Hot-Spot-Temperatur sowie einem deutlich steileren Anstieg des Umsatzes resultiert. Diese grundlegenden Überlegungen lassen sich in direkter Weise auf die Ergebnisse mit der Kugelschüttung und den Schwammpackungen übertragen.

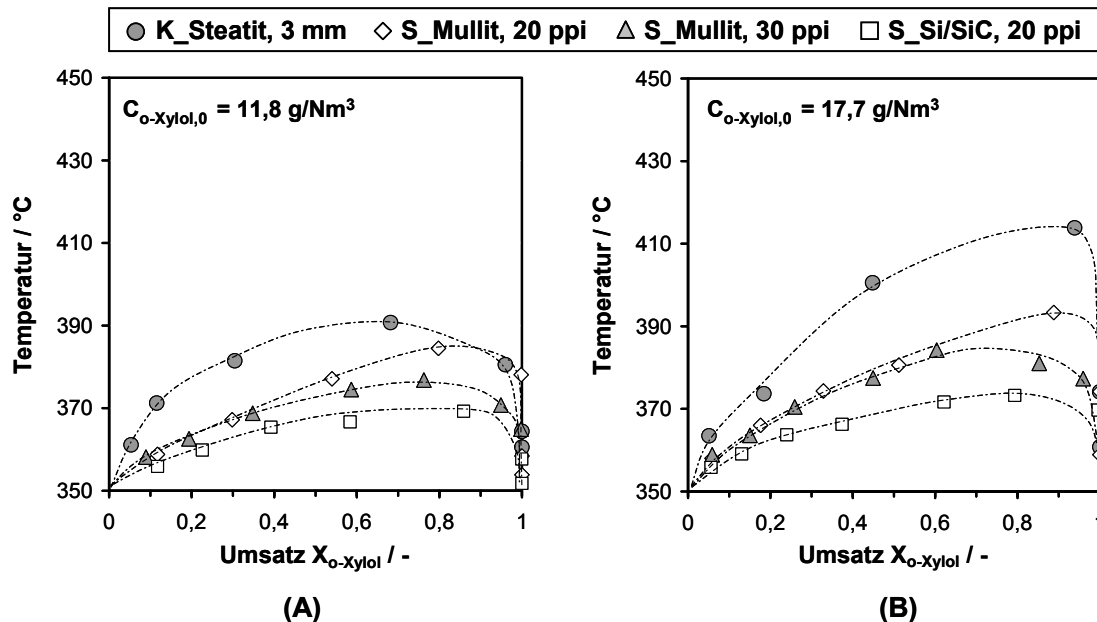


Abbildung 8-12: Einfluss des Katalysatorträgers auf die Temperatur im Katalysatorbett als Funktion des o-Xylol-Umsatzes. (A) $c_{o\text{-Xylol},0} = 11,8 \text{ g/Nm}^3$, (B) $c_{o\text{-Xylol},0} = 17,7 \text{ g/Nm}^3$. $\dot{V}_{ges} = 0,59 \text{ Nm}^3/\text{h}$ und $T_W = 350 \text{ °C}$.

Anhand der zuvor beschriebenen Messungen konnte somit gezeigt werden, dass die Verwendung von Schwämmen als Katalysatorträger zu einer signifikanten Verbesserung der Wärmeabfuhr aus dem Reaktionsraum führt. Dadurch werden flachere Temperaturprofile mit niedrigeren Hot-Spot-Temperaturen erhalten, als dies bei der Verwendung von Kugelschüttungen der Fall ist. Besonders gute Wärmetransporteigenschaften werden dabei durch die 20 ppi Si/SiC-Schwammpackung abgebildet.

Diese Unterschiede lassen sich verstehen, wenn man die morphologischen Eigenschaften der verschiedenen Träger sowie deren Einflüsse auf den konduktiven und konvektiven Wärmetransport im Katalysatorbett genauer betrachtet. Feste Schwämme bestehen aus einem kontinuierlichen Netzwerk aus verbundenen Stegen, so dass eine ungehinderte Wärmeleitung in der Struktur stattfinden kann. Im Gegensatz dazu stellt der Punktkontakt zwischen einzelnen Kugeln einer Kugelschüttung einen erheblichen Widerstand für den Wärmetransport dar, der durch die in der Regel schlechten Wärmetransporteigenschaften der Katalysatorschicht noch verstärkt wird. Daher kann ein

höherer konduktiver Wärmetransport von Schwämmen im Vergleich zu Formkörperschüttungen erwartet werden. Dieser ist umso höher, je größer die Feststoffwärmeleitfähigkeit des verwendeten Materials ist.

Dies wurde von Edouard et al. [20] für Schwämme und zylinderförmige Extrudate aus Siliciumcarbid bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten bestätigt. Es konnte gezeigt werden, dass die kontinuierliche Schwammstruktur zu mehr als einer Verdopplung der Zweiphasen-Ruhewärmeleitfähigkeit im Vergleich zur Schüttung aus Extrudaten führt. Auch Dietrich et al. [16], der Schwämme verschiedener Materialien, Porendichten und Porositäten untersuchte, bestätigt höhere Zweiphasen-Ruhewärmeleitfähigkeiten ($\lambda_{2Ph,0}$) von Schwämmen im Vergleich zu Kugelschüttungen. Für die in dieser Arbeit verwendeten Schwämme aus Mullit lässt sich der Wert für die Zweiphasen-Ruhewärmeleitfähigkeiten nach Gleichung (3.10) berechnen. Für den 20 ppi Mullit-Schwamm wurde ein Wert von $\lambda_{2Ph,0} = 0,48$ W/mK ermittelt. Dieser Schwamm kann am besten mit der Kugelschüttung verglichen werden, da sowohl die Feststoffwärmeleitfähigkeit λ_s als auch die volumenspezifische Oberfläche für beide Fälle vergleichbare Werte annehmen (siehe Tabelle 5-2). Die Zweiphasen-Ruhewärmeleitfähigkeit für die Kugelschüttung berechnet sich nach dem VDI-Wärmeatlas [160] zu:

$$\lambda_{2Ph,0} = \frac{1}{a / \lambda_{seriell} + (1 - a) / \lambda_{parallel}} \quad (8.1)$$

$$\lambda_{seriell} = \frac{1}{\varepsilon_h / \lambda_f + (1 - \varepsilon_h) / \lambda_s} \quad (8.2)$$

$$\lambda_{parallel} = \varepsilon_h \cdot \lambda_f + (1 - \varepsilon_h) \cdot \lambda_s \quad (8.3)$$

mit: a Strukturparameter (für Schüttungen: 0,2), -
 ε_h hydrodynamische Porosität der Kugelschüttung, -

Auf diese Weise wird ein Wert von $\lambda_{2Ph,0} = 0,44$ W/(m·K) für die Kugelschüttung erhalten. Obwohl dieser Wert dem der 20 ppi Mullit-Schwammpackung sehr ähnlich ist, unterscheiden sich die mit diesen Packungen erhaltenen Temperaturprofile doch erheblich (vgl. Abbildung 8-10 und Abbildung 8-11). Dies macht deutlich, dass auch der Einfluss des konvektiven Wärmetransports berücksichtigt werden muss. Es ist allgemein bekannt, dass der konvektive Anteil am radialen Wärmetransport im Vergleich zum konduktiven Anteil überwiegt, wenn die Strömungsgeschwindigkeit ansteigt.

Die Aussagen, welche in der Literatur zum Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf den radialen Wärmetransport bei Schwämmen und Formkörperschüttungen zu finden sind, sind jedoch widersprüchlich. So zeigen Edouard et al. [20] beispielsweise, dass der radiale Wärmetransport in einem Bett aus SiC-Extrudaten denjenigen von SiC-Schwämmen übersteigt, wenn die Leerrohrgeschwindigkeit einen Wert $\geq 0,35$ m/s annimmt. In den Arbeiten von Dietrich [113] und Peng et al. [115] wird hingegen ohne Einschränkung von einer höheren radialen Wärmeleitfähigkeit von Schwämmen im Vergleich zu Formkörperschüttungen berichtet. Die in dieser Arbeit für die Kugelschüttung und die 20 ppi Mullit-Schwammpackung erhaltenen Ergebnisse, welche bei einer Leerrohrgeschwindigkeit von etwa 1 m/s durchgeführt wurden, zeigen, dass die radiale Wärmeleitfähigkeit in Schwämmen und damit auch ihr konvektiver Anteil höher sein muss als derjenige in der untersuchten Kugelschüttung. Dies unterstützt die Aussagen von Dietrich und Peng.

Des Weiteren wird deutlich, dass die hohe Feststoffwärmeleitfähigkeit der Si/SiC-Schwämme und damit der hohe konduktive Wärmetransport ($\lambda_{2Ph,0} = 11,22$ W/(m·K) nach Gleichung (3.10)) entscheidend zur gesamten radialen Wärmeleitfähigkeit beiträgt. Entsprechend fallen die Temperaturprofile bei der Si/SiC-Schwammpackung am flachsten aus und die Hot-Spot-Temperaturen erreichen die niedrigsten Werte.

Ein Vergleich der Temperaturprofile der beiden Mullit-Schwämme zeigt, dass die 30 ppi Schwammpackung eine höhere Wärmeleitfähigkeit aufweist. Dies kann auf die etwa 44 % höhere volumenspezifische Oberfläche des 30 ppi Mullit-Schwamms im Vergleich zum 20 ppi Schwamm zurückgeführt werden (siehe Tabelle 5-2). Da die Reaktion am Katalysator und somit auf der gesamten Schwammoberfläche stattfindet, verbessert eine höhere Oberfläche sowohl die Abgabe der Reaktionswärme an die Gasphase als auch die Aufnahme in die Feststoffstruktur, von wo aus sie zur Reaktorwand geleitet und damit aus der Reaktionszone abgeführt werden kann. Dies wird durch Messungen von Dietrich et al. [113, 122] bestätigt, in denen gezeigt wurde, dass der volumenspezifische Wärmeübergangskoeffizient α_V linear mit der Oberfläche zunimmt.

8.5 Möglichkeiten zur Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute

Wie in Kapitel 8.4 eindrucksvoll gezeigt werden konnte, führen die guten Wärmetransporteigenschaften von Schwämmen bei ihrer Verwendung als Katalysatorträger zu flacheren Temperaturprofilen mit niedrigeren Hot-Spot-Temperaturen im Vergleich zu konventionellen Kugelschüttungen bei ansonsten

identischen Betriebsbedingungen. Darüber hinaus konnte aufgezeigt werden, dass sowohl eine große Oberfläche der Schwammstruktur als auch eine hohe Feststoffwärmeleitfähigkeit des verwendeten Materials den Wärmetransport begünstigen. Diese Ergebnisse bezüglich des Wärmetransports in den hier untersuchten Schwämmen stimmen mit Untersuchungen aus der Literatur überein.

Die verbesserten Wärmetransporteigenschaften von Schwämmen eröffnen vielfältige Möglichkeiten, die Produktivität bzw. die Raum-Zeit-Ausbeute des PSA-Prozesses zu steigern, ohne dabei die maximal zulässige Hot-Spot-Temperatur von ca. 500 °C zu überschreiten, ab der es zu einer schnellen und irreversiblen Desaktivierung des Katalysators kommen würde.

So ermöglicht beispielsweise die Erhöhung der Eingangskonzentration und des Volumenstroms eine Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute, solange gewährleistet ist, dass am Rektorausgang Vollumsatz von o-Xylol erreicht wird. Hierzu kann es notwendig sein, die Katalysatormasse im Reaktor zu erhöhen, um die vollständige Umsetzung des o-Xylols sicherzustellen. Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche von Schwämmen führt dies jedoch nicht zur Ausbildung derart dicker Katalysatorschichten auf dem Träger, dass eine negative Beeinflussung der Reaktion durch Stofftransporteffekte auftritt. Die Steigerung des Volumenstroms ist aufgrund der hohen Porosität der Schwämme und des daraus resultierenden niedrigen Druckverlustes aus energetischer Sicht ebenfalls unproblematisch. Aufgrund der guten Wärmetransporteigenschaften der Schwämme kann es zudem dazu kommen, dass die mittlere Katalysatorbetttemperatur und somit die Reaktionsgeschwindigkeit so niedrig werden, dass eine Anhebung der Kühlmitteltemperatur erforderlich ist. Neben der Anpassung der Betriebsparameter könnten alternativ konstruktive Maßnahmen wie der Bau von Reaktoren mit größeren Rohrdurchmessern dazu beitragen, die Investitionskosten von PSA-Reaktoren zu senken.

Die hier beschriebenen Möglichkeiten zur Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute wurden bereits von Reitzmann et al. [22] sowie von Ritter [23] eingehend in Simulationsstudien untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass es durch den Einsatz keramischer Schwämme und die entsprechende Anpassung der zuvor beschriebenen Betriebsparameter möglich sein sollte, eine Verdopplung der Raum-Zeit-Ausbeute des PSA-Prozesses zu erreichen.

Während diese Aussagen auf Rechnungen beruhten, kann im Folgenden auf Basis der experimentellen Ergebnisse im Zapfstellenreaktor gezeigt werden, welche Möglichkeiten zur Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute bestehen. Dabei soll die Hot-Spot-Temperatur, welche sich in der Kugelschüttung ausprägt, für

jeden Vergleich die entsprechende Obergrenze darstellen und für Schwamm-packungen auch bei Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute nicht überschritten werden.

Zunächst wird gezeigt, wie die Erhöhung der Eingangskonzentration zu einer Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute führen kann. In Abbildung 8-13 (A) sind die Temperaturprofile und die Umsatzverläufe in der Kugelschüttung und in der 20 ppi Si/SiC-Schwamm-packung bei gleichen Betriebsbedingungen abgebildet (siehe auch Abbildung 8-10). Die Differenz der Hot-Spot-Temperaturen beträgt 22 °C und Vollumsatz von o-Xylol wird in beiden Fällen erreicht. Die Raum-Zeit-Ausbeute am Ende des Reaktors ist in beiden Fällen mit 13,7 kg/(m³·h) annähernd identisch und errechnet sich nach:

$$RZA = \frac{\dot{n}_{PSA,ZS8} \cdot \tilde{M}_{PSA}}{V_{Katalysatorbett}} \quad (8.4)$$

mit:

$\dot{n}_{PSA,ZS8}$	Stoffmengenstrom an PSA an Zapfstelle 8, mol/h
\tilde{M}_{PSA}	molare Masse von Phthalsäureanhydrid, kg/mol
$V_{Katalysatorbett}$	Volumen des Katalysatorbetts, m ³

Eine Erhöhung der Eingangskonzentration in der Si/SiC-Schwamm-packung um 50 % von 11,8 g/Nm³ auf 17,7 g/Nm³ führte hier zu einer Raum-Zeit-Ausbeute von 21,8 kg/(m³·h) und damit zu einer Erhöhung um 59 %. Dabei wies die Hot-Spot-Temperatur in der Schwamm-packung immer noch einen geringeren Wert auf als jene in der Kugelschüttung (Abbildung 8-13, B). Die stärkere Erhöhung der RZA in Bezug auf die Erhöhung der Eingangskonzentration beruht auf der höheren Selektivität zu PSA am Reaktoraustritt bei der Schwamm-packung. Dies liegt daran, dass in der Schwamm-packung aufgrund der höheren Eingangskonzentration und niedrigeren mittleren Katalysatorbetttemperatur ein flacherer Umsatzverlauf vorliegt und Vollumsatz von o-Xylol sowie die maximale PSA Selektivität erst am Reaktorausgang erreicht wird. In der Kugelschüttung werden Vollumsatz und die maximale Selektivität zu PSA wegen der höheren Temperatur im Katalysatorbett bereits nach ungefähr ²/₃ der gesamten Katalysatorbettlänge erreicht, weshalb die Selektivität zu PSA bis zum Reaktorausgang aufgrund der Totaloxidation von PSA zu CO_x bereits wieder abgenommen hat.

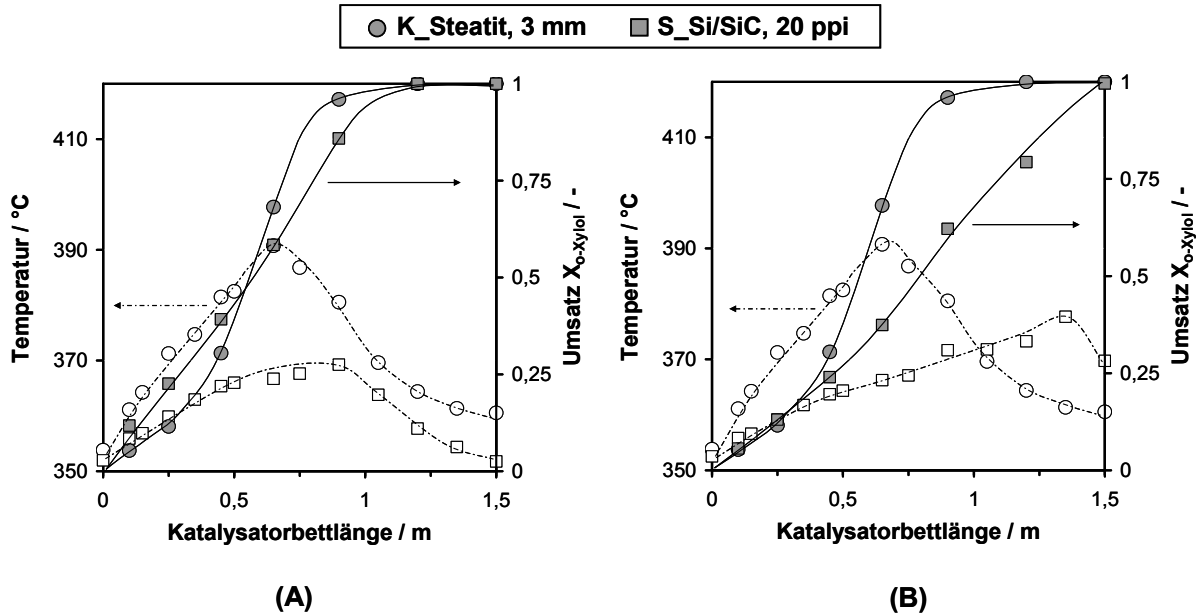


Abbildung 8-13: Möglichkeit zur Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute durch Erhöhung der Eingangskonzentration. Auftragung der Temperatur und des o-Xylole-Umsatzes als Funktion der Katalysatorbettlänge. $T_W = 350\text{ °C}$, $\dot{V}_{ges} = 0,59\text{ Nm}^3/\text{h}$, (A) $c_{o\text{-Xylol},0} = 11,8\text{ g/Nm}^3$, (B) $c_{o\text{-Xylol},0} = 11,8\text{ g/Nm}^3$ für die Kugelschüttung und $c_{o\text{-Xylol},0} = 17,7\text{ g/Nm}^3$ für die 20 ppi Si/SiC-Schwammpackung.

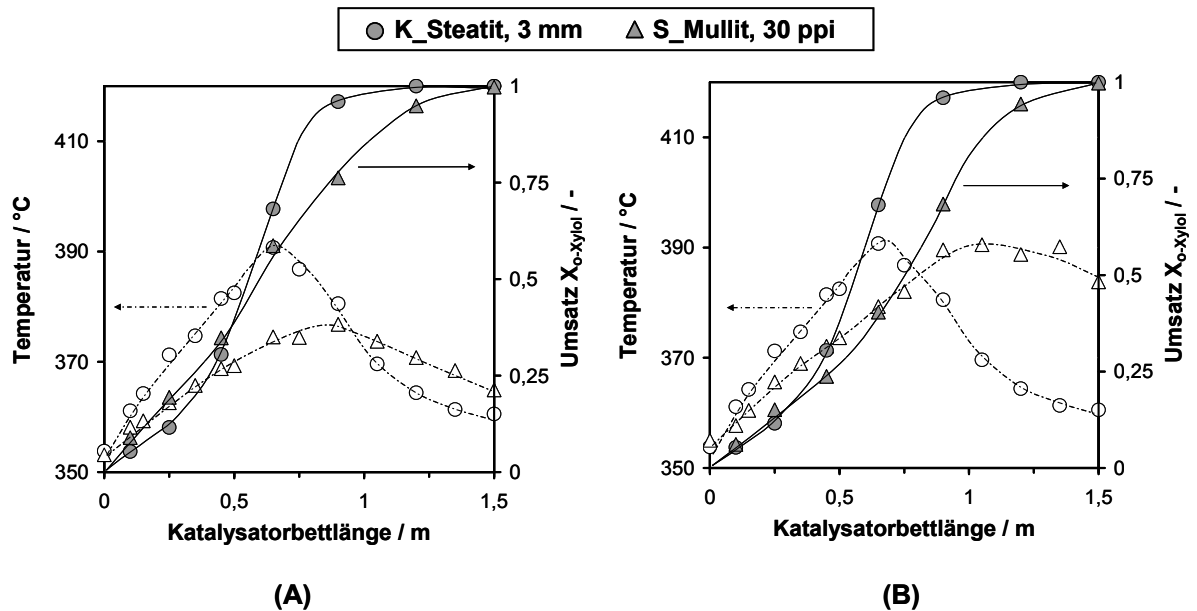


Abbildung 8-14: Möglichkeit zur Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute durch Erhöhung der Eingangskonzentration und des Volumenstroms. Auftragung der Temperatur und des o-Xylole-Umsatzes als Funktion der Katalysatorbettlänge. (A) $T_W = 350\text{ °C}$, $c_{o\text{-Xylol},0} = 11,8\text{ g/Nm}^3$, $\dot{V}_{ges} = 0,59\text{ Nm}^3/\text{h}$, (B) $T_W = 350\text{ °C}$, $c_{o\text{-Xylol},0} = 11,8\text{ g/Nm}^3$, $\dot{V}_{ges} = 0,59\text{ Nm}^3/\text{h}$ für die Kugelschüttung und $T_W = 352\text{ °C}$, $c_{o\text{-Xylol},0} = 17,7\text{ g/Nm}^3$, $\dot{V}_{ges} = 0,74\text{ Nm}^3/\text{h}$ für die 30 ppi Mullit-Schwammpackung.

In ähnlicher Weise kann eine Kombination aus der Erhöhung der Eingangskonzentration und des Volumenstroms zu einer weiteren Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute führen (Abbildung 8-14). Am Beispiel der 30 ppi Mullit-Schwammpackung führt eine Steigerung des Volumenstroms um 25 % und eine Erhöhung der Eingangskonzentration um 50 % zu einer Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute von 82 %. Um in diesem Fall Vollumsatz von o-Xylol am Reaktorausgang zu gewährleisten, war es in der Schwammpackung zudem notwendig, die Wandtemperatur auf 352 °C zu erhöhen. Die Hot-Spot-Temperaturen in beiden Katalysatorpackungen erreichen hierbei mit 391 °C den gleichen Wert.

Diese beiden Beispiele machen bereits deutlich, dass die guten Wärmetransporteigenschaften der Schwämme genutzt werden können, um eine signifikante Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute zu erreichen, ohne dabei die Hot-Spot-Temperaturen der Kugelschüttung zu übersteigen oder gar in kritische Temperaturbereiche zu gelangen.

Die Möglichkeiten einer Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute durch die Erhöhung der Eingangskonzentration sind für alle Katalysatorpackungen und verschiedene Betriebszustände in Abbildung 8-15 zusammengefasst. Hier ist die Hot-Spot-Temperatur als charakteristischer Punkt des Temperaturprofils gegen die Raum-Zeit-Ausbeute am Ende des Reaktors aufgetragen, wobei Vollumsatz von o-Xylol in allen Fällen erreicht wurde.

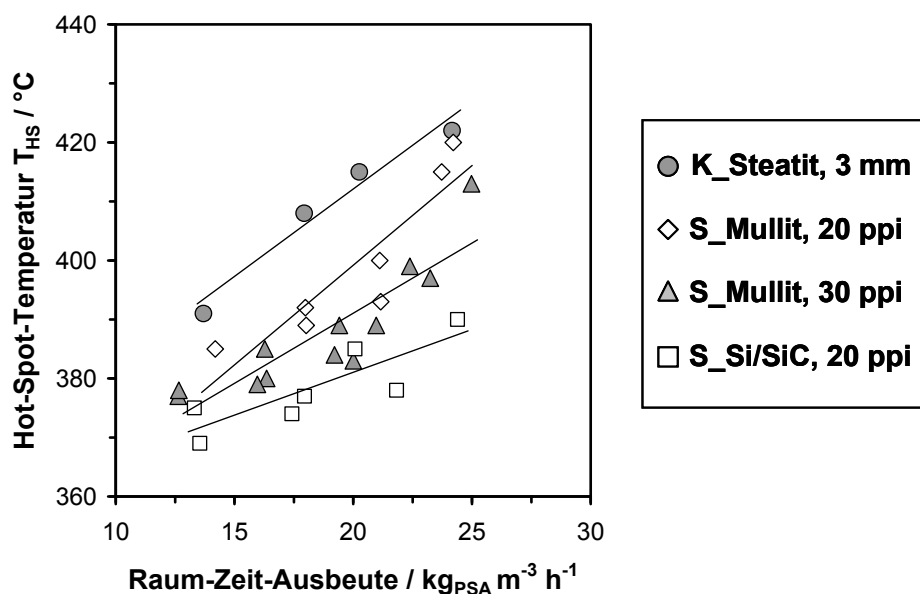


Abbildung 8-15: Hot-Spot-Temperaturen als Funktion der Raum-Zeit-Ausbeute für alle untersuchten Schwammpackungen sowie die Kugelschüttung; $c_{o\text{-Xylol},0} = 11,8 - 20,6 \text{ g/Nm}^3$, $T_w = 350 - 352 \text{ °C}$ und $\dot{V}_{ges} = 0,59 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Linien entsprechen den Ausgleichsgraden für jede Datenreihe.

Es wird deutlich, dass über den gesamten untersuchten Bereich in den Schwammpackungen stets niedrigere Hot-Spot-Temperaturen erreicht wurden als in der Kugelschüttung. Ebenso werden bei gleichen Hot-Spot-Temperaturen in den Schwammpackungen stets höhere Raum-Zeit-Ausbeuten erzielt. Auch hier sind die Vorteile der Si/SiC-Schwammpackung besonders hervorzuheben.

Tabelle 8-2: Zusammenhang zwischen Hot-Spot-Temperatur (T_{HS}) und Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) für alle untersuchten Katalysatorpackungen.

	$RZA = 25 \text{ kg}/(\text{m}^3 \text{ h})$		$T_{HS} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$	
	T_{HS} , $^\circ\text{C}$	Erniedrigung, $^\circ\text{C}$	RZA, $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$	Erhöhung, %
K_Steatit, 3 mm	427	-	16	-
S_Mullit, 20 ppi	416	11	20	25
S_Mullit, 30 ppi	402	25	24	50
S_Si/SiC, 20 ppi	388	39	33	106 ^a

^a extrapoliert

Tabelle 8-2 fasst die Möglichkeiten bezüglich einer Reduzierung der Hot-Spot-Temperatur bei gegebener Raum-Zeit-Ausbeute von $25 \text{ kg}/\text{m}^3\text{h}$ bzw. die Möglichkeit zur Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute bei einer gegebenen maximal zulässigen Hot-Spot-Temperatur von $400 \text{ }^\circ\text{C}$ zusammen. Es wird deutlich, dass eine Verdopplung der Raum-Zeit-Ausbeute bzw. eine Absenkung der Hot-Spot-Temperatur um ca. $40 \text{ }^\circ\text{C}$ möglich ist, wenn eine herkömmliche Kugelschüttung durch eine Si/SiC-Schwammpackung ersetzt wird.

Ergänzend sind in Abbildung 8-16 die Möglichkeiten zur Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute durch den Einsatz von 20 ppi und 30 ppi Mullit-Schwammpackungen bei zwei Eingangskonzentrationen und zusätzlicher Erhöhung des Volumenstroms dargestellt. Wie zuvor diskutiert wurde, wirken sich diese beiden Betriebsparameter auf die Produktivität des PSA-Prozesses aus. Zudem kommt es durch eine Erhöhung der Eingangskonzentration zu einem Anstieg der Hot-Spot-Temperatur, während eine Steigerung des Volumenstroms in gewissen Bereichen zu dessen Absenkung führen kann (siehe Kapitel 8.3.1 und 8.3.3). Durch sinnvolle Kombination dieser beiden Effekte kann die Raum-Zeit-Ausbeute bei gleichzeitiger Absenkung der Hot-Spot-Temperatur optimiert werden. Dabei ist darauf zu achten, dass wie in den hier gezeigten Beispielen stets Vollumsatz von o-Xylol am Reaktorausgang erreicht wird.

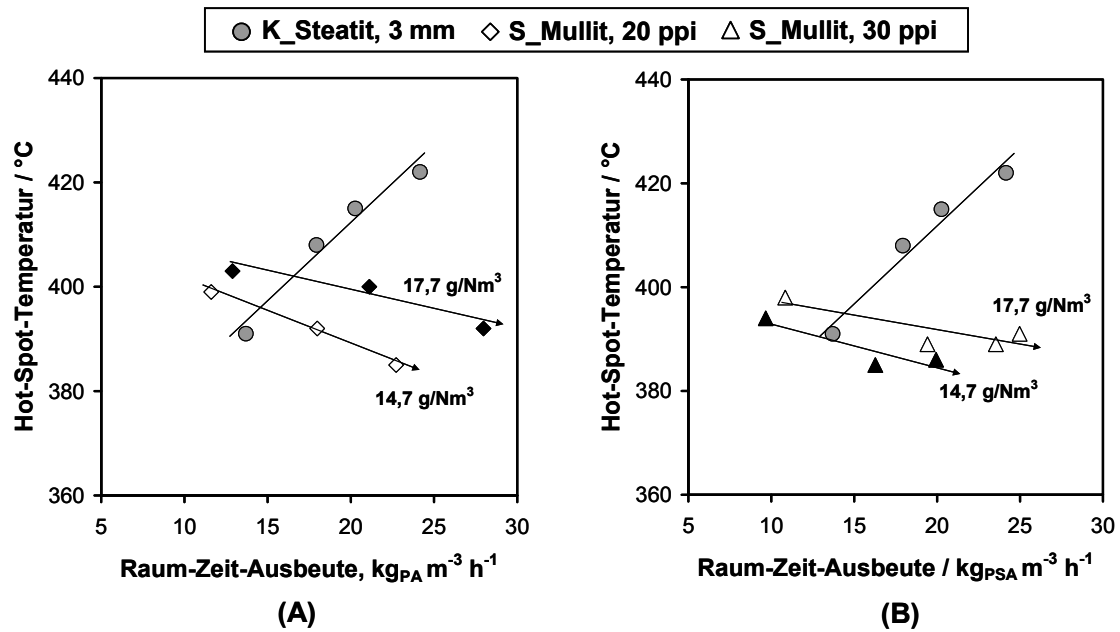


Abbildung 8-16: Hot-Spot-Temperaturen als Funktion der Raum-Zeit-Ausbeute unter Variation des Volumenstroms. Kugelschüttung mit $c_{o\text{-Xylol},0} = 11,8 - 20,6 \text{ g/Nm}^3$, $T_W = 350 \text{ °C}$ und $\dot{V}_{ges} = 0,59 \text{ Nm}^3/\text{h}$. (A) 20 ppi Mullit-Schwammpackung und (B) 30 ppi Mullit-Schwammpackung mit jeweils $T_W = 350 - 352 \text{ °C}$, $c_{o\text{-Xylol},0} = 14,7$ und $\dot{V}_{ges} = 0,41 - 0,71 \text{ Nm}^3/\text{h}$, sowie $c_{o\text{-Xylol},0} = 17,7 \text{ g/Nm}^3$ und $\dot{V}_{ges} = 0,39 - 0,74 \text{ Nm}^3/\text{h}$; Linien entsprechen den Ausgleichsgraden für jede Datenreihe.

Somit bestätigen die Versuchsergebnisse die an die Schwämme gestellten Erwartungen und zeigen deren Vorteile als alternative Katalysatorträger in stark exothermen Prozessen. Die gemessenen Temperaturprofile können dabei qualitativ mit bekannten Untersuchungen und Korrelationen zum Wärmetransport in Schwämmen interpretiert und in Einklang gebracht werden, wobei sich aber auch zeigt, dass diese in ihren Absolutwerten oft stark voneinander abweichen.

8.6 Standzeitverhalten des Katalysators

Bei der Diskussion aller vorgestellten Ergebnisse wurde stets davon ausgegangen, dass sich die Aktivität und Selektivität der untersuchten Katalysatorpackungen auch nach längerer Standzeit nicht verändert haben. Um dies zu überprüfen, wurde zu Beginn von Versuchsreihen mit einer neuen Katalysatorpackung stets eine isotherme Messung bei $T_R = 370\text{ °C}$ durchgeführt (siehe Kapitel 8.1), welche am Ende der Versuchsreihen und somit kurz vor dem Ausbau der jeweiligen Packung aus dem Reaktor wiederholt wurde.

In Abbildung 8-17 sind beispielhaft der Umsatz von o-Xylol als Funktion der modifizierten Verweilzeit für die Kugelschüttung und die 20 ppi Mullit-Schwammpackung zu Beginn und am Ende der jeweiligen experimentellen Versuchsreihen dargestellt. Die Gegenüberstellung zeigt deutlich, dass keine signifikanten Abweichungen in der Aktivität über die Standzeit zu erkennen sind. Ebenso zeigen sich auch in der Auftragung der Produktselektivitäten als Funktion des o-Xylol-Umsatzes nur geringe Abweichungen, die sich primär auf den Bereich kleiner Umsätze und somit den Bereich größerer Messunsicherheit beschränken (Abbildung 8-18). Ergänzend wurden katalytisch beschichtete Kugeln vor dem Einsatz in den Reaktor (frischer Katalysator) und am Ende der Versuchsreihen (gebrauchter Katalysator) in einem Ramanspektrometer untersucht (Anhang, Kapitel 13.3, Abbildung 13-8). Der Vergleich der beiden Proben untereinander als auch mit dem Raman-Spektrum der reinen Aktivkomponente (Anhang, Kapitel 13.3, Abbildung 13-7) zeigt, dass keine Veränderung der vorliegenden Vanadium-Spezies oder der Titandioxid-Kristallmodifikation durch die hohen Temperaturbelastungen während der Versuchsreihen aufgetreten ist.

Dies bedeutet, dass der mittels Flammensprühpyrolyse hergestellte Katalysator über einen Zeitraum von mehreren Monaten und auch bei Hot-Spot-Temperaturen von bis zu 450 °C keine Veränderung erfahren hat. Bezüglich der Temperaturstabilität deckt sich dies mit den Messungen von Schimmöller et al. [25], bei denen FSP-Nanopartikel verschiedenen Temperaturbelastungen ausgesetzt waren (siehe Kapitel 2.2.3).

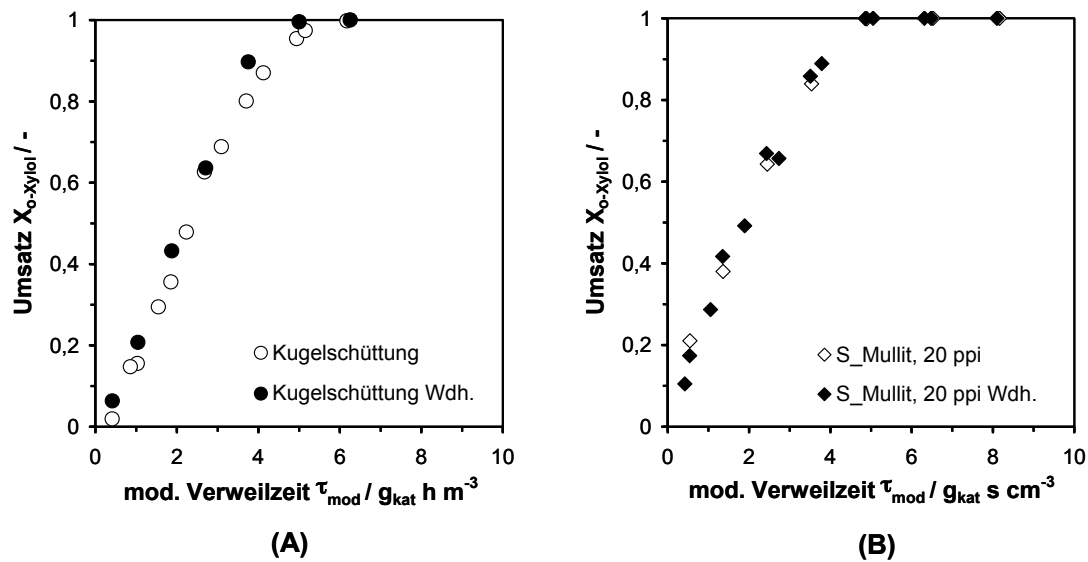


Abbildung 8-17: Standzeitverhalten der (A) Kugelschüttung und (B) der 20 ppi Mullit-Schwammpackung; Vergleich von Messungen zu Beginn und zum Ende der Messreihen; Auftragung des o-Xylol-Umsatzes als Funktion der modifizierten Verweilzeit.

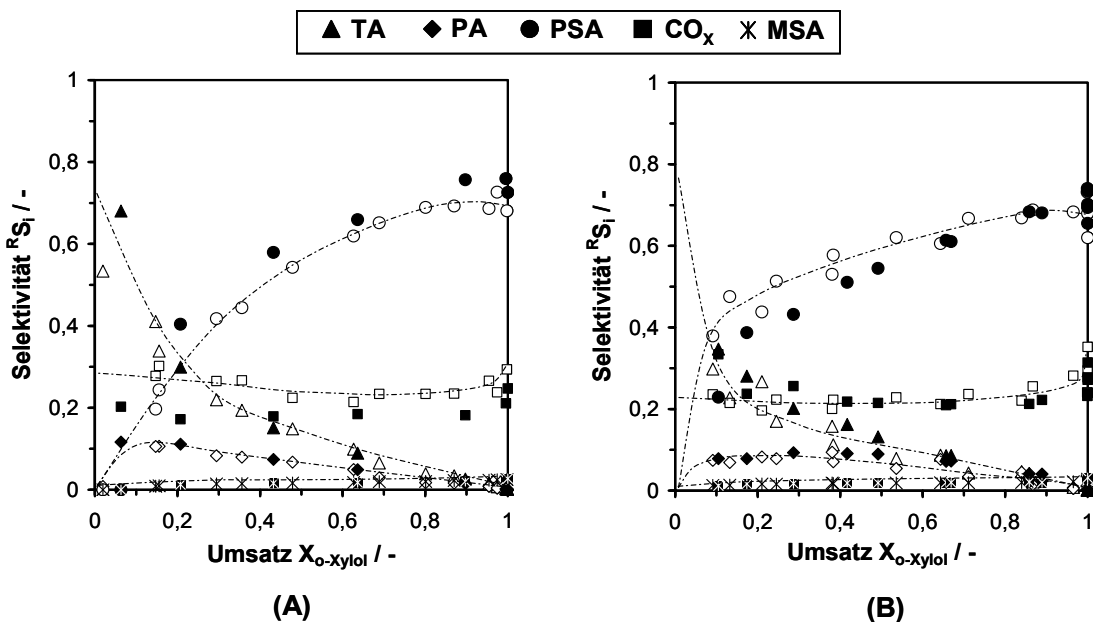


Abbildung 8-18: Standzeitverhalten der (A) Kugelschüttung und (B) der 20 ppi Mullit-Schwammpackung; Vergleich von Messungen zu Beginn und zum Ende der Messreihen; Auftragung der Produktselektivitäten als Funktion des o-Xylol-Umsatzes; leere Symbole am frischen Katalysator gemessen, gefüllte Symbole am Ende der Standzeit gemessen.

Nach dem Ausbau der Katalysatorpackung konnte insbesondere für katalytisch beschichtete Mullit-Schwämme eine dunkle Verfärbung der zuvor gelb-bräunlichen V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente auf dem Träger beobachtet werden. Abbildung 8-19 zeigt sowohl für die 20 ppi als auch für die 30 ppi Mullit-Schwammpackung jeweils einen unbeschichteten Schwamm, einen mit

der V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente beschichteten Schwamm ohne Verfärbung sowie einen katalytisch beschichteten Schwamm mit Verfärbung. Auffällig ist, dass diese Verfärbung lediglich im ersten Drittel des katalytischen Bettes festgestellt wurde. Da Versuche mit diesen Packungen hauptsächlich so durchgeführt wurden, dass Vollumsatz von o-Xylol vorzugsweise im letzten Drittel des Katalysatorbettes erreicht wurde, kann angenommen werden, dass insbesondere Umsätze $< 40\%$ im ersten Drittel des Reaktors vorherrschten (vgl. Abbildung 8-10 und Abbildung 8-11).

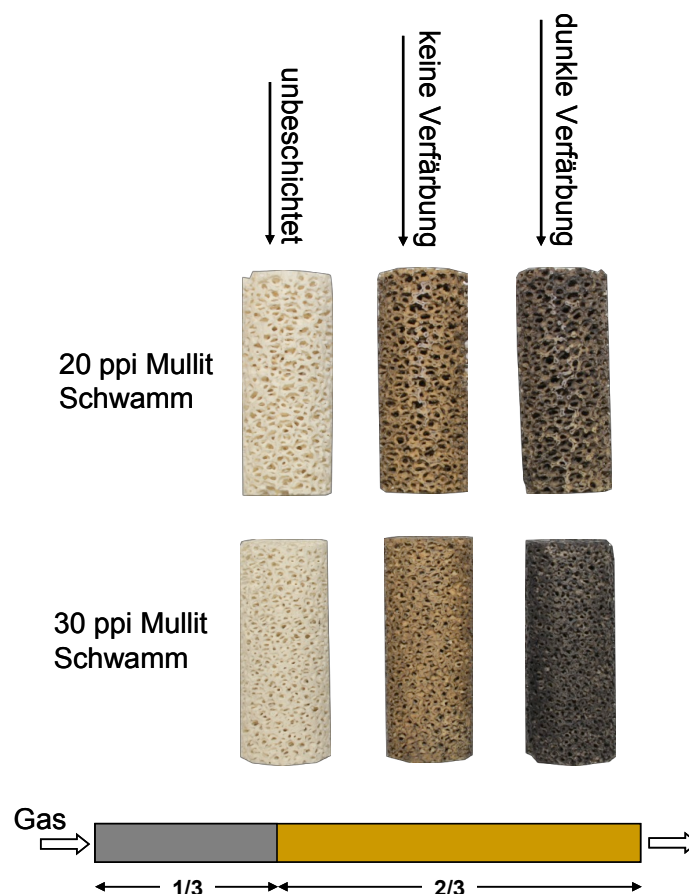


Abbildung 8-19: Verfärbungen der Schwammpackungen nach dem Ausbau aus dem Zapfstellenreaktor. 20 ppi Mullit-Schwammpackung (oben) und 30 ppi Mullit-Schwammpackung (unten) sowie unbeschichteter Schwamm, Schwamm ohne Verfärbung und Schwamm mit dunkler Verfärbung (von links nach rechts). Zusätzlich Darstellung des Anteils dunkel verfärbter Schwämme über die Katalysatorbettlänge.

Eine mögliche Erklärung für die dunkle Verfärbung der Aktivkomponente könnte daher die bereits von Saleh und Wachs [73], Bond et al. [38, 42] und Dias et al. [76, 85, 161] beobachtete Bildung von Teerprodukten (Polymerisationsprodukten) sein. Diese wurden insbesondere im Bereich kleiner Umsätze von o-Xylol bzw. hoher o-Xylol und o-Tolualdehyd Konzentrationen

beobachtet, wie sie auch in dieser Arbeit vorliegen. Die Durchführung einer temperaturprogrammierten Oxidation an einer Probe der dunkel verfärbten 30 ppi Mullit-Schwammpackung bestätigte, dass es sich hierbei um kohlenstoffhaltige Ablagerungen handelt (Anhang, Kapitel 13.3).

Eine extrem starke Abnahme der Selektivitätssumme von bis zu 65 % durch die Teerbildung bei sehr kleinen o-Xylol-Umsätzen, wie sie von Bond und König [38, 42] berichtet wurde, war hingegen bei den hier durchgeführten Versuchen nicht festzustellen. Dies lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass die bei Bond und König verwendete Reaktionstemperatur mit 309 °C deutlich niedriger lag als bei den hier durchgeführten Versuchen. Zudem wurde gezeigt, dass die Menge an Teerprodukten mit steigender Temperatur stark abnimmt und ab ca. 360 °C nur noch eine untergeordnete Rolle spielt [38]. Bei den polytropen Versuchsreihen im Zapfstellenreaktor betrug die Temperatur am Reaktoreingang in den meisten Fällen 350 °C. Dies sollte dazu geführt haben, dass zwar eine gewisse Teerablagerung vorhanden war, diese sich aber nicht merklich auf die Selektivitätssumme auswirkte.

Teerprodukte sind neben o-Xylol ein wichtiger Vorläufer für die Bildung von CO_x [42, 161]. Somit könnten die im ersten Drittel des Reaktors beobachteten Teerablagerungen ebenfalls ein Grund für die in Abbildung 6-9 dargestellte höhere Selektivität zu CO_x bei Umsätzen kleiner 40 % sein.

Eine entsprechende Beobachtung von Teerablagerungen auf Si/SiC-Schwämmen war aufgrund der ohnehin schwarzen Farbe des Siliciumcarbids nicht offensichtlich. Nach dem Ausbau der Kugelschüttung wurden ebenfalls hellere und dunklere Kugeln gefunden, wobei eine Zuordnung der entsprechenden Kugel zu ihrer vormaligen Position im Reaktor aufgrund des regellosen Ausleerens des Reaktors nicht möglich war. Es darf jedoch aufgrund der vorherigen Beobachtungen angenommen werden, dass die dunkleren Kugeln dem Gaseintrittsbereich des Reaktors zuzuordnen sind.

Zusammenfassend bleibt somit festzuhalten, dass die durch Flammensprühpyrolyse hergestellte Aktivkomponente während der in dieser Arbeit untersuchten Standzeit von bis zu 2 Monaten bzw. ca. 1000 Stunden Betriebszeit keine Anzeichen von Desaktivierung gezeigt hat. Die Teerablagerungen haben offenkundig keinen Einfluss auf die gleichbleibende Aktivität des Katalysators. Dies wurde auch von Bond und König [38] beobachtet, allerdings für einen wesentlich kürzeren Versuchszeitraum von lediglich 30 Minuten.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Die partielle Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid (PSA) in Rohr-bündelreaktoren ist ein bedeutender und etablierter Prozess in der chemischen Industrie. Aufgrund seiner hohen Reaktivität wird Phthalsäureanhydrid für zahlreiche organische Synthesen verwendet. Die stark exotherme Reaktion sowie eine unzureichende Wärmeabfuhr aus dem Reaktionsraum führen jedoch wegen einer Verschlechterung der Selektivität zu PSA und einer möglichen Desaktivierung des Katalysators bei zu hohen Temperaturen zu einer Limitierung der Prozessleistung. Eine aus wirtschaftlichen und energetischen Gesichtspunkten interessante Steigerung der Prozessleistung setzt daher voraus, dass entweder eine grundlegende Änderung des Reaktor- oder Reaktionskonzeptes vorgenommen wird oder dass speziell geformte Katalysatorformkörper oder monolithische Strukturen verwendet werden, die den Stoff- und Wärmetransport und damit die Wärmeabfuhr aus dem Reaktionsraum signifikant verbessern.

In der vorliegenden Arbeit wurden keramische Schwämme als alternative Katalysatorträger in der partiellen Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid eingehend untersucht, da diese aufgrund ihres niedrigen Druckverlustes und ihrer guten Wärmetransporteigenschaften eine Verbesserung der Prozessleistung industrieller PSA-Reaktoren erwarten ließen. Als Aktivkomponente kamen neuartige Vanadiumpentoxid/Titandioxid-Nanopartikel zum Einsatz, welche durch das Verfahren der Flammensprühpyrolyse hergestellt wurden und hohe Aktivitäten bei gleichzeitig guten Selektivitäten aufweisen.

Zunächst wurde in isothermen Messungen die Abhängigkeit der Aktivität und der Selektivität von der Reaktortemperatur und der o-Xylol-Eingangskonzentration an der verwendeten V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente untersucht. Die dabei gewonnenen experimentellen Daten wurden nach dem Ableiten eines geeigneten Reaktionsnetzes dazu verwendet, ein kinetisches Modell zur quantitativen Beschreibung der ablaufenden Reaktionen zu erstellen.

In der partiellen Oxidation von o-Xylol an katalytisch beschichteten Steatitkugeln treten die Produkte o-Tolualdehyd, Phthalid, Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid sowie Kohlenstoffmonoxid und -dioxid auf. Eine Erhöhung der Reaktortemperatur führt zu einem starken Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit, was auch durch die hohe Aktivierungsenergie der Abreaktion von o-Xylol im Bereich von 154 – 178 kJ/mol deutlich wird. Die Selektivität zu PSA wird mit steigender Temperatur im mittleren Umsatzbereich geringer,

während jene von o-Tolualdehyd ansteigt. Diese Unterschiede sind jedoch nur gering und für unterschiedliche Eingangskonzentrationen verschieden stark ausgeprägt. Bei Vollumsatz von o-Xylol ist die Selektivität zu PSA mit ca. 70 % unabhängig von der Temperatur.

Eine Erhöhung der o-Xylol-Eingangskonzentration führt bei gleichen Werten der modifizierten Verweilzeit zu einer Abnahme des Umsatzes. Somit lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit von o-Xylol nicht mit einem Zeitgesetz erster Ordnung beschreiben. Es liegt vielmehr eine Ordnung zwischen 0 und 1 vor, die auch mit einer Hemmung der Reaktion durch das Edukt o-Xylol erklärt werden kann. Die Selektivität zu PSA nimmt mit steigender Eingangskonzentration im mittleren Umsatzbereich zu, während jene von o-Tolualdehyd abnimmt. Jedoch ist auch hier, wie zuvor für die Reaktortemperatur beobachtet, bei Vollumsatz keine Abhängigkeit der Selektivität zu PSA von der Eingangskonzentration mehr vorhanden.

Die experimentellen Daten zeigen, dass Phthalsäureanhydrid über die Zwischenprodukte o-Tolualdehyd und Phthalid, jedoch nicht auf direktem Weg aus o-Xylol gebildet wird. Ein gebrochenrationaler Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit, mit dem sich die Hemmung der Reaktion durch o-Xylol abbilden lässt, ermöglicht eine gute Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeiten. Bei einem Vergleich der in dieser Arbeit angepassten Kinetik mit einer Kinetik aus der Literatur wurde deutlich, dass die initiale Reaktionsgeschwindigkeit an der hier verwendeten Aktivkomponente langsamer ist, als dies zu erwarten war. Dies lässt sich vermutlich auf eine starke Hemmung der Reaktion durch o-Xylol sowie auf die hohen Aktivierungsenergien für die Abreaktion von o-Xylol zurückführen. In künftigen Messungen sollte eine weitere Erhöhung der o-Xylol-Eingangskonzentration sowie der Reaktortemperatur angestrebt werden, um den Gültigkeitsbereich der Reaktionskinetik auf den kompletten Bereich industrieller Prozessbedingungen zu erweitern. Zusätzlich könnte durch Variation des Sauerstoffpartialdrucks sein Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt werden. Eine Weiterentwicklung der Aktivkomponente sollte sich insbesondere auf die Optimierung der Selektivität zu PSA durch Zugabe entsprechender Promotoren konzentrieren.

Im Zusammenhang mit dem Einsatz von Schwämmen in einem Reaktionsrohr wurde die Notwendigkeit einer spaltfreien Einpassung in Bezug auf mögliche Bypassströmungen sowie auf eine Beeinträchtigung des Wärmetransports bzw. der Wärmeabfuhr untersucht.

Dabei hat sich erwartungsgemäß gezeigt, dass die Prozessleistung entscheidend von der Art der Einpassung der Schwämme im Reaktor abhängt. Bei Vorhandensein eines Ringspalts zwischen Schwammpackung und Reaktorwand kommt es insbesondere bei feinporigen Schwämmen, welche einen verhältnismäßig hohen Druckverlust aufweisen, zur Ausprägung einer Bypassströmung. Diese führt zu signifikant niedrigeren Umsätzen am Reaktorausgang, welche über die Berechnung der Bypassströmung aus Druckverlustdaten abgeschätzt werden können. Besonders stark wirkt sich ein Ringspalt auf den Wärmetransport und somit auf die Entwicklung von Temperaturgradienten aus, da er wie eine Isolationsschicht den Kontakt zwischen dem gut wärmeleitenden Schwamm und der Reaktorwand unterbricht. Die guten Wärmetransporteigenschaften von Schwämmen in stark exothermen Reaktionen sind daher nur nutzbar, wenn der Wärmetransport zwischen Schwamm und Reaktorwand entweder durch direkten Kontakt oder durch die Einpassung mit einem gut wärmeleitenden Material gewährleistet wird. Die Verwendung von Karbonfolie hat sich diesbezüglich als vorteilhaft herausgestellt, da sie duktil ist und somit eine spaltfreie Einpassung ermöglicht, wodurch Bypassströmungen verhindert werden. Des Weiteren gewährleistet sie eine hohe Wärmeleitfähigkeit in radialer Richtung. Andere gut wärmeleitende Materialien wie Metallfolien könnten ebenfalls verwendet werden, wobei darauf zu achten ist, dass diese keine katalytische Eigenaktivität aufweisen. Eine weitere Möglichkeit wäre der Einsatz metallischer Schwämme, die möglicherweise aufgrund ihrer Duktilität ohne zusätzliche Einpassung in das Reaktionsrohr gepresst werden können.

Polytrope Reaktionsstudien in einem Zapfstellenreaktor mit annähernd industriellen Abmaßen sollten aufzeigen, inwiefern Schwämme in der Lage sind, durch eine verbesserte Wärmeabfuhr aus dem Reaktionsraum die Temperaturprofile zu glätten bzw. zu einer Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute des PSA-Prozesses beizutragen. Dabei wurden verschiedene Schwämme mit einer konventionellen Kugelschüttung verglichen.

Zunächst konnte im isothermen Anlagenbetrieb gezeigt werden, dass keine signifikanten Unterschiede im Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten zwischen den verschiedenen katalytisch beschichteten Schwammpackungen und der Kugelschüttung auftreten. Das Temperaturprofil, welches sich in den polytropen Reaktionsstudien über die Katalysatorbettlänge ausbildet, hängt damit allein von den eingestellten Betriebsparametern und der verwendeten Katalysatorpackung bzw. deren Wärmetransporteigenschaften ab. Die allgemeine Form der Umsatz- und Temperaturverläufe wird hierbei sichtbar durch die bei der Anpassung der Kinetik beobachtete starke Hemmung der initiellen Abreaktionsgeschwindigkeit

von o-Xylol bestimmt. Es hat sich gezeigt, dass Umsatz- und Temperaturverlauf stark von den Betriebsparametern Eingangskonzentration, Wandtemperatur und Volumenstrom beeinflusst werden. Eine Erhöhung der Eingangskonzentration führt erwartungsgemäß zu einer deutlich ansteigenden Hot-Spot-Temperatur, wobei die beobachtete Hemmung zu einer Verschiebung der Reaktionsfront in Richtung des Rektorausgangs führt. Eine Erhöhung der Wandtemperatur führt zu einem Anstieg der Hot-Spot-Temperatur und zum Erreichen von Vollumsatz im vorderen Drittel des Katalysatorbettes, während eine Steigerung des Volumenstroms das Temperaturprofil und die Reaktionsfront in Richtung des Katalysatorausgangs verschiebt und zudem zu einer leichten Absenkung der Hot-Spot-Temperatur führt. Dabei konnte gezeigt werden, dass mit der durch Flammensprühyrolyse hergestellten V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente das Produkt Phthalsäureanhydrid mit hoher Reinheit beim Erreichen von o-Xylol-Vollumsatz erzielt wird. Dies lässt sich auf hohe Reaktionsgeschwindigkeiten der Zwischenprodukte o-Tolualdehyd und Phthalid zu Phthalsäureanhydrid zurückführen, die bereits bei den Untersuchungen zur Kinetik deutlich wurden. Da die Totaloxidation von Phthalsäureanhydrid an diesem Katalysator ebenfalls auftritt, ist eine genaue Einstellung der zuvor genannten Betriebsparameter notwendig, um eine maximale PSA-Ausbeute zu erreichen.

Der Einsatz katalytisch beschichteter Schwammpackungen führt im Vergleich zu Kugelschüttungen bei ansonsten gleichen Betriebsbedingungen zu flacheren Temperaturprofilen mit signifikant niedrigeren Hot-Spot-Temperaturen. Dies kann auf die verbesserten Wärmetransporteigenschaften der Schwammstrukturen zurückgeführt werden, welche besonders ausgeprägt für Schwämme aus Materialien mit einer hohen Feststoffwärmeleitfähigkeit sind. Unter den hier untersuchten Schwammpackungen ergaben solche aus Siliciumcarbid die stärkste Absenkung der Temperaturprofile. Aber auch Schwämme aus Mullit, deren Feststoffwärmeleitfähigkeit vergleichbar mit der einer Kugelschüttung aus Steatit ist, zeigten eine deutlich verbesserte Wärmeabfuhr und eine signifikante Absenkung des Temperaturprofils. Dies ist neben dem guten konvektiven Wärmetransport in Schwämmen auch auf die durchgehende Feststoffphase in der Schwammstruktur zurückzuführen, welche eine ungehinderte Wärmeleitung im gesamten Schwamm zulässt. Im Gegensatz dazu stellen die Punktkontakte zwischen einzelnen Kugeln einer Kugelschüttung einen erheblichen Widerstand für den Wärmetransport dar. Der Vergleich von Schwämmen gleichen Materials aber unterschiedlicher Porendichte hat zudem gezeigt, dass höhere spezifische Oberflächen ebenfalls zu einer Verbesserung der Wärmeabfuhr führen. Die gemessenen Temperaturprofile können qualitativ mit bekannten Untersuchungen und Korrelationen zum Wärmetransport in Schwämmen interpretiert und in

Einklang gebracht werden. Die bisher bekannten Korrelationen differieren jedoch erheblich in ihren absoluten Werten zum konduktiven und konvektiven Anteil des radialen Wärmetransports in Schwämmen. Somit ist eine quantitative Analyse der gemessenen Temperaturprofile auf numerischer Basis noch nicht möglich.

Die verbesserte Wärmeabfuhr und die niedrigeren Temperaturprofile in Schwammpackungen können genutzt werden, um die Prozessleistung signifikant zu steigern. So konnte gezeigt werden, dass durch eine Erhöhung der Eingangskonzentration die Raum-Zeit-Ausbeute in einer Siliciumcarbid-Schwammpackung verdoppelt werden kann, ohne dabei die Hot-Spot-Temperatur einer Kugelschüttung zu übersteigen. Dies stimmt qualitativ gut mit früheren Simulationsrechnungen überein. Darüber hinaus sind konstruktive Änderungen wie der Bau von Reaktoren mit größeren Rohrdurchmessern möglich, was die produktspezifischen Investitions- und Betriebskosten senken würde.

Der Einsatz keramischer Schwämme als alternative Katalysatorträger in der partiellen Oxidation von o-Xylol hat gezeigt, dass diese Strukturen in der Lage sind, die Wärmeabfuhr aus dem Katalysatorbett signifikant zu verbessern und somit die primäre Prozesslimitierung der industriellen PSA-Herstellung zu überwinden. Soll die Produktion durch Erhöhung des Volumenstroms und der Eingangskonzentration gesteigert werden, ist es insbesondere interessant, Schwämme mit hoch aktiven Katalysatoren zu beladen, wie sie durch das Verfahren der Flammensprühpyrolyse erhalten werden. Voraussetzung für eine Optimierung des Reaktors und des Prozesses ist jedoch die Entwicklung präziserer Korrelationen für den Wärme- und Stofftransport sowie für den Druckverlust in Schwämmen. Dies wurde jedoch bisher durch die schlechte Reproduktionsgenauigkeit bei der Schwammherstellung behindert. So variieren Materialeigenschaften wie z. B. Stegbreiten, Poren- und Zellgrößenverteilungen sowie räumliche Verzerrungen (Anisotropie) nicht nur von Hersteller zu Hersteller, sondern auch zwischen einzelnen Stücken und Chargen. Nicht zuletzt ist eine spaltfreie Einpassung von Schwämmen in das Reaktionsrohr notwendig, um einen gut wärmeleitenden Kontakt zwischen Schwamm und Reaktorwand zu gewährleisten. Bei einem industriellen Einsatz von Schwämmen ist in jedem Fall mit einem erhöhten Arbeitsaufwand bei der Befüllung und Entleerung von Rohrbündelreaktoren im Vergleich zu Kugelschüttungen zu rechnen.

10 Summary and Outlook

The partial oxidation of o-xylene to phthalic anhydride (PA) carried out in multi-tubular reactors is an important and well established process in the chemical industry. Due to its high reactivity phthalic anhydride is used in various organic syntheses. However, the reaction is highly exothermic. Insufficient heat removal from the catalyst bed results in a limitation of the process performance, since high temperatures lead to a loss of selectivity to PA and a possible deactivation of the catalyst. An increase in the process performance, which is interesting from an economic and energetic point of view, requires either a fundamental change of the reactor or reaction concept or specially shaped catalyst pellets or monolithic structures which significantly improve the mass and heat transfer and thus the heat removal from the catalyst bed.

In this work, ceramic sponges were used as alternative catalyst supports in the partial oxidation of o-xylene, since an improvement of the process performance of industrial PA-reactors was expected due to low pressure drop and good heat transfer properties of sponges. As catalyst, novel vanadia/titania nanoparticles made by flame-spray pyrolysis were used which exhibit both, high activities and good selectivities to phthalic anhydride.

First, the dependency of activity and selectivity on reactor temperature and o-xylene inlet concentration was investigated in isothermal experiments employing the novel vanadia/titania catalyst nanoparticles. The gained experimental data were used to derive an appropriate reaction network and to set up a kinetic model to describe quantitatively the reactions taking place.

In the partial oxidation of o-xylene over catalytically coated spheres made from steatite, the reaction products o-tolualdehyde (TA), phthalide (PH), phthalic anhydride, maleic anhydride (MA) as well as carbon monoxide and carbon dioxide (CO_x) are observed. An increase in the reactor temperature leads to a strong increase in the reaction rate. This also becomes apparent by the high activation energy of o-xylene consumption, which is in the range of 154 – 178 kJ/mol. With increasing temperature and at moderate conversions of o-xylene the selectivity to PA is dropping, while the selectivity to TA increases in the same way. However, this effect is only small and differently pronounced for varying o-xylene inlet concentrations. At full o-xylene conversion, the selectivity to PA is independent of the temperature and reaches a value of approximately 70 %.

At comparable modified residence times, increasing o-xylene inlet concentrations lead to lower conversion levels. Thus, the o-xylene reaction rate cannot be described by a first order rate law but rather by a reaction order between 0 and 1, which can also be interpreted by an inhibition of the reaction by the educt o-xylene. The selectivity to PA is increased for moderate conversions of o-xylene while the selectivity to TA is decreased. Also here, as already observed for the reactor temperature, the selectivity to PA is independent of the o-xylene inlet concentration at full o-xylene conversion.

The experimental data show that phthalic anhydride is formed via a consecutive reaction from the intermediate products o-tolualdehyde and phthalide, and not directly from o-xylene. A kinetic model using rational rate expressions, which enable the description of the inhibition of the reaction rate by o-xylene, describes the concentration dependencies well. As compared to kinetics reported in the literature, the model derived here comprises a lower initial reaction rate. This is attributed to the strong inhibition of the reaction by o-xylene and to the high activation energies of o-xylene consumption over the flame-made catalyst. In future experiments, even higher o-xylene inlet concentrations as well as higher reactor temperatures should be investigated to extend the validity of the kinetic model to the complete range of industrial process conditions. In addition, a variation of the oxygen partial pressure could clarify its influence on the reaction rate. A further development of the flame-made catalyst should focus on the improvement of the selectivity to PA by addition of appropriate promoters.

Concerning the application of sponges, the need to fit the sponge precisely and without any gap into the reactor tube was investigated with respect to possible by-passing of the reaction gas and impairment of the heat transfer and heat removal, respectively.

As expected, it could be demonstrated that the process performance is strongly influenced by the type of fitting used. Especially for sponges with a high pore density and, thus, high pressure drop, the existence of an annular gap between the sponge packing and the reactor wall leads to by-passing of the reaction gas. This leads to significantly lower conversion at the reactor exit which can be estimated by calculation of the by-pass flow rate from pressure drop data. The effect of an annular gap on the heat transfer and on the formation of a temperature profile along the catalyst bed is particularly strong since the gap inhibits the contact between the sponge with its good thermal conductivity, and the reactor wall. Hence, the excellent heat transfer properties of sponges, especially in context with highly exothermic reactions, can only be utilised if the heat transfer between sponge and reactor wall is ensured either by direct contact

or by a fitting with good thermal conductivity. In this context, a carbon foil has shown good results since it is very ductile and, thus, enables a tight fitting and prohibits bypassing of the reaction gas. Furthermore, it offers a high thermal conductivity in radial direction. Other materials with high thermal conductivity like metal foils could be used as well but it has to be kept in mind that these materials are not allowed to have any catalytic activity by themselves. Due to their ductility metal sponges might provide another interesting possibility since they may be forced into the reactor tube without any fitting material.

Polytropic reaction studies in a multi-port reactor with almost industrial dimensions were performed. The aim was to show to what extent sponges are capable to reduce temperature profiles by an improved heat removal from the catalyst bed. Catalytically coated sponges with different properties, like pore density and material, were compared to a conventional packed bed of catalytic egg-shell spheres.

In isothermal experiments, it could be shown that no significant differences concerning activity and selectivity are apparent between the different catalytic bed types. Thus, the temperature profile developing along the catalyst bed during polytropic operation of the reactor is dependant only on the operating parameters and on the catalyst packing itself, i.e. its heat transfer properties. The general course of the conversion and temperature profiles is obviously influenced by the strong inhibition of the initial reaction rate of o-xylene as it was already observed during the kinetic analysis. Furthermore, it was shown that the conversion and temperature profiles are strongly influenced by operating parameters like inlet concentration, wall temperature and volumetric flow rate. As expected, an increase in the inlet concentration leads to a significant raise of the hot spot temperature, whereas the observed inhibition by o-xylene results in a downstream shift of the reaction front. An increase in the wall temperature results in an increase in the hot spot temperature, and full o-xylene conversion is reached in the first third of the catalyst bed. Raising the volumetric flow rate leads to a downstream shift of the temperature profile and of the reaction front, while, in addition, the hot spot temperature is slightly decreased. In this context, it could be shown that the novel flame-made vanadia/titania catalyst yields phthalic anhydride of high purity as soon as full conversion of o-xylene is reached. This can be ascribed to high conversion rates of the intermediates TA and PH to PA. Since over this catalyst phthalic anhydride is sensitive with respect to over-oxidation to CO_x , the aforementioned operating parameters need to be adjusted precisely to reach a maximum yield of PA.

The application of catalytically coated sponge packings instead of beds of catalytically coated spheres results in smoother temperature profiles with significantly reduced hot spot temperatures at comparable operating parameters. This can be ascribed to the improved heat transfer properties of sponges which are most pronounced for sponges made of materials with a high thermal conductivity. Upon ceramic materials, sponges made of silicon carbide enable the strongest reduction of the hot spot temperature. However, also sponges made from mullite with similar thermal conductivity as spheres made from steatite showed an improved heat removal. Beside the good convective heat transfer in sponges, this can be ascribed to the unhindered heat conduction through the continuous solid network of the struts. In contrast to that, the point contacts between spheres represent a strong resistance to heat transfer. Furthermore, comparison of sponges made from the same material but exhibiting different pore densities has shown that higher specific surface areas have a beneficial effect on the heat transfer properties as well. The temperature profiles measured can be interpreted qualitatively on the basis of known heat transfer correlations and investigations. However, the literature correlations existing so far diverge considerably with respect to the precise values for the static and the convective contributions to radial heat transfer. Therefore, a quantitative analysis of the measured temperature profiles on a numerical basis is not possible, yet.

The improved heat removal and the smoothed temperature profiles in sponge packings can be used to improve significantly the process performance. The space-time yield can be doubled by increasing the *o*-xylene inlet concentration in a silicon carbide sponge packing without exceeding the hot spot temperature that would be obtained in a packed bed of spheres. In trend, these experimental results are in agreement with earlier simulation work. In addition, the use of catalytic sponge packings would allow for constructive changes in reactor design such as reactor tubes with larger diameters which would reduce the product specific investment and operation costs.

The application of ceramic sponges as alternative catalyst supports in the partial oxidation of *o*-xylene has shown that these monolithic structures are suitable to significantly improve heat removal from the catalyst bed and, thereby, to overcome the major process limitations encountered in industrial PA manufacturing. If the throughput is to be increased by higher flow rates and *o*-xylene inlet concentrations, it is of particular interest to coat sponges with highly active catalysts as they can be obtained by flame-spray pyrolysis. However, prerequisites for reactor design and optimisation would be the development of more precise correlations for heat, mass and momentum transfer

in sponges. So far, this has been impaired by the poor reproducibility of the sponge manufacturing. Material properties like, for instance, strut thicknesses, pore and cell size distributions and the extent of spacial distortions (anisotropy) are diverging not only between sponges from different manufacturers but also within single samples and batches. Finally, the precise fitting of sponge packings into reactors needs special care to ensure good thermal contact. The industrial application of sponges in multi-tubular reactors would require a much higher effort concerning loading and discharging in comparison to the presently used fixed bed of spheres.

11 Literaturverzeichnis

- [1] H.-J. Arpe, *Industrielle organische Chemie*, Sechste, vollst. überarbeitete Aufl., 2007, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 427-431
- [2] P.M. Lorz, F.K. Towae, W. Enke, R. Jäckh, N. Bhargava, W. Hillesheim, *Phthalic Acid and Derivates*, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2008, Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [3] T. Boger and M. Menegola, *Monolithic Catalysts with High Thermal Conductivity for Improved Operation and Economics in the Production of Phthalic Anhydride*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005), 30-40
- [4] A.I. Anastasov, *An investigation of the kinetic parameters of the o-xylene oxidation process carried out in a fixed bed of high-productive vanadia-titania catalyst*, *Chemical Engineering Science* 58 (2003), 89-98
- [5] A.I. Anastasov and V.A. Nikolov, *Optimal Policies of Operation of a Fixed-Bed Reactor for Oxidation of o-Xylene into Phthalic Anhydride*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37 (1998), 3424-3433
- [6] A.I. Anastasov, *A study of the influence of the operating parameters on the temperature and the hot spot in a fixed bed reactor*, *Chemical Engineering Journal* 86 (2002), 287-297
- [7] M.S. Wainwright and N.R. Foster, *Catalysts, Kinetics, and Reactor Design in Phthalic Anhydride Synthesis*, *Catalysis Reviews - Science and Engineering* 19 (1979), 211-292
- [8] A.I. Anastasov, *The behaviour of a low-productive non-pretreated V₂O₅-TiO₂ (anatase) catalyst for oxidation of o-xylene to phthalic anhydride*, *Chemical Engineering Journal* 109 (2005), 57-66
- [9] A.I. Anastasov, *Deactivation of an industrial V₂O₅/TiO₂ catalyst for oxidation of o-xylene into phthalic anhydride*, *Chemical Engineering and Processing* 42 (2003), 449-460
- [10] D. Vanhove, *Catalyst testing at a lab scale in mild oxidation: Can you control the reaction temperature?*, *Applied Catalysis A: General* 138 (1996), 215-234

- [11] V. Nikolov, A. Anastasov and D. Elenkov, *Oxidation of o-xylene into phthalic anhydride in a reactor with two fixed beds of vanadium-titania catalyst*, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 25 (1989), 127-131
- [12] S. Storck, J. Zühlke, S. Neto, F. Rosowski, *Drei- bzw. vierschichtige Katalysatorsysteme zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid*, Patent WO 2004/103561 A1 (2004), BASF AG
- [13] K.-H. Böhning, G. Luft, *Festbettreaktor mit strömungstechnisch günstigen Katalysator-Körpern*, Chemie Ingenieur Technik 57 (1985), 682-684
- [14] H.-G. Lintz, A. Reitzmann, *Alternative Reaction Engineering Concepts in Partial Oxidations on Oxidic Catalysts*, Catalysis Reviews 49 (2007), 1-32
- [15] F.C. Patcas, G. Incera Garrido, B. Kraushaar-Czarnetzki, *CO oxidation over structured carriers: A comparison of ceramic foams, honeycombs and beads*, Chemical Engineering Science 62 (2007), 3984-3990
- [16] B. Dietrich, G. Schell, E.C. Bucharsky, R. Oberacker, M.J. Hoffmann, W. Schabel, M. Kind, H. Martin, *Determination of the thermal properties of ceramic sponges*, International Journal of Heat and Mass Transfer 53 (2010), 198-205
- [17] J.T. Richardson, *Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop*, Applied Catalysis A: General 204 (2000), 19-32
- [18] M. Lacroix, P. Nguyen, D. Schweich, C. Pham Huu, S. Savin-Poncet, D. Edouard, *Pressure drop measurements and modeling on SiC foams*, Chemical Engineering Science 62 (2007), 3259-3267
- [19] M.V. Twigg, J.T. Richardson, *Fundamentals and Applications of Structured Ceramic Foam Catalysts*, Industrial & Engineering Chemistry Research 46 (2007), 4166-4177
- [20] D. Edouard, T. Truong Huu, C. Pham Huu, F. Luck, D. Schweich, *The effective thermal properties of solid foam beds: Experimental and estimated temperature profiles*, International Journal of Heat and Mass Transfer 53 (2010), 3807-3816

-
- [21] A. Reitzmann, F.C. Patcas, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Keramische Schwämme - Anwendungspotential monolithischer Netzstrukturen als katalytische Packungen*, Chemie Ingenieur Technik 78 (2006), 885-898
- [22] A. Reitzmann, A. Bareiss and B. Kraushaar-Czarnetzki, *Simulation of a Reactor for the Partial Oxidation of o-Xylene to Phthalic Anhydride Packed with Ceramic Foam Monoliths*, Oil Gas European Magazine 2 (2006), 94-98
- [23] A. Ritter, *Partielle Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid - Keramische Schwämme als alternative Trägerstrukturen*, Dissertation Universität Karlsruhe (TH), 2008
- [24] B. Schimmoeller, H. Schulz, S.E. Pratsinis, A. Bareiss, A. Reitzmann, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Ceramic foams directly-coated with flame-made V_2O_5/TiO_2 for synthesis of phthalic anhydride*, Journal of Catalysis 243 (2006), 82-92
- [25] B. Schimmoeller, H. Schulz, A. Ritter, A. Reitzmann, B. Kraushaar-Czarnetzki, A. Baiker, S.E. Pratsinis, *Structure of flame-made vanadia/titania and catalytic behavior in the partial oxidation of o-xylene*, Journal of Catalysis 256 (2008), 74–83
- [26] H. Suter, *Wissenschaftliche Forschungsberichte, II. Anwendungstechnik und angewandte Wissenschaft. Band 1: Phthalsäureanhydrid und seine Verwendung* (Hrsg. W. Brügel, A.W. Holldorf), 1972, Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt
- [27] J. Fabri, U. Graeser, T.A. Simo, *Xylenes*, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2008, Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [28] V. Nikolov, D. Klissurski, and A. Anastasov, *Phthalic Anhydride from o-Xylene Catalysis: Science and Engineering*, Catalysis Reviews - Science and Engineering 33 (1991), 319-374
- [29] H. Wilmer, C. Dobner, F. Rosowski, J. Zühlke, S. Storck, H.-M. Allmann, T. Lautensack, *Katalysatorsystem zur Herstellung von Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden*, Patent WO 2007/116018 A1 (2007), BASF AG

- [30] M.S. Wainwright and T.W. Hoffman, *The Oxidation of Ortho-Xylene on Vanadium Pentoxide Catalysts. II. The Influence of Catalyst Support Material on Product Distribution*, Canadian Journal of Chemical Engineering 55 (1977), 557-564
- [31] M.S. Wainwright and T.W. Hoffman, *The Oxidation of Ortho-Xylene on Vanadium Pentoxide Catalysts. I. transient kinetic measurements*, Canadian Journal of Chemical Engineering 55 (1977), 552-556
- [32] G.K. Boreskov, *Influence of Alkaline Promoters on the Selectivity of Vanadium Catalysts in the Oxidation of o-Xylene to Phthalic Anhydride*, Reaction Kinetics and Catalysis Letters 3 (1975), 1-8
- [33] G. Centi, *Nature of active layer in vanadium oxide supported on titanium oxide and control of its reactivity in the selective oxidation and ammoxidation of alkylaromatics*, Applied Catalysis A: General 147 (1996), 267-298
- [34] B. Grzybowska-Swierkosz, *Vanadia-titania catalysts for oxidation of o-xylene and other hydrocarbons*, Applied Catalysis A: General 157 (1997), 263-310
- [35] G. Centi, D. Pinelli, F. Trifiro, *Effects of the active phase-support interaction in vanadium oxide on TiO₂ catalysts for o-xylene oxidation*, Journal of Molecular Catalysis 59 (1990), 221-231
- [36] E.C. Bucharsky, G. Schell, R. Oberacker, M.J. Hoffmann, *Anatase–rutile transformation in TiO₂–V₂O₅ catalyst coatings for ceramic foams*, Journal of the European Ceramic Society 29 (2009), 1955-1961
- [37] A. Vejux, P. Courtine, *Interfacial reactions between V₂O₅ and TiO₂ (anatase): Role of the structural properties*, Journal of Solid State Chemistry 23 (1978), 93-103
- [38] G.C. Bond and P. König, *The Vanadium Pentoxide-Titanium Dioxide System Part 2: Oxidation of o-xylene on a Monolayer Catalyst*, Journal of Catalysis 77 (1982), 309-322
- [39] R.Y. Saleh, I.E. Wachs, S.S. Chan and C.C. Chersich, *The Interaction of V₂O₅ with TiO₂ (Anatase): Catalyst Evolution with Calcination Temperature and O-Xylene Oxidation*, Journal of Catalysis 98 (1986), 102-114

-
- [40] V.A. Nikolov and A.I. Anastasov, *Pretreatment of a Vanadia-Titania Catalyst for Partial Oxidation of o-Xylene under Industrial Conditions*, Industrial & Engineering Chemistry Research 31 (1992), 80-88
- [41] P.H. Calderbank, K. Chandrasekharan, C. Fumagalli, *The Prediction of the Performance of Packed-Bed Catalytic Reactors in the Air-Oxidation of o-Xylene*, Chemical Engineering Science 32 (1977), 1435-1443
- [42] G.C. Bond, *What Limits the Selectivity Attainable in the Catalysed Oxidation of o-Xylene to Phthalic Anhydride?*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 68 (1997), 6-13
- [43] S. Neto, J. Zühlke, S. Storck, F. Rosowski, *Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid*, Patent WO 2004/103944 A1 (2004), BASF AG
- [44] C. Gückel, M. Niedermeier, M. Estenfelder, *Mehrlagen-Katalysator zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid*, Patent WO 2005/115616 A1 (2005), Süd-Chemie AG
- [45] F. Cavani, C. Cortelli, A. Frattini, B. Panzacchi, V. Ravaglia, F. Trifiro, C. Fumagalli, R. Leanza, G. Mazzoni, *The characterization of the V species and the identification of the promoting effect of dopants in V/Ti/O catalysts for o-xylene oxidation*, Catalysis Today 118 (2006), 298-306
- [46] S. Anniballi, F. Cavani, A. Guerrini, B. Panacchi, F. Trifiro, C. Fumagalli, R. Leanza, G. Mazzoni, *The catalytic performance of Cs-doped V/Ti/O catalysts in the oxidation of o-xylene to phthalic anhydride: a TPR/TPO and reactivity study*, Catalysis Today 78 (2003), 117-129
- [47] N. Ballarini, A. Brentari, F. Cavani, S. Luciani, C. Cortelli, F. Cruzolin, R. Leanza, *A revision of the mechanism of o-xylene oxidation to phthalic anhydride with V/Ti/O catalysts, and the role of the promoter Cs*, Catalysis Today 142 (2009), 181-184
- [48] T. Mackewitz, F. Rosowski, A. Tenten, *Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol*, Patent WO 2007/135104 A1 (2007), BASF AG

- [49] G. Mestl, C. Gückel, M. Estenfelder, B. Käding, *Verfahren zum Auftragen einer Washcoatsuspension auf eine Trägerstruktur*, Patent WO 2008/145405 A1 (2008), Süd-Chemie AG
- [50] G.C. Bond, *Preparation and properties of vanadia/titania monolayer catalysts*, Applied Catalysis A: General 157 (1997), 91-103
- [51] F. Cavani, G. Centi, F. Parrinello, F. Trifiro, *Preparation Chemistry of V-Ti-O Mixed Oxide. Comparison of Coprecipitation, Grafting and Impregnation Methods*, Studies in Surface Science and Catalysis 31 (1987), 227-240
- [52] F. Roozeboom, T. Fransen, P. Mars, P.J. Gellings, *Vanadium Oxide Monolayer Catalysts I. Preparation, Characterisation, and Thermal Stability*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 449 (1979), 25-40
- [53] R. Strobel, A. Baiker, S.E. Pratsinis, *Aerosol flame synthesis of catalysts*, Advanced Powder Technology 17 (2006), 457-480
- [54] B. Schimmöller, *Structure of Flame-Made Mixed Metal-Oxide Based Catalysts*, PhD Thesis ETH Zürich, 2010
- [55] S.E. Pratsinis, *Flame aerosol synthesis of ceramic powders*, Progress in Energy and Combustion Science 24 (1998), 197-219
- [56] R. Strobel, S.E. Pratsinis, *Flame aerosol synthesis of smart nanostructured materials*, Journal of Material Chemistry 17 (2007), 4743-4756
- [57] W.J. Stark, K. Wegner, S.E. Pratsinis and A. Baiker, *Flame Aerosol Synthesis of Vanadia-Titania Nanoparticles: Structural and Catalytic Properties in the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃*, Journal of Catalysis 197 (2001), 182-191
- [58] R. Strobel, W.J. Stark, L. Mädler, S.E. Pratsinis and A. Baiker, *Flame-made platinum/alumina: structural properties and catalytic behaviour in enantioselective hydrogenation*, Journal of Catalysis 213 (2003), 296-304
- [59] GESTIS-Stoffdatenbank des Instituts für Arbeitsschutz der deutschen gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), <https://www.dguv.de>

-
- [60] J.R. Jensen, T. Johannessen, S. Wedel and H. Livbjerg, *Preparation of ZnO–Al₂O₃ particles in a premixed flame*, Journal of Nanoparticle Research 2 (2000), 363-373
- [61] W.Y. Teoh, R. Amal and L. Mädler, *Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication*, Nanoscale 2 (2010), 1324-1347
- [62] I.E. Wachs, R.Y. Saleh, S.S. Chan and C.C. Chersich, *The Interaction of Vanadium Pentoxide with Titania (Anatase): Part I. Effect on o-Xylene Oxidation to Phthalic Anhydride*, Applied Catalysis 15 (1985), 339-352
- [63] I.E. Wachs, B.M. Weckhuysen, *Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports*, Applied Catalysis A: General 157 (1997), 67-90
- [64] G.C. Bond, S.F. Tahir, *Vanadium oxide monolayer catalysts preparation, characterization and catalytic activity*, Applied Catalysis 71 (1991), 1-31
- [65] A. Gervasini, P. Carniti, J. Keränen, L. Niinistö, A. Auroux, *Surface characteristics and activity in selective oxidation of o-xylene of supported V₂O₅ catalysts prepared by standard impregnation and atomic layer deposition*, Catalysis Today 96 (2004), 187-194
- [66] G. Centi, D. Pinelli, F. Trifiró, D. Ghoussoub, M. Guelton, L. Gengembre, *Surface structure and reactivity of V-Ti-O catalysts prepared by solid-state reaction 2. Nature of the active phase formed during o-xylene oxidation*, Journal of Catalysis 130 (1991), 238-256
- [67] R. Grabowski, B. Grzybowska, J. Haber and J. Stoczyński, *Catalytic activity of V₂O₅ - TiO₂ systems in the oxidation of o-xylene*, Reaction Kinetics and Catalysis Letters 2 (1975), 81-87
- [68] M. Sanati, L.R. Wallenberg, A. Andersson, S. Jansen, Y. To, *Vanadia catalysts on anatase, rutile, and TiO₂(B) for the ammoxidation of toluene: An ESR and high-resolution electron microscopy characterization*, Journal of Catalysis 132 (1991), 128-144
- [69] S. Luciani, N. Ballarini, F. Cavani, C. Cortelli, F. Cruzolin, A. Frattini, R. Leanza, B. Panzacchi, *Anatase-supported vanadium oxide catalysts for o-xylene oxidation: From consolidated certainties to unexpected effects*, Catalysis Today 142 (2009), 132-137

- [70] J. Herten and G.F. Froment, *Kinetics and product distribution in the oxidation of o-xylene on a vanadium pentoxide catalyst*, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development 7 (1968), 516-526
- [71] D. Vanhove and M. Blanchard, *Catalytic Oxidation of o-Xylene*, Journal of Catalysis 36 (1975), 6-10
- [72] J.Skrzypek, M. Grzesik, M. Galantowicz, J. Solinski, *Kinetics of the catalytic air oxidation of o-xylene over a commercial V_2O_5 - TiO_2 catalyst*, Chemical Engineering Science 40 (1985), 611-620
- [73] R.Y. Saleh and I.E. Wachs, *Reaction Network and Kinetics of o-xylene Oxidation to Phthalic Anhydride over V_2O_5/TiO_2 (Anatase) Catalysts*, Applied Catalysis 31 (1987), 87-98
- [74] D. Li, *Partielle Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid in einem strukturierten Festbettreaktor*, Dissertation Universität Karlsruhe (TH), 1990
- [75] J.N. Papageorgiou, M.C. Abello, G.F. Froment, *Kinetic modeling of the catalytic oxidation of o-xylene over an industrial V_2O_5 - TiO_2 (anatase) catalyst*, Applied Catalysis A: General 120 (1994), 17-43
- [76] C.R. Dias, M.F. Portela, G.C. Bond, *Oxidation of o-xylene to phthalic anhydride over V_2O_5/TiO_2 catalysts IV. Mathematical Modelling Study and Analysis of the Reaction Network*, Journal of Catalysis 164 (1996), 276-287
- [77] G. Creten, F.-D. Kopinke and G.F. Froment, *Investigation of the Oxidation of o-Xylene over a Vanadia/Titania Catalyst by means of the TAP Reactor*, Canadian Journal of Chemical Engineering 75 (1997), 882-891
- [78] M.P. Gimeno, J. Gascón, C. Téllez, J. Herguido, M. Menéndez, *Selective oxidation of o-xylene to phthalic anhydride over V_2O_5/TiO_2 : Kinetic study in a fluidized bed reactor*, Chemical Engineering and Processing 47 (2008), 1844-1852
- [79] R. Marx, H.-J. Wölk, G. Mestl, T. Turek, *Reaction scheme of o-xylene oxidation on vanadia catalyst*, Applied Catalysis A: General 398 (2011), 37-43

-
- [80] P.H. Calderbank, *Kinetics and Yields in the Catalytic Oxidation of o-xylene to Phthalic Anhydride with V₂O₅ Catalysts*, in *Chemical Reaction Engineering – II*, American Chemical Society (1975), 646-653
- [81] P. Mars and D.W. van Krevelen, *Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts*, *Chemical Engineering Science (Special Suppl.)* 3 (1954), 41-59
- [82] K.A. Shelstad, J. Downie and W.F. Graydon, *Kinetics of the vapor-phase oxidation of naphthalene over a vanadium catalyst*, *Canadian Journal of Chemical Engineering* 38 (1960), 102-107
- [83] V.A. Nikolov and A.I. Anastasov, *Influence of the inlet temperature on the performance of a fixed-bed reactor for oxidation of o-xylene into phthalic anhydride*, *Chemical Engineering Science* 47 (1992), 1291-1298
- [84] L. Riekert, *Observation and Quantification of Activity and Selectivity of Solid Catalysts*, *Applied Catalysis* 15 (1985), 89-102
- [85] C.R. Dias, M.F. Portela, G.C. Bond, *Oxidation of o-xylene to phthalic anhydride over V₂O₅/TiO₂ catalysts III. Study of Organic Residue Formed on the Catalyst Surface*, *Journal of Catalysis* 162 (1996), 284-294
- [86] J.J. Carberry, *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, 1976, McGraw-Hill Verlag, New York
- [87] A.D. Caldwell, P.H. Calderbank, *Catalyst Dilution - A Means for Temperature Control in Packed Tubular Reactors*, *British Chemical Engineering* 14 (1969), 470
- [88] M. Kotter, D.X. Li, L. Riekert, *Partial Oxidation of o-Xylene to Phthalic Anhydride in a Structured Fixed Bed Containing a Sequence of Catalysts*, *Studies in Surface Science and Catalysis* 55 (1990), 267-274
- [89] J.N. Papageorgiou and G.F. Froment, *Phthalic Anhydride Synthesis. Reactor Optimization Aspects*, *Chemical Engineering Science* 51 (1996), 2091-2098

- [90] D.O. Borio, J.E. Gatica, J.A. Porras, *Wall-cooled fixed-bed reactors: Parametric sensitivity as a design criterion*, AIChE Journal 35 (1989), 287–292
- [91] T. Mackewitz, F. Rosowski, A. Tenten, *Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol in einem Haupt- und Nachreaktor*, Patent WO 2007/135102 A2 (2007), BASF AG
- [92] B. Fiebig, T. Kuchling, *Oxidation von o-Xylol zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid: 2. Experimentelle Untersuchungen zur Flüssigphasenoxidation*, Chemie Ingenieur Technik 81 (2009), 1941-1948
- [93] O.M. Ilinich and A.A. Ivanov, *Transient Phenomena in o-xylene oxidation in a fluidized bed reactor*, Reaction Kinetics and Catalysis Letters 14 (1980), 417-422
- [94] R. Guettel, T. Turek, *Assessment of Micro-structured Fixed-Bed Reactors for Highly Exothermic Gas-Phase Reactions*, Chemical Engineering Science 65 (2010), 1644-1654
- [95] E. Tronconi, G. Groppi, T. Boger, A. Heibel, *Monolithic catalysts with 'high conductivity' honeycomb supports for gas/solid exothermic reactions: characterization of the heat-transfer properties*, Chemical Engineering Science 59 (2004), 4941-4949
- [96] G. Groppi, E. Tronconi, *Design of novel monolith catalyst supports for gas/solid reactions with heat exchange*, Chemical Engineering Science 55 (2000), 2161-2171
- [97] M. V. Twigg, J. T. Richardson, *Theory and Applications of Ceramic Foam Catalysts*, Trans IChemE 80 (2002), 183-189
- [98] J. Grosse, B. Dietrich, G. Incera Garrido, P. Habisreuther, N. Zarzalis, H. Martin, M. Kind and B. Kraushaar-Czarnetzki, *Morphological Characterization of Ceramic Sponges for Applications in Chemical Engineering*, Industrial & Engineering Chemistry Research 48 (2009), 10395-10401
- [99] F.C. Buciuman, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Ceramic Foam Monoliths as Catalyst Carriers. I. Adjustment and Description of the Morphology*, Industrial & Engineering Chemistry Research 42 (2003), 1863-1869

-
- [100] J. Grosse, B. Dietrich, H. Martin, M. Kind, *Volume Image Analysis of Ceramic Sponges*, Chemical Engineering Technology 31 (2008), 307-314
- [101] J. Grosse, *Über keramische Schwämme als Kolonneneinbauten: Grundlegende Untersuchungen zu Morphologie, Fluiddynamik und Stoffübergang bei der mehrphasigen Durchströmung im Gegenstrom*, Dissertation Karlsruher Institut für Technologie, 2011
- [102] G. Incera Garrido, F.C. Patcas, S. Lang, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Mass transfer and pressure drop in ceramic foams: A description for different pore sizes and porosities*, Chemical Engineering Science 63 (2008), 5202-5217
- [103] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, Journal of the American Chemical Society 60 (1938), 309-319
- [104] E.A. Moreira, M.D.M. Innocentini, J.R. Coury, *Permeability of ceramic foams to compressible and incompressible flow*, Journal of the European Ceramic Society 24 (2004), 3209-3218
- [105] B. Dietrich, W. Schabel, M. Kind, H. Martin, *Pressure drop measurements of ceramic sponges - Determining the hydraulic diameter*, Chemical Engineering Science 64 (2009), 3633-3640
- [106] L.J. Gibson, M.F. Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*, Cambridge University Press, Cambridge, 1999
- [107] A.R. Studart, U.T. Gonzenbach, E. Tervoort, L.J. Gauckler, *Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review*, Journal of the American Ceramic Society 89 (2006), 1771-1789
- [108] K. Schwartzwalder and A.V. Somers, *Method of Making Porous Ceramic Articles*, Patent US Pat. No. 3090094, May 21, 1963
- [109] J. Adler, G. Standke, *Offenzellige Schaumkeramik Teil 1*, Keramische Zeitschrift 55 (2003), 694-703
- [110] V.R. Salvini, M.D.M. Innocentini, V.C. Pandolfelli, *Optimizing Permeability, Mechanical Strength of Ceramic Foams*, American Chemical Society Bulletin 79 (2000), 49-54

- [111] D. Edouard, M. Lacroix, C. Pham Huu, F. Luck, *Pressure drop modeling on SOLID foam: State-of-the art correlation*, Chemical Engineering Journal 144 (2008), 299-311
- [112] S. Ergun, *Fluid flow through packed columns*, Chemical Engineering Progress 48 (1952), 89-94
- [113] B. Dietrich, *Thermische Charakterisierung von keramischen Schwammstrukturen für verfahrenstechnische Apparate*, Dissertation Karlsruher Institut für Technologie, 2010
- [114] G. Incera Garrido, *Mass and momentum transfer upon flow through solid sponges*, Dissertation Universität Karlsruhe (TH), 2008
- [115] Y. Peng, J.T. Richardson, *Properties of ceramic foam catalyst supports: one-dimensional and two-dimensional heat transfer correlations*, Applied Catalysis A: General 266 (2004), 235-244
- [116] K. Boomsma, D. Poulikakos, *On the effective thermal conductivity of a three-dimensionally structured fluid-saturated metal foam*, International Journal of Heat and Mass Transfer 44 (2001), 827-836
- [117] D.A. Zumbrunnen, R. Viskanta, F.P. Incropera, *Heat transfer through porous solids with complex internal geometries*, International Journal of Heat and Mass Transfer 29 (1986), 275-284
- [118] J.T. Richardson, D. Remue, J.-K. Hung, *Properties of ceramic foam catalyst supports: mass and heat transfer*, Applied Catalysis A: General 250 (2003), 319-329
- [119] A. Schlegel, P. Benz, S. Buser, *Wärmeübertragung und Druckabfall in keramischen Schaumstrukturen bei erzwungener Strömung*, Wärme- und Stoffübertragung 28 (1993), 259-266
- [120] C.Y. Zhao, T. Kim, T.J. Lu and H.P. Hodson, *Thermal Transport in High Porosity Cellular Metal Foams*, Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 18 (2004), 309-317
- [121] L. Giani, G. Groppi, and E. Tronconi, *Heat Transfer Characterization of Metallic Foams*, Industrial & Engineering Chemistry Research 44 (2005), 9078-9085

-
- [122] B. Dietrich, M. Kind, H. Martin, *The Lévêque Analogy- does it work for solid sponges too?*, Proceedings, International Heat Transfer Conference (IHTC 2010), Washington D.C., USA, ASME 2010
- [123] J.W. Paek, B.H. Kang, S.Y. Kim and J.M. Hyun, *Effective Thermal Conductivity and Permeability of Aluminum Foam Materials*, International Journal of Thermophysics 21 (2000), 453-464
- [124] D. Edouard, *The Effective Thermal Conductivity for "Slim" and "Fat" Foams*, AIChE Journal 57 (2011), 1646-1651
- [125] B. Dietrich, M. Kind, H. Martin, *Axial two-phase thermal conductivity of ceramic sponges – Experimental results and correlation*, International Journal of Heat and Mass Transfer 54 (2011), 2276-2282
- [126] L. Giani, G. Groppi, and E. Tronconi, *Mass-Transfer Characterization of Metallic Foams as Supports for Structured Catalysts*, Industrial & Engineering Chemistry Research 44 (2005), 4993-5002
- [127] G. Groppi, L. Giani, and E. Tronconi, *Generalized Correlation for Gas/Solid Mass-Transfer Coefficients in Metallic and Ceramic Foams*, Industrial & Engineering Chemistry Research 46 (2007), 3955-3958
- [128] G. Incera Garrido, B. Kraushaar-Czarnetzki, *A general correlation for mass transfer in isotropic and anisotropic solid foams*, Chemical Engineering Science 65 (2010), 2255-2257
- [129] T. Truong Huu, M. Lacroix, C. Pham Huu, D. Schweich, D. Edouard, *Towards a more realistic modeling of solid foam: Use of the pentagonal dodecahedron geometry*, Chemical Engineering Science 64 (2009), 5131-5142
- [130] J. Adler, G. Standke, *Offenzellige Schaumkeramik Teil 2*, Keramische Zeitschrift 55 (2003), 786-792
- [131] K. Boomsma, D. Poulikakos, and F. Zwick, *Metal Foams as Compact High Performance Heat Exchangers*, Mechanics of Materials 35 (2003), 1161–1176
- [132] D. Trimis and F. Durst, *Combustion in a Porous Medium - Advances and Applications*, Combustion Science and Technology, 121 (1996) 153-168

- [133] N. Djordjevic, P. Habisreuther, N. Zarzalis, *Flame stabilization and emissions of a natural gas/air ceramic porous burner*, *Advanced Materials Research* 47-50 (2008), 105-108
- [134] N. Djordjevic, P. Habisreuther, N. Zarzalis, *A numerical investigation of the flame stability in porous burners employing various ceramic sponge-like structures*, *Chemical Engineering Science* 66 (2011), 682-688
- [135] M.A. Mujeebu, M.Z. Abdullah, M.Z. Abu Bakar, A.A. Mohamad, R.M.N. Muhad, M.K. Abdullah, *Combustion in porous media and its applications – A comprehensive survey*, *Journal of Environmental Management* 90 (2009), 2287-2312
- [136] D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Filtration and catalytic abatement of diesel particulate from stationary sources*, *Chemical Engineering Science* 57 (2002), 4955-4966
- [137] S. Zürcher, M. Hackel, and G. Schaub, *Kinetics of Selective Catalytic NO_x Reduction in a Novel Gas-Particle Filter Reactor (Catalytic Filter Element and Sponge Insert)*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (2008), 1435-1442
- [138] J. Grosse and M. Kind, *Hydrodynamics of Ceramic Sponges in Countercurrent Flow*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (2011), 4631-4640
- [139] J. Lévêque, D. Rouzineau, M. Prévost, M. Meyer, *Hydrodynamic and mass transfer efficiency of ceramic foam packing applied to distillation*, *Chemical Engineering Science* 64 (2009), 2607-2616
- [140] A. Bansiddhi, T.D. Sargeant, S.I. Stupp, D.C. Dunand, *Porous NiTi for bone implants: A review*, *Acta Biomaterialia* 4 (2008), 773-782
- [141] T. Fend, B. Hoffschmidt, R. Pitz-Paal, O. Reutter, P. Rietbrock, *Porous materials as open volumetric solar receivers: Experimental determination of thermophysical and heat transfer properties*, *Energy* 29 (2004), 823-833
- [142] E.C. Bucharsky, K.G. Schell, R. Oberacker, M.J. Hoffmann, *Preparation of Transparent Glass Sponges via Replica Method using High-Purity Silica*, *Journal of the American Ceramic Society* 93 (2010), 111-114

-
- [143] A. Essakhi, A. Löfberg, S. Paul, P. Supiot, B. Mutel, V. Le Courtois and E. Bordes-Richard, *From Materials Science to Catalysis: Influence of the Coating of 2D- and 3D-Inserts on the Catalytic Behaviour of VO_x/TiO₂ in Oxidative Dehydrogenation of Propane*, *Topics in Catalysis* 54 (2011), 698-707
- [144] F. Donsi, S. Cimino, A. Di Benedetto, R. Pirone, G. Russo, *The effect of support morphology on the reaction of oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene at short contact times*, *Catalysis Today* 105 (2005), 551-559
- [145] M. Lacroix, L. Dreibine, B. de Tymowski, F. Vigneron, D. Edouard, D. Bégin, P. Nguyen, C. Pham, S. Savin-Poncet, F. Luck, M.-J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Silicon carbide foam composite containing cobalt as a highly selective and re-usable Fischer–Tropsch synthesis catalyst*, *Applied Catalysis A: General* 397 (2011), 62-72
- [146] P. Ciambelli, V. Palma, E. Palo, *Comparison of ceramic honeycomb monolith and foam as Ni catalyst carrier for methane autothermal reforming*, *Catalysis Today* 155 (2010), 92-100
- [147] O. Sanz, F.J. Echave, M. Sánchez, A. Monzón, M. Montes, *Aluminium foams as structured supports for volatile organic compounds (VOCs) oxidation*, *Applied Catalysis A: General* 340 (2008), 125-132
- [148] Ingenieurbüro Dipl.-Ing. M. Weiß, Weingarten, <http://www.in-we.com>
- [149] E. Tsotsas, *Über die Wärme- und Stoffübertragung in durchströmten Festbetten: Experimente, Modelle, Theorien*, *Fortschritt-Berichte*, Reihe 3, Nr. 223, VDI-Verlag, Düsseldorf 1990
- [150] Datenblatt – Chem. Zusammensetzung für STEATIT C-220, <http://www.ceramtec.com>
- [151] Homepage Erbicor SA, www.erbicor.ch
- [152] H.G. Lintz und A. Quast, *Partielle Oxidation im Integralreaktor: Möglichkeiten der mathematischen Beschreibung*, *Chemie Ingenieur Technik* 71 (1999), 126-131

- [153] T. Thömmes, S. Zürcher, A. Wix, A. Reitzmann, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Catalytic vapour phase epoxidation of propene with nitrous oxide as an oxidant I. Reaction network and product distribution*, Applied Catalysis A: General 318 (2007), 160-169
- [154] T. Thömmes, *Die partielle Oxidation von Propen mit N₂O in der Gasphase*, Dissertation Karlsruher Institut für Technologie, 2010
- [155] R.J. Berger, J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Catalyst performance testing: the influence of catalyst bed dilution on the conversion observed*, Chemical Engineering Journal 90 (2002), 173-183
- [156] R.J. Berger, J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Catalyst performance testing: bed dilution revisited*, Chemical Engineering Science 57 (2002), 4921-4932
- [157] R. Krauss, *Stoffwerte von Luft*, in VDI-Wärmeatlas (Verein Deutscher Ingenieure VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), Hrsg.), Abschnitt Dbb, 9. Auflage, Springer, 2002
- [158] H.-J. Kleinert, *Ringspalt- und Stirnspaltströmung*, Forschung im Ingenieurwesen 39 (1973), 164-166
- [159] Datenblatt – Kunze Karbonfolie KU-CB1205,
<http://www.heatmanagement.com>
- [160] E. Tsotsas, *Wärmeleitfähigkeit von Schütttschichten*, in VDI-Wärmeatlas (Verein Deutscher Ingenieure VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), Hrsg.), Abschnitt Dee, 9. Auflage, Springer, 2002
- [161] C.R. Dias, M.F. Portela, G.C. Bond, *Oxidation of o-xylene to phthalic anhydride over V₂O₅/TiO₂ catalysts I. Influence of catalyst composition, preparation method and operating conditions on conversion and product selectivities*, Journal of Catalysis 157 (1995), 344-352
- [162] R.G. Ackman, *Fundamental Groups in the Response of Flame Ionization Detectors to Oxygenated Aliphatic Hydrocarbons*, Journal of Gaschromatographie 2 (1964), 173-179

-
- [163] C.Y. Wen, L. T. Fan, *Models for Flow Systems and Chemical Reactors*, in *Chemical Processing and Engineering*, Volume 3, (1975), L.F. Albright, R.N. Maddox, J.J. McKetta (Hrsg.), Marcel Dekker, New York.
- [164] K. Lucas und M. Luckas, *Berechnungsmethoden für Stoffeigenschaften*, in *VDI-Wärmeatlas (Verein Deutscher Ingenieure VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), Hrsg.)*, Abschnitt Da, 9. Auflage, Springer, 2002
- [165] D.E. Mears, *Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors*, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 10 (1971), 541-547
- [166] D.W. Green, R.H. Perry (Hrsg.), *Section 5: Heat and Mass Transfer*, in *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 8th edition, The McGraw-Hill Companies, New York, 2007
- [167] P.B. Weisz, *Diffusivity of porous particles I. Measurement and Significance for internal reaction velocities*, *Zeitschrift für physikalische Chemie* 11 (1957), 1-15
- [168] S. Besselmann, E. Löffler, M. Muhler, *On the role of monomeric vanadyl species in toluene adsorption and oxidation on V₂O₅/TiO₂ catalysts: a Raman and in situ DRIFTS study*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 162 (2000), 401-411
- [169] D.A. Bulushev, L. Kiwi-Minsker, F. Rainone and A. Renken, *Characterization of Surface Vanadia Forms on V/Ti-Oxide Catalyst via Temperature-Programmed Reduction in Hydrogen and Spectroscopic Methods*, *Journal of Catalysis* 205 (2002), 115–122
- [170] F. Roozeboom, M.C. Mittelmeijer-Hazeleger, J.A. Moulijn, J. Medema, V.H.J. de Beer and P.J. Gellings, *Vanadium Oxide Monolayer Catalysts. 3. A Raman Spectroscopic and Temperature-Programmed Reduction Study of Monolayer and Crystal-Type Vanadia on Various supports*, *The Journal of Physical Chemistry* 84 (1980), 2783-2791
- [171] G.T. Went, S.T. Oyama and A.T. Bell, *Laser Raman Spectroscopy of Supported Vanadium Oxide Catalysts*, *The Journal of Physical Chemistry* 94 (1990), 4240-4246

Aus der vorliegenden Arbeit entstandene Tagungsbeiträge und Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften

- [1] P. Mülheims, M. Dotzauer, S.P. Müller, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Vergleich der Wärmeabfuhr an katalytisch beschichteten Schwämmen und an Kugelschüttungen in der partiellen Oxidation von o-Xylol zu PSA*, Process Net Jahrestreffen Reaktionstechnik 2010, Würzburg, 10. - 12. Mai 2010 (Poster)
- [2] P. Mülheims, S. Marz, S.P. Müller und B. Kraushaar-Czarnetzki, *Einfluss der Einpassung fester Schwämme in ein Reaktionsrohr am Beispiel der partiellen Oxidation von o-Xylol*, Chemie Ingenieur Technik 83 (2011), 286-294
- [3] P. Mülheims, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Temperature profiles and process performances of sponge packings as compared to spherical catalysts in the partial oxidation of o-xylene to phthalic anhydride*, Industrial & Engineering Chemistry Research 50 (2011), 9925-9935
- [4] P. Mülheims, A. Ritter and B. Kraushaar-Czarnetzki, *Performance and kinetics of flame-made catalyst particles in the partial oxidation of o-xylene*, submitted to Journal of Catalysis

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit am Institut für Chemische Verfahrenstechnik entstandene Studien- und Diplomarbeiten

- [1] S. Marz, *Schwämme als Katalysatorträger für die partielle Oxidation von o-Xylol - Untersuchungen zum Wärmetransport*, Diplomarbeit Universität Karlsruhe (TH), 2008
- [2] M.M. Rupp, *V₂O₅/TiO₂-Katalysatoren für die partielle Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid - Untersuchungen zur Kinetik*, Diplomarbeit Universität Karlsruhe (TH), 2009
- [3] M.M. Dotzauer, *Untersuchung zur polytropen Reaktionsführung der partiellen Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid an Schwammträger-Katalysatoren*, Diplomarbeit Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2010
- [4] U. Topin, *Vergleich von Schwammträgerkatalysatoren unter polytropen Reaktionsbedingungen in der partiellen Oxidation von o-Xylol*, Diplomarbeit Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2011

-
- [5] G.A. Ze, *V₂O₅/TiO₂ Katalysatoren für die partielle Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid - Erweiterung des Gültigkeitsbereiches des kinetischen Modells*, Studienarbeit Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2011

12 Symbolverzeichnis

12.1 Lateinische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bedeutung
a	-	Strukturparameter in Gleichung (8.1)
a, b, c	m	lange und kurze Fensterdurchmesser, radial bzw. axial zur Strömungsrichtung
A_{BET}	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	massenbezogene spezifische Oberfläche
A_R	m^2	Reaktorquerschnittsfläche
Bo	-	Bodenstein-Zahl
$c_{A,Gas}$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	Konzentration der Komponente A in der Gasphase
$c_{A,Kat}$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	Konzentration der Komponente A an der Katalysatoroberfläche
c_i	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	Konzentration der Komponente i
$c_{i,ber.}$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	berechnete Konzentration der Komponente i
$c_{i,exp.}$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	experimentell bestimmte Konzentration der Komponente i
$c_{o\text{-Xylol}}$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	Konzentration von o-Xylol
$c_{o\text{-Xylol},0}$	Vol.-% $\text{g} \cdot \text{Nm}^{-3}$	o-Xylol-Eingangskonzentration
D_{12}	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	binärer Diffusionskoeffizient
D_{ax}	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	axialer Dispersionskoeffizient
d_c	m	Zellendurchmesser
D_{eff}	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	effektiver Diffusionskoeffizient
d_f	m	Fensterdurchmesser
d_h	m	hydraulischer Durchmesser
$D_{Knudsen}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Knudsen-Diffusionskoeffizient
d_{Kugel}	m	Durchmesser einer Kugel
D_P	m	mittlerer Porendurchmesser des Schwamms ($D_P = d_f + t$)
$d_{Partikel}$	m	Partikeldurchmesser

d_{Pore}	m	mittlerer Porendurchmesser der Aktivkomponente
D_{Pore}	$m^2 \cdot s^{-1}$	Porendiffusionskoeffizient
$d_{Rohr,IR}$	mm	Innendurchmesser des Reaktionsrohres im kleinen Integralreaktor
$d_{Rohr,ZS}$	mm	Innendurchmesser des Reaktionsrohres im Zapfstellenreaktor
$d_{Schwamm}$	mm	Durchmesser des Schwammzylinders
d_{Spalt}	mm	Spaltbreite zwischen Schwamm und Reaktorwand
E	-	Anzahl der Experimente
E_A	$kJ \cdot mol^{-1}$	Aktivierungsenergie
$E_{A,H}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	Aktivierungsenergie des Hemmterms
$E_{A,j}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	Aktivierungsenergie der Reaktion j
F	-	Korrekturfaktor in Gleichung (3.8)
F	-	Zielfunktion der Modellrechnung
F_{Ethan}	-	Fläche des Standards Ethan im Chromatogramm
F_i	-	Fläche der Komponente i im Chromatogramm
$f_{i,Dodecan}$	-	Korrekturfaktor der Komponente i bezüglich Dodecan
$f_{i,Ethan}$	-	Korrekturfaktor der Komponente i bezüglich Ethan
ΔH_R	$kJ \cdot mol^{-1}$	molare Standardreaktionsenthalpie
i	-	Zählindex für Komponenten
j	-	Zählindex für Reaktionen
k_1	m^2	Permeabilitätskonstante
k_2	m	Permeabilitätskonstante
k_H	$m^3 \cdot mol^{-1}$	Geschwindigkeitskoeffizient des Hemmterms
$k_{H,\infty}$	$m^3 \cdot mol^{-1}$	Frequenzfaktor des Hemmterms
k_j	$mol^{0,5} \cdot m^{1,5} \cdot s^{-1} \cdot kg^{-1}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion j
$k_{j,\infty}$	$mol^{0,5} \cdot m^{1,5} \cdot s^{-1} \cdot kg^{-1}$	Frequenzfaktor der Reaktion j

k_m	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	massenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient der Abreaktion von o-Xylol (Annahme: Reaktion 1. Ordnung)
K_r	-	radialer Dispersionskoeffizient
k_V	s^{-1}	volumenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient der Abreaktion von o-Xylol (Annahme: Reaktion 1. Ordnung)
L	m	Länge
ΔL	m	differentielle Längenänderung
l	m	Steglänge
L_{Bett}	m	Länge bzw. Position im Katalysatorbett
$L_{\text{char.}}$	m	Charakteristische Länge
l_{Schwamm}	mm	Länge des Schwammzylinders
\tilde{M}	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Molare Masse
\tilde{M}_{PSA}	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	Molare Masse von PSA
m_{Kat}	g	Masse des Katalysators (d. h. der $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -Aktivkomponente ohne Träger)
m_{Schwamm}	g	Masse der Schwammprobe
n	-	Reaktionsordnung
\dot{n}_{Ethan}	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	Stoffmengenstrom von Ethan
n_i	mol	Stoffmenge der Komponente i
\dot{n}_i	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	Stoffmengenstrom der Komponente i
$\dot{n}_{i,\text{aus}}$	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	Stoffmengenstrom der Komponente i am Rektorausgang
$n_{\text{o-Xylol}}$	mol	Stoffmenge von o-Xylol
$\dot{n}_{\text{o-Xylol}}$	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	Stoffmengenstrom von o-Xylol
$\dot{n}_{\text{o-Xylol,aus}}$	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	Stoffmengenstrom von o-Xylol am Rektorausgang
$\dot{n}_{\text{o-Xylol,ein}}$	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	Stoffmengenstrom von o-Xylol am Rektoreingang
$\dot{n}_{\text{PSA,ZS8}}$	$\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$	Stoffmengenstrom von PSA an Zapfstelle 8

Nu	-	Nusselt-Zahl
p	Pa	Druck
Δp	Pa	differentielle Druckänderung
Pe	-	Peclet-Zahl
$Pe_{ax,Partikel}$	-	axiale Peclet-Zahl
Pr	-	Prandtl-Zahl
p_R	bar	Reaktordruck
Δp_{Spalt}	$\text{Pa}\cdot\text{m}^{-1}$	Druckverlust im Ringspalt
$\Delta p_{Schwamm}$	$\text{Pa}\cdot\text{m}^{-1}$	Druckverlust im Schwamm
R	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Ideale Gaskonstante
Re	-	Reynolds-Zahl
Re_{Kugel}	-	Reynolds-Zahl in Kugelschüttung
$Re_{Partikel}$	-	Reynolds-Zahl für Partikel
$Re_{Schwamm}$	-	Reynolds-Zahl im Schwamm
Re_{Spalt}	-	Reynolds-Zahl im Spalt
r_j	$\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	Massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit von Reaktion j
$RMR_{Dodecan,Ethan}$	-	relative molekulare Anzeigeempfindlichkeit von Dodecan bezüglich Ethan (engl. relative molar response)
$r_{o\text{-Xylol}}$	$\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	massenbezogene Umsetzungsgeschwindigkeit von o-Xylol
RZA	$\text{kg}_{\text{PSA}}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$	Raum-Zeit-Ausbeute von PSA
S	-	Anzahl der Substanzen die in der Modellierung berücksichtigt werden
${}^R S_i$	-	Reaktorselectivität der Komponente i bezogen auf o-Xylol
${}^R S_i^{norm.}$	-	Normierte Reaktorselectivität der Komponente i bezogen auf o-Xylol (siehe Gl. 4.7)
Sc	-	Schmidt-Zahl
Sh	-	Sherwood-Zahl
S_V	$\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$	volumenspezifische Oberfläche
T	K	Temperatur

t	s	Zeit
t	m	Stegbreite
$T3_{\text{Bypass}}$	°C	Temperatur an Messstelle 3 während des Bypasses
$T3_{\text{Reaktion}}$	°C	Temperatur an Messstelle 3 während der Reaktion
T_{HS}	°C	Hot-Spot Temperatur
t_R	min	Retentionszeit
T_R	°C	Reaktortemperatur
T_W	°C	Wandtemperatur
u_0	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Leerrohrgeschwindigkeit
$u_0, \text{Schwamm}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Leerrohrgeschwindigkeit im Schwamm
u_0, Spalt	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Leerrohrgeschwindigkeit im Spalt
\dot{V}	$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$	Volumenstrom
$\dot{V}_{\text{Druckluft}}$	$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$	Volumenstrom der Druckluft
\dot{V}_{ges}	$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$	Gesamtvolumenstrom
V_{Kat}	cm^3	Volumen der Aktivkomponente
$V_{\text{Katalysatorbett}}$	m^3	Volumen des Katalysatorbetts
V_N	$\text{ml}\cdot\text{mol}^{-1}$	molares Normvolumen
V_{Schwamm}	cm^3	Volumen der zylindrischen Schwammprobe
\dot{V}_{Schwamm}	$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$	Volumenstrom durch den katalytischen Schwamm
\dot{V}_{Spalt}	$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$	Volumenstrom durch den Ringspalt
$\dot{V}_{\text{Std.}}$	$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$	Volumenstrom des internen Standards
\dot{V}_{tot}	$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$	Volumenstrom der die Versuchsanlage mit kleinem Integralreaktor verlässt und in das Infrarot-Spektrometer strömt
\dot{V}_{ZS}	$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$	Volumenstrom durch die Zapfstelle
W_Z	-	Weisz-Zahl
x_i	%	Messwert aus Infrarot-Spektrometer; $i = \text{CO}, \text{CO}_2$
$X_{o\text{-Xylol}}$	-	Umsatz von o-Xylol

$X_{o\text{-Xylol},exp.}$	-	Experimentell bestimmter Umsatz von o-Xylol
$X_{o\text{-Xylol},Modell}$	-	über Modellrechnung bestimmter Umsatz von o-Xylol

12.2 Griechische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bedeutung
Λ	-	Widerstandbeiwert
Ψ	-	Formfaktor
α	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$	Wärmeübergangskoeffizient
α_V	$\text{W}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$	volumenspezifischer Wärmeübergangskoeffizient
α_W	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$	Wärmeübergangskoeffizient an der Wand
β	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Stoffübergangskoeffizient
δ	-	Durchmesser Verhältnis
ε_h	-	hydrodynamische Porosität des Schwamms oder der Kugelschüttung
ε_i	-	Anzahl der Kohlenstoffatome in Komponente i
ε_{Kat}	-	Porosität der Katalysatorschicht
ε_n	-	Nennporosität des Schwamms laut Hersteller
$\varepsilon_{o\text{-Xylol}}$	-	Anzahl der Kohlenstoffatome in o-Xylol
$\varepsilon_{Schicht}$	-	Porosität der Schicht aus FSP-Nanopartikel auf der Trägeroberfläche
ε_{Split}	-	Porosität der zu Split gepressten FSP-Nanopartikel
ε_t	-	totale Porosität des Schwamms
ϕ	-	Thiele-Modul
η	-	Porennutzungsgrad
η_f	$\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$	dynamische Viskosität des Fluids
$\lambda_{2Ph,0}$	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Zweiphasen-Ruhewärmeleitfähigkeit
$\lambda_{2Ph,ax}$	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	axiale Zweiphasen-Wärmeleitfähigkeit
$\lambda_{2Ph,rad}$	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	radiale Zweiphasen-Wärmeleitfähigkeit
λ_f	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit des Fluids
λ_s	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit des Feststoffs
ν_f	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	kinematische Viskosität des Fluids

v_D	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	molares Diffusionsvolumen
$v_{i,j}$	-	Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i in Reaktion j
ρ_f	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Dichte des Fluids
ρ_{fest}	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Feststoffdichte
ρ_{Kat}	$\text{kg}_{Kat} \cdot \text{m}^{-3}$	Dichte der Katalysatorschicht
ρ_S	$\text{kg}_{Kat} \cdot \text{m}^{-3}$	Katalysatorschüttdichte, Masse an Aktivkomponente pro Katalysatorbettvolumen
$\rho_{Schwamm}$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Scheindichte der Schwammprobe
ρ_{Steg}	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Dichte der Schwammstege
ρ_{Anatas}	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Feststoffdichte von Anatas
ρ_{V2O5}	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Feststoffdichte von Vanadiumpentoxid
ρ_{FSP}	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Feststoffdichte von FSP-Nanopartikeln
τ	-	Tortuosität
τ_{mod}	$\text{g}_{Kat} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$	modifizierte Verweilzeit bezogen auf die Masse der Aktivkomponente

12.3 Abkürzungen

Symbol	Bedeutung
BET	Methode nach Brunauer, Emmett und Teller
CH ₄	Methan
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CO _X	Kohlenstoffmonoxid und -dioxid zusammengefasst
CT	Computertomographie
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
FI	Flow-Indication
FIC	Flow-Indication-Control
FID	Flammenionisationsdetektor
FSP	Flammensprühpyrolyse
GC	Gaschromatograph
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser

He	Helium
HE-FSP	„high enthalpy“ FSP-Methode
IR	kleiner Integralreaktor
KF	Kühlfalle
KNV	katalytischer Nachverbrenner
MFM	Mass-Flow-Meter
MPV	Multi-Positions-Ventil
MRI	Magnetic Resonance Imaging
MSA	Maleinsäureanhydrid
NTP	Normbedingungen
O ₂	Sauerstoff
OBSiC	oxidisch gebundenes Siliciumcarbid
oX	o-Xylol
PA	Phthalid
PI	Pressure-Indication
PIC	Pressure-Indication-Control
ppi	pores per inch
PS	Probenschleife
PSA	Phthalsäureanhydrid
PV	Probenschleifenventil
PVC	Polyvinylchlorid
QIR	Quantity-Indication-Registration
R	Reaktor
Si/SiC	Silicium infiltriertes Siliciumcarbid
SiC	Siliciumcarbid
SiO ₂	Siliciumdioxid
SV	Schaltventil
TA	o-Tolualdehyd
TI	Temperature-Indication
TIC	Temperature-Indication-Control
TiO ₂	Titandioxid
V	Verdampfer
V ₂ O ₅	Vanadiumpentoxid
VOC	Volatile Organic Compound

VO _x	Vanadiumoxid unbestimmten Oxidationszustandes
ZS	Zapfstelle
ZSR	Zapfstellenreaktor

13 Anhang

13.1 Angaben zu Katalysatoren, Geräten und Methoden

13.1.1 Angaben zu den verwendeten Katalysatoren

In Tabelle 13-1 sind genaue Angaben bezüglich der Masse an Aktivkomponente, der Katalysatorschüttdichte und des Einsatzes aller in dieser Arbeit verwendeten Katalysatorpackungen zusammengestellt. Für die Schwamm-packungen, welche in der Versuchsanlage mit Zapfstellenreaktor zum Einsatz kamen, sind in Abbildung 13-1 bis Abbildung 13-3 zusätzlich die pro Schwammkerze abgeschiedene Masse an Aktivkomponente und somit die Verteilung der Aktivkomponente über die Katalysatorbettlänge dargestellt.

Tabelle 13-1: Angaben zur abgeschiedenen Masse an Aktivkomponente und Katalysatorschüttdichte für alle untersuchten Katalysatorpackungen.

Zapfstellenreaktor			
Träger	Masse an Aktivkomponente m_{Kat} , g	Katalysator- schüttdichte ρ_S , kg _{Kat} /m ³	Verwendet in
Kugeln (Steatit, 3 mm)	3,92	7,92	Kapitel 6 & 8
Schwamm (Mullit, 20 ppi)	4,01	8,10	Kapitel 8
Schwamm (Mullit, 30 ppi)	3,99	8,06	Kapitel 8
Schwamm (SiC, 20 ppi)	4,10	8,28	Kapitel 8
kleiner Integralreaktor			
Träger	Masse an Aktivkomponente m_{Kat} , g	Katalysator Schüttdichte ρ_S , kg _{Kat} /m ³	Verwendet in
Kugeln (Steatit, 3 mm)	0,0453	1,73	Kapitel 6
Split (0,14 – 0,2 mm)	0,0840	4,92	Kapitel 6
Split (0,23 – 0,5 mm)	0,0790	4,62	Kapitel 6
Split (0,8 – 1 mm)	0,0803	4,70	Kapitel 6
Schwamm (Mullit, 10 ppi)	0,0834	10,8	Kapitel 7
Schwamm (Mullit, 20 ppi)	0,0857	11,1	Kapitel 7
Schwamm (Mullit, 30 ppi)	0,0839	10,9	Kapitel 7
Schwamm (Si/SiC, 10 ppi)	0,0820	10,7	Kapitel 7
Schwamm (Si/SiC, 20 ppi)	0,0838	10,9	Kapitel 7

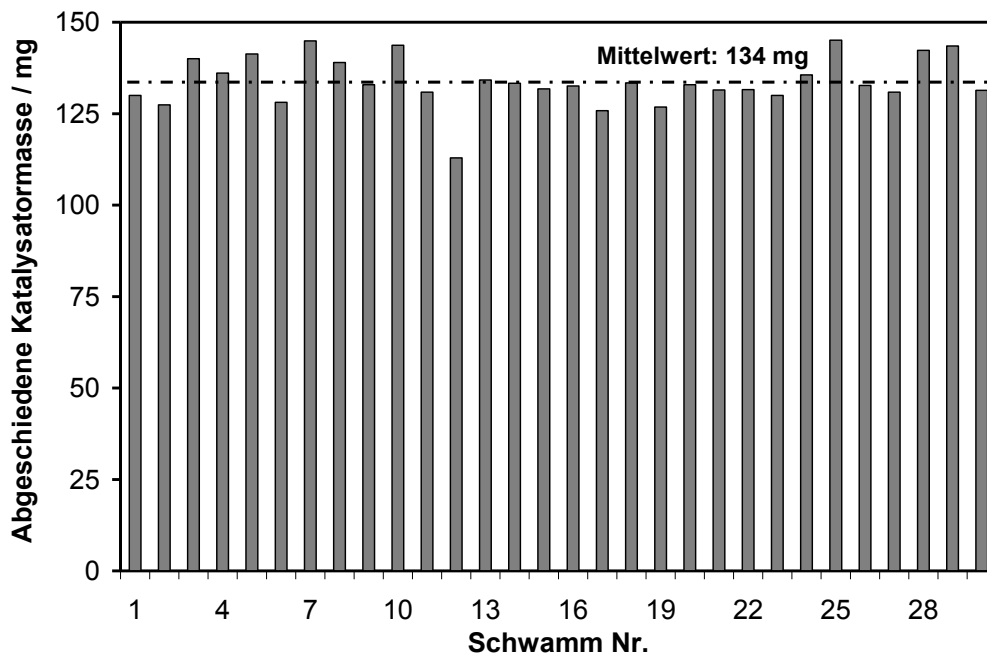


Abbildung 13-1: Übersicht über die je Schwammkerze abgeschiedene Katalysatormasse für die 20 ppi Mullit-Schwammpackung.

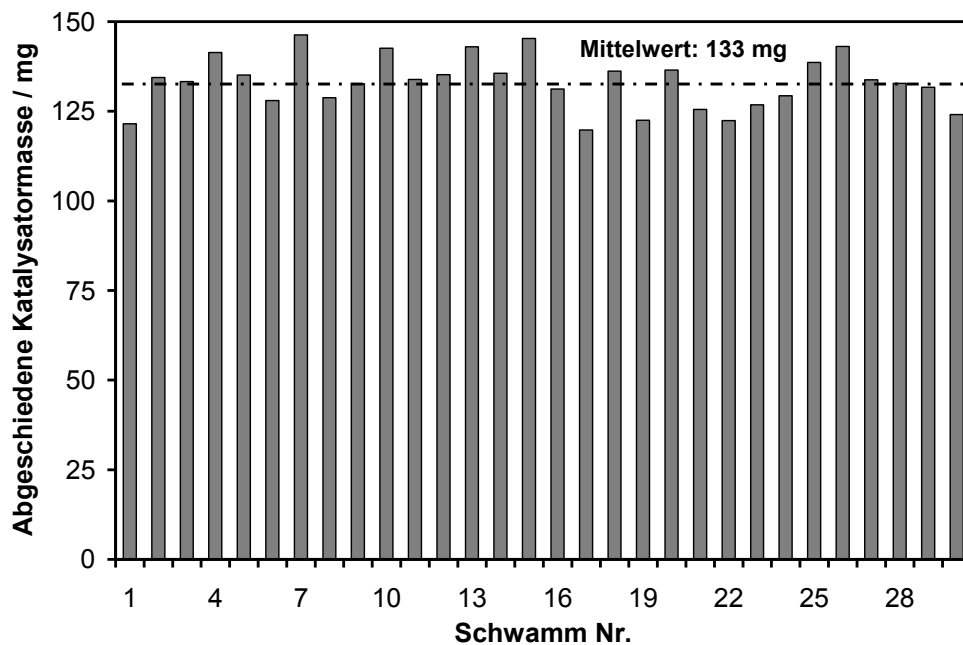


Abbildung 13-2: Übersicht über die je Schwammkerze abgeschiedene Katalysatormasse für die 30 ppi Mullit-Schwammpackung.

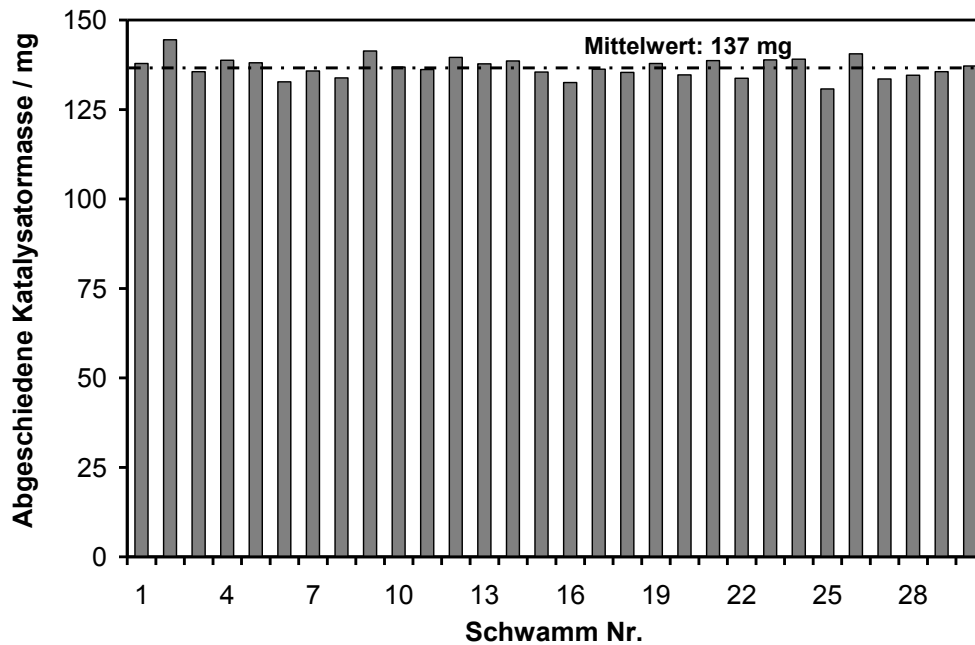


Abbildung 13-3: Übersicht über die je Schwammkerze abgeschiedene Katalysatormasse für die 20 ppi Si/SiC-Schwammpackung.

13.1.2 Geräte und Methoden zur Charakterisierung der Aktivkomponente und der Katalysatorträger

Tieftemperatur-Stickstoff-Sorption

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der untersuchten Proben wurden Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Stickstoff bei 77 K an einem Micromeritics ASAP 2010 aufgenommen. Vor der Messung wurden die Proben über Nacht bei 350 °C ausgeheizt, um physisorbiertes Wasser und andere Gase zu entfernen und anschließend im Gerät evakuiert (10 µm Hg). Die massenspezifische Oberfläche wurde nach der BET-Methode aus der Adsorptionsisotherme berechnet [103].

Quecksilberporosimetrie

Messungen zur Bestimmung der Porosität von Schwämmen sowie der Porosität und Porenradienverteilung von FSP-Nanopartikeln wurden an einem Quecksilberporosimeter (Micromeritics AutoPore III) durchgeführt. Die Proben wurden vor der Messung über Nacht bei 120 °C ausgeheizt. Das Messverfahren beruht auf dem Prinzip, dass Quecksilber auf den meisten Materialien nicht benetzend ist und erst unter der Aufgabe von Druck die Poren des Probenkörpers füllt. Dabei besteht ein reziproker Zusammenhang zwischen dem Porenradius und dem aufgetragenen Druck, bei dem eine Pore gefüllt wird. So lassen sich Porengrößen im Bereich von 3 nm bis ca. 300 µm erfassen lassen.

Die hydrodynamische Porosität ε_h und die totale Porosität ε_t der verschiedenen Schwämme wurden wie folgt berechnet:

$$\rho_{Schwamm} = \frac{m_{Schwamm}}{V_{Schwamm}} \quad (13.1)$$

$$\varepsilon_h = 1 - \frac{\rho_{Schwamm}}{\rho_{Steg}} \quad (13.2)$$

$$\varepsilon_t = 1 - \frac{\rho_{Schwamm}}{\rho_{fest}} \quad (13.3)$$

mit:	$V_{Schwamm}$	Volumen der zylindrischen Schwammprobe über geometrische Abmessungen ermittelt, cm^3
	$m_{Schwamm}$	Masse der Schwammprobe, g
	$\rho_{Schwamm}$	Scheindichte der Schwammprobe, g/cm^3
	ρ_{Steg}	Masse der Probe bezogen auf das Volumen der Stege, welche noch nicht mit Quecksilber gefüllt sind. Entspricht der Dichte der Schwammstege. Messgröße aus der Quecksilberporosimetrie (bulk density), g/cm^3
	ρ_{fest}	Masse der Probe bezogen auf das Volumen der reinen Keramik, wobei Steghohlräume und andere Poren der Keramik mit Quecksilber gefüllt sind. Entspricht der Feststoffdichte. Messgröße aus der Quecksilberporosimetrie (apparent skeletal density), g/cm^3

Die Porosität ε_{Split} und der Porendurchmesser d_{pore} der zu Split gepressten FSP-Nanopartikel konnten ebenfalls aus der Quecksilberporosimetrie ermittelt werden:

$$\rho_{Kat} = \frac{m_{Kat}}{V_{Kat}} \quad (13.4)$$

$$\varepsilon_{Split} = 1 - \frac{\rho_{Kat}}{\rho_{fest}} \quad (13.5)$$

mit:	m_{Kat}	Masse der Aktivkomponente, g
	V_{Kat}	Volumen der Aktivkomponente, cm^3
	ρ_{Kat}	Dichte der Katalysatorschicht, $\text{g}_{Kat}/\text{cm}^3$
	ρ_{fest}	Masse der Aktivkomponente bezogen auf das Feststoffvolumen. Entspricht der Feststoffdichte. Messgröße aus der Quecksilberporosimetrie (apparent skeletal density), g/cm^3

Auf die gleiche Weise lassen sich auch die Porosität $\varepsilon_{\text{Schicht}}$ und der Porendurchmesser d_{pore} der Beschichtung aus FSP-Nanopartikeln auf der Trägersoberfläche bestimmen.

Raman-Spektroskopie

Raman Spektren der FSP-Nanopartikel wurden am Particle Technology Laboratory der ETH Zürich an einem Renishaw In Via Reflex Raman System aufgenommen. Dieses war mit einem 514-nm Dioden Laser (Ar-Ionen, 25 mW) ausgestattet, welcher bei 1,25 mW betrieben wurde, um eine thermische Veränderung der Probe zu vermeiden. Zur Fokussierung der Probe wurde ein Mikroskop (Leica, x5) verwendet. Das Spektrum der Probe wurde mit einer CCD Kamera aufgenommen, nachdem es mit einem Prisma (1800 Linien/mm) ausgebrochen wurde. Weitere Details zum Verfahren und zu Vorbehandlung der Probe können Schimmoeller et al. [25] entnommen werden.

Temperaturprogrammierte Oxidation

Für die Messungen kam ein Micromeritics AutoChem 2910 zum Einsatz. Eine zuvor zermörserte Schwammkerze wurde in einen U-förmigen Quarzglasreaktor ($\varnothing = 11$ mm) als Festbett eingebracht und von oben nach unten durchströmt. Zur Analyse der im Gasstrom enthaltenen Komponenten wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer (Pfeifer Vakuum QMG 422) eingesetzt. Da die Ergebnisse nur qualitativ ausgewertet wurden, wurde vor dem Beginn der Messung keine Kalibrierung durchgeführt. Das Vorgehen ist im Folgenden zusammengefasst:

Einwaage:	2,8 g
Spülen:	Raumtemperatur, 10 ml/min N ₂ , 90 Minuten
Wasser Desorbieren:	Aufheizen mit 10 K/min auf 150 °C, 10 ml/min N ₂ , 30 Minuten halten, danach Abkühlen auf Raumtemperatur
Oxidation:	Aufheizen mit 10 K/min auf 600 °C, 10 ml/min 5 % O ₂ in N ₂ , 30 Minuten halten
Auswertung:	Signalverläufe der Massenzahlen 18 (H ₂ O), 32 (O ₂) und 44 (CO ₂)

Lichtmikroskopische Aufnahmen

Zur geometrischen Charakterisierung der verschiedenen Schwammträger stand am Institut für Chemische Verfahrenstechnik (CVT) ein Lichtmikroskop (DM 4000M, Leica) zur Verfügung, welches mit einer CCD-Kamera (DFC 280, Leica) ausgestattet ist. Die Bilder der Schwammproben konnten anschließend an

einem Computer mit der Software „Application Suite“ von Leica Microsystems Cambridge Ltd. ausgewertet werden.

Aufgrund der Anisotropie der Poren und Fenster in den Schwämmen (siehe Kapitel 3, Abbildung 3-4) wurden die Fensterdurchmesser und Stegbreiten sowohl axial als auch radial zur Strömungsrichtung statistisch ausgewertet (mind. 50 Werte pro Orientierung). Dabei wurden lediglich solche Poren verwendet, die parallel zur Kameraebene lagen, d.h. deren Ränder scharf fokussiert waren. Bei den Fensterdurchmessern d_f (bzw. a , b , c), wurden jeweils die längste und die kürzeste Strecke ausgewertet, welche orthogonal zueinander lagen. Als Stegbreite t wurde stets die Dicke des Steges in seiner Mitte, welche meist auch der dünnsten Stelle entspricht, verwendet. Die mittleren Fensterdurchmesser und Stegbreiten ergaben sich aus dem arithmetischen Mittel der Einzelwerte.

13.1.3 Fließbild der Versuchsanlage mit Zapfstellenreaktor

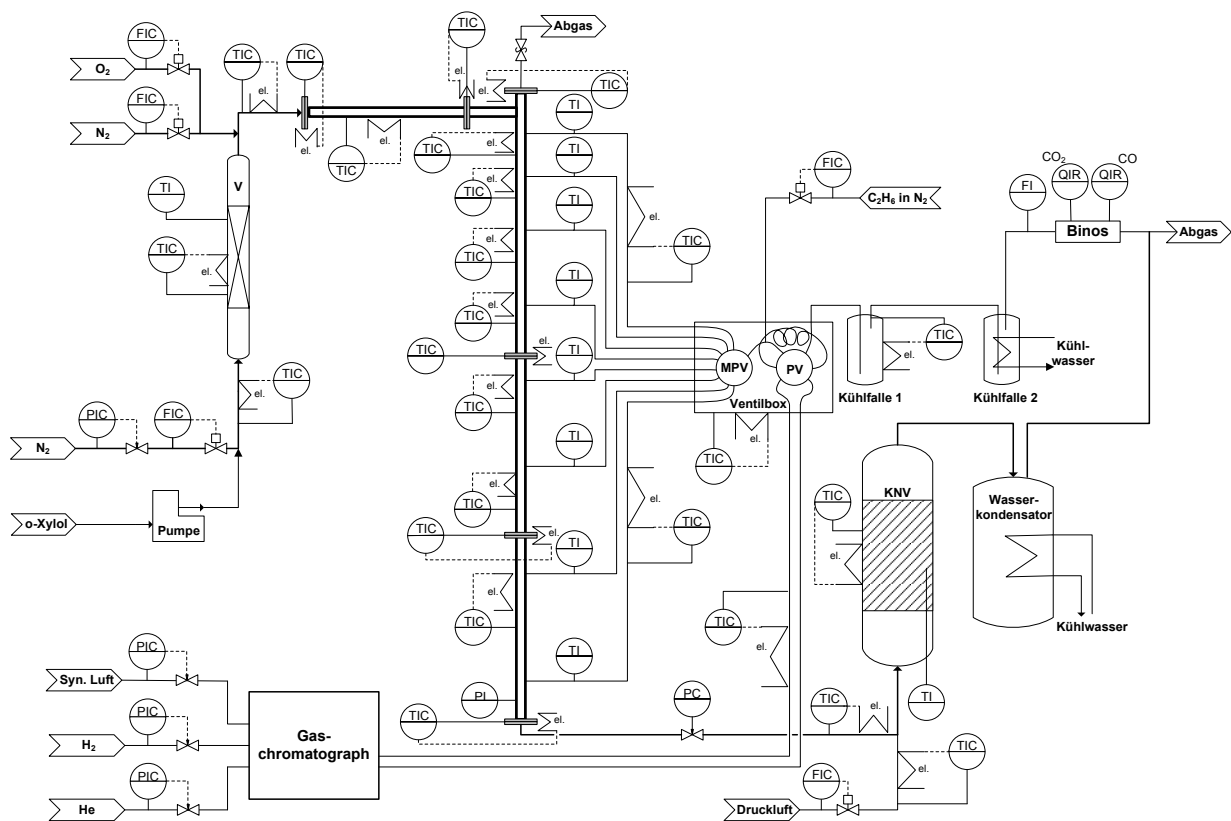


Abbildung 13-4: Detailliertes Verfahrensfliessbild der Versuchsanlage mit Zapfstellenreaktor.

13.1.4 Geräte und Methoden der Gasanalyse

Sowohl am Zapfstellenreaktor als auch am kleinen Integralreaktor erfolgt die quantitative Analyse der im Gasstrom enthaltenen organischen Substanzen und des o-Xylols mit einem Gaschromatographen (GC). Beide Geräte unterscheiden sich nur in wenigen Details und sind daher für die folgenden Erläuterungen als gleichwertig zu betrachten. Zu Beginn einer Messung wird das Probenschleifenventil, an welchem sich die Probenschleife befindet, geschaltet und das Probenvolumen wird mit Helium (> 99,996 %, Air Liquide) als Trägergasstrom in den Injektor des GC geleitet. Dieser wird im Split-Modus betrieben. In der Säule werden die im Probengasstrom enthaltenen Komponenten durch unterschiedlich starke Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial aufgetrennt und gelangen nach einer komponentenspezifischen Retentionszeit t_R in den Flammenionisationsdetektor (FID), wo sie in einem Gemisch aus Wasserstoff (> 99,999 %, Air Liquide) und synthetischer Luft (> 99,999 %, Air Liquide) verbrannt und detektiert werden. Zu jeder Analyse wird ein Chromatogramm erstellt, welches zur Berechnung der Stoffmengenströme der einzelnen Komponenten herangezogen wird. Details zu den Spezifikationen und Betriebsbedingungen der verwendeten Gaschromatographen sowie das für beide gültige Temperaturprogramm können Tabelle 13-2 und Abbildung 13-5 entnommen werden.

Tabelle 13-2: Spezifikationen zu den verwendeten Gaschromatographen und zur Analyse.

	Zapfstellenreaktor	kleiner Integralreaktor
Gaschromatograph	6890N, Agilent	6890, Hewlett Packard
Säule	Agilent HP-5	WCOT, Quarzglas VF-5ms Länge 30 m Innendurchmesser 45 mm Filmdicke 0,25 µm
Detektor		Flammenionisationsdetektor
Detektortemperatur		350 °C
Injektortemperatur		300 °C
Temperatur Probenschleife		260 °C
Splitverhältnis		1 : 20
Säulenvordruck		0,68 bar
Trägergas		Helium, 2 ml/min
Detektorgase		Wasserstoff, 30 ml/min Synthetische Luft, 400 ml/min Helium (Makeup), 25 ml/min

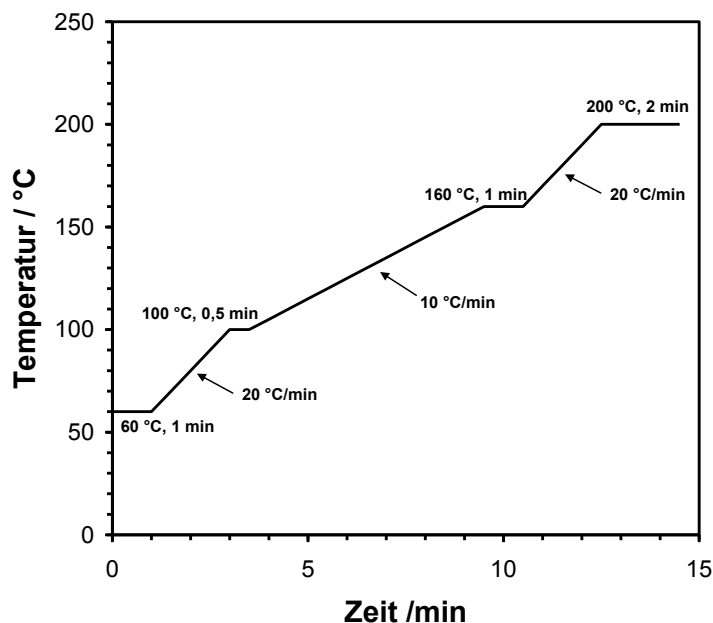


Abbildung 13-5: Temperaturprogramm der verwendeten Gaschromatographen.

Tabelle 13-3: Retentionszeiten und Korrekturfaktoren.

Komponente	Zapfstellenreaktor		kleiner Integralreaktor	
	Retentionszeit t_R , min	Korrekturfaktor $f_{i,Ethanol}$, -	Retentionszeit t_R , min	Korrekturfaktor $f_{i,Ethanol}$, -
Ethanol	1,65	1,0000	1,46	1,0000
MSA	2,90	0,8114	2,93	0,8123
o-Xylol	3,45	4,0038	3,29	3,9246
TA	5,24	3,3414	5,10	3,5346
PSA	8,24	2,6874	8,12	2,9040
PA	8,74	3,0330	8,56	3,6294

Die Retentionszeiten und Korrekturfaktoren aller im GC detektierten Substanzen wurden bestimmt und sind in Tabelle 13-3 zusammengefasst. Hierzu wurden Lösungen definierter Mengen von o-Xylol (> 98 %, Merck), o-Tolualdehyd (> 98 %, Fluka), Phthalid (> 98 %, Merck), Phthalsäureanhydrid (> 99 %, Sigma-Aldrich) und Maleinsäureanhydrid (> 99 %, Merck) unter Zugabe des Zwischenstandards Dodecan (> 99,8 %, Fluka) in Aceton (> 99,5 %, Roth) hergestellt. Geringe Mengen dieser Lösungen (ca. 0,1 μ l) wurden direkt in den Injektor des GC eingespritzt und analysiert. Aus der Auftragung des Peakflächenverhältnisses Substanz/Dodecan über dem Stoffmengenverhältnisses Substanz/Dodecan kann anhand der Steigung der Ausgleichsgeraden der Korrekturfaktor $f_{i,Dodecan}$ abgelesen werden. Die Umrechnung dieser Korrekturfaktoren vom Zwischenstandard Dodecan auf den später verwendeten Standard

Ethan erfolgt mit der Methode von Ackmann [162], nach welcher die Intensität des FID Signals in erster Linie von der Anzahl der Kohlenstoffatome und seiner Struktur abhängt. Das Verhältnis der sogenannten relativen molekularen Anzeigeempfindlichkeit ergibt sich in diesem Fall zu $RMR_{Dodecan,Ethan} = 6$. Die Umrechnung der Korrekturfaktoren erfolgt über die Beziehung:

$$f_{i,Ethan} = f_{i,Dodecan} \cdot RMR_{Dodecan,Ethan} \quad (13.6)$$

Berechnung der Stoffmengenströme aus der Analyse des GC

Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den Peakflächen einer Komponente i im Chromatogramm und der Stoffmenge in der analysierten Probe. Durch die Kenntnis des dosierten Stoffmengenstroms des internen Standards Ethan sowie über die Definition eines Korrekturfaktors kann der unbekannte Stoffmengenstrom der Komponente i errechnet werden. Gleichung (13.7) zeigt diesen Zusammenhang für die Auswertung im kleinen Integralreaktor

$$\frac{F_i}{F_{Ethan}} = f_{i,Ethan} \cdot \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{Ethan}} \quad (13.7)$$

mit:

F_i	Fläche der Komponente i im Chromatogramm, -
F_{Ethan}	Fläche des Standards Ethan im Chromatogramm, -
$f_{i,Ethan}$	Korrekturfaktor der Komponente i bezüglich Ethan, -
\dot{n}_i	Stoffmengenstrom der Komponente i , mol/s
\dot{n}_{Ethan}	Stoffmengenstrom des Standards Ethan, mol/s

Für die Auswertung im Zapfstellenreaktor gilt eine gesonderte Gleichung, da hier nur der Zapfstellenstrom und nicht der Gesamtstrom mit dem internen Standard versetzt wird. Über das Verhältnis von Zapfstellenstrom zu Gesamtstrom kann die Gesamtstoffmenge der Komponente i errechnet werden.

$$\frac{F_i}{F_{Ethan}} = f_{i,Ethan} \cdot \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{Ethan}} \cdot \frac{\dot{V}_{ges}}{\dot{V}_{ZS}} \quad (13.8)$$

mit:

\dot{V}_{ges}	Gesamtvolumenstrom, ml/min
\dot{V}_{ZS}	Volumenstrom durch die Zapfstelle, ml/min

Berechnung der Stoffmengenströme für CO und CO₂

Für die Auswertung der Stoffmengenströme von CO und CO₂ im kleinen Integralreaktor muss zunächst der gesamte Volumenstrom \dot{V}_{tot} , der durch das Infrarot-Spektrometer strömt, berechnet werden.

$$\dot{V}_{tot} = \dot{V}_{ges} + \dot{V}_{Druckluft} + \dot{V}_{Std.} \quad (13.9)$$

mit: \dot{V}_{ges} Gesamtvolumenstrom, ml/min
 $\dot{V}_{Druckluft}$ Volumenstrom der Druckluft, ml/min
 $\dot{V}_{Std.}$ Volumenstrom des internen Standards, ml/min

Anschließend ergibt sich der Stoffmengenstrom von CO und CO₂ zu:

$$\dot{n}_i = \frac{x_i}{100} \cdot \frac{\dot{V}_{tot}}{V_N} \quad (13.10)$$

mit: \dot{n}_i Stoffmengenstrom mit $i = \text{CO}, \text{CO}_2$, mol/min
 x_i Messwert aus Infrarot-Spektrometer; $i = \text{CO}, \text{CO}_2$, %
 V_N molares Normvolumen, ml/mol

Im Zapfstellenreaktor fließt nur der Zapfstellenstrom durch das Infrarot-Spektrometer und der gesamte Stoffmengenstrom von CO und CO₂ ergibt sich zu:

$$\dot{n}_i = \frac{x_i}{100} \cdot \frac{(\dot{V}_{Std.} + \dot{V}_{ZS})}{V_N} \cdot \frac{\dot{V}_{ges}}{\dot{V}_{ZS}} \quad (13.11)$$

mit: \dot{V}_{ZS} Volumenstrom durch Zapfstelle, ml/min

13.2 Theoretische Betrachtungen

13.2.1 Bodenstein-Zahl

Es ist erstrebenswert, einen realen Versuchsreaktor mit den Gleichungen und Modellannahmen eines idealen Reaktors zu beschreiben. Hierzu ist es jedoch notwendig, diese Annahmen zu prüfen und die Verweilzeitverteilung des Reaktors zu kennen. Zur Beschreibung der Verweilzeitverteilung in einem Strömungsröhr wird nach dem Dispersionsmodell die Bodenstein-Zahl herangezogen. Sie beschreibt das Verhältnis aus konvektivem Stofftransport und axialer Rückvermischung durch Diffusion, wobei radiale Gradienten vernachlässigt werden. Mit steigender Bodenstein-Zahl überwiegt der konvektive Transport und die Verweilzeitverteilung wird enger. Ab einer Grenze von $Bo > 100$ kann man von idealem Pfropfstromverhalten ausgehen und die axiale Dispersion kann vernachlässigt werden. Die Bodenstein-Zahl ist hierbei definiert als:

$$Bo = \frac{u_0 \cdot L}{D_{ax}} \quad (13.12)$$

und kann ebenfalls über die axiale Peclet-Zahl ausgedrückt werden.

$$Bo = \frac{Pe_{ax,Partikel} \cdot L}{d_{Partikel}} \quad (13.13)$$

Die axiale Peclet-Zahl bezieht sich in diesem Fall auf den Partikeldurchmesser und ist definiert als:

$$Pe_{ax,Partikel} = \frac{u_0 \cdot d_{Partikel}}{D_{ax}} \quad (13.14)$$

mit:	u_0	Leerrohrgeschwindigkeit, m/s
	L	durchströmte Länge, m
	D_{ax}	axialer Dispersionskoeffizient, m^2/s
	$Pe_{ax,Partikel}$	axiale Peclet-Zahl, -
	$d_{Partikel}$	Partikeldurchmesser, m

Im Bereich von $0,008 < Re_{Partikel} < 400$ und $0,28 < Sc < 2,2$ lässt sich die axiale Peclet-Zahl für Gasströmungen im Festbett nach Wen und Fan [163] wie folgt berechnen:

$$\frac{1}{Pe_{ax,Partikel}} = \frac{0,3}{Re_{Partikel} \cdot Sc} + \frac{0,5}{1 + \frac{3,8}{Re_{Partikel} \cdot Sc}} \quad (13.15)$$

mit

$$Re_{Partikel} = \frac{u_0 \cdot d_{Partikel}}{\nu_f} \quad (13.16)$$

$$Sc = \frac{\nu_f}{D_{12}} \quad (13.17)$$

$$u_0 = \frac{\dot{V}(T_R, p_R)}{A_R} \quad (13.18)$$

und	$Re_{Partikel}$	Reynolds-Zahl für Partikel, -
	Sc	Schmidt-Zahl, -
	ν_f	kinematische Viskosität des Fluids, m ² /s
	D_{12}	binärer Diffusionskoeffizient, m ² /s
	$\dot{V}(T_R, p_R)$	Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen, m ³ /s
	A_R	Reaktorquerschnittsfläche, m ²

Der binäre Diffusionskoeffizient von o-Xylol in Luft lässt sich nach dem VDI Wärmeatlas [164] mit Hilfe der Fuller-Gleichung bestimmen.

$$D_{12} = \frac{1,013 \cdot 10^{-3} \cdot T_R^{1,75} \cdot \left(\frac{\tilde{M}_1 + \tilde{M}_2}{\tilde{M}_1 \cdot \tilde{M}_2} \right)^{1/2}}{p_R \cdot \left[(\nu_{D,1})^{1/3} + (\nu_{D,2})^{1/3} \right]^2} \quad (13.19)$$

mit:	T_R	Reaktortemperatur, K
	p_R	Reaktordruck, bar
	\tilde{M}	molare Masse, g/mol
	ν_D	molares Diffusionsvolumen, cm ³ /mol

In Tabelle 13-4 können die Berechnungen der Bodenstein-Zahl für den Zapfstellenreaktor und den kleinen Integralreaktor nachvollzogen werden. Es zeigt sich, dass für den jeweils ungünstigsten Fall in beiden Anlagen eine Bodenstein-Zahl > 100 erreicht wird, so dass die Annahme eines idealen Pfropfstromverhaltens gerechtfertigt ist.

Tabelle 13-4: Werte und Ergebnisse zur Berechnung der Bodenstein-Zahl im Zapfstellenreaktor (ZSR) und im kleinen Integralreaktor (IR).

Größe	Bezeichnung	Wert		Einheit
		ZSR	IR	
T_R	Reaktortemperatur	623	623	K
p_R	Reaktordruck	1,2	1,2	bar
$\dot{V}(NTP)$	Volumenstrom bei Normbedingungen	205	10	ml·s ⁻¹
A_R	Reaktorquerschnittsfläche	3,30	2,01	10 ⁻⁴ m ²
\tilde{M}_1	molare Masse o-Xylol	106,01	106,01	g·mol ⁻¹
\tilde{M}_2	molare Masse Luft	28,8	28,8	g·mol ⁻¹
$v_{D,1}$	molares Diffusionsvolumen o-Xylol	131,6	131,6	cm ³ ·mol ⁻¹
$v_{D,2}$	molares Diffusionsvolumen Luft	20,1	20,1	cm ³ ·mol ⁻¹
ν_f	kinematische Viskosität	566,5	566,5	10 ⁻⁷ m ² ·s ⁻¹
$d_{Partikel}$	Partikeldurchmesser	0,003	0,003	m
L	durchströmte Länge	1,7	0,38	m
$\dot{V}(T_R, p_R)$	Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen	3,90	0,19	10 ⁻⁴ m ³ ·s ⁻¹
D_{12}	binärer Diffusionskoeffizient	2,26	2,26	10 ⁻⁵ m ² ·s ⁻¹
Sc	Schmidt-Zahl	2,50	2,50	-
u_0	Leerrohrgeschwindigkeit	1,18	0,09	m·s ⁻¹
$Re_{Partikel}$	Reynolds-Zahl	62,55	5,01	-
$Pe_{ax,Partikel}$	axiale Peclet-Zahl	2,04	2,45	-
Bo	Bodenstein-Zahl	1156	311	-

13.2.2 Mears-Kriterium

Während die zuvor beschriebene Bodenstein-Zahl lediglich konvektiven und diffusiven Transport berücksichtigt, wird im Mears-Kriterium [165] ebenfalls ein durch die katalytische Reaktion hervorgerufener Konzentrationsgradient berücksichtigt. Ein Einfluss der axialen Dispersion kann vernachlässigt und Pfropfstromverhalten kann angenommen werden, wenn Gleichung (13.20) erfüllt ist.

$$\frac{L}{d_{Partikel}} > \frac{20 \cdot n}{Pe_{ax,Partikel}} \ln \frac{1}{1 - X_{o-Xylol}} \quad (13.20)$$

mit: L Länge des Katalysatorbettes, m
 $d_{Partikel}$ Partikeldurchmesser, m
 n Reaktionsordnung, hier Annahme 1. Ordnung, -

$Pe_{ax,Partikel}$ axiale Peclet-Zahl, -
 $X_{o-Xylol}$ Umsatz in o-Xylol, -

Tabelle 13-5: Werte und Ergebnisse zur Berechnung des Mears-Kriteriums im Zapfstellenreaktor (ZSR) und im kleinen Integralreaktor (IR).

Größe	Bezeichnung	Wert		Einheit
		ZSR	IR	
T_R	Reaktortemperatur	623	623	K
p_R	Reaktordruck	1,2	1,2	bar
$\dot{V}(NTP)$	Volumenstrom bei Normbedingungen	205	10	ml·s ⁻¹
L	Länge des Katalysatorbettes	1,5	0,13	m
$d_{Partikel}$	Partikeldurchmesser	0,003	0,003	m
$X_{o-Xylol}$	Umsatz von o-Xylol	0,99	0,99	-
n	Reaktionsordnung	1	1	-
$Pe_{ax,Partikel}$	axiale Peclet-Zahl	2,04	2,45	-
$\frac{L}{d_p}$	linke Seite Gleichung von (13.20)	500	43	-
$\frac{20 \cdot n}{Pe_{ax,Partikel}} \ln \frac{1}{1-X}$	rechte Seite Gleichung von (13.20)	90	38	-

Wie Tabelle 13-5 entnommen werden kann, ist sowohl für den Zapfstellenreaktor als auch für den kleinen Integralreaktor das Mears-Kriterium erfüllt und es kann auch in diesem Fall ein Einfluss der axialen Dispersion vernachlässigt werden.

13.2.3 Äußerer Stofftransport

Ein möglicher Einfluss des äußeren Stofftransportes auf die chemische Reaktion wird über das Filmmodell abgeschätzt. Hierbei wird eine lineare Abnahme der Konzentration von Edukt A vom freien Gasraum hin zur Katalysatoroberfläche angenommen. Für die Bilanz um das Katalysatorpartikel gilt im stationären Zustand, dass die Abreaktionsgeschwindigkeit genauso groß ist wie der Transport von Edukt A aus der Gasphase an die Katalysatoroberfläche.

$$k_m \cdot c_{A,Gas} \cdot \rho_S = \beta \cdot S_V \cdot (c_{A,Gas} - c_{A,Kat}) \quad (13.21)$$

Durch Umstellen der Gleichung erhält man einen Ausdruck für den dimensionslosen Konzentrationsgradienten. Ist dieser Gradient zwischen Gasphase und Katalysatoroberfläche deutlich kleiner als die Konzentration im Gasraum, so kann ein Einfluss des äußeren Stofftransportes vernachlässigt werden.

$$\frac{c_{A,Gas} - c_{A,Kat}}{c_{A,Gas}} = \frac{k_m \cdot \rho_S}{\beta \cdot S_V} \quad (13.22)$$

mit:	k_m	massenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient der Abreaktion von o-Xylol (Annahme: Reaktion 1. Ordnung), $m^3/(kg_{Kat} \cdot s)$
	$c_{A,Kat}$	Konzentration der Komponente A (o-Xylol) an der Katalysatoroberfläche, mol/m^3
	$c_{A,Gas}$	Konzentration der Komponente A (o-Xylol) in der Gasphase, mol/m^3
	ρ_S	Katalysatorschüttdichte, kg_{Kat}/m^3
	β	Stoffübergangskoeffizient, m/s
	S_V	volumenspezifische Oberfläche des Katalysators, m^2/m^3

Der Stoffübergangskoeffizient β berechnet sich aus der Sherwood-Zahl sowohl für Kugeln als auch für Schwämme nach:

$$\beta = Sh \cdot D_{12} \cdot S_V \quad (13.23)$$

mit:	Sh	Sherwood-Zahl, -
	D_{12}	binärer Diffusionskoeffizient, m^2/s

Für Kugelschüttungen gilt nach Perry's Chemical Engineers' Handbook [166] im Bereich von $0,01 < Re < 50$:

$$Sh_{Kugel} = 0,91 \cdot \Psi \cdot Re_{Kugel}^{0,49} \cdot Sc^{1/3} \quad (13.24)$$

mit:	Ψ	Formfaktor (Wert für Kugel: 0,91), -
	Re_{Kugel}	Reynolds-Zahl, -
	Sc	Schmidt-Zahl, -

Wobei die Reynold-Zahl folgendermaßen berechnet wird:

$$Re_{Kugel} = \frac{u_0}{\nu_f \cdot \Psi \cdot S_{V,Kugel}} \quad (13.25)$$

mit:

$$S_{V,Kugel} = \frac{6}{d_{Kugel}} \cdot (1 - \varepsilon_h) \quad (13.26)$$

und: u_0 Leerrohrgeschwindigkeit, m/s
 ν_f kinematische Viskosität des Fluids, m²/s
 d_{Kugel} Kugeldurchmesser, m
 ε_h hydrodynamische Porosität der Kugelschüttung, -

Für Schwammpackungen folgt nach Incera Garrido et al. [102, 128]:

$$Sh_{Schwamm} = 0,81 \cdot Re_{Schwamm}^{0,47} \cdot Sc^{1/3} \cdot \left(\frac{a^2}{b \cdot c} \right)^{0,84} \cdot \varepsilon_h^{0,43} \quad (13.27)$$

mit:

$$Re_{Schwamm} = \frac{u_0 \cdot D_P}{\nu} \quad (13.28)$$

und: D_P mittlerer Porendurchmesser ($D_P = d_f + t$)
 a, b, c mittlerer Fensterdurchmesser axial und radial zur Strömungsrichtung, m
 ε_h hydrodynamische Porosität des Schwamms, -

In beiden Fällen ist die Schmidt-Zahl definiert ist als:

$$Sc = \frac{\nu_f}{D_{12}} \quad (13.29)$$

Die Berechnungen wurden für eine Kugelschüttung ($d_{Kugel} = 3$ mm) und beispielhaft für eine 20 ppi Mullit-Schwammpackung durchgeführt. Da beide Trägerstrukturen sowohl im Zapfstellenreaktor als auch im kleinen Integralreaktor zum Einsatz kamen, wurden die Berechnungen für beide Versuchsanlagen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 13-6 dargestellt und stellen jeweils den ungünstigsten Fall dar. Es zeigt sich, dass in allen Fällen eine Beeinflussung des externen Stofftransportes auf die Reaktion vernachlässigt werden kann.

Tabelle 13-6: Werte und Ergebnisse zur Berechnung des Einflusses des äußeren Stofftransports im Zapfstellenreaktor (ZSR) und im kleinen Integralreaktor (IR).

Größe	Bezeichnung	Wert		Einheit
		ZSR	IR	
T_R	Reaktortemperatur	643	643	K
p_R	Reaktordruck	1,2	1,2	bar
A_R	Reaktorquerschnittsfläche	3,30	2,01	10^{-4} m^2
$\dot{V}(NTP)$	Volumenstrom bei Normbedingungen	49	2	$\text{ml}\cdot\text{s}^{-1}$
\tilde{M}_1	molare Masse o-Xylol	106,01	106,01	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
\tilde{M}_2	molare Masse Luft	28,8	28,8	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$v_{D,1}$	molares Diffusionsvolumen o-Xylol	131,6	131,6	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
$v_{D,2}$	molares Diffusionsvolumen Luft	20,1	20,1	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
ν_f	kinematische Viskosität des Fluids	566,5	566,5	$10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
d_{Kugel}	Kugeldurchmesser	0,003	0,003	m
ϵ_h	hydr. Porosität der Kugelschüttung	0,42	0,42	-
$\rho_{S,Kugel}$	Katalysatorschüttdichte für Kugel	7,92	1,72	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$S_{V,Kugel}$	volumenspez. Oberfläche Kugel	1158	1158	$\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$
Ψ	Formfaktor (für Kugeln)	0,91	0,91	-
D_P	mittlerer Porendurchmesser	1719	1719	μm
a	Fensterdurchmesser	1612	1612	μm
b	Fensterdurchmesser	1436	1436	μm
c	Fensterdurchmesser	979	979	μm
ϵ_h	hydr. Porosität des Schwamms	0,76	0,76	-
$\rho_{S,Schwamm}$	Katalysatorschüttdichte für Schwamm	8,1	8,52	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$S_{V,Schwamm}$	volumenspez. Oberfläche Schwamm	1118	1118	$\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$
k_m	Geschwindigkeitskoeffizient	0,069	0,069	$\text{m}^3\cdot\text{kg}_{\text{Kat}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
D_{12}	binärer Diffusionskoeffizient	2,39	2,39	$10^{-5} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
Sc	Schmidt-Zahl	2,37	2,37	-
u_0	Leerohrgeschwindigkeit	0,29	0,02	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
Re_{Kugel}	Reynolds-Zahl für Kugel	4,88	0,33	-
$Re_{Schwamm}$	Reynolds-Zahl für Schwamm	8,84	0,59	-
Sh_{Kugel}	Sherwood-Zahl für Kugel	2,41	0,64	-
$Sh_{Schwamm}$	Sherwood-Zahl für Schwamm	4,48	1,26	-
β_{Kugel}	Stoffübergangskoeffizient für Kugel	0,06	0,02	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
$\beta_{Schwamm}$	Stoffübergangskoeffizient für Schwamm	0,12	0,03	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
$\frac{\Delta c_A}{c_{A,Gas}}$	dimensionsloser Konzentrationsgradient für die Kugelpackung	0,007	0,006	-
$\frac{\Delta c_A}{c_{A,Gas}}$	dimensionsloser Konzentrationsgradient für die Schwammpackung	0,004	0,016	-

13.2.4 Innerer Stofftransport

Heterogen katalysierte Reaktionen an porösen Katalysatoren können durch den inneren Stofftransport beeinflusst werden, wenn die Diffusion der Reaktanten in den Poren im Vergleich zu deren Reaktion nicht schnell genug verläuft und somit ein Konzentrationsgradient im Katalysator auftritt. Diese Beeinflussung ist umso stärker, je höher die Aktivität und je geringer die Porosität des Katalysators ist. Für eine Reaktion 1. Ordnung und unter Ausschluss einer Limitierung durch den äußeren Stofftransport kann der Einfluss des inneren Stofftransports auf die Reaktion mit Hilfe der Weisz-Zahl [167] abgeschätzt werden.

$$Wz = L_{char.}^2 \cdot \frac{k_m \cdot \rho_{Kat}}{D_{eff}} = \phi \cdot \tanh \phi \quad (13.30)$$

mit:	$L_{char.}$	charakteristische Länge, m
	k_m	massenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient der Abreaktion von o-Xylol (Annahme: Reaktion 1. Ordnung), $m^3/(kg_{Kat} \cdot s)$
	ρ_{Kat}	Dichte der Katalysatorschicht, kg_{Kat}/m^3
	D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient, m^2/s
	ϕ	Thiele-Modul, -

Laut dem Weisz-Prater-Kriterium gilt für eine Reaktion 1. Ordnung, dass eine innere Stofftransportlimitierung ausgeschlossen werden kann, wenn die Weisz-Zahl Werte $< 0,6$ annimmt. Aus der Weisz-Zahl kann ebenfalls das Thiele-Modul errechnet werden, welches sich für eine Reaktion 1. Ordnung wie folgt definiert:

$$\phi = L_{char.} \cdot \sqrt{\frac{k_V}{D_{eff}}} \quad (13.31)$$

und das Verhältnis aus intrinsischer volumenbezogener Reaktionsgeschwindigkeit k_V und Diffusion in den Poren beschreibt. Für Werte des Thiele-Moduls $< 0,3$ kann man davon ausgehen, dass der Einfluss des inneren Stofftransports auf die Reaktionskinetik vernachlässigt werden kann. Da die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit jedoch oftmals nicht zugänglich ist, wird das Thiele-Modul, wie zuvor beschrieben, aus der Weisz-Zahl berechnet. Über die Thiele-Zahl kann auch der Porennutzungsgrad η , welcher das Verhältnis aus

effektiver zu intrinsischer Reaktionsgeschwindigkeit angibt, wie folgt berechnet werden:

$$\eta = \frac{\tanh \phi}{\phi} \quad (13.32)$$

Die charakteristische Länge, welche für die Berechnung der Weisz-Zahl erforderlich ist, kann für die zu Split gepresste Aktivkomponente unter Annahme einer Kugelgeometrie aus dem mittleren Durchmesser der jeweiligen Größenfraktion wie folgt errechnet werden:

$$L_{char.} = \frac{d_{Partikel}}{6} \quad (13.33)$$

Bei beschichteten Trägern ist die Dicke der katalytischen Schicht der charakteristischen Länge gleichzusetzen, welche berechnet wird durch:

$$L_{char.} = \frac{\rho_S}{\rho_{Kat} \cdot S_V} \quad (13.34)$$

Der effektive Diffusionskoeffizient im porösen Katalysator ergibt sich aus dem Porendiffusionskoeffizienten unter Berücksichtigung der Porosität der Katalysatorschicht und einem Wert für die Tortuosität des Porensystems. Dieser wird über die Bruggemann-Gleichung bestimmt zu:

$$D_{eff} = D_{Pore} \cdot \frac{\varepsilon_{Kat}}{\tau} \quad (13.35)$$

$$\tau = \frac{1}{\varepsilon_{Kat}^{0,5}} \quad (13.36)$$

mit: D_{Pore} Porendiffusionskoeffizient, m^2/s
 ε_{Kat} Porosität der Katalysatorschicht, -
 τ Tortuosität, -

Der Porendiffusionskoeffizient errechnet sich mit der Bosanquet-Gleichung aus einer Überlagerung des Knudsen-Diffusionskoeffizienten und des binären Diffusionskoeffizienten zu:

$$\frac{1}{D_{Pore}} = \frac{1}{D_{Knudsen}} + \frac{1}{D_{12}} \quad (13.37)$$

mit: $D_{Knudsen}$ Knudsen-Diffusionskoeffizient, m^2/s
 D_{12} binärer Diffusionskoeffizient, m^2/s

Der binäre Diffusionskoeffizient D_{12} berechnet sich nach Gleichung (13.19), während sich der Knudsen-Diffusionskoeffizient für die zylindrische Einzelpore wie folgt berechnen lässt:

$$D_{Knudsen} = 4850 \cdot d_{Pore} \cdot \sqrt{\frac{T_R}{\tilde{M}}} \quad (13.38)$$

mit: d_{Pore} Porendurchmesser, cm
 T_R Reaktortemperatur, K
 \tilde{M} molare Masse von o-Xylol, g/mol

Die Berechnung der Weisz-Zahl erfolgte für alle untersuchten Katalysatorpackungen. Die erforderlichen Größen und Ergebnisse sind in Tabelle 13-7 dargestellt. Es zeigt sich, dass im Fall der zu Split gepressten Aktivkomponente eine Beeinflussung der Reaktion durch eine innere Stofftransportlimitierung nur für die kleinste Split-Fraktion (Fall 1) ausgeschlossen werden kann. Für Split Partikel im Bereich von 0,23 – 0,5 mm (Fall 2) nimmt das Thiele-Modul Werte größer 0,3 an und der Porennutzungsgrad sinkt auf 90 %. Eine Stofftransportlimitierung kann somit nicht mehr ausgeschlossen werden, was sich auch in einer Beeinflussung der Produktverteilung in den reaktionstechnischen Untersuchungen gezeigt hat. Wird die Partikelgröße weiter erhöht, steigt das Thiele-Modul stark an und der Porennutzungsgrad sinkt auf ca. 62 %, was sich neben der Produktverteilung auch stark im erreichbaren Umsatz bemerkbar machte.

Im Falle der untersuchten Kugelschüttung und Schwammpackungen (Fall 4 – 7) wurde eine verhältnismäßig dünne Schicht aus Aktivkomponente auf den Träger aufgebracht, so dass sich sehr kleine Werte für die Weisz-Zahl und das Thiele-Modul ergeben. Eine Beeinflussung der Reaktion durch den inneren Stofftransport kann somit ausgeschlossen werden. Diese Aussage hat auch noch Bestand, wenn die tatsächliche Schichtdicke auf den verschiedenen Trägern, bedingt durch eine mögliche inhomogene Verteilung der Aktivkomponente, lokal vom theoretischen Wert abweicht.

Tabelle 13-7: Werte und Ergebnisse zur Berechnung des Einflusses des inneren Stofftransports für alle untersuchten Katalysatorpackungen.

Größe	Bezeichnung	Wert			Einheit
		Fall 1	Fall 2	Fall 3	
T_R	Reaktortemperatur	643	643	643	K
p_R	Reaktordruck	1,2	1,2	1,2	bar
\tilde{M}	molare Masse von o-Xylol	106,01	106,01	106,01	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
d_{Pore}	Porendurchmesser	6,25	6,25	6,25	10^{-6} cm
ε_{Kat}	Porosität der Katalysatorschicht	0,53	0,53	0,53	-
ρ_{Kat}	Dichte der Katalysatorschicht	2045	2045	2045	$\text{kg}_{Kat}\cdot\text{m}^{-3}$
ρ_S	Katalysatorschüttdichte	-	-	-	$\text{kg}_{Kat}\cdot\text{m}^{-3}$
k_m	Geschwindigkeitskoeffizient	0,079	0,083	0,061	$\text{m}^3\cdot\text{kg}_{Kat}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$d_{Partikel}$	Partikeldurchmesser	1,75	3,65	9,00	10^{-4} m
S_V	volumenspezifische Oberfläche	-	-	-	$\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$
$L_{char.}$	charakteristische Länge	29,2	60,3	150	10^{-6} m
τ	Tortuosität	1,37	1,37	1,37	-
D_{12}	binärer Diffusionskoeffizient	2,39	2,39	2,39	10^{-5} $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D_{Knudsen}$	Knudsen-Diffusionskoeffizient	7,47	7,47	7,47	10^{-6} $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
D_{Pore}	Porendiffusionskoeffizient	5,69	5,69	5,69	10^{-6} $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient	2,20	2,20	2,20	10^{-6} $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
Wz	Weisz-Zahl	0,06	0,28	1,27	-
ϕ	Thiele-Modul	0,25	0,56	1,43	-
η	Porennutzungsgrad	98,0	90,7	62,4	%

Fall 1: Split-Fraktion 0,15 – 0,2 mm

Fall 2: Split-Fraktion 0,23 – 0,5 mm

Fall 3: Split-Fraktion 0,8 – 1 mm

Fortsetzung Tabelle 13-7: Werte und Ergebnisse zur Berechnung des Einflusses des inneren Stofftransports für alle untersuchten Katalysatorpackungen.

Größe	Wert				Einheit
	Fall 4	Fall 5	Fall 6	Fall 7	
T_R	643	643	643	643	K
p_R	1,2	1,2	1,2	1,2	bar
\tilde{M}	106,01	106,01	106,01	106,01	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
d_{Pore}	5,55	5,55	5,55	5,55	10^{-6} cm
ε_{Kat}	0,5	0,5	0,5	0,5	-
ρ_{Kat}	2037	2037	2037	2037	$\text{kg}_{Kat}\cdot\text{m}^{-3}$
ρ_S	7,92	8,10	8,06	8,29	$\text{kg}_{Kat}\cdot\text{m}^{-3}$
k_m	0,069	0,069	0,069	0,069	$\text{m}^3\text{kg}_{Kat}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$d_{Partikel}$	-	-	-	-	10^{-4} m
S_V	1158	1118	1610	1027	$\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$
$L_{char.}$	3,36	3,56	2,46	3,96	10^{-6} m
τ	1,41	1,41	1,41	1,41	-
D_{12}	2,39	2,39	2,39	2,39	10^{-5} $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D_{Knudsen}$	6,63	6,63	6,63	6,63	10^{-6} $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
D_{Pore}	5,19	5,19	5,19	5,19	10^{-6} $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
D_{eff}	1,84	1,84	1,84	1,84	10^{-6} $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
Wz	0,0009	0,0010	0,0005	0,0012	-
ϕ	0,04	0,04	0,03	0,04	-
η	99,9	99,9	99,9	99,9	%

Fall 4: Kugelschüttung (3 mm, Steatit)

Fall 5: Schwammpackung (20 ppi, Mullit)

Fall 6: Schwammpackung (30 ppi, Mullit)

Fall 7: Schwammpackung (20 ppi, Si/SiC)

13.3 Ergänzende Ergebnisse zur Charakterisierung der Aktivkomponente

Quecksilberporosimetrie

In Abbildung 13-6 ist beispielhaft die Porenradienverteilung der Beschichtung aus FSP-Nanopartikeln (10V30-22 HE-FSP) auf einer Trägeroberfläche gezeigt. Es liegt eine monomodale Verteilung mit einem mittleren Porendurchmesser von 55,5 nm vor.

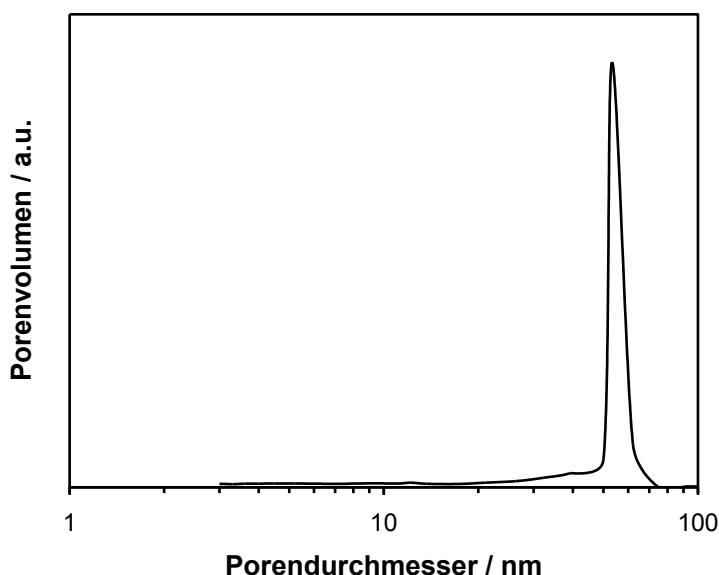


Abbildung 13-6: Mittels Quecksilberporosimetrie bestimmte Porenradienverteilung der zu einer dünnen Schicht getrockneten reinen Aktivkomponente 10V30-22 HE-FSP.

Raman-Spektroskopie

Das Raman-Spektrum der mittels Flammensprühpyrolyse hergestellten Aktivkomponente 10V30-22 HE-FSP ist in Abbildung 13-7 gezeigt. Der Peak bei 638 cm^{-1} kann Titandioxid, welches in der Anatas-Kristallmodifikation vorliegt, zugeordnet werden [24, 25]. Titandioxid, welches in der Rutil-Kristallmodifikation vorliegt, würde einen Peak bei 608 cm^{-1} ausbilden und wird hier nicht detektiert [24]. Die Schulter, welche bei ca. 1033 cm^{-1} beginnt, kann der endständigen Vanadium-Sauerstoff-Bindungen (V=O Bindung) der monomeren Vanadium-Spezies zugeordnet werden [24, 25, 168, 169]. Kristalline Vanadium-Spezies, welches Peaks im Bereich von 708 und 994 cm^{-1} aufzeigen würden, sind nicht vorhanden [24, 170]. Der breite Peak im Bereich von 750 bis 850 cm^{-1} ist den V-O-V Brücken der polymeren Vanadium-Spezies sowie den amorphen Vanadium-Spezies zuzuordnen [24, 25, 171].

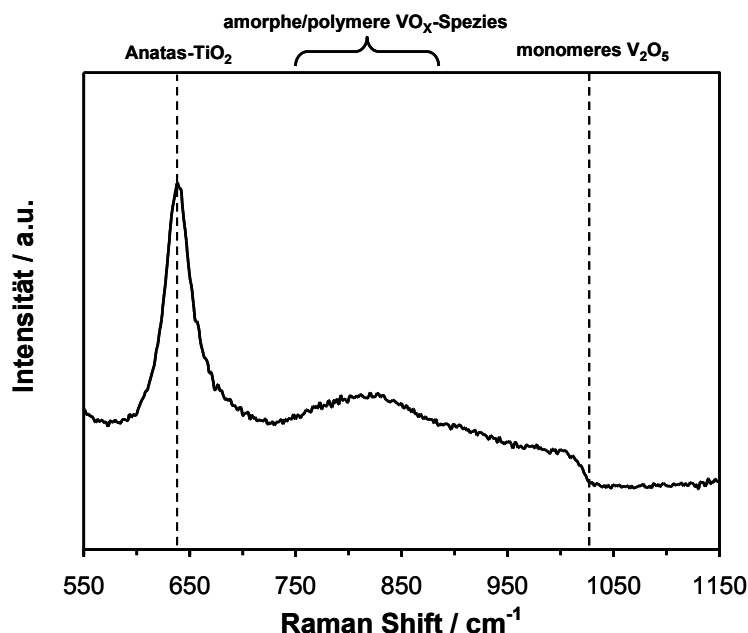


Abbildung 13-7: Raman-Spektrum der mittels Flammensprühpyrolyse hergestellten Aktivkomponente 10V30-22 HE-FSP.

Abbildung 13-8 zeigt die Raman-Spektren katalytisch beschichtete Kugeln vor dem Einsatz in den Reaktor (frischer Katalysator) und am Ende der Versuchsreihe (gebrauchter Katalysator). Die Zuordnung der Peaks erfolgt wie es zuvor für die reine Aktivkomponente erläutert wurde. Hierbei ist darauf hinzuweisen, dass insbesondere die monomeren Vanadium-Spezies nur schwer oder gar nicht zu erkennen sind. Dies beruht darauf, dass der Kugelträger zu einem Grundrauschen und zu einem Drift des Raman-Spektrums in diesem Bereich führt. Der Vergleich der beiden Proben untereinander und mit dem Raman-Spektrum der reinen Aktivkomponente in Abbildung 13-7 zeigt dennoch, dass keine Veränderung der vorliegenden Vanadium-Spezies oder der Titandioxid-Kristallmodifikation vorliegt.

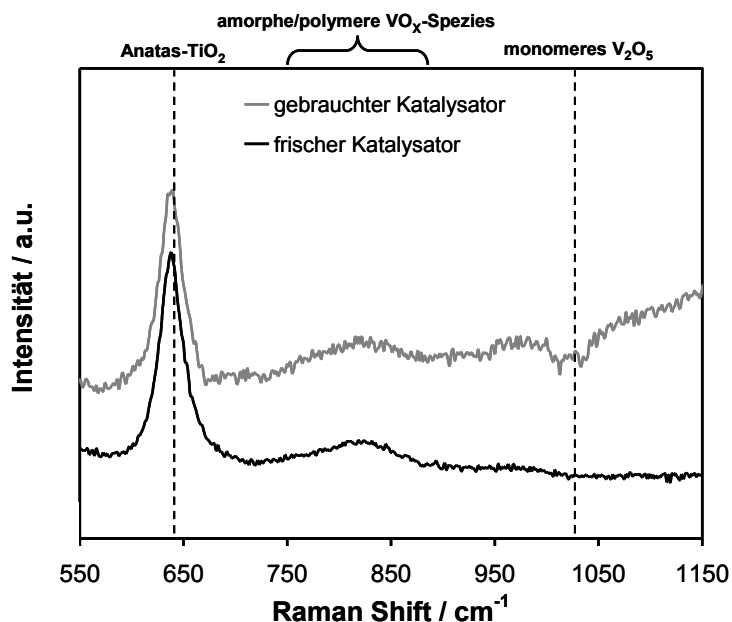


Abbildung 13-8: Raman-Spektrum von Kugeln (Steatit, 3 mm) beschichtet mit V₂O₅/TiO₂-Aktivkomponente (10V30-22 HE-FSP) zum einen direkt nach der Beschichtung (frischer Katalysator) und zum anderen am Ende der Versuchsreihe im Zapfstellenreaktor (gebrauchter Katalysator).

Röntgendiffraktometrie

Das Röntgenbeugungsmuster der über das Verfahren der Flammensprühpyrolyse hergestellten Aktivkomponente 10V30-22 HE-FSP ist in Abbildung 13-9 dargestellt. Der zentrale Peak bei 25° kann dem Titandioxid, welches in der Anatas-Kristallmodifikation vorliegt, zugewiesen werden. Peaks, welche auf das Vorhandensein von kristallinen Vanadium-Spezies hindeuten, sind hingegen nicht zu sehen. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit Daten von Schimmöller et al. [25], welche ein Röntgenbeugungsmuster für eine Aktivkomponente zeigen, die auf dieselbe Weise hergestellt wurde.

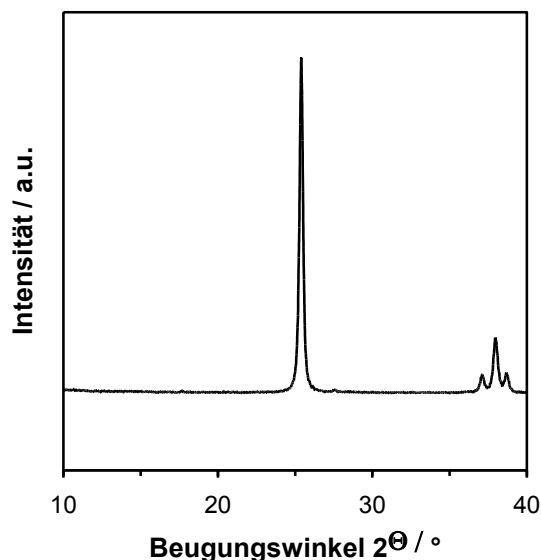


Abbildung 13-9: Röntgenbeugungsmuster der mittels Flammensprühpyrolyse hergestellten Aktivkomponente 10V30-22 HE-FSP.

Temperaturprogrammierte Oxidation

Abbildung 13-10 zeigt das Ergebnis einer temperaturprogrammierten Oxidation an einer dunkel verfärbten Probe der 30 ppi Mullit-Schwammpackung. Es sind deutliche Peaks in den Signalen für Wasser (H_2O) und Kohlenstoffdioxid (CO_2) in einem Temperaturbereich von 200 – 500 °C zu sehen. Bei den beobachteten Verfärbungen handelt es sich somit um kohlenstoffhaltige Ablagerungen bzw. um Teerprodukte. Die dunkle Verfärbung war nach der Messung nicht mehr vorhanden und wurde offensichtlich vollständig oxidiert.

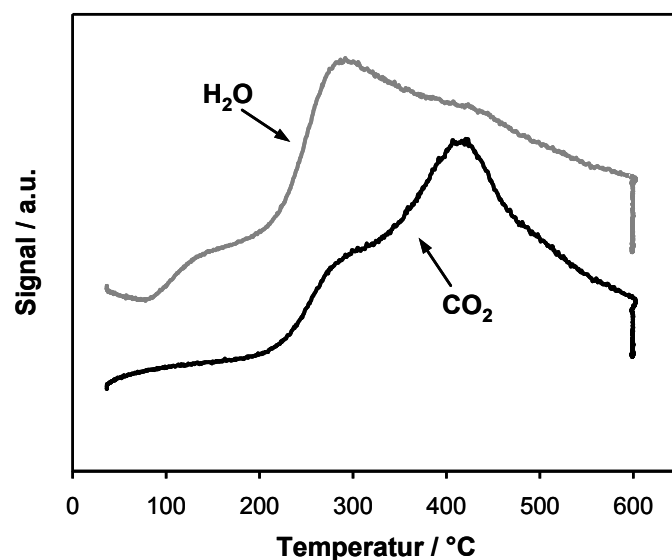


Abbildung 13-10: Ergebnis der temperaturprogrammierten Oxidation einer Probe der 30 ppi Mullit-Schwammpackung.

Rasterelektronenmikroskopie

Aufnahmen beschichteter Katalysatorträger im Rasterelektronenmikroskop ermöglichen es einen Eindruck von der Verteilung der V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente auf dem Träger zu bekommen sowie die ungefähre Schichtdicke abzuschätzen. Abbildung 13-11 zeigt Aufnahmen eines katalytisch beschichteten 30 ppi Mullit-Schwamms bei vier verschiedenen Vergrößerungen. Bei den stärksten Vergrößerungen ist die Beschichtung aus FSP-Nanopartikeln deutlich sichtbar, die sich in großen Feldern, aber nicht vollständig deckend über die Oberfläche des Trägers ausbreitet. Dennoch kann von einer homogenen Verteilung gesprochen werden. Soweit dies aus den Aufnahmen möglich ist, kann eine Schichtdicke von kleiner $5\ \mu\text{m}$ abgeschätzt werden. Diese ist in guter Übereinstimmung mit der theoretischen Schichtdicke von $2,5\ \mu\text{m}$, die für eine homogene Verteilung der Aktivkomponente auf dem gesamten Träger abgeschätzt wurde (vgl. Anhang, Kapitel 13.2.4).

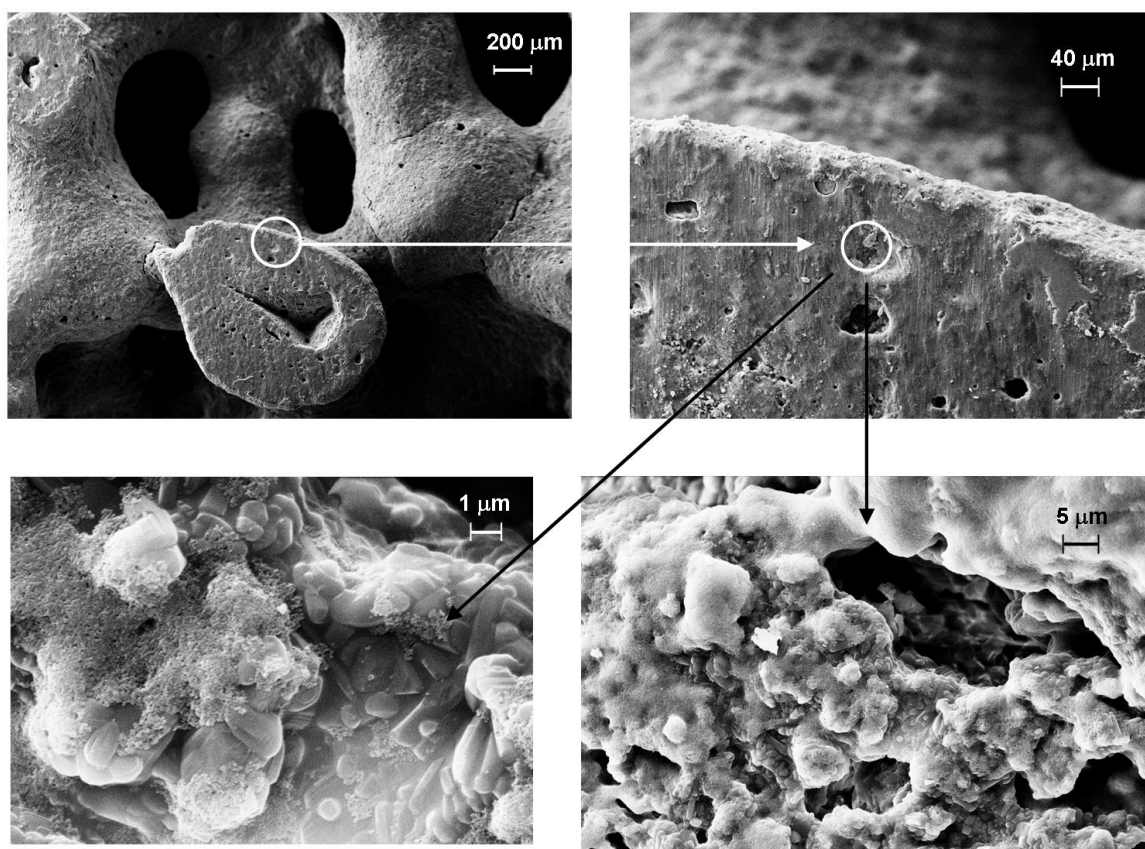


Abbildung 13-11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Schicht aus V_2O_5/TiO_2 -Aktivkomponente auf einem 30 ppi Mullit-Schwammträger.

13.4 Ergänzende Ergebnisse reaktionstechnischer Messungen

Tabelle 13-8: Übersicht der Versuchsbedingungen im Zapfstellenreaktor und im kleinen Integralreaktor zur Bestimmung der Reaktionskinetik.

Zapfstellenreaktor				
T_R	$c_{O-XyloI,0}$		\dot{V}_{ges}	
°C	g/Nm ³	Vol.-%	Nm ³ /h	Nml/s
360	11,8	0,25	0,403, 0,536	111,8, 148,8
	23,6	0,5	0,334, 0,267	92,9, 74,3
	35,4	0,75	0,200, 0,178	55,6, 49,4
370	11,8	0,25	0,535, 0,668	148,7, 185,7
	23,6	0,5	0,334, 0,400	92,8, 111,1
	35,4	0,75	0,178, 0,267	49,4, 74,1
375	11,8	0,25	0,335, 0,670	93,0, 186,0
	23,6	0,5	0,334, 0,401	92,8, 111,4
	35,4	0,75	0,245, 0,267	67,9, 74,1
kleiner Integralreaktor				
T_R	$c_{O-XyloI,0}$		\dot{V}_{ges}	
°C	g/Nm ³	Vol.-%	Nm ³ /h	Nml/min
387	11,8	0,25	0,012 – 0,036	200 – 600
	23,6	0,5	0,007 – 0,036	120 – 600
	35,4	0,75	0,007 – 0,036	120 – 600
397	11,8	0,25	0,012 – 0,036	200 – 600
	23,6	0,5	0,010 – 0,036	160 – 600
	35,4	0,75	0,010 – 0,036	160 – 600
407	11,8	0,25	0,012 – 0,036	200 – 600
	23,6	0,5	0,010 – 0,036	160 – 600
	35,4	0,75	0,010 – 0,036	160 – 600

13.4.1 Ergänzende Diagramme zum Einfluss der Eingangskonzentration und der Reaktortemperatur

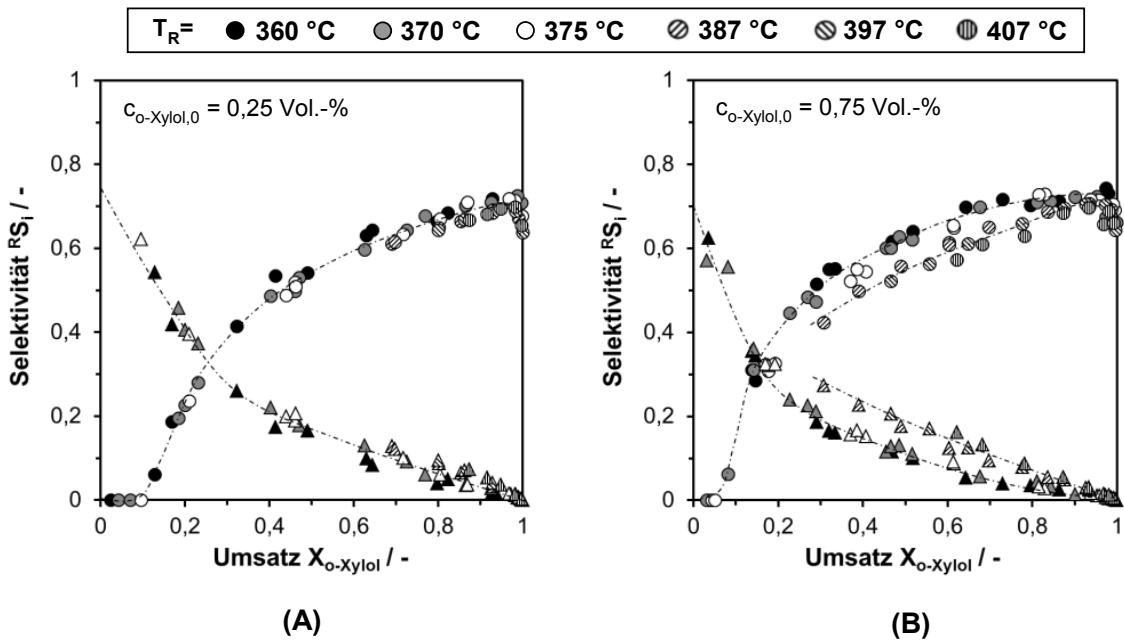


Abbildung 13-12: Einfluss der Reaktortemperatur auf die Selektivität zu Phthalsäureanhydrid und o-Tolualdehyd als Funktion des o-Xylol-Umsatzes bei (A) $c_{o\text{-Xylol},0} = 0,25$ Vol.-% und (B) $c_{o\text{-Xylol},0} = 0,75$ Vol.-%.

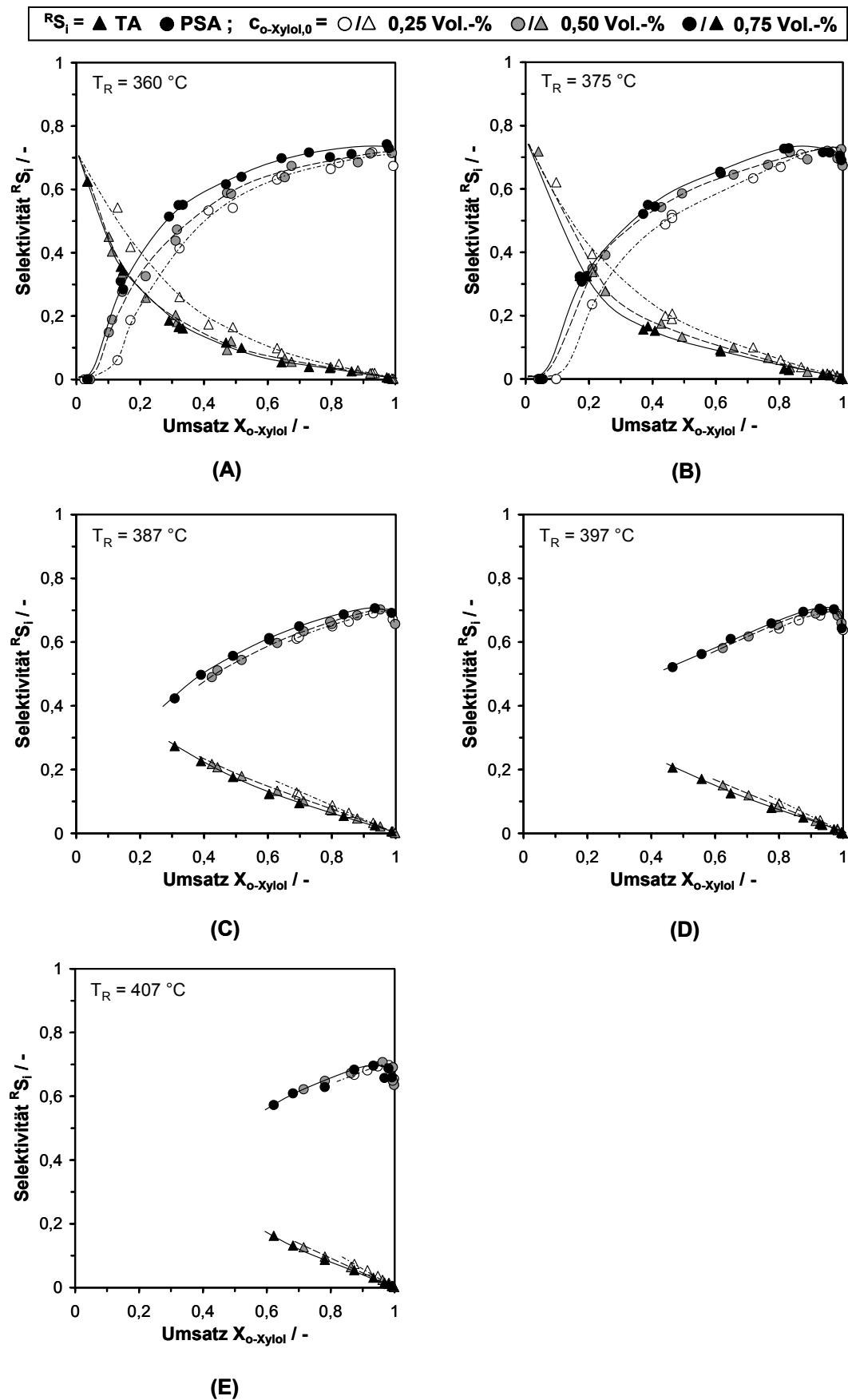


Abbildung 13-13: Einfluss der Eingangskonzentration auf die Selektivität zu Phthalsäureanhydrid und o-Tolualdehyd als Funktion des o-Xylol-Umsatzes bei (A) $T_R = 360^\circ\text{C}$, (B) $T_R = 375^\circ\text{C}$, (C) $T_R = 387^\circ\text{C}$, (D) $T_R = 397^\circ\text{C}$ und (E) $T_R = 407^\circ\text{C}$.

13.4.2 Ergänzende Diagramme zur Anpassung der Reaktionskinetik

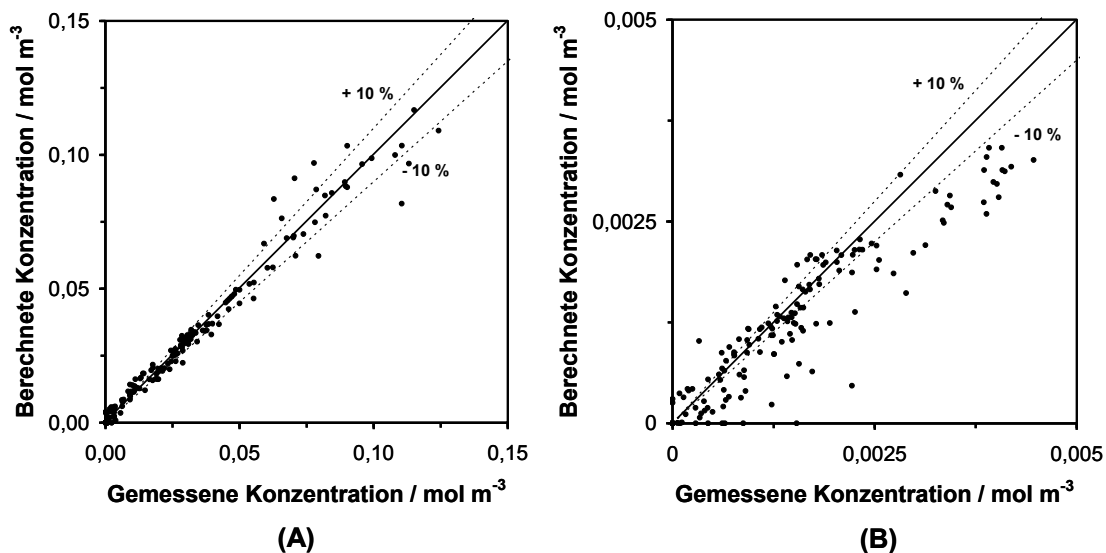


Abbildung 13-14: Paritätsdiagramm für die mathematische Modellierung der partiellen Oxidation von o-Xylol: (A) hohe Konzentrationen (o-Xylol, PSA, CO_x) und (B) niedrige Konzentrationen (TA, PA, MSA)

13.5 Ergänzende Ergebnisse zur Einpassung von Schwammträgern

13.5.1 Ergänzende Diagramme zum Einfluss des Spaltes

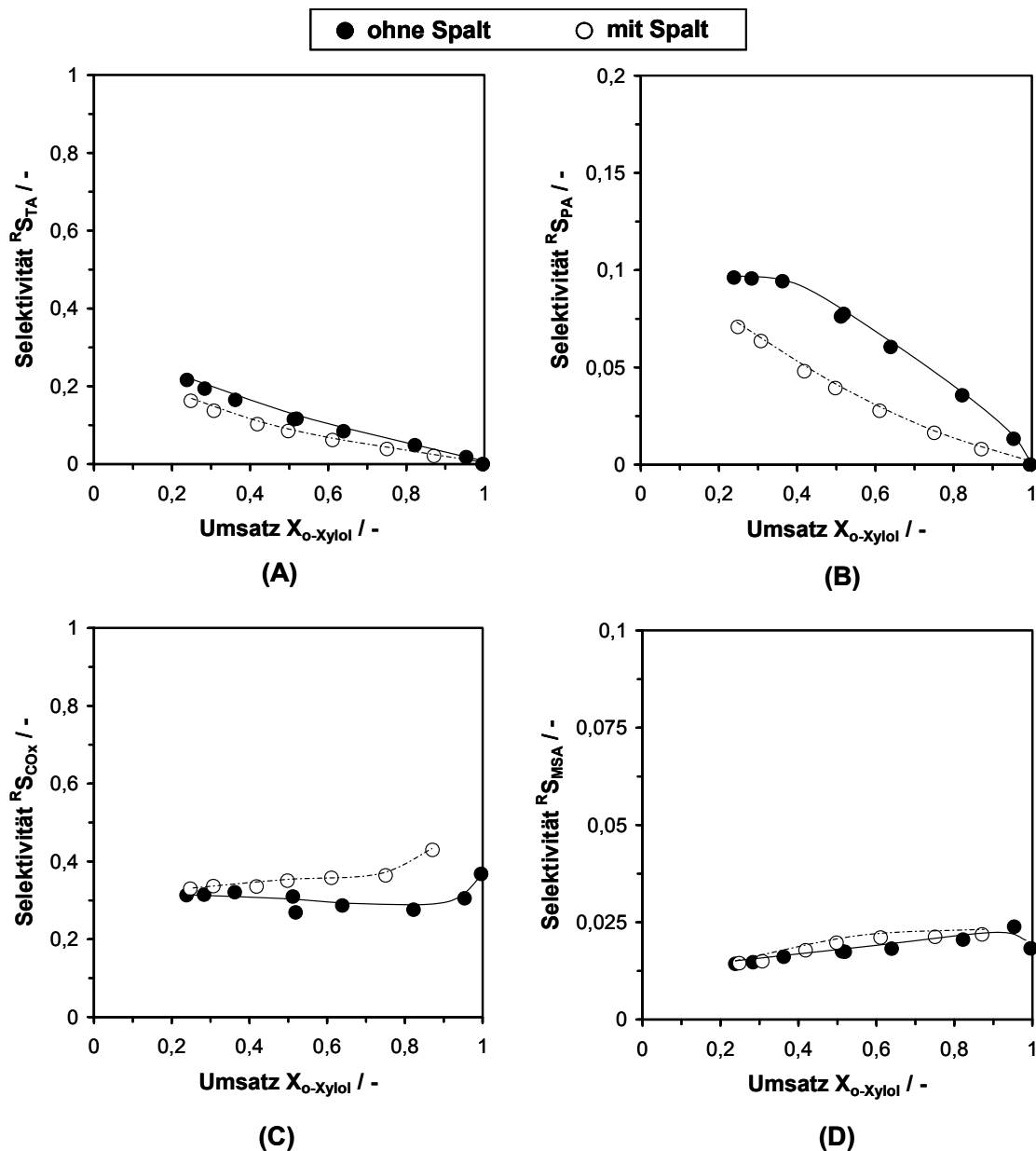


Abbildung 13-15: Einfluss der Einpassungsart auf das katalytische Verhalten am Beispiel einer 30 ppi Mullit-Schwammpacking. (A) Selektivität zu TA, (B) Selektivität zu PA, (C) Selektivität zu CO_x , (D) Selektivität zu MSA, jeweils als Funktion des Umsatzes. $T_R = 370$ °C und $c_{o-Xylol,0} = 0,5$ Vol.-%.

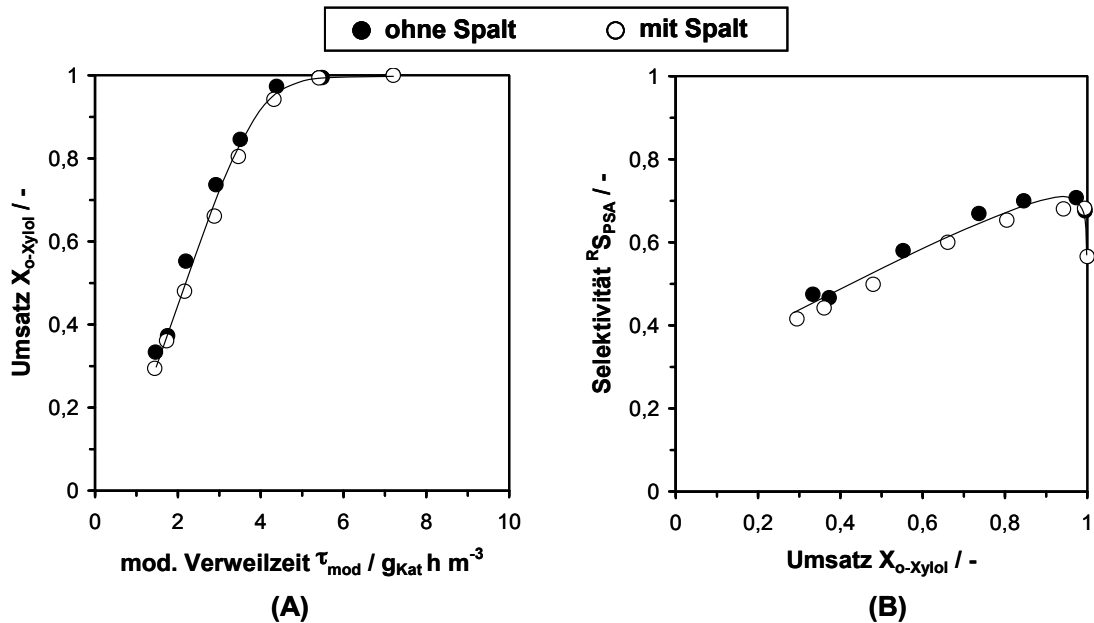


Abbildung 13-16: Einfluss der Einpassungsart auf das katalytische Verhalten am Beispiel einer 10 ppi Si/SiC-Schwammpackung. (A) Umsatz als Funktion der modifizierten Verweilzeit, (B) Selektivität zu PSA als Funktion des Umsatzes. $T_R = 370 \text{ °C}$ und $c_{o-Xylol,0} = 0,5 \text{ Vol.-%}$.

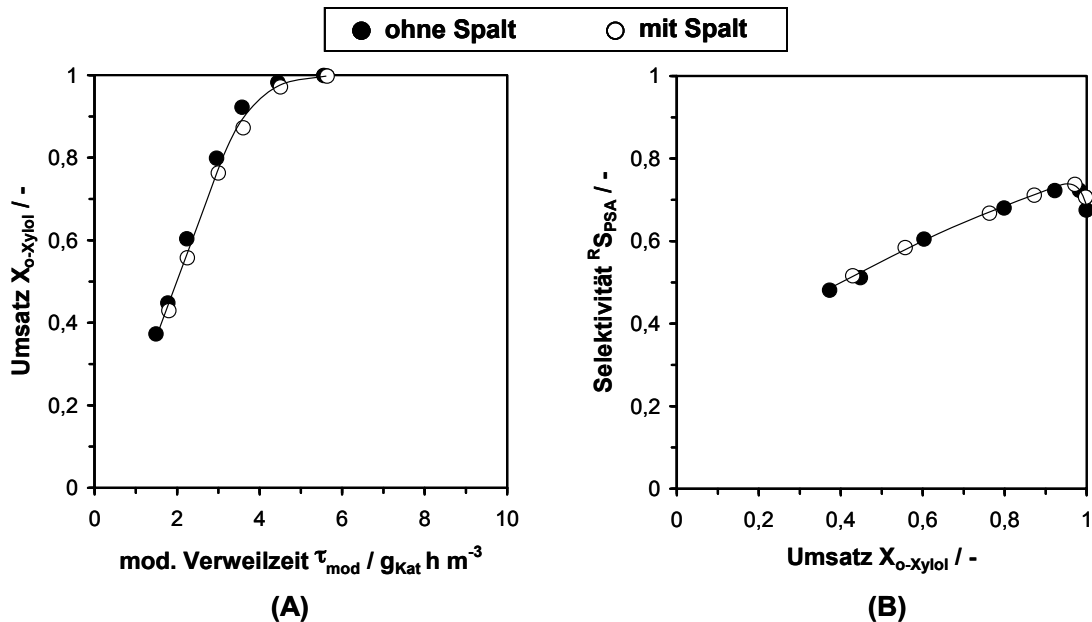


Abbildung 13-17: Einfluss der Einpassungsart auf das katalytische Verhalten am Beispiel einer 20 ppi Si/SiC-Schwammpackung. (A) Umsatz als Funktion der modifizierten Verweilzeit, (B) Selektivität zu PSA als Funktion des Umsatzes. $T_R = 370 \text{ °C}$ und $c_{o-Xylol,0} = 0,5 \text{ Vol.-%}$.

13.5.2 Ergebnisse zur Berechnung des Bypassstroms und des o-Xylol Umsatzrückgangs

Tabelle 13-9: Berechnete Volumenströme im Ringspalt und in katalytischen Schwämmen aus Mullit mit 10, 20 und 30 ppi im stationären Zustand.

\dot{V}_{ges} , ml _N /min	τ_{mod} , g _{Kat} ·h/m ³	10 ppi Mullit			20 ppi Mullit			30 ppi Mullit		
		\dot{V}_{Spalt} , ml _N /min	$\dot{V}_{Schwamm}$, ml _N /min	$\Delta p / \Delta L$, Pa/m	\dot{V}_{Spalt} , ml _N /min	$\dot{V}_{Schwamm}$, ml _N /min	$\Delta p / \Delta L$, Pa/m	\dot{V}_{Spalt} , ml _N /min	$\dot{V}_{Schwamm}$, ml _N /min	$\Delta p / \Delta L$, Pa/m
120	7,48	4,3	115,7	2,0	13,1	106,9	6,2	23,1	96,9	10,9
160	5,61	5,8	154,2	2,8	17,6	142,4	8,4	30,9	129,1	14,6
200	4,48	7,4	192,6	3,5	22,2	177,8	10,5	38,7	161,3	18,3
250	3,58	9,4	240,6	4,5	27,9	222,1	13,2	48,6	201,4	23,0
300	2,98	11,5	288,5	5,5	33,8	266,2	16,0	58,5	241,5	27,7
400	2,24	16,0	384,0	7,6	45,7	354,3	21,7	78,6	321,4	37,3
500	1,79	20,6	479,4	9,8	58,0	442,0	27,5	99,0	401,0	46,9
600	1,49	25,6	574,4	12,1	70,5	529,5	33,4	119,7	480,3	56,7

Tabelle 13-10: Experimentell ermittelte und über das Kinetik-Modell berechnete Umsätze am Ausgang des Reaktors sowie die relative Abweichung des Modells bezüglich des Experiments für Schwämme aus Mullit mit 10, 20 und 30 ppi bei Vorhandensein eines Ringspalkes mit einer Breite von 1 mm.

Bedingungen		10 ppi Mullit			20 ppi Mullit			30 ppi Mullit		
\dot{V}_{ges} , ml _N /min	τ_{mod} , g _{Kat} ·h/m ³	$X_{o-Xytol,exp}$, -	$X_{o-Xytol,Modell}$, -	$\Delta X_{o-Xytol}$, %	$X_{o-Xytol,exp}$, -	$X_{o-Xytol,Modell}$, -	$\Delta X_{o-Xytol}$, %	$X_{o-Xytol,exp}$, -	$X_{o-Xytol,Modell}$, -	$\Delta X_{o-Xytol}$, %
120	0,027	0,99	0,96	3	0,98	0,89	9	0,87	0,81	7
160	0,020	0,95	0,96	1	-	-	-	0,75	0,81	8
200	0,016	0,88	0,90	2	0,94	0,86	8	0,61	0,75	23
250	0,013	0,78	0,77	0	0,80	0,76	6	0,50	0,64	28
300	0,011	0,68	0,67	2	0,75	0,66	12	0,42	0,55	31
400	0,008	0,50	0,51	2	0,47	0,51	9	0,31	0,42	35
500	0,006	0,41	0,42	2	0,34	0,41	20	0,25	0,34	36
600	0,005	0,33	0,35	7	0,30	0,35	16	-	-	-

Tabelle 13-11: Experimentell ermittelte und über das Polynom-Modell berechnete Umsätze am Ausgang des Reaktors sowie die relative Abweichung des Modells bezüglich des Experiments für Schwämme aus Mullit mit 10, 20 und 30 ppi bei Vorhandensein eines Ringspaltes mit einer Breite von 1 mm.

Bedingungen		10 ppi Mullit			20 ppi Mullit			30 ppi Mullit		
\dot{V}_{ges} ml _N /min	τ_{mod} g _{kat} ·h/m ³	$X_{o-Xylol,exp.}$	$X_{o-Xylol,Modell}$	$\Delta X_{o-Xylol}$ %	$X_{o-Xylol,exp.}$	$X_{o-Xylol,Modell}$	$\Delta X_{o-Xylol}$ %	$X_{o-Xylol,exp.}$	$X_{o-Xylol,Modell}$	$\Delta X_{o-Xylol}$ %
120	0,027	0,99	0,96	3	0,98	0,89	9	0,87	0,81	7
160	0,020	0,95	0,96	1	-	-	-	0,75	0,80	7
200	0,016	0,88	0,94	7	0,94	0,89	5	0,61	0,73	19
250	0,013	0,78	0,84	9	0,80	0,83	3	0,50	0,63	26
300	0,011	0,68	0,74	8	0,75	0,74	2	0,42	0,53	28
400	0,008	0,50	0,56	10	0,47	0,57	22	0,31	0,40	29
500	0,006	0,41	0,42	3	0,34	0,45	29	0,25	0,30	21
600	0,005	0,33	0,32	1	0,30	0,35	17	-	-	-

13.6 Ergänzende Ergebnisse zum Einfluss der Betriebsparameter und der Katalysatorträger

13.6.1 Reproduzierbarkeit der Messungen bei polytropen Betriebsweise

Im Rahmen der Messreihen im polytropen Anlagenbetrieb wurden bei allen Katalysatorpackungen ausgewählte Messungen wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen. Zwischen der 1. und der 2. Messung lagen hierbei in der Regel mehrere Tage oder auch Wochen. Wie in Abbildung 13-18 für den 20 ppi Mullit- und in Abbildung 13-19 für den 30 ppi Mullit-Schwamm zu sehen ist, war in allen Fällen eine sehr gute Reproduzierbarkeit sowohl des Temperaturprofils im Katalysatorbett als auch des o-Xylol-Umsatzverlaufs gegeben.

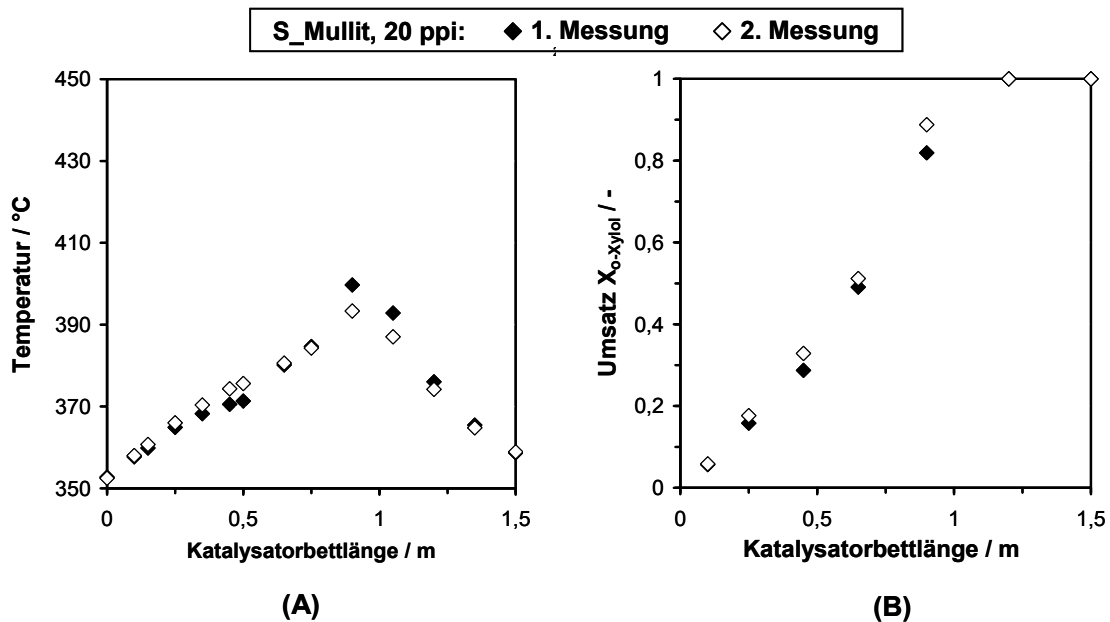


Abbildung 13-18: Reproduzierbarkeit der Messung an der 20 ppi Mullit-Schwamm-packung bei $T_W = 350$ °C, $c_{o-Xylol,0} = 17,7$ und $\dot{V}_{ges} = 0,56$ Nm³/h.

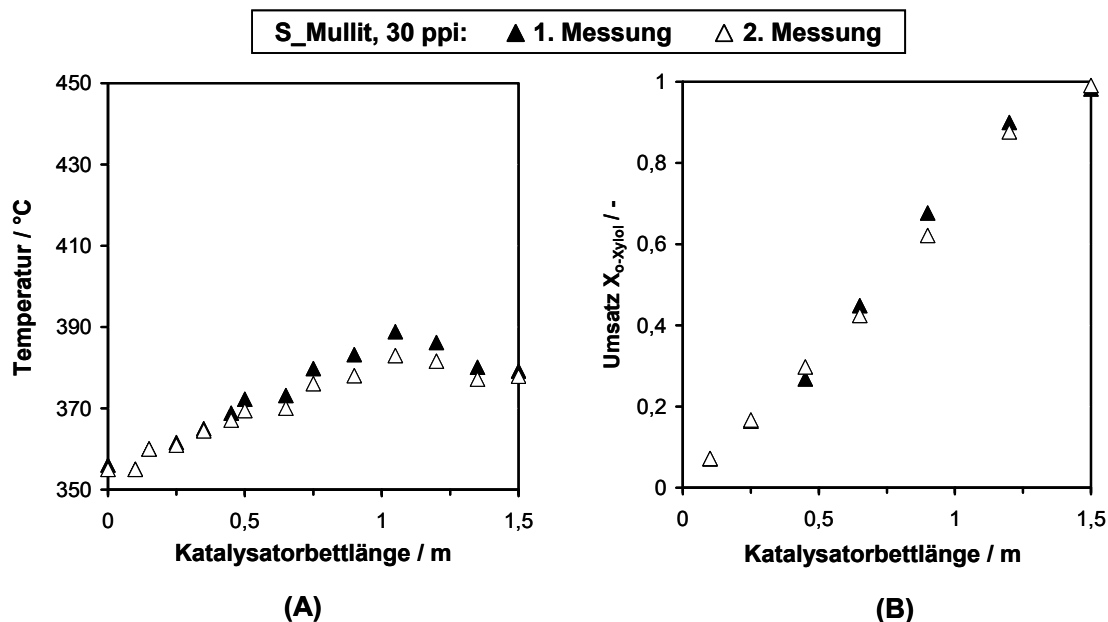


Abbildung 13-19: Reproduzierbarkeit der Messung an der 30 ppi Mullit-Schwamm-packung bei $T_W = 352\text{ °C}$, $c_{o\text{-Xylol},0} = 17,7$ und $\dot{V}_{ges} = 0,56\text{ Nm}^3/\text{h}$.

13.6.2 Ergänzende Diagramme zum Einfluss der Eingangskonzentration

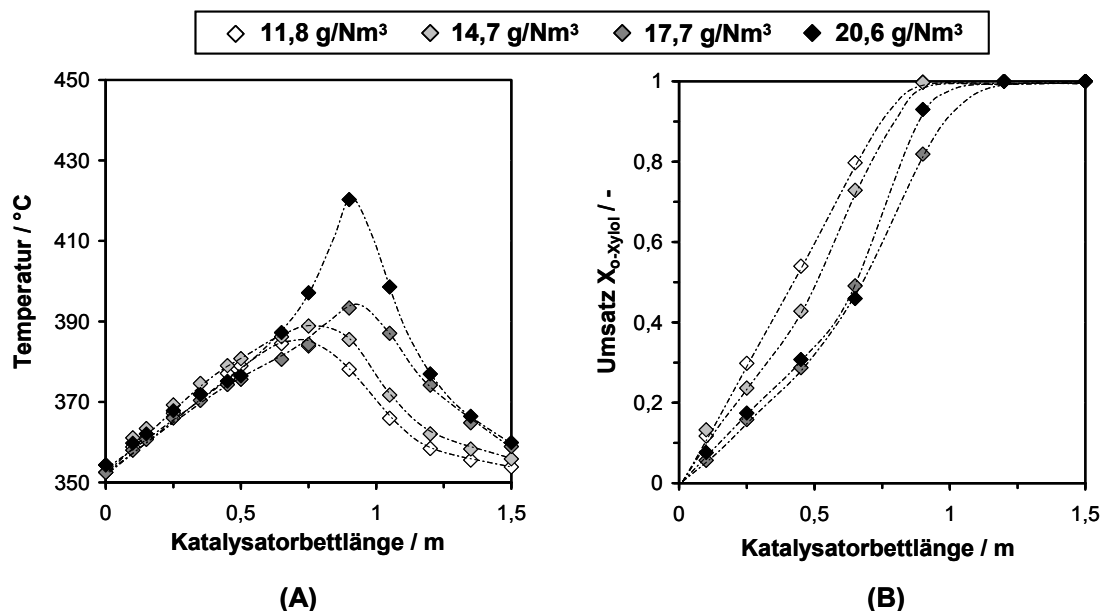


Abbildung 13-20: Einfluss der o-Xylol-Eingangskonzentration auf das Prozessverhalten der 20 ppi Mullit-Schwamm-packung. (A) Temperatur als Funktion der Katalysatorbettlänge, (B) o-Xylol-Umsatz als Funktion der Katalysatorbettlänge. $T_W = 350\text{ °C}$ und $\dot{V}_{ges} = 0,59\text{ Nm}^3/\text{h}$.

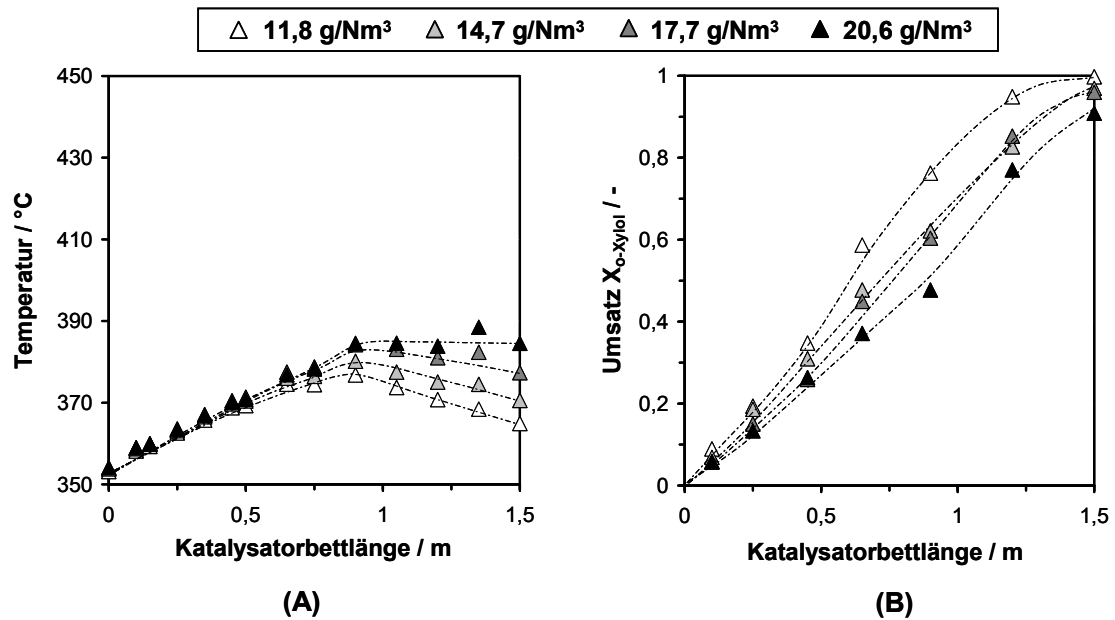


Abbildung 13-21: Einfluss der o-Xylol-Eingangskonzentration auf das Prozessverhalten der 30 ppi Mullit-Schwammpackung. (A) Temperatur als Funktion der Katalysatorbettlänge, (B) o-Xylol-Umsatz als Funktion der Katalysatorbettlänge. $T_W = 350 \text{ °C}$ und $\dot{V}_{ges} = 0,59 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

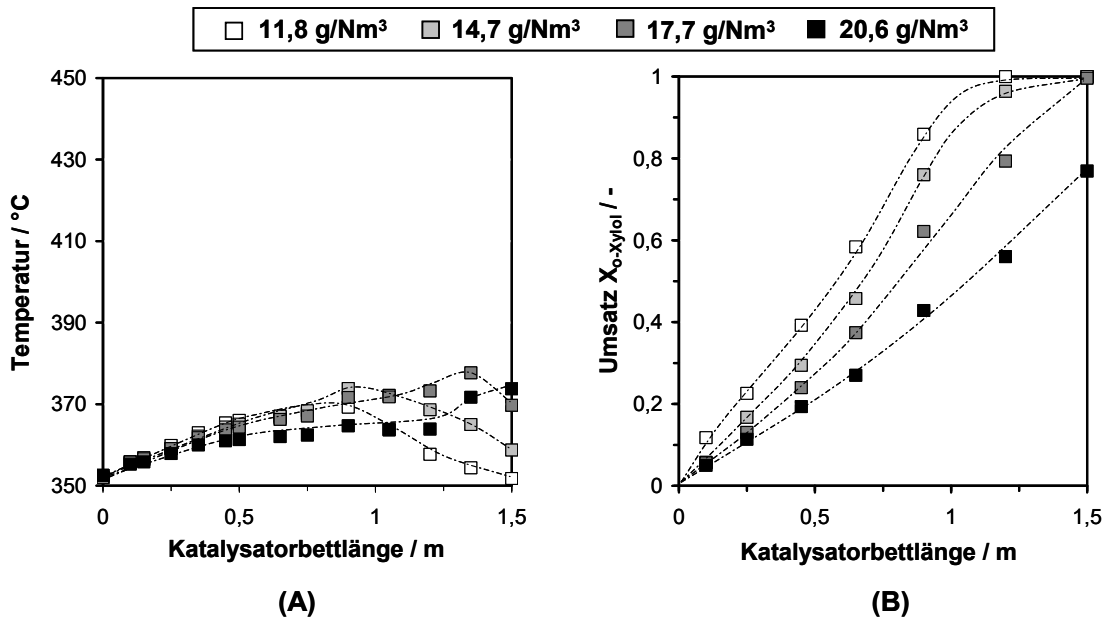


Abbildung 13-22: Einfluss der o-Xylol-Eingangskonzentration auf das Prozessverhalten der 20 ppi Si/SiC-Schwammpackung. (A) Temperatur als Funktion der Katalysatorbettlänge, (B) o-Xylol-Umsatz als Funktion der Katalysatorbettlänge. $T_W = 350 \text{ °C}$ und $\dot{V}_{ges} = 0,59 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

13.6.3 Ergänzende Diagramme zum Einfluss der Wandtemperatur

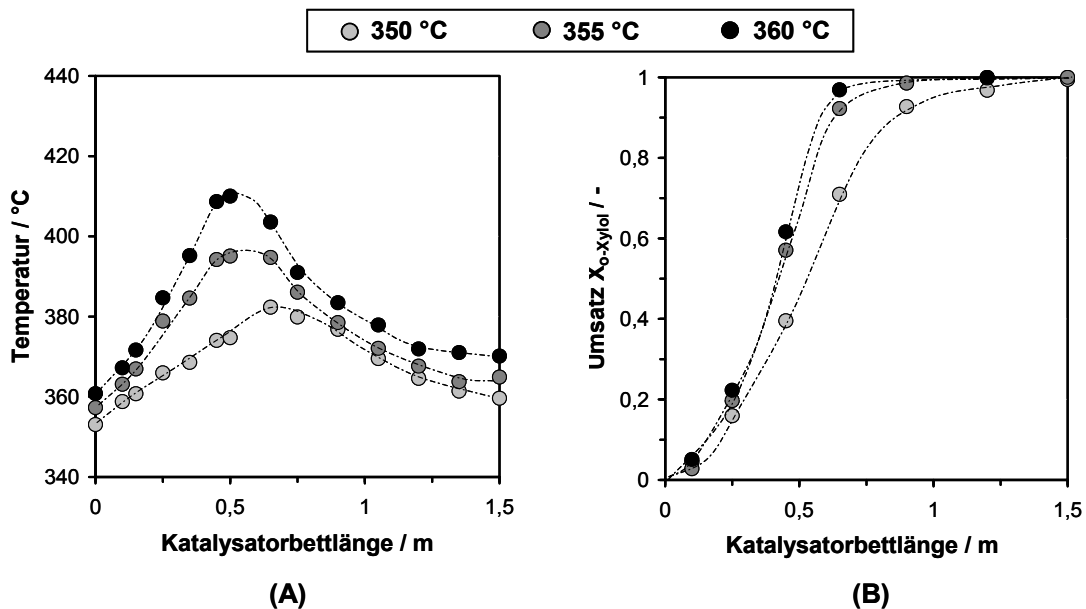


Abbildung 13-23: Einfluss der Wandtemperatur auf das Prozessverhalten der Kugelschüttung. (A) Temperatur als Funktion der Katalysatorbettlänge, (B) o-Xylol-Umsatz als Funktion der Katalysatorbettlänge. $\dot{V}_{ges} = 0,59 \text{ Nm}^3/\text{h}$ und $c_{o-Xylol,0} = 11,8 \text{ g/Nm}^3$.

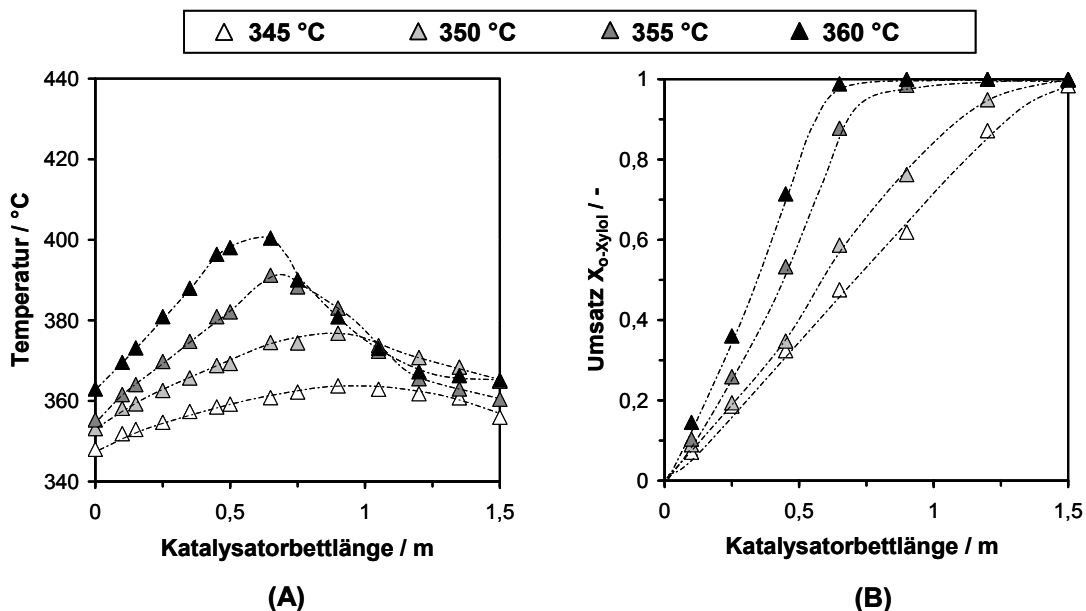


Abbildung 13-24: Einfluss der Wandtemperatur auf das Prozessverhalten der 30 ppi Mullit-Schwammpackung. (A) Temperatur als Funktion der Katalysatorbettlänge, (B) o-Xylol-Umsatz als Funktion der Katalysatorbettlänge. $\dot{V}_{ges} = 0,59 \text{ Nm}^3/\text{h}$ und $c_{o-Xylol,0} = 11,8 \text{ g/Nm}^3$.

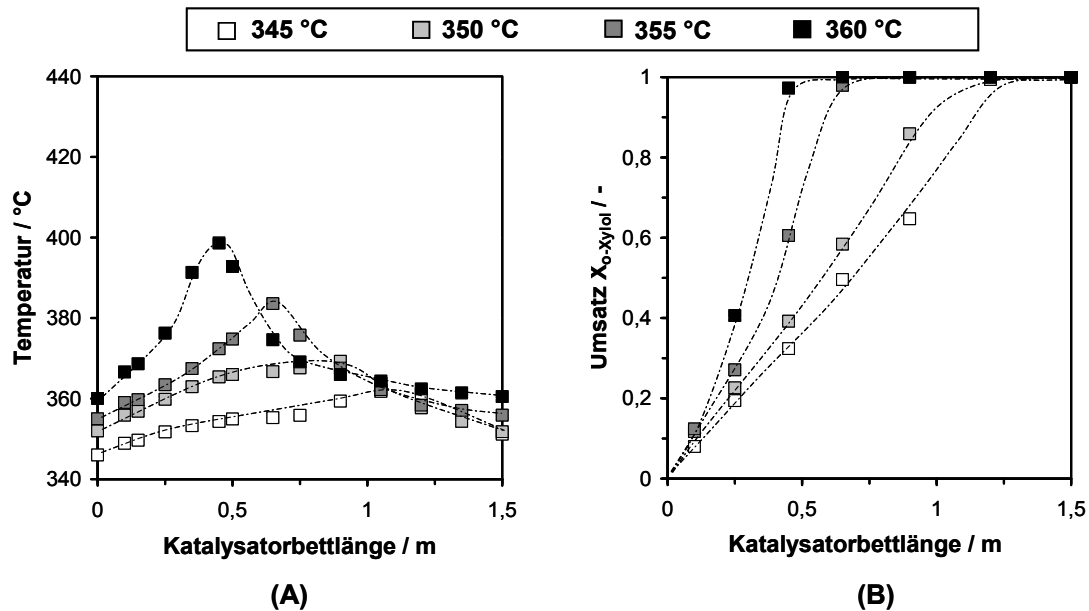


Abbildung 13-25: Einfluss der Wandtemperatur auf das Prozessverhalten der 20 ppi Si/SiC-Schwammpackung. (A) Temperatur als Funktion der Katalysatorbettlänge, (B) o-Xylol-Umsatz als Funktion der Katalysatorbettlänge. $\dot{V}_{ges} = 0,59 \text{ Nm}^3/\text{h}$ und $c_{o-Xylol,0} = 11,8 \text{ g/Nm}^3$.

13.6.4 Ergänzende Diagramme zum Einfluss des Volumenstroms

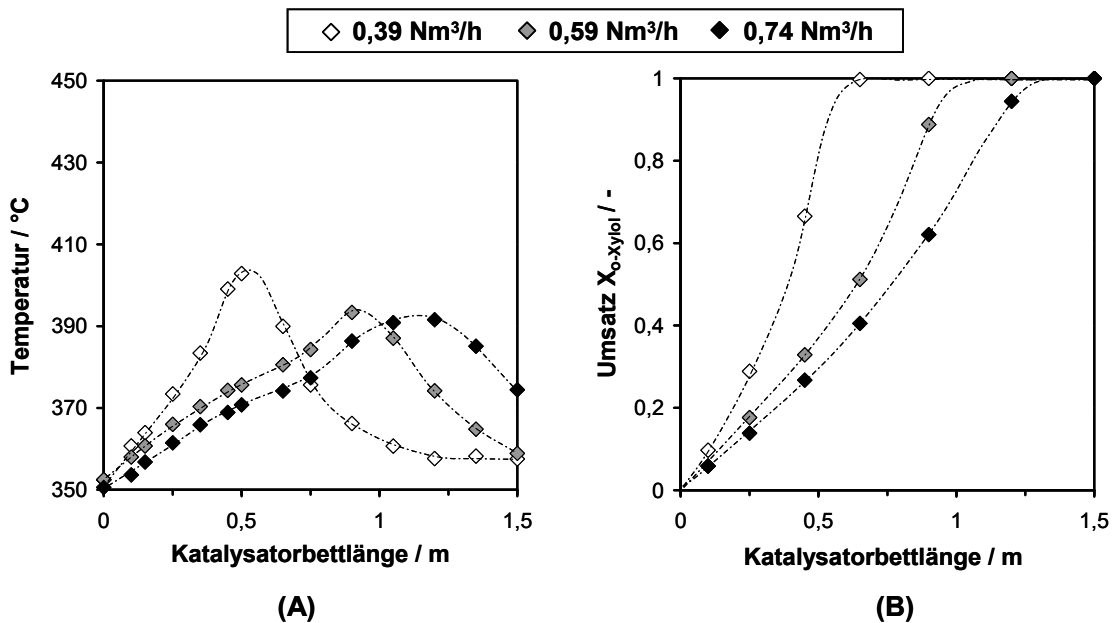


Abbildung 13-26: Einfluss des Volumenstroms auf das Prozessverhalten der 20 ppi Mullit-Schwammpackung. (A) Temperatur als Funktion der Katalysatorbettlänge, (B) o-Xylol-Umsatz als Funktion der Katalysatorbettlänge. $T_w = 350 \text{ °C}$ und $c_{o-Xylol,0} = 17,7 \text{ g/Nm}^3$.

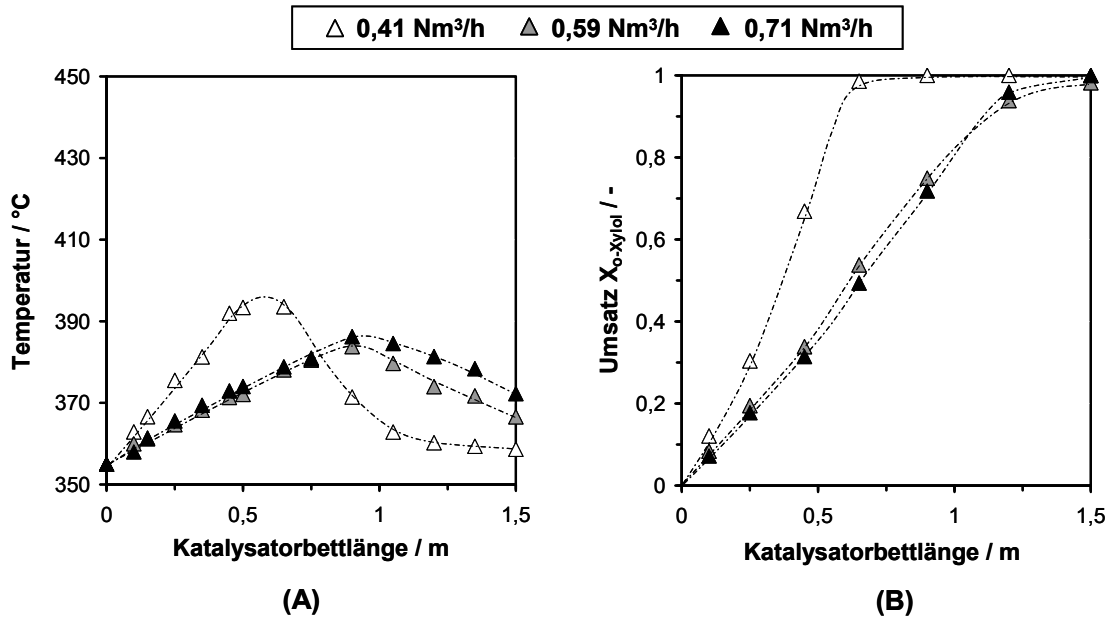


Abbildung 13-27: Einfluss des Volumenstroms auf das Prozessverhalten der 30 ppi Mullit-Schwammpackung. (A) Temperatur als Funktion der Katalysatorbettlänge, (B) o-Xylol-Umsatz als Funktion der Katalysatorbettlänge. $T_W = 350 \text{ °C}$ und $c_{o-Xylol,0} = 14,7 \text{ g/Nm}^3$.

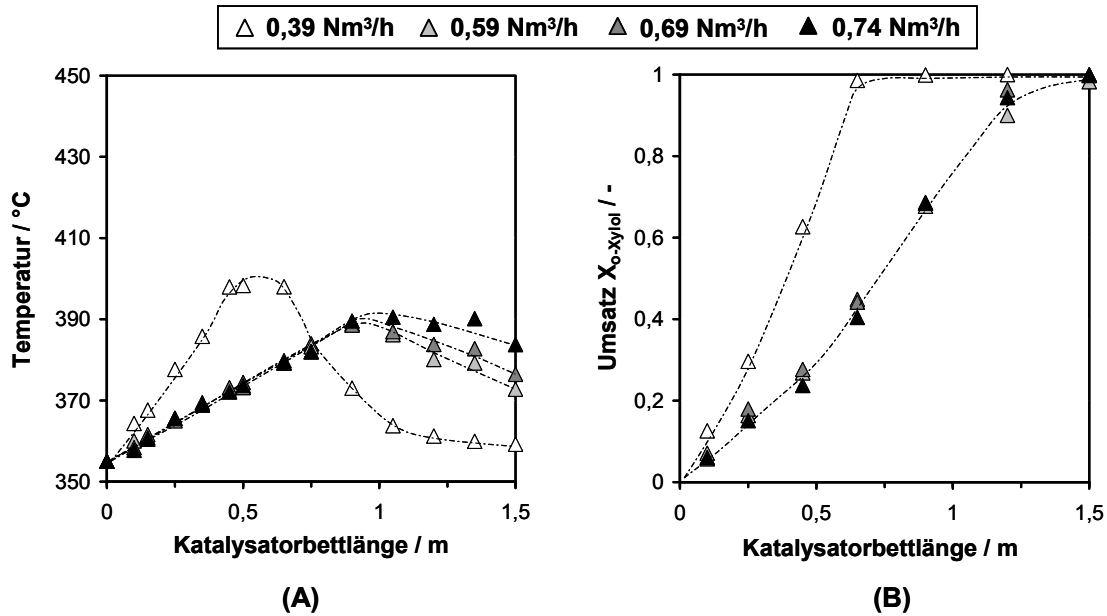


Abbildung 13-28: Einfluss des Volumenstroms auf das Prozessverhalten der 30 ppi Mullit-Schwammpackung. (A) Temperatur als Funktion der Katalysatorbettlänge, (B) o-Xylol-Umsatz als Funktion der Katalysatorbettlänge. $T_W = 350 \text{ °C}$ und $c_{o-Xylol,0} = 17,7 \text{ g/Nm}^3$.

13.6.5 Ergänzende Diagramme zum Einfluss des Katalysatorträgers

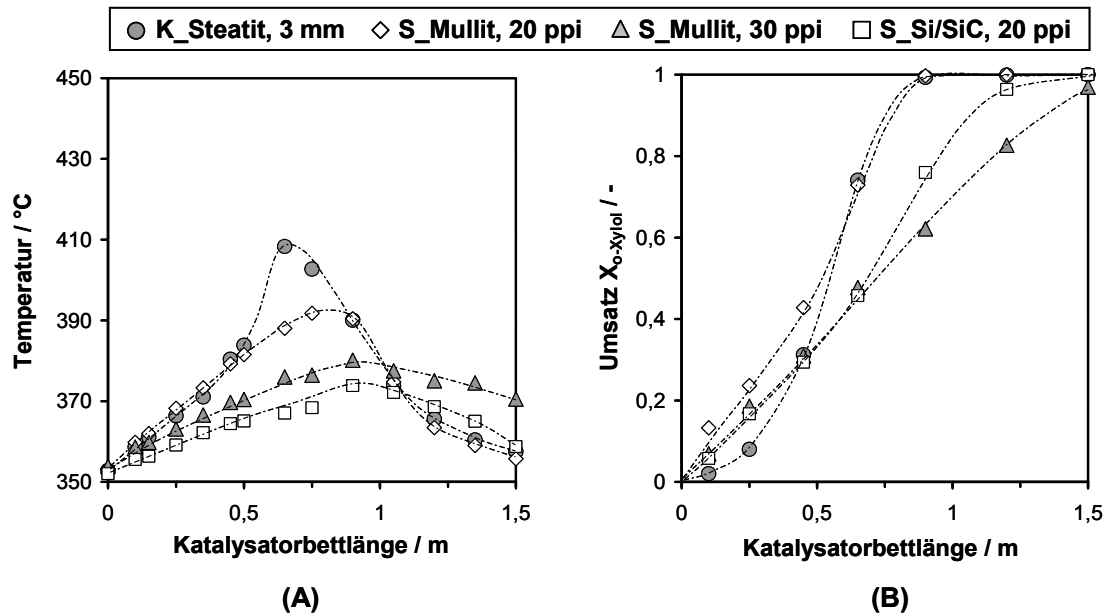


Abbildung 13-29: Einfluss des Katalysatorträgers auf das Prozessverhalten. (A) Temperatur als Funktion der Katalysatorbettlänge, (B) o-Xylol-Umsatz als Funktion der Katalysatorbettlänge. $\dot{V}_{ges} = 0,59 \text{ Nm}^3/\text{h}$, $T_W = 350 \text{ °C}$ und $c_{o\text{-Xylol},0} = 14,7 \text{ g/Nm}^3$.

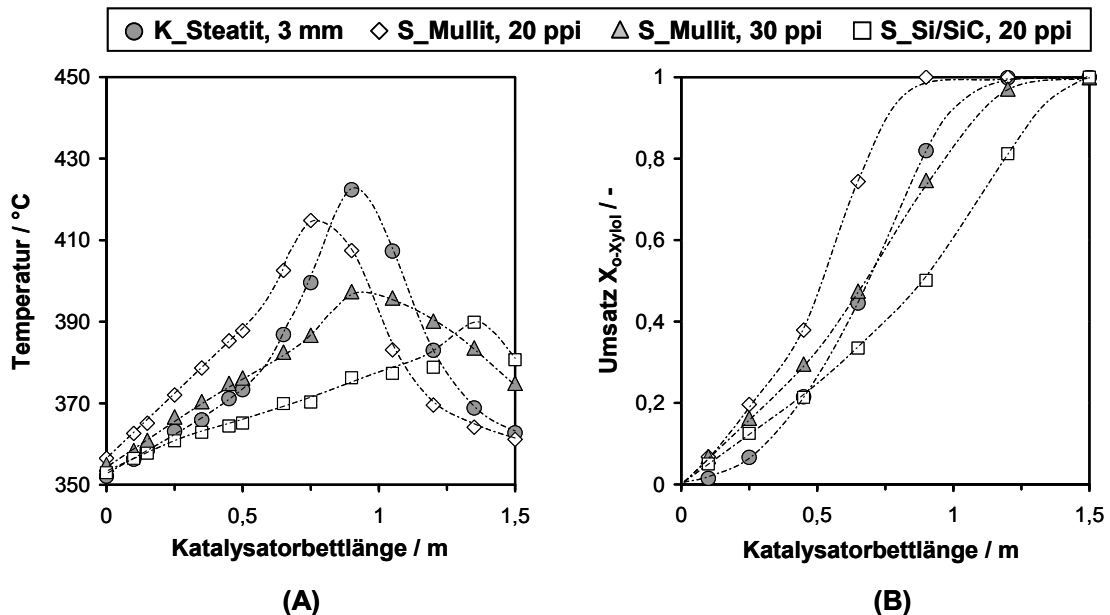


Abbildung 13-30: Einfluss des Katalysatorträgers auf das Prozessverhalten. (A) Temperatur als Funktion der Katalysatorbettlänge, (B) o-Xylol-Umsatz als Funktion der Katalysatorbettlänge. $T_W = 350 \text{ °C}$ für die Kugelschüttung und die 20 ppi Mullit-Schwammpackung, $T_W = 352 \text{ °C}$ für die 30 ppi Mullit- und 20 ppi Si/SiC-Schwammpackung, $\dot{V}_{ges} = 0,59 \text{ Nm}^3/\text{h}$ und $c_{o\text{-Xylol},0} = 20,6 \text{ g/Nm}^3$.

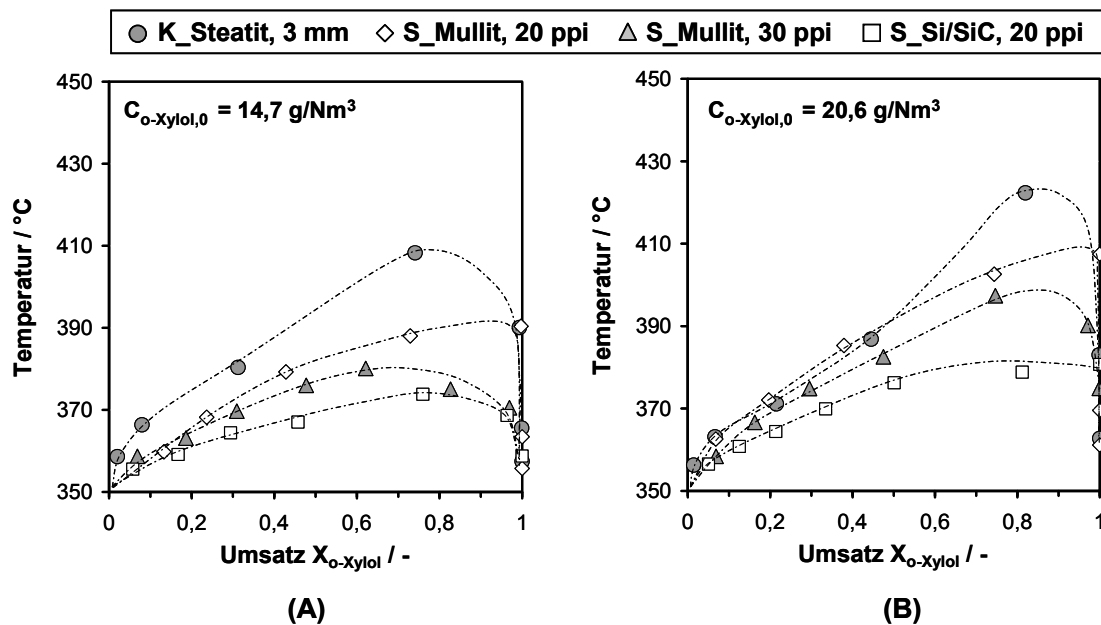


Abbildung 13-31: Einfluss des Katalysatorträgers auf die Temperatur im Katalysatorbett als Funktion des o-Xylol-Umsatzes. (A) $c_{o\text{-Xylol},0} = 14,7 \text{ g/Nm}^3$ und $T_W = 350 \text{ }^\circ\text{C}$, (B) $c_{o\text{-Xylol},0} = 20,6 \text{ g/Nm}^3$; $T_W = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ für die Kugelschüttung und die 20 ppi Mullit-Schwammpackung, $T_W = 352 \text{ }^\circ\text{C}$ für die 30 ppi Mullit- und 20 ppi Si/SiC-Schwammpackung; $\dot{V}_{ges} = 0,59 \text{ Nm}^3/\text{h}$.