

# Heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure – Untersuchung des Desaktivierungsverhaltens

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

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

genehmigte  
DISSERTATION

von  
Dipl.-Ing. Sebastian Illies  
aus Heidelberg

Referent: Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Peter Pfeifer

Tag der mündlichen Prüfung: 03. Juli 2017



*Meiner Familie gewidmet.*



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand von Februar 2011 bis März 2016 am Institut für Chemische Verfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT). Dank gilt an dieser Stelle allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki für die Überlassung dieses interessanten und herausfordernden Themas. Sie gab mir die Freiräume eigene Ideen zu verwirklichen und unterstützte mich stets durch fachliche Diskussion sowie bei der Publikation der Ergebnisse.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Pfeifer vom Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) am KIT danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr. Hans-Günther Lintz für das außerordentliche Interesse an meiner Arbeit, die wertvollen Diskussionen sowie für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Der BASF SE danke ich für die Finanzierung des Projektes sowie allen Beteiligten für die konstruktive Atmosphäre und die wertvollen wissenschaftlichen Diskussionen.

Herrn Dr.-Ing. Ingo Gräf für die sorgfältige Durchsicht meiner schriftlichen Arbeit.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und ehemaligen Kollegen danke ich für die angenehme und freundschaftliche Atmosphäre, die vielen fachlichen Diskussionen und die gemeinsame Zeit.

Herrn Dipl.-Ing Felix Wink-Borgert danke ich für sein außerordentliches Engagement während seiner Diplomarbeit. Deine Ergebnisse haben einen wichtigen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Nicht zuletzt danke ich meiner Familie für die liebevolle Unterstützung während der Promotionszeit. Abschließend danke ich meiner Frau für ihre Liebe und Geduld in den vergangenen Jahren.

---

# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	i
1 Motivation.....	1
2 Partielle Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure.....	5
2.1 Prozesse .....	5
2.2 Heteropolysäuren als Oxidationskatalysatoren .....	10
2.2.1 Struktureller Aufbau .....	11
2.2.2 Säure- und Redox-Verhalten von Heteropolysäuren .....	14
2.2.3 Heteropolysäure-Katalysatoren für die Oxidation von Methacrolein.....	16
2.2.4 Reaktionskinetik der partiellen Oxidation von Methacrolein.....	18
2.2.5 Katalysatorstabilität.....	21
2.2.6 Einfluss von Wasserdampf.....	22
3 Experimentelle Methoden.....	23
3.1 Katalysatoren.....	23
3.1.1 Industrieller HPA-Kontakt .....	23
3.1.2 Herstellung eines Katalysators im Labormaßstab .....	24
3.2 Charakterisierungsmethoden .....	25
3.3 Beschreibung der Versuchsanlage.....	26
3.3.1 Gas- und Flüssigdosierung .....	27
3.3.2 Zapfstellenreaktoren .....	28
3.3.3 Verdampfer .....	29
3.3.4 Befüllen und Entleeren der Reaktoren .....	31
3.3.5 Katalytischer Nachverbrenner .....	33
3.3.6 Produktgas-Analyse.....	34
3.3.7 Sicherheitskonzept der Versuchsanlage .....	35
3.4 Versuchsdurchführung und Auswertung.....	37
3.4.1 Feed-Zusammensetzung .....	37
3.4.2 Versuchsdurchführung .....	37
3.4.3 Versuchsauswertung.....	39
3.4.4 Überprüfung der Idealität des Reaktormodells .....	41

---

3.5	Stationarität.....	44
4	Ergebnisse I: Einfluss der Betriebsparameter auf das Prozessverhalten an einem Phase I Katalysator .....	45
4.1	Produktverteilung und vorläufiges Reaktionsnetz .....	45
4.2	Einfluss der Temperatur .....	47
4.3	Einfluss der Methacrolein-Eintrittskonzentration .....	49
4.4	Einfluss des Methacrolein/ Sauerstoff-Verhältnisses.....	51
4.5	Versuche mit Co-Dosierung von Produkten .....	55
4.5.1	Versuche mit Co-Dosierung von Essigsäure.....	56
4.5.2	Versuche mit Co-Dosierung von Kohlenstoffmonoxid .....	56
4.5.3	Langzeiteinfluss der Co-Dosierung von Produkten .....	57
4.6	Erweiterung des Reaktionsnetzes .....	58
4.7	Direkte oxidative Veresterung.....	61
5	Ergebnisse II: Vergleich der katalytischen Eigenschaften von Katalysatoren verschiedener Standzeit .....	63
5.1	Veränderung der Aktivität.....	66
5.2	Desaktivierung und Produktverteilung.....	67
6	Ergebnisse III: Kinetisches Modell und Parameteranpassung .....	70
6.1	Aufstellung der Zeitgesetze.....	70
6.1.1	Anpassung der kinetischen Parameter.....	75
6.2	Ergebnisse und Diskussion der Modellierung am Katalysator der Phase I.....	78
6.3	Ergebnisse und Diskussion der Modellierung an Katalysatoren erhöhter Standzeit.....	82
7	Ergebnisse IV: Ergänzende Analysen der Ausbaukatalysatoren.....	87
7.1.1	Temperatur-programmierte Reduktion.....	87
7.1.2	Temperatur-programmierte Desorption.....	91
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	94
9	Summary and Outlook .....	98
10	Literaturverzeichnis .....	102

---

11	Symbolverzeichnis.....	113
11.1	Lateinische Symbole .....	113
11.2	Griechische Symbole.....	115
11.3	Dimensionslose Kennzahlen .....	115
11.4	Abkürzungen .....	116
12	Anhang.....	117
12.1	Fließbild der Versuchsanlage .....	118
12.2	Katalytischer Nachverbrenner .....	120
12.3	GC-Analytik und Rückspülung .....	121
12.4	Spezifikationen der verwendeten Gase und Chemikalien..	129
12.5	Berechnung der axialen Dispersion.....	130
12.6	Volumenänderung des Gasstroms .....	134
12.7	Einfluss der Rückspülung.....	134
12.8	Abschätzung des äußeren Stofftransportes.....	137
12.9	Abschätzung des inneren Stofftransportes .....	140
12.10	Ergänzende NH <sub>3</sub> -TPD Versuche .....	143
12.11	Kalibrierung und Identifikation der TPR Peaks .....	143
12.12	Minimierung der Fallgeschwindigkeit .....	145
12.13	Ergänzende Ergebnisse am Katalysator der Phase I .....	147
12.14	Ergänzende Ergebnisse am Katalysator der Phase III.....	150
12.15	Ergänzende Ergebnisse am Katalysator der Phase IV .....	154
12.16	Ergänzende Katalysator Analysen.....	155



# 1 Motivation

Polymethylmethacrylat (PMMA), besser bekannt unter dem Handelsnamen Acrylglas, ist ein unentbehrlicher Werkstoff mit einem breiten Einsatzgebiet, welches sich von der Automobilindustrie über das Bauwesen bis hin zur Medizintechnik erstreckt [1]. Für seine Bereitstellung existiert eine Vielzahl von Syntheserouten. Die Wahl der Syntheseroute ist dabei von verschiedenen Faktoren, wie dem Preis und der Verfügbarkeit der Einsatzstoffe, sowie eventuell vorhandener Zwischenprodukte abhängig. Neben bereits etablierten Verfahren mit Aceton als Ausgangsstoff finden immer häufiger Syntheserouten auf Basis von C<sub>2</sub>- und C<sub>4</sub>-Rohstoffen Anwendung. Letztere Verfahren beruhen auf Prozessen, in denen Methacrylsäure als Intermediär gebildet und in folgenden Prozessstufen zum Monomer Methylmethacrylat, dem Ausgangsstoff für das Acrylglas, verestert wird. Sowohl die C<sub>2</sub>- als auch die C<sub>4</sub>-Syntheserouten beinhalten die partielle Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure als wichtigsten Prozessschritt.

Diese heterogen katalysierte Gasphasenreaktion wird in Rohrbündelreaktoren durchgeführt, die aufgrund der hohen Exothermie der Reaktion mit Salzschnmelzen gekühlt werden. In diesen Prozessen ist eine Rückführung des Methacroleins im Kreisgas-Betrieb nötig. Hierdurch lässt sich eine moderate Belastung des Katalysators, eine gute Temperaturkontrolle des Reaktors und die Wiederverwertung der hohen benötigten Wassermengen im Betrieb einstellen. Durch den Einsatz von Heteropolysäure-Katalysatoren können sehr hohe Ausbeuten an Methacrylsäure bezogen auf die eingesetzte Menge an Methacrolein erreicht werden. Cäsium reiche Heteropolysäuren (HPA) auf Basis von Mo/V/P mit einer Keggin-Struktur finden bei der Oxidation von Methacrolein im industriellen Maßstab Anwendung [2, 3]. Der Reaktionsablauf kann durch einen Mars van Krevelen-Ansatz beschrieben werden und ist durch eine Übertragung von Gittersauerstoff der Heteropolysäure auf den Reaktanten und die Reoxidation des Katalysators mit Luftsauerstoff gekennzeichnet.

Diese Heteropolysäuren weisen ohne den Einfluss einer katalytischen Reaktion eine thermische Stabilität bis etwa 420 °C auf [4]. Allerdings ist bereits unter den realen Betriebsbedingungen bei der partiellen Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure, mit Reaktortemperaturen bis 320 °C, ein starkes Desaktivierungsverhalten zu beobachten. In der großtechnischen Anwendung wird diese fortschreitende Desaktivierung durch eine sukzessive Erhöhung der Reaktor-

temperatur kompensiert, wodurch lediglich Standzeiten von unter einem Jahr erreicht werden.

Aus diesem Grund beschäftigen sich viele Forschergruppen mit dem Desaktivierungsverhalten von Heteropolysäuren und berichten von einer Zersetzung der Keggin-Struktur mit einer gleichzeitigen Bildung von  $\text{MoO}_3$  [4-8]. In diesem Zusammenhang sind die Untersuchungen von Marosi et al. hervorzuheben [4, 5]. Basierend auf ihren *in situ* XRD-Messungen vermuteten die Autoren, dass eine Kombination aus thermischer Belastung und den Reaktanten einer Redox-Reaktion eine Migration von Molybdän aus der Keggin-Struktur bewirkt. Bislang konnte nicht geklärt werden, welche Reaktanten oder Bedingungen der Redox-Reaktion eine Desaktivierung fördern. Aus der großtechnischen Anwendung ist bekannt, dass sich ein Teil der Nebenprodukte negativ auf die Katalysatorstabilität auswirken können. Deshalb wird zum einen der Ansatz vertreten, dass sich der Katalysator durch Produkte, die während der Reaktion entstehen, selbst vergiften kann. Diese Produkte könnten sich ferner in Kreisgas-Betrieb akkumulieren und somit in erhöhter Konzentration im Eduktstrom enthalten sein. Zum anderen wird vermutet, dass eine Unterversorgung an Sauerstoff bei hohen Methacroleinumsätzen, oder am Ende des Reaktionsrohres, die Redox-Eigenschaften der HPA beeinflussen und diese auf lange Sicht hin schädigen.

Alle genannten Studien zur Untersuchung der Katalysatorstabilität wurden unter idealen Betriebsbedingungen im Labormaßstab durchgeführt. Dabei entsprechen weder die Reaktorströmungen und -temperaturen noch die eingesetzten Eduktströme den realen reaktionstechnischen Bedingungen. Diese Ergebnisse sind nicht ohne weiteres auf einen industriellen Reaktor übertragbar, in dem die Redox-Bedingungen sowohl entlang des Katalysatorbetts als auch hinsichtlich der Laufzeit variieren. Bislang sind in der Literatur noch keine Quellen bekannt, die die Langzeitstabilität von Heteropolysäuren unter realen Betriebsbedingungen abbilden. Bei einer kurzzeitigen Reduktion und Reoxidation des Gittersauerstoffes der Heteropolysäure ist keine strukturelle Schädigung zu beobachten. Gitterdefekte, die durch einen vielfachen Austausch von Gittersauerstoff entstehen, würden sich nur in einer dauerhaften Belastung der Heteropolysäure bemerkbar machen

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Stabilität eines technischen Heteropolysäure-Katalysators unter Prozessbedingungen, die denen in der industriellen Anwendung nahe kommen. Dazu wurden in einer Pilot-Anlage orts aufgelöste Produktverteilungen der partiellen Oxidation von Methacrolein

zu Methacrylsäure entlang eines integral betriebenen Rohrreaktors gemessen. Das hier eingesetzte Methacrolein wurde direkt aus dem industriellen Prozess, in dem über die C<sub>2</sub>-Syntheseroute Methacrylsäure hergestellt wird, bereitgestellt. Des Weiteren wurde die beschriebene Akkumulation von Nebenkomponenten im Kreisgas-Betrieb der Industrieanlage durch eine zusätzliche Dosierung dieser Stoffe in das eintretende Reaktionsgas realisiert.

Für die Untersuchungen wurde im Rahmen einer Industriekooperation mit der BASF SE am Institut für Chemische Verfahrenstechnik (CVT) eine Pilot-Anlage zur partiellen Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure konzipiert und aufgebaut. Bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde als Katalysator ein technischer Kontakt auf Basis einer Cäsium reichen Molybdätovanatophosphorsäure eingesetzt. Durch den Einsatz von Ausbau-Katalysatoren erhöhter Standzeit aus dem industriellen Prozess war es möglich das Desaktivierungsverhalten über die gesamte Lebensdauer des Katalysators zu untersuchen. Die Messung der Konzentrationsprofile sämtlicher Komponenten längs eines integral betriebenen Rohrreaktors erfolgte mit Hilfe von Probenahmen durch Zapfstellen. Durch die im eingesetzten Reaktionsrohr vorherrschenden betriebsnahen Prozessparameter, mit den gleichen Abmessungen wie bei einem Rohr aus einem industriellen Rohrbündelreaktor, war ein direkter Transfer der gewonnenen Ergebnisse zur industriellen Anwendung möglich. Die *ex situ* Charakterisierung orts aufgelöster Ausbaukatalysatoren wurde durch eine eigens entwickelte Füll- und Entleermethode der Zapfstellenreaktoren ermöglicht.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde eine Prozessstudie an einem frischen Heteropolysäure-Katalysator beschrieben. Dabei wurden Reaktortemperatur, Eintrittskonzentration an Methacrolein sowie das Methacrolein zu Sauerstoffverhältnis in den für die großtechnische Anwendung relevanten Betriebsbedingungen variiert. Des Weiteren wurde durch eine zusätzliche Dosierung von Essigsäure und Kohlenstoffmonoxid in das eintretende Reaktionsgas der Einfluss dieser Nebenkomponenten auf die katalytischen Eigenschaften untersucht. Durch die Einstellung des oben genannten Methacrolein zu Sauerstoffverhältnis konnte die Auswirkung einer Sauerstoffunterversorgung auf die Katalysatoraktivität gemessen werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden die gewonnen Ergebnisse zur Ableitung eines Reaktionsnetzes sowie zur Bestimmung von kinetischen Parametern zur quantitativen Beschreibung eines 1D-Reaktormodells benutzt.

Im letzten Abschnitt dieser Arbeit wurden Heteropolysäure-Katalysatoren unterschiedlicher Standzeiten bezüglich ihrer katalytischen Eigenschaften miteinander verglichen. Diese Messungen wurden durch *ex situ* Analysen von ortsaufgelösten Ausbaukatalysatoren unterstützt.

## 2 Partielle Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure

### 2.1 Prozesse

Sowohl Methacrylsäure (MAA) selbst, als auch der Methyl-Ester (MMA) sind Schlüsselmonomere für industrielle Polymere. Die weltweite Jahresproduktion an MMA lag im Jahr 2006 bei 2,4 Millionen Tonnen, bis zum Jahr 2017 wird ein Wachstum auf 3,2 Millionen Tonnen vorhergesagt [9]. Bereits jetzt werden 80 % des produzierten MMA zur Herstellung von Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet, welches direkte Anwendung sowohl in Hightechprodukten wie Smartphones und LCD Fernsehern als auch in der Automobilherstellung findet. Die Produktionszahlen der wichtigsten Förderländer sind in Tabelle 2-1 aufgelistet.

**Tabelle 2-1: Jahresproduktion der wichtigsten Erzeugerländer von Methylmethacrylat in 1000 t [10].**

	1994	1996	2000	2004
USA	598	675	708	840
Westeuropa	480	570	620	780
Japan	408	410	489	550

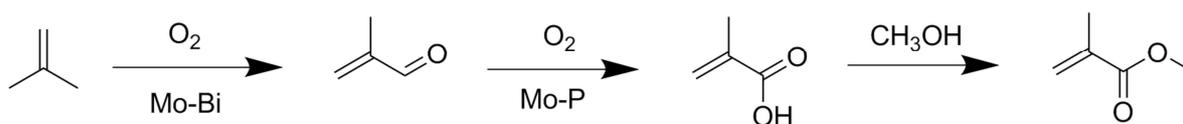
In diesem Kapitel werden die kommerziell etablierten Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure beschrieben. Das jeweilige technische Umfeld bedingt die Wahl der Syntheseroute: Die Verfügbarkeit von Rohstoffen im Unternehmen sowie die Weiterverwendung von Intermediären führen dazu, dass ein Verfahren geeigneter ist als das andere.

Die erste Herstellung von Methylmethacrylat im technischen Maßstab wurde in den dreißiger Jahren durch Röhm & Haas, sowie vom britischen Unternehmen ICI durch das sogenannte Acetoncyanhydrin-Verfahren durchgeführt. Bis heute ist das Acetoncyanhydrinverfahren gegenüber neuen Syntheserouten konkurrenzfähig. So wurde 1996 noch 31 % des weltweit produzierten Acetons zur Herstellung von Methylmethacrylat nach diesem Verfahren verwendet. Dieser

Anteil ist allerdings in Westeuropa und Japan stark rückläufig [10]. Besonders in Japan werden neue Herstellungswege vorangetrieben, die als Ausgangsstoffe C<sub>4</sub>-Kohlenstoffverbindungen (C<sub>4</sub>-Raffinat) wie Isobuten oder vorzugsweise tert. Butanol verwenden. Diese werden durch eine zweistufige partielle Oxidation zu Methacrylsäure umgesetzt und anschließend mit Methanol verestert. Die BASF verwendet seit 1989 eine Route in der Ethylen als Ausgangsstoff genutzt wird. Da die für die Synthese notwendigen Zwischenprodukte bereits am Standort Ludwigshafen zur Verfügung stehen, stellt die Verwendung der sogenannten C<sub>2</sub>-Route eine effiziente Erweiterung der Wertschöpfungskette dar.

### **C<sub>4</sub>-Routen**

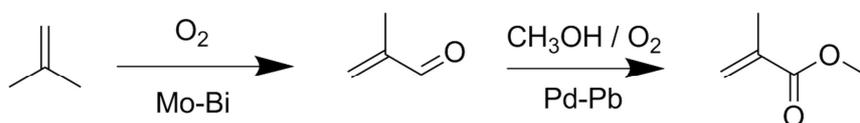
Seit den 80-iger Jahren betreiben sowohl Sumitomo in Kooperation mit Nippon-Shokubai als auch Mitsubishi Rayon kommerzielle Anlagen zur Herstellung von MMA mit nahezu identischen Prozesswegen [11]. Erstere verwenden für die Synthese Isobuten und letztere tert. Butanol (TBA) als Ausgangsstoff. Davon ausgehend wird in einer zweistufigen Oxidation zunächst Methacrolein erzeugt, welches in einer zweiten Stufe mit Luftsauerstoff weiter zu Methacrylsäure oxidiert wird. Die Umsetzung in der ersten Stufe erfolgt heterogen katalysiert bei 420 °C und einem Prozessdruck von ein bis drei bar. Isobuten wird in der ersten Stufe nahezu vollständig umgesetzt. Diese Fahrweise wird zum einen wegen der aufwendigen Trennung von Isobuten aus dem Reaktionsgas und durch dessen inhibierende Wirkung auf die Oxidation von Methacrolein benutzt. Als Katalysator kommen verschiedene Kombinationen an Metalloxiden zum Einsatz. Vorwiegend werden Oxide von Molybdän, Eisen, Nickel und Bismut verwendet [12-16]. Im zweiten Oxidationsreaktor werden zur Verbesserung der Selektivität und der Langzeitstabilität des Katalysators (Molybdato-phosphorsäure in Verbindung mit Metallen wie Kupfer und Vanadium) moderate Umsätze bei 300 °C und zwei bis drei bar eingestellt [17-19]. Unverbrauchtes Methacrolein wird in der Produktabtrennung ausgewaschen [2] und dem Prozess nach der ersten Stufe wieder zugeführt. Somit können Gesamtausbeuten von Methacrylsäure bezogen auf Isobuten von bis zu 70 % erzielt werden [20].



**Abbildung 2-1: Syntheseroute des Sumitomo / Mitsubishi Prozesses zur Herstellung von Methyl-Methacrylat aus Isobuten unter Angabe der verwendeten Katalysatoren und weiterer Einsatzstoffe.**

Die Einsatzstoffe werden überwiegend aus der C<sub>4</sub>-Fraktion von Raffinerien oder diversen Crack-Prozessen gewonnen. Durch Destillation oder Extraktion wird aus der C<sub>4</sub>-Fraktion zuerst Butadien separiert und es bleibt das Raffinat 1, einem Gemisch aus Isobuten und n-Butenen zurück. Da die Trennung von 1-Buten und Isobuten destillativ nur schwer realisierbar ist, werden in der Regel katalytische Verfahren zur Umformung angewendet [12]. Dabei kann Isobuten aus dem Raffinat 1 durch Hydratisierung in Anwesenheit von Schwefelsäure zu tert. Butanol umgesetzt werden. Tert. Butanol kann direkt eingesetzt werden, oder durch Dehydratisierung wieder zu reinem Isobuten umgesetzt werden. Alternativ kann Isobuten über die Umsetzung mit Methanol zu MTBE aus dem Raffinat 1 entfernt werden. Durch eine Spaltung des MTBE kann wieder reines Isobuten gewonnen werden [21].

Ein weiteres Verfahren auf C<sub>4</sub>-Basis ist die direkte oxidative Veresterung, die bereits in den 70er Jahren von Asahi-Kasei entwickelt wurde [22]. Hierbei wird analog zu den vorherig beschriebenen Prozessen zunächst Isobuten (Abbildung 2-2) bzw. tert.-Butanol zu Methacrolein oxidiert. Dieses wird in der Flüssigphase anschließend mit Sauerstoff und Methanol direkt zu MMA oxidativ verestert.



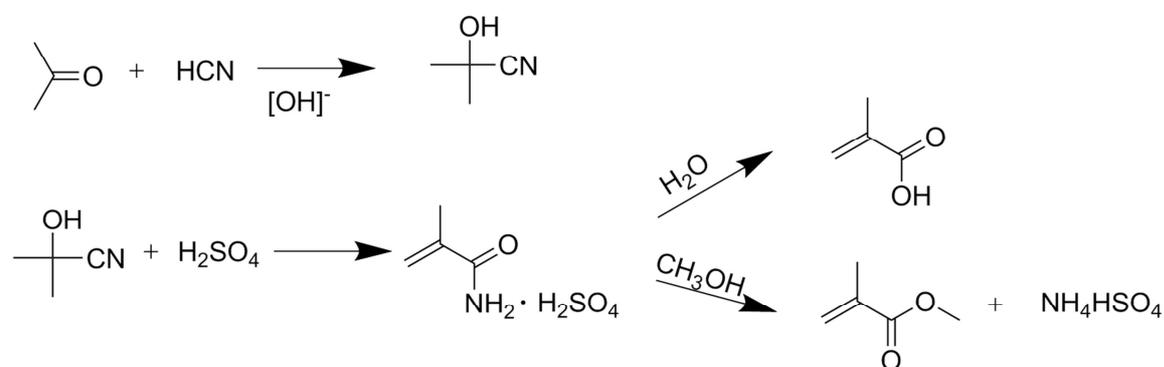
**Abbildung 2-2: Syntheseroute des Asahi-Kasei Prozess zur direkten oxidativen Veresterung von Isobuten zu Methyl-Methacrylat unter Angabe der verwendeten Katalysatoren und weiterer Einsatzstoffe.**

Aufgrund geringerer Investitionen wurde von Asahi-Kasei allerdings zunächst der MAN-Prozess vorangetrieben, da hierfür bestehende Anlagen aus dem Acetoncyanhydrin-Prozess genutzt werden konnten. In diesem wird Isobuten mit Ammoniak und Sauerstoff zu Methacrylonitril umgewandelt. Die nachfolgen-

den Prozessschritte sind äquivalent zu denen des Acetoncyanhydrin-Prozesses. Erst eine Machbarkeitsstudie Anfang der 90er Jahre führte zur Wiederaufnahme der direkten oxidativen Veresterung, da diese nunmehr als wettbewerbsfähig angesehen wurde.

### C<sub>3</sub>-Routen

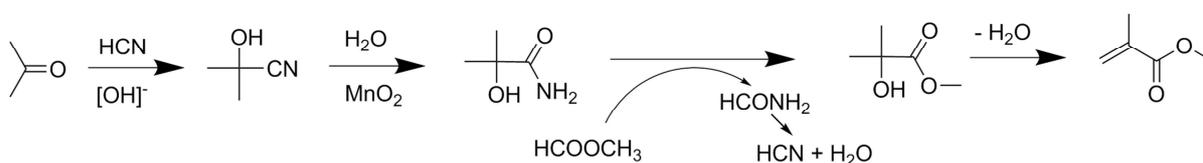
Noch bis heute ist das Acetoncyanhydrin-Verfahren besonders in den USA und Westeuropa ein etablierter Prozess zur Herstellung von Methacrylsäure und ihrer Derivate. In einem ersten Prozessschritt reagiert Aceton mit Cyanwasserstoff (HCN) zu Acetoncyanhydrin (ACH). Zur Vermeidung von Nebenprodukten geschieht dies unter milden Bedingungen in Anwesenheit eines basischen Katalysators. Das Acetoncyanhydrin reagiert in hoch konzentrierter Schwefelsäure (1,4 – 1,8 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/mol ACH), die auch gleichzeitig als Lösungsmittel fungiert, bei 80 – 140 °C zu Methacrylsäureamidsulfat [20]. Dies kann anschließend mit Wasser zu Methacrylsäure oder direkt mit Methanol zu Methacrylsäuremethylester und Ammoniumhydrogensulfat umgesetzt werden. Über den gesamten Prozess kann eine Ausbeute zu MMA bezogen auf Aceton von knapp 80 % erreicht werden.



**Abbildung 2-3: Syntheseroute des Acetoncyanhydrin-Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure mit Wasser oder durch den Einsatz von Methanol direkt zu Methacrylsäuremethylester.**

Nachteile dieses Prozesses sind das anfallende Co-Produkt Ammoniumhydrogensulfat sowie der hohe Bedarf an Schwefelsäure. Moderne Produktionsanlagen haben eine Schwefelsäurerückgewinnung nachgeschaltet, um die energieintensive Entsorgung großer Mengen an Ammoniumhydrogensulfat zu vermeiden.

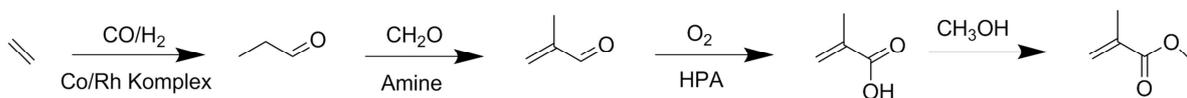
Ein neues Verfahren von Mitsubishi Gas Chemicals Co. Inc. umgeht die angesprochenen Problematik des ursprünglichen Acetoncyanhydrin-Prozesses. In diesem Verfahren wird Acetoncyanhydrin an Manganoxid zu  $\alpha$ -Hydroxyisobutyramid partiell hydrolysiert und anschließend mit Methylformiat zu Methylester und Formamid umgesetzt. Bei der Dehydratisierung des Formiats entsteht Cyanwasserstoff, der für die Acetoncyanhydrin-Synthese recycelt wird. In der letzten Dehydratisierungsreaktion wird das MMA hergestellt [11]. Nachteil dieses Prozesses ist die hohe Anzahl an Reaktions- und Aufreinigungsstufen mit hohem Energiebedarf.



**Abbildung 2-4: Syntheseroute des erweiterten Acetoncyanhydrin Verfahren nach Mitsubishi unter Angabe der verwendeten Katalysatoren und weiterer Einsatzstoffe.**

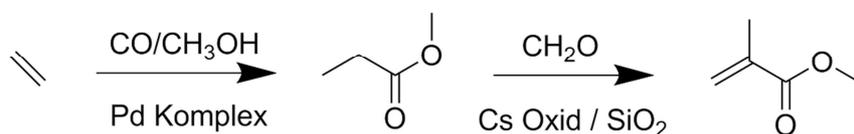
## C<sub>2</sub>-Routen

1989 entwickelte die BASF eine neue Syntheseroute auf Basis von Ethen. In der ersten Prozessstufe wird Ethen mit Synthesegas zu Propionaldehyd hydroformuliert. Die nachfolgende Aldolkondensation mit Formaldehyd zu Methacrolein kann sowohl sauer oder alkalisch katalysiert werden. Bei Temperaturen von 160 – 210 °C und 40 – 80 bar kommen homogene Katalysatoren wie sekundäre Amine oder Essigsäure zum Einsatz [23-25]. Je nach Katalysatorwahl können bei dieser Reaktion noch weitere Aldehyde als Nebenprodukte entstehen [5]. Das entstandene Methacrolein wird anschließend in Rohrbündelreaktoren mit Luftsauerstoff zu Methacrylsäure partiell oxidiert. Als Katalysatoren kommen hierbei Heteropolysäuren zum Einsatz, die sich durch eine hohe Ausbeute von bis zu 80 % an MAA auszeichnen. Nachteilig ist aber die mäßige Standzeit des Katalysators von unter einem Jahr. Die nachfolgenden Reaktionsstufen zur MMA-Herstellung sind analog zu denen der direkten Oxidation von Isobuten.



**Abbildung 2-5: Syntheseroute der BASF SE über die C<sub>2</sub>-Route unter Angabe der verwendeten Katalysatoren und weiterer Einsatzstoffe.**

Im Jahr 2008 nahm Lucite International ebenfalls eine kommerzielle Anlage auf Basis eines C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffes in Betrieb. In dem sogenannten Alpha-Prozess wird Ethen direkt mit Kohlenmonoxid und Methanol zu Propionsäuremethylester umgewandelt. Durch eine anschließende Aldolkondensation von Propionsäuremethylester und Formaldehyd entsteht MMA. Diese Reaktion findet in der Gasphase an Cs-Oxid auf SiO<sub>2</sub> statt und erreicht eine Selektivität bezüglich MMA von über 90 %. Allerdings bilden sich bei dieser Reaktion Schwersieder in Form von Koks auf dem Katalysator, welche die Aktivität und Selektivität stark beeinflussen. Der Katalysator kann zwar regeneriert werden, für einen kontinuierlichen Betrieb sind allerdings mindestens zwei Reaktoren notwendig [26].



**Abbildung 2-6: Syntheseroute des Lucite-Prozess unter Angabe der verwendeten Katalysatoren und weiterer Einsatzstoffe.**

## 2.2 Heteropolysäuren als Oxidationskatalysatoren

Heteropolysäuren können eine Vielzahl organisch- chemischer Reaktionen, wie Isomerisierung, Alkylierung, Veresterung und besonders Oxidationen katalysieren [27-29]. In diesem Kapitel werden Heteropolysäure-Katalysatoren beschrieben, die hauptsächlich bei der partiellen Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure verwendet werden.

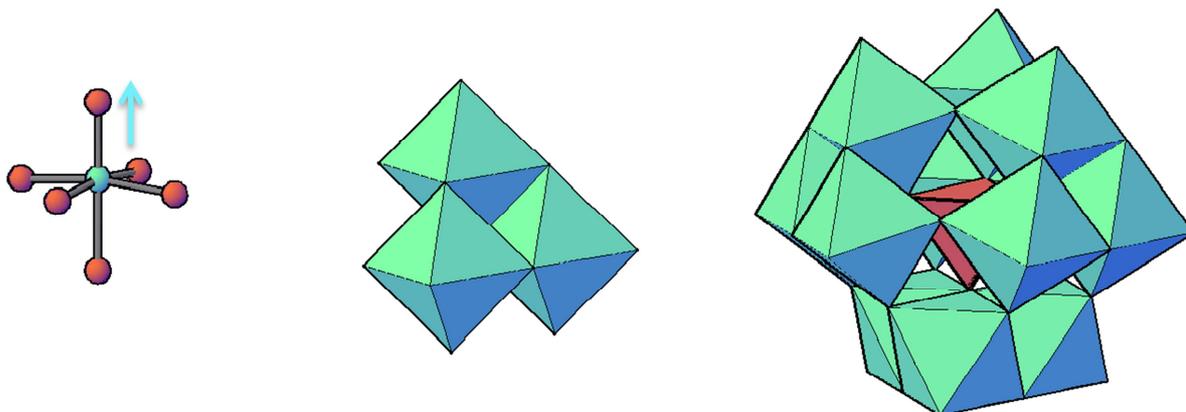
Allgemein lassen sich Heteropolysäuren bzw. ihre Anionen durch die Formel  $([X_xM_mO_y]^{n-})$  beschreiben. M repräsentiert dabei ein Übergangsmetall mit einem leeren d-Orbital, das eine Metall-Sauerstoff- $\pi$ -Verbindung auszubilden kann. Bei Heteropolysäuren für Oxidationsreaktionen kommen für das Übergangsmetall hauptsächlich Molybdän und Vanadium zum Einsatz. Als Heteroatom X findet häufig Phosphor und Silicium Anwendung.

Für industrielle Anwendungen werden fast ausschließlich Katalysatoren mit sogenannter Keggin-Struktur verwendet, die erstmals 1933 von J.F. Keggin beschrieben wurde [30]. Allgemein lässt sich der strukturelle Aufbau von Heteropolysäuren in Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur gliedern.

## 2.2.1 Struktureller Aufbau

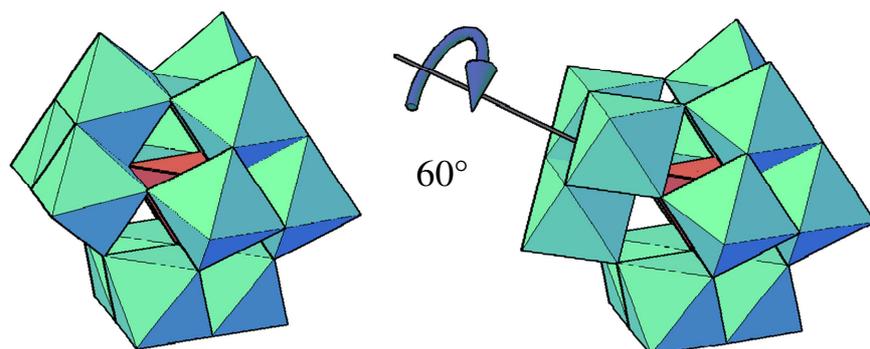
### Die Primärstruktur

Die kleinste Einheit einer klassischen HPA-Struktur ist ein  $\text{MO}_6$ -Oktaeder. In diesem ist das Metallatom aufgrund der Metall-Sauerstoff- $\Pi$ -Verbindung etwas aus der Mitte heraus verschoben, wie links in Abbildung 2-7 dargestellt ist. Das Metallatom ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben, die die Ecken des Oktaeders bilden. Drei  $\text{MO}_6$ -Oktaeder formen eine  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ -Einheit ( $\text{M}_3$ -Triplet) derart, dass über zwei Kanten jedes Oktaeders jeweils beide Nachbarn verbunden sind. Wiederum vier  $\text{M}_3$ -Einheiten bilden zusammen mit dem Element X eine Keggin-Einheit. Hierbei werden die  $\text{M}_3$ -Einheiten über die Sauerstoffatome eckenverknüpft, so dass sich in der Mitte der Struktur ein  $\text{XO}_4$ -Tetraeder ausbildet. In Abbildung 2-7 (rechts) ist der Aufbau der Primärstruktur am Beispiel eines  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$  Anions des  $\alpha$ -Isomers dargestellt.



**Abbildung 2-7: Aufbau der Primärstruktur einer Keggin-Einheit. Links:  $\text{MO}_6$ -Oktaeder (cyan: Metall, rot: Sauerstoff); Mitte:  $\text{M}_3$ -Einheit aus  $\text{MO}_6$ -Oktaedern; Rechts: vollständige Keggin-Einheit eines  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$  Anions (rot  $\text{XO}_4$ -Tetraeder).**

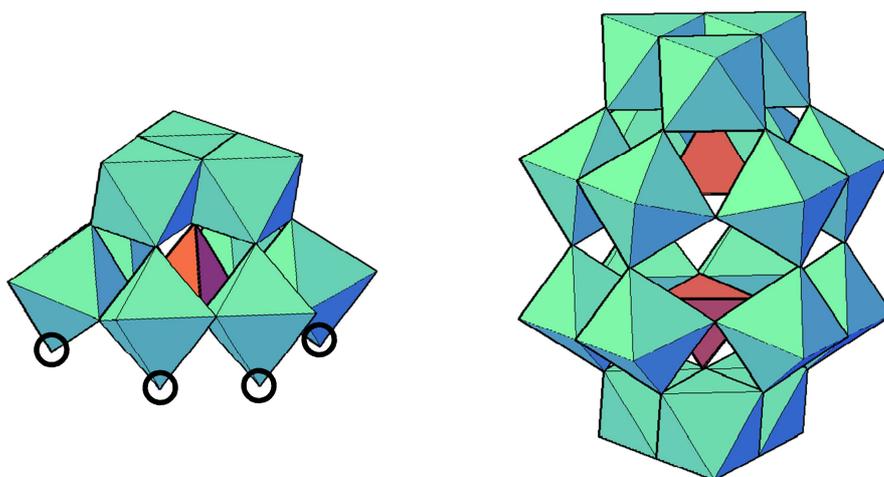
In der Literatur werden weitere Isomere beschrieben, die aber bis auf das  $\beta$ -Isomer weitgehend instabil sind und daher keine technische Anwendung besitzen. Baker und Figgis [31] postulierten, dass durch die Drehung eines  $\text{M}_3$ -Tripletts von  $60^\circ$  um eine Achse durch das Heteroatom eines  $\alpha$ -Isomers die  $\beta$ -Form entsteht (Abbildung 2-8). Durch weitere  $60^\circ$  Drehungen weiterer  $\text{M}_3$ -Tripletts entstehen insgesamt fünf theoretisch mögliche Isomere [32, 33].



**Abbildung 2-8: Bildung des  $\beta$ -Isomers durch Rotation einer  $M_3$ -Einheit des  $\alpha$ -Isomers der Keggin-Einheit.**

Eine andere HPA-Primärstruktur wurde 1953 von B. Dawson entdeckt und nach ihm benannt [34]. Sie ist aus zwei identischen „Teileinheiten“ zusammengesetzt. Eine Teileinheit besteht dabei aus einem zentralen  $XO_4$ -Tetraeder, welches von neun  $MO_6$ -Oktaedern umgeben ist. Die zwei Teileinheiten sind über sechs Sauerstoffatome verbunden und bilden das Dawson-Anion. Die sechs Sauerstoffatome befinden sich in der Symmetrieebene des Anions und werden von beiden Teileinheiten gleichermaßen geteilt. In Abbildung 2-9 ist die Dawson-Struktur für ein  $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$  Anion mit zwei zentralen  $[XO_4]^{n-}$  Tetraedern exemplarisch dargestellt.

Heteropolysäuren mit einer Dawson-Struktur finden unter anderem bei der direkten Umsetzung von Isobutan zu Methacrolein bzw. Methacrylsäure Anwendung [35, 36].



**Abbildung 2-9: Aufbau der Dawson Struktur durch zwei identische Teileinheiten (links, schwarz Markierung: Verbindungspunkt über die Sauerstoffatome).**

### Die Sekundärstruktur

Die räumliche Anordnung von Heteropolyanionen, Gegenkationen, sowie von Struktur- und Kristallwasser im Kristallgitter wird als Sekundärstruktur bezeichnet.

Strukturwasser bezeichnet konstitutionelles Wasser, welches aus der Protonierung der Keggin-Anionen entsteht. Das konstitutionelle Wasser ist für die Ausbildung von  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Kationen verantwortlich, die die Heteropolyanionen über Wasserstoffbrücken verbinden. Das Strukturwasser ist in der Sekundärstruktur stärker gebunden als das Kristallwasser. Als Kristallwasser werden Wassermoleküle bezeichnet, die über Wasserstoffbrückenbindungen in die Struktur eingebaut sind [37]. Diese Wassermoleküle können durch thermische Behandlung bis etwa 200 °C entfernt werden [38], wobei die einzelnen Hydratstufen entstehen. Im letzten Entwässerungsschritt wird dann auch Strukturwasser unter Zersetzung der Heteropolysäure abgegeben [39].

Die genannten  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Kationen können durch andere Kationen wie zum Beispiel  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  oder  $\text{NH}^+$  substituiert werden und haben einen direkten Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften. Auf diesen Zusammenhang wird in den folgenden Kapiteln eingegangen.

## Die Tertiärstruktur

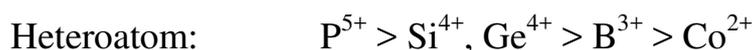
Der Begriff Tertiärstruktur bezieht sich auf die Partikel-Ebene und meint Größe und Form der Kristalle sowie die Morphologie von Agglomeraten. Mit der Tertiärstruktur sind also die katalytisch wichtigen Größen [40]:

- spezifische Oberfläche,
- Porosität und
- Porenradienverteilung

eng verknüpft.

### 2.2.2 Säure- und Redox-Verhalten von Heteropolysäuren

Heteropolysäuren mit einer Keggin-Struktur kombinieren eine starke Brønsted-Acidität mit einer hohen Redox-Aktivität und sind sowohl bei Säure katalysierten Reaktionen, als auch Redox-Reaktion sehr effiziente Katalysatoren. Die Acidität ist stark von der Struktur und den enthaltenen Elementen abhängig [41]. Maßgebliche Einflussgrößen für die Säurestärke sind die Art des Poly- und des Heteroatoms, die Wahl des Gegenkations, unterschiedlichen Trägermaterialien sowie eine thermische Vorbehandlung. Allgemein konnte bei der Wahl des Polyanions folgender Trend bezüglich der Acidität beobachtet werden [42].



Das Redoxverhalten von Heteropolysäuren ist neben der Acidität eine wichtige Größe und spielt besonders bei Oxidationsreaktionen eine entscheidende Rolle. Diese Reaktionen verlaufen meist über einen Redox-Mechanismus und lassen sich in drei „Reaktionstypen“ unterteilen:

#### 1. Der „Surface-Type“

Die Reaktion findet an der äußeren Oberfläche des Katalysators statt und die Reaktionsgeschwindigkeit ist dazu proportional. Die Oxidation von CO und Aldehyden zählt zu diesem Reaktionstyp [8, 43].

#### 2. Der „Bulk-Type (I)“

Bei diesem Reaktionstyp werden die Reaktanten bei moderaten Temperaturen von der Heteropolysäure absorbiert und reagieren direkt in den Zwischenräumen der Polyanionen. Dieser Typ wird auch häufig als

„pseudoliquid“ bezeichnet, da sich der Katalysator mehr als eine Art Lösung verhält. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zu dem Volumen bzw. der Masse des Katalysators. Dieser Typ kann bei der Dehydrierung von Alkoholen beobachtet werden [44].

### 3. Der „Bulk-Type (II)“

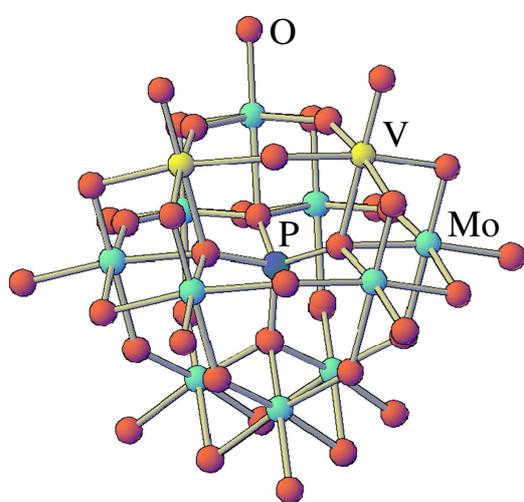
Bei diesem Reaktionstyp nimmt neben der äußeren Oberfläche die gesamte Kern-(Bulk-) Phase an der Reaktion teil. Durch eine schnelle Wanderung von Protonen und Elektronen wird der Oxidationszustand der Polyanionen auf der Oberfläche wiederhergestellt. Typische Reaktionen sind hier die Oxidation von Wasserstoff oder Dehydrierungsreaktion von zum Beispiel Isobuttersäure oder Cyclohexan [43].

Komaya et al. [43] konnte zeigen, dass bei der Oxidation von Methacrolein hauptsächlich Polyanionen an der Katalysator-Oberfläche (Surface-Type) genutzt werden, während am gleichen Katalysator bei der Dehydrierung von Isobuttersäure Anionen aus dem Kern (Bulk-Type (II)) für die Reaktion verantwortlich sind.

Die gezielte Abstimmung der aciden und Redox-Eigenschaften der Heteropolysäure für die partielle Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure wird durch mehrere Faktoren eingestellt. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl der Träger und dessen Beladung das Acide- und Redox-Verhalten der Heteropolysäure verschieben können. Mehrfach wurde von einem Rückgang der Acidität mit abnehmender Beladung der Heteropolysäure auf dem Träger berichtet [45, 46]. Diese Katalysatoren weisen vielmehr ein Redox-Verhalten auf. Jedoch ist der Übergang vom Aciden- zum Redox-Katalysator nicht nur vom Trägermaterial und der Beladung abhängig, sondern auch von der thermischen Vorbehandlung. Dieser Prozess entspricht nicht der Kalzinierung der Vorläufer und der Ausbildung der Sekundärstruktur, sondern ist diesem nachgeschaltet. Die thermische Vorbehandlung erfolgt unter reduzierenden Atmosphären und wird häufig als Aktivierung bezeichnet. Dies wird zum einem durch eine teilweise Reduktion des Oxidationszustandes von  $V^{5+}$  und  $Mo^{6+}$  [47-49], oder zum anderem durch eine Migration von Vanadium aus der Keggin-Einheit und der Ausbildung einer defekten, hoch reaktiven Struktur erklärt [50-52].

### 2.2.3 Heteropolysäure-Katalysatoren für die Oxidation von Methacrolein

Die meisten in der Industrie verwendeten Heteropolysäuren für Oxidationskatalysatoren sind auf Basis von Molybdän mit Phosphor als zentralem Heteroatom aufgebaut. Wolfram basierende Heteropolysäuren werden vorzugsweise bei sauer katalysierten Reaktion verwendet und sind für Oxidationsreaktionen weniger interessant [44]. Bei der Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure finden häufig Cäsium haltige Molybdovanadophosphate in einer Keggin-Struktur Anwendung. Diese Heteropolysäuren können allgemein durch die Formel  $\text{Cs}_x\text{H}_{3+y-x}\text{PV}_y\text{Mo}_{12-y}\text{O}_{40}$  ( $x = 1 - 4$ ,  $y = 1 - 3$ ) beschrieben werden [53].



**Abbildung 2-10: Struktur eines  $[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ -Anions einer Keggin-Einheit, Kennzeichnung der Atome: rot Sauerstoff, gelb Vanadium, blau Phosphor, cyan Molybdän.**

Die enthaltene Menge an Cs spielt bezüglich der Aktivität, Selektivität und der Lebensdauer des Katalysators eine entscheidende Rolle. Marosi et al. [4, 5] untersuchten diesen Zusammenhang unter Reaktionsbedingungen bei der partiellen Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure mittels *in situ* XRD-Messungen. Sowohl der Methacrolein-Umsatz, die Selektivität zum Zielprodukt, als auch die Lebensdauer konnten durch Dotierung mit Cs im Vergleich zur undotierten Heteropolysäure deutlich verbessert werden. Der Grund für die geringere Desaktivierung wird der verminderten Bildung der inaktiven  $\text{MoO}_3$ -Spezies mit zunehmender Standzeit zugeschrieben. Die Dotierung mit Cs scheint die Heteropolysäure bis zu einem gewissen Grad zu stabilisieren, wobei der optimale Cs-Gehalt  $x$  bei etwa zwei liegt. Ein Cs-Gehalt unterhalb von zwei führt zu einer schnellen Desaktivierung des Katalysators. Im Extremfall einer freien Heteropolysäure führt dies zu einer dominierenden Adsorption von polaren Molekülen wie Methacrolein, was eine verminderte Reoxidation des Katalysators bewirkt.

lysatoren bewirkt. Ein Cs-Gehalt größer drei hat eine für die partielle Oxidation von Methacrolein inaktive Form der Heteropolysäure zur Folge. Bei einer vollständig versalzten HPA kann keine C-H Bindung mehr aktiviert werden [7].

Wie bei Deußer et al. [6] berichtet, hat der Austausch von Molybdän durch Vanadium einen Rückgang der Oxidationsgeschwindigkeit von Methacrolein, sowie der Reoxidationsgeschwindigkeit des Katalysators zur Folge. Allerdings ist gleichzeitig eine deutlich verminderte Weiteroxidation der Methacrylsäure zu den Nebenprodukten CO, CO<sub>2</sub> und Essigsäure zu beobachten, was insgesamt zu einer erhöhten Selektivität des Zielproduktes führt. Die Autoren gehen davon aus, dass eine starke Methacrolein-Adsorption die Reoxidation des Katalysators behindert. Dieser Effekt kann durch die Versalzung mit Cs-Kationen und die Substitution von Molybdän durch Vanadium reduziert werden. Der Grund für den verminderten Adsorptionsgrad wird in der Literatur durch die verringerte Acidität bei Verwendung von Cäsium und Vanadium erklärt [43, 54]. Der beschriebenen Senkung des Adsorptionsgrades wird auch die Erhöhung der Selektivität zu Methacrylsäure zugeschrieben.

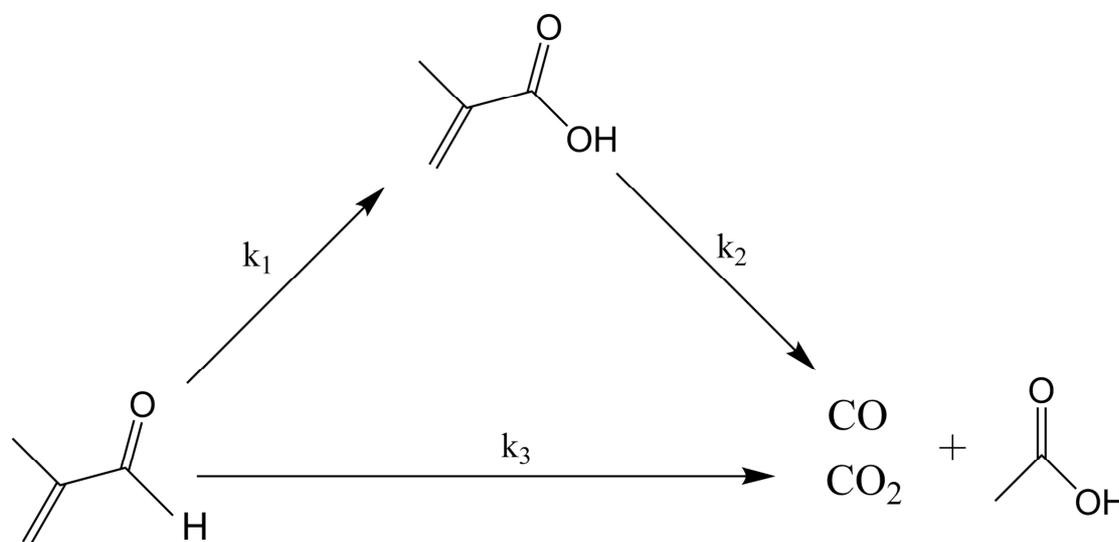
Neben Vanadium wird in der Literatur häufig von einem verbesserten Redox-Verhalten durch eine zusätzliche Dotierung der Heteropolysäure mit Kupfer berichtet [55-58]. Es konnte festgestellt werden, dass Kupfer die Bildung von Sauerstoff-Leerstellen fördert, wodurch sich die Mobilität des Gittersauerstoffes erhöht. Des Weiteren wurde postuliert, dass die Dotierung mit Kupfer die Zersetzung der Keggin-Einheit zu MoO<sub>3</sub> minimiert [56]. Die meisten Autoren gehen davon aus, dass Kupfer die Position des Gegenkations in Form von Cu<sup>2+</sup> einnimmt und sich nicht in der Keggin-Einheit befindet [49, 56, 59].

Die beschriebenen Cäsium basierenden Molybdovanadophosphate besitzen meist nur eine geringe Oberfläche, wodurch die Anwendung eines geeigneten Trägermaterials interessant wird [5, 7]. Hierbei kommen Stoffe wie SiO<sub>2</sub>, AlPO<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> und Aktivkohle mit hohen Oberflächen zum Einsatz [60]. Häufig wurde berichtet, dass Heteropolysäure mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO und ZnO als Trägermaterial keinerlei Aktivität mehr aufweisen [41, 60, 61]. Ursache hierfür ist die Zersetzung des Polyanions der beschichteten Heteropolysäure durch den Träger. Heteropolysäuren, die auf TiO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub> aufgebracht wurden, erzielten die besten Aktivitäten aufgrund einer hohen Dispersion. Kanno et al. [45] erzielten bei der Oxidation von Methacrolein durch die Verwendung eines SiO<sub>2</sub>-Trägers eine fünffach höhere Aktivität bei gleichbleibender Selektivität in Bezug auf die nicht geträgerte HPA.

### 2.2.4 Reaktionskinetik der partiellen Oxidation von Methacrolein

In der Literatur existiert eine Vielzahl an kinetischen Studien zur partiellen Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure [7, 45, 62-64]. Die genannten Untersuchungen unterscheiden sich zum Teil durch die eingesetzten Katalysatoren bzw. deren Zusammensetzung, als auch durch die eingestellten Betriebsparameter und die verwendeten Reaktortypen.

Dennoch wird der Ablauf der partiellen Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure übereinstimmend als ein Reaktionsnetz aus Parallel- und Folgereaktionen, wie in Abbildung 2-11 dargestellt, beschrieben. In parallelen Reaktionen wird Methacrolein zu Methacrylsäure sowie den Nebenkomponenten oxidiert. Die gebildete Methacrylsäure liegt als Intermediat vor und wird über eine Folgereaktion weiter zu den Nebenprodukten oxidiert. Dabei werden in der Literatur die Nebenkomponenten zumindest durch  $\text{CO}_x$ , häufig aber auch durch Essigsäure und Aceton beschrieben. Ferner wird die Bildung von Acrolein, Acrylsäure, Acetaldehyd und weiterer Aldehyde berichtet, die aber aufgrund der geringen Selektivität meist nicht berücksichtigt werden.



**Abbildung 2-11:** Aus der Literatur von mehreren Autoren [7, 45, 62-64] vorgeschlagenes Reaktionsnetz zur partiellen Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure.

Der genaue Reaktionspfad der Nebenkomponenten ist allerdings noch weitgehend unbekannt. Es besteht zwar Einigkeit, dass Kohlenstoffmonoxid und -dioxid hauptsächlich aus der Totaloxidation von Methacrolein und Methacrylsäure entstehen, allerdings ist der Beitrag der weiteren Nebenprodukte zu den Kohlenstoffoxiden unklar. Deshalb werden die Kohlenstoffoxide und die weite-

ren Nebenprodukte, wie bei Deußner et al. [7], meist zusammengefasst und lediglich eine Konstante für den Sauerstoffverbrauch modelliert. Zur weiteren Aufschlüsselung des Reaktionsverlaufes ist eine Studie zur „Überoxidation“ von Methacrylsäure bekannt. Dabei stellten Schindler et al. [62] fest, dass bei der Oxidation von Methacrylsäure das Hauptprodukt bei geringen Umsätzen  $\text{CO}_2$  ist, und nicht, wie vermutet,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  parallel entstehen. Bei höheren Umsätzen an Methacrylsäure fällt die  $\text{CO}_2$ -Selektivität und die Bildung von  $\text{CO}$  steigt an, was vermuten lässt, dass  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  über unterschiedliche Routen gebildet werden. Allerdings konnte eine parallele Bildung von  $\text{CO}$ , Essigsäure und Acrylsäure beobachtet werden, was darauf hindeutet, dass diese Produkte über dieselbe Route entstanden sind.

Zur quantitativen Beschreibung des Reaktionsverlaufes für die partielle Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure müssen die einzelnen Pfade aus dem Reaktionsnetz durch ein kinetisches Modell abgebildet werden. Hierbei werden die kinetischen Parameter an die experimentellen Daten bei variierenden Betriebsparametern angepasst. Als Modell wird hierbei hauptsächlich der Mars van Krevelen-Ansatz verwendet [65]. Diese Modellvorstellung beruht auf zwei Teilschritten:

- 1) Das auf der Katalysatoroberfläche adsorbierte Edukt wird durch Gittersauerstoff aus dem Katalysator oxidiert. Der Katalysator liegt anschließend in der reduzierten Form vor, und das Produkt desorbiert wieder von der Oberfläche.
- 2) Der reduzierte Katalysator wird durch Sauerstoff aus der Gasphase wieder reoxidiert.

Der Mars van Krevelen-Ansatz wurde ursprünglich zur mechanistischen Beschreibung von Oxidationsreaktionen an Übergangsmetalloxid-Katalysatoren verwendet, zum Beispiel bei der partiellen Oxidation von Aromaten an  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Kontakten. Bei Katalysatoren wie  $\text{V}_2\text{O}_5$  liegt das Kation in der höchsten Oxidationsstufe vor und kann während der Reaktion Sauerstoff in  $\text{O}^{2-}$  Form abgeben. Mars und van Krevelen unterscheiden dabei zwei Arten von Gittersauerstoff. Der größere Teil der Sauerstoff-Ionen liegt in einer Ebene mit den Vanadium-Ionen vor. 40 % der Sauerstoff-Ionen stehen allerdings orthogonal zu dieser Ebene und sind über das gesamte Gitter frei beweglich. Diese frei beweglichen Sauerstoff-Ionen wechselwirken mit den Aromaten auf der Oberfläche. Die Reaktionsgeschwindigkeit für die Oxidationsreaktion ist abhängig von der Kon-

zentration dieser frei beweglichen Sauerstoff-Ionen, sowie von der adsorbierten Menge an Edukt auf der Oberfläche.

Ein ähnliches Verhalten kann für Oxidationsreaktion auf Heteropolysäuren übertragen werden. Mizuno et al. [54] konnten durch Tracer-Experimente mit Sauerstoff-Isotopen belegen, dass die Oxidation von Methacrolein allgemein über Gittersauerstoff abläuft und durch einen Mars van Krevelen-Ansatz beschrieben werden kann. Es konnte des Weiteren gezeigt werden, dass für niedrige Konzentrationen an Sauerstoff die Reoxidation des Katalysators geschwindigkeitslimitierend ist [7, 54, 62]. Im Gegensatz dazu ist für hohe Sauerstoffkonzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit der Methacrolein-Oxidation nahezu unabhängig von der Sauerstoffkonzentration. Folglich ist die Reduktion des Katalysators in diesem Fall der limitierende Schritt.

Deußer et al. und Schindler et al. [7, 62] führten an Cäsium haltigen Molybdovanadophosphaten reaktionstechnische Messungen bei der partiellen Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure durch. Die Autoren zeigen, dass sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit von Methacrolein unabhängig von der Konzentration an Methacrylsäure, als auch umgekehrt die Abreaktionsgeschwindigkeit von Methacrylsäure unabhängig von der Methacrolein-Konzentration ist. Dem entsprechend vermuten die Autoren, dass diese Reaktionen an zwei unterschiedlichen aktiven Zentren katalysiert werden. Daher werden zur besseren Beschreibung der Kinetik zwei Oxidationsgrade, für die Methacrolein- und die Methacrylsäure-Oxidation, eingeführt. Bezüglich der Reaktionsordnung hinsichtlich Sauerstoff wurden für die Methacrolein-Oxidation die besten Ergebnisse der Modellierung mit 1 und für die Oxidation von Methacrylsäure mit 0,5 erzielt.

### 2.2.5 Katalysatorstabilität

Zwar haben sich viele Studien mit dem Phänomen der relativ kurzen Standzeit von Heteropolysäuren bei der Methacrolein-Oxidation beschäftigt, jedoch sind die Vorgänge der Desaktivierung bis heute noch weitgehend ungeklärt. Verbreitet ist die Annahme, dass unter Reaktionsbedingungen eine unzureichend thermische Stabilität der Heteropolysäure für die langsame Desaktivierung verantwortlich ist. Hierbei führt eine thermische Zersetzung der Keggin-Anionen zur Bildung von  $\text{MoO}_3$ . Marosi et al. [5] gehen außerdem davon aus, dass die Kombination aus thermischen Belastung und der Anwesenheit der Reaktanten einer Redox-Reaktion zu einer fortschreitenden Wanderung von Molybdän aus der Keggin-Einheit in die kristalline Kernphase führt. Durch *in situ* XRD-Messungen konnten Marosi et al. zunächst, wie schon von mehreren Autoren [6, 54] postuliert, zeigen, dass das Einbringen von  $\text{Cs}^+$ -Ionen die thermische Stabilität der HPA verbessert. Bei Langzeituntersuchungen konnte eine Farbänderung von den zunächst gelb/grünen  $\text{Cs}(\text{NH}_4)_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ -Salzen hin zu den blau/schwarzen reduzierten HPA beobachtet werden. Gleichzeitig zeigten Strukturanalysen, dass mit zunehmender Standzeit des Katalysators die Formierung von  $\text{MoO}_3$  fortschreitet, welche sich auf den Zwischengitterplätzen der Polyanionen befinden. Bayer et al. [55] charakterisierten ein 12-Molybdophosphat mit Vanadium als Gegenkation bei  $320\text{ °C}$  unter einer Stickstoffatmosphäre. Dabei konnten die Autoren die Entstehung einer reduzierten Molybdän-Spezies in der Keggin-Einheit mit zunehmender Standzeit beobachten. Dieser Vorgang konnte durch die Zugabe von Wasser verlangsamt werden. Ohne eine zusätzliche Wasserzugabe ist eine rasche Desaktivierung der Heteropolysäure zu beobachten [66].

Neben der Desaktivierung wird in der Literatur häufig die Verminderung von Molybdän in der Heteropolysäure durch eine Verdampfung von  $\text{MoO}_3$  in Anwesenheit von Wasserdampf oder weiterer reduzierender Stoffe diskutiert [66, 67]. Dabei geht Molybdän durch die Bildung von Molybdänoxid-Hydrat bereits bei den für die Oxidation von Methacrolein relevanten Temperaturen in die Gasphase über. Inwiefern der Austrag von Molybdän durch Bildung der gasförmigen Molybdänoxid-Hydrate die eigentliche Zersetzung der Keggin-Struktur beeinflusst ist nicht bekannt.

### 2.2.6 Einfluss von Wasserdampf

Bei der großtechnischen Umsetzung von Methacrolein zu Methacrylsäure wird Inertgas wie  $N_2$  und/oder Wasserdampf in den Feed dosiert, um die Reaktanten zu verdünnen und somit die adiabate Temperaturerhöhung zu verkleinern. Zudem kann durch die höhere Wärmekapazität des Wasserdampfes die Ausbildung eines Hot Spots gemindert werden. Wasserdampf besitzt eine etwa doppelt so große Wärmekapazität wie Stickstoff.

Der Einfluss des Wasserdampfes auf die katalytischen Eigenschaften der Heteropolysäure bei der partiellen Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure wurde in der Literatur zahlreich beschrieben [64, 68-71]. Die Autoren berichten übereinstimmend, dass mit einem zunehmenden Wasserdampfanteil im Reaktionsgas eine Steigerung des Methacrolein-Umsatzes sowie eine höhere Selektivität bezüglich Methacrylsäure zu beobachten ist. Gleichzeitig sinkt die Selektivität zu Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid. Häufig wurde von einem optimalen Volumenanteil von mehr als 10 Vol.-% Wasserdampf im Eduktgas berichtet [70, 71]. Die möglichen Ursachen für die erhöhte katalytische Aktivität und Selektivität können folgendermaßen zusammengefasst werden:

- Durch die Wasserdampfzugabe wird die Anzahl für die Reaktion verantwortlichen aciden Zentren (Brønsted-Zentren) an der Katalysator-Oberfläche erhöht [4, 72].
- Adsorbiertes Wasser stabilisiert die Primärstruktur der Keggin-Einheit bei hohen Temperaturen und ermöglicht einen schnellen Transport von Sauerstoffionen innerhalb des Kristallgitters. Durch den schnellen Transport von Gittersauerstoff aus der Kernphase an die Oberfläche wird das Reduktions- und Reoxidationsverhalten verbessert [66, 73].
- Wasserdampf adsorbiert konkurrierend an der Oberfläche der Heteropolysäure und führt zu einer raschen Desorption der Methacrylsäure. Somit ermöglicht der Wasserdampf die Reoxidation der reduzierten Zentren und erhöht auf diesem Wege die katalytische Aktivität. Gleichzeitig wird durch die rasche Desorption der Methacrylsäure deren Totaloxidation zu Kohlenstoffoxiden vermindert [67, 74].

## 3 Experimentelle Methoden

### 3.1 Katalysatoren

#### 3.1.1 Industrieller HPA-Kontakt

Ein wesentlicher Aspekt der hier beschriebenen Forschungsarbeit ist das Verfolgen der Desaktivierung eines Heteropolysäure-Katalysators bei der Oxidation von Methacrolein unter industrienahen Bedingungen. Alle reaktionstechnischen Experimente wurden mit einem industriellen HPA-Kontakt durchgeführt, der dem heutigen Stand der Technik entspricht.

Der industrielle HPA-Kontakt wurde durch die BASF SE zur Verfügung gestellt und nach der Synthesevorschrift in der Patentschrift EP0467144A1 [75] hergestellt. Der HPA-Katalysator lag als Vollkontakt vor und wurde mit Graphit als Binder in Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser von 7 mm, einer Länge von 7 mm und einem Hohlkreisdurchmesser von 3 mm geformt. Der nach dieser Methode hergestellte HPA-Kontakt enthielt bereits 2,7 %-m/m MoO<sub>3</sub> als Verunreinigung.

Die genaue Zusammensetzung des HPA-Kontakts wurde nicht mitgeteilt. Bekannt ist lediglich, dass die Heteropolysäure:

- eine Keggin-Struktur besitzt,
- ein Heteropolyanion auf Basis eines [PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup>-Anions aufweist,
- Cäsium reich ist und ferner Sb und Cu enthält.

Im Rahmen dieser Arbeiten wurden Katalysatoren verschiedener Standzeit aus vier Alterungsphasen untersucht (Tabelle 3-1). Der frische Katalysator (Phase I) wurde zur Untersuchung der Reaktionskinetik in der Zapfstellenanlage für 20 Tage unter variierenden Betriebsbedingungen belastet. Während dieser Zeit wurden in diskreten Abständen Referenzmessungen bei 3,4 Vol.-% MAC, T<sub>R</sub> = 300 °C und MAC:O<sub>2</sub> = 1:2 zur Untersuchung des Desaktivierungsverhaltens aufgenommen. Der Phase III Katalysator wurde nach 180 Tagen kontinuierlicher Laufzeit in einer großtechnischen Anlage der BASF SE aus einem Reaktionsrohr des technischen Reaktors stufenweise ausgebaut und in gleicher Strukturierung in beide Teilversuchsreaktoren eingebaut. Dieser Katalysator der Phase III wurde anschließend in der Zapfstellenanlage für insgesamt weitere

360 Betriebsstunden untersucht (Phase IV). Der Reaktionsbetrieb wurde jeweils nach 10 – 12 h durch Phasen des Stillstandbetriebs (Spülung mit Stickstoff/Luft/Wasserdampf) unterbrochen. Nach nur 180 Tagen kontinuierlicher Betriebszeit im technischen Reaktor weist der ausgebaute Katalysator gegenüber dem Frischkatalysator (Phase I) bereits eine deutlich reduzierte Aktivität auf.

**Tabelle 3-1: Überblick über die verwendeten Katalysatoren verschiedener Standzeit.**

Katalysator (-)	Standzeit (Tage) <sup>[1]</sup>	Anlage (-)
Phase I (frisch)	0	Zapfstellenanlage
Phase II	20	Zapfstellenanlage
Phase III	180	Industrieanlage
Phase IV	195	Zapfstellenanlage

<sup>[1]</sup> Ein Tag entspricht 24 h Messzeit

Die Katalysatoren der Phase II und IV wurden für die *ex situ* Charakterisierungsmessungen über die in Kapitel 3.3.4 beschriebene Methode, ortsaufgelöst aus den Zapfstellenreaktoren entnommen. In diesen Messungen wurden drei markante Positionen untersucht: der „Eintritt“ entsprechend der ZS 2, die „Mitte“ am Ende von Reaktor 1 (ZS 7) und der „Austritt“ am Ende von Reaktor 2 (ZS 16).

### 3.1.2 Herstellung eines Katalysators im Labormaßstab

Für ergänzende TPR-Ergebnisse (siehe Kapitel 3.2) wurden nach einem Patent von Boehning et al. [3] ein HPA-Katalysator synthetisiert, der mit der Summenformel  $\text{Cs}_1\text{Sb}_1\text{Cu}_{0,5}\text{P}_{1,5}\text{V}_{0,6}\text{Mo}_{12}$  dem Industrie-Kontakt nahe kommt, aber damit sicherlich nicht genau übereinstimmt.

Der Laborkatalysator wurde nach Boehning et al. [3] wie folgt hergestellt: In 45 mL wurden jeweils die stöchiometrisch vorgesehenen Mengen der Vorläufer aufgelöst. Für die Synthese des genannten HPA-Katalysator wurden 40 g Ammonium-Heptamolybdat-Tetrahydrat (99 Gew.-%, Alfa Aesar), 1,32 g Vanadium-Metavanadat (99 Gew.-% Merck) und 3,67 g Cäsiumnitrat (99,8 Gew.-% Alfa Aesar) in 45 mL demineralisierten Wasser bei 50 °C und einer Rührerdrehzahl von 300 U/min<sup>-1</sup> gelöst. Anschließend wurden 6,2 g einer 45 Gew.-% ortho-Phosphorsäure (VWR Chemicals) in die wässrige Lösung eingetropft. Im Anschluss wurden 2,75 g Antimon-Trioxid (99 Gew.-% Fluka) zugegeben, die Lösung auf 95 °C aufgeheizt und 2,27 g in Wasser gelöstes Kupfer (II) Nitrat

(97 Gew.-%, Alfa Aesar) hinzugefügt. Bei dieser Temperatur wurde die Lösung vollständig eingedampft. Der Rückstand wurde bei 380 °C in Luft für 6 h kalziniert.

## 3.2 Charakterisierungsmethoden

### Temperatur programmierte Verfahren (TPX)

TPX-Versuche wurden in einer ChemiSorb 2750 (Micromeritics) mit einem WLD-Detektor durchgeführt. Vor jedem Experiment wurden 40 mg einer pulverigen Heteropolysäure in einem Quarzglas-Reaktor mit einem Argonstrom bei einer Heizrate von 10 K/min auf 120 °C ausgeheizt. Die Probe wurde anschließend für 3 h auf dieser Temperatur gespült.

Für NH<sub>3</sub>-TPD-Messungen wurden die Proben mit einem Gasgemisch bestehend aus 5 Vol.-% NH<sub>3</sub> in Ar für 30 min bei 100 °C beladen (50 ml/min). Um physisorbiertes und sehr schwach gebundenes Ammoniak zu entfernen, wurde der Reaktor nach der Adsorption mit 50 ml/min Argon bei 100 °C für 1 h gespült. Nachdem die Basislinie des WLD-Detektors wieder stabil war, wurde der Reaktor mit einer Heizrate von 5 K/min auf 500 °C aufgeheizt und dabei mit 50 ml/min Argon durchströmt.

Für die H<sub>2</sub>-TPR-Messungen wurden die Proben mit einem Gasgemischstrom von 50 ml/min bestehend aus 5 Vol.-% H<sub>2</sub> in Ar durchströmt und mit einer Heizrate von 5 K/min auf 600 °C aufgeheizt.

### Stickstoff-Sorption

Vor jedem Experiment wurden etwa 3,5 g einer pulverförmigen Heteropolysäure im Vakuum für 9 h bei 120 °C getrocknet. Die Stickstoff Sorptionsisothermen wurden in einem PhysiSorption Analyzer ASAP 2020 (Micromeritics) aufgenommen und nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET) ausgewertet.

### Quecksilberporosimetrie

Vor jedem Experiment wurden die Katalysatorproben für 24 h bei 120 °C getrocknet. Die Bestimmung der Feststoffdichte und der Porenradienverteilung erfolgte mittels Quecksilberporosimetrie an einem AutoPore IV 9420 (Micromeritics). Es wurden typischerweise zwei bis drei Katalysatorringe – eine Masse von 1 - 1,5g – mit Quecksilber bei einem Druck von 0,14 bis 4200 bar(g)

beaufschlagt und das Intrusionsvolumen gemessen. Die Auswertung der Messung wurde unter der Annahme eines Kontaktwinkels zwischen der HPA und Quecksilber von  $130^\circ$  und einer Oberflächenspannung von  $485 \text{ dyn/cm}$  durchgeführt.

### Röntgen Diffraktometrie (XRD)

Röntgen Diffraktometrie Messungen wurden in einem externen Analyselabor mit einem D8 Advance Serie 2 mit Mehrfachprobenwechsler durchgeführt, um den  $\text{MoO}_3$ -Gehalt der verwendeten Heteropolysäure zu bestimmen. Als Strahlungsquelle wird ein  $\text{Cu K}\alpha$  Strahler mit  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  verwendet.

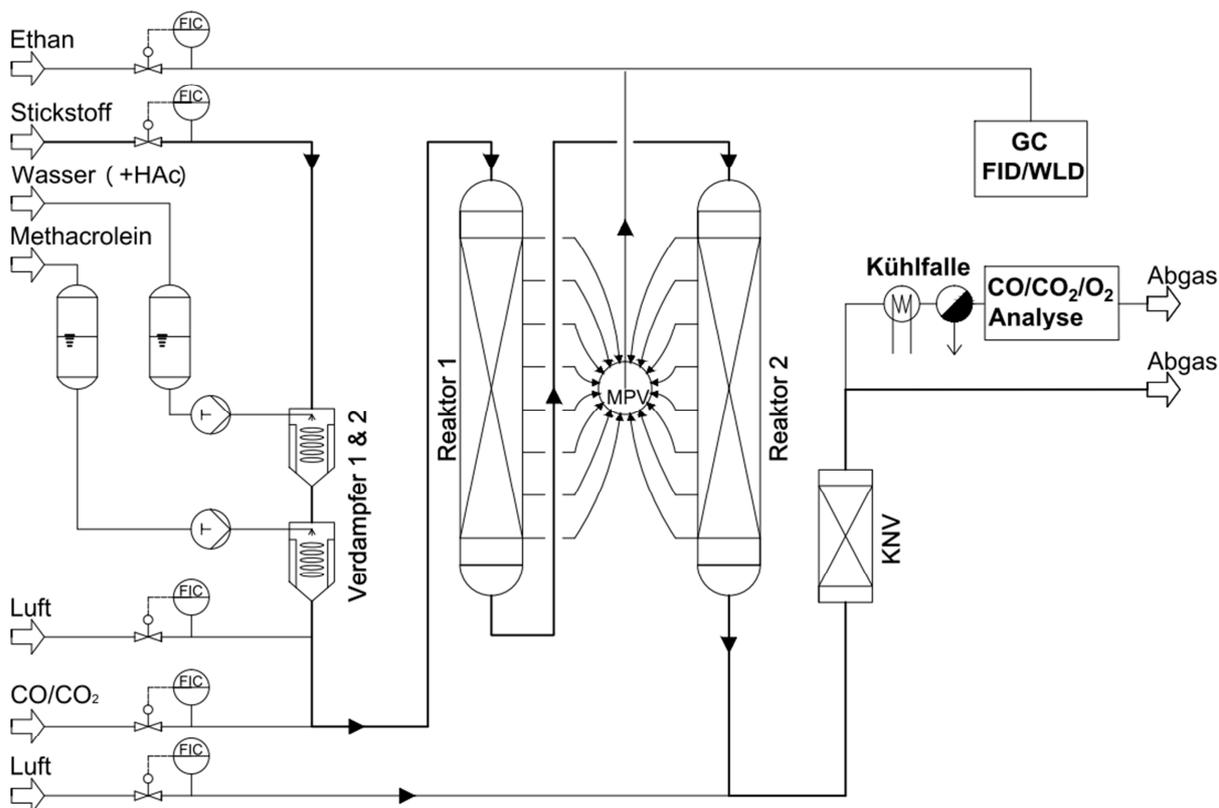
### Bruchkraftmessung

Vor jedem Experiment wurden die Katalysator-Hohlzylinder für 24 h bei  $120^\circ\text{C}$  getrocknet. Die Seitendruckfestigkeit der ringförmigen Katalysatorformkörper wurde mit einer Material Testmaschine (ZwickRoell) aufgenommen und jeweils der Mittelwert aus mindestens 50 Versuchen ermittelt. In einer typischen Messung wird der Stempel (Kraftmessdose) mit einer Vorspannkraft von  $0,5 \text{ N}$  und einer Vorspanngeschwindigkeit von  $10 \text{ mm/min}$  auf die zylindrische Mantelseite des ringförmigen Katalysatorformkörper gepresst. Mit einer Testgeschwindigkeit von  $1,6 \text{ mm/min}$  wird über eine Kraftmessdose die Seitendruckfestigkeit bestimmt [76].

## 3.3 Beschreibung der Versuchsanlage

Zur Untersuchung des Reaktionsgeschehens der partiellen Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure unter industriellen Betriebsbedingungen wurde ein Zapfstellenreaktorsystem im Pilot-Maßstab konzipiert und aufgebaut. Die Dimensionen des Reaktionsrohres entsprechen denen eines Einzelrohres aus dem industriell eingesetzten Rohrbündelreaktor, wodurch ein direkter Transfer der gewonnenen Ergebnisse möglich ist. Die Akkumulation möglicher Katalysatorgifte im Kreisgas-Betrieb in der großtechnischen Anlage können hier durch eine direkte Zugabe dieser Gifte in das Eintrittsgas simuliert werden. Die Messung der Konzentrationsprofile entlang des integral betriebenen Rohreaktors ist durch Zapfstellen realisiert, wodurch eine orts aufgelöste Produktverteilung bestimmt werden kann. Ein vereinfachtes Anlagenfließbild ist in Abbildung 3-1 dargestellt. Ein detailliertes R&I Fließbild ist im Anhang (Kapitel 12.1) angefügt. Die

Versuchsanlage lässt sich in die Abschnitte Gas- und Flüssigdosierung, Zapfstellenreaktoren, katalytische Nachverbrennung und Analytik gliedern.



**Abbildung 3-1: Vereinfachtes Fließbild der Pilotanlage mit Zapfstellenreaktor. Multi-Position-Ventil, MPV; Gas-Chromatograph, GC; Flammenionisations- und Wärmeleitfähigkeitsdetektor, FID und WLD; Katalytischer Nachverbrenner, KNV.**

### 3.3.1 Gas- und Flüssigdosierung

Die Dosierung der gasförmigen Stoffe Ethan (interner Standard), Stickstoff, Luft, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid wird über thermische Massendurchflussregler realisiert (Brooks, SLA5850). Alle Rohrleitungen und die Zapfstellenreaktoren werden nach den entsprechenden Mengenregelungen der Feedströme durch elektrische Begleitheizungen (Horst, Heizschnüre) auf Betriebstemperatur eingestellt. Folgend dem Hauptgasstrom (fett gezeichnet) aus Abbildung 3-1 wird zunächst der eintretende Stickstoffstrom auf 280 °C vorgeheizt. Wasser wird über eine Taumelkolbenpumpe (Ismatec, MCP-CPF) in den Wasserverdampfer gefördert, in dem es sich mit dem vorgeheizten Stickstoff mischt. Am Ende des ersten Verdampfers stellt sich ein Gemisch aus 30 Vol.-% Dampf in Stickstoff ein. Methacrolein wird aus dem gekühlten Vorlagebehälter bei 0 °C über eine HPLC-Pumpe (Gilson, 307 Pump) in den zweiten Verdampfer gefördert. Den Verdampfern nachgeschaltet wird Luft zur Bereitstellung von

Sauerstoff für die partielle Oxidation in den Strom eingeleitet. Parallel dazu können Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid als mögliche Katalysatorgifte dosiert werden. Essigsäure kann zusätzlich mit dem Wasser in das eintretende Reaktionsgas gefördert werden.

### 3.3.2 Zapfstellenreaktoren

Um die Höhe der Pilotanlage den räumlichen Beschränkungen der Technikumshalle anzupassen, wurde der Zapfstellenreaktor in zwei gleich lange Rohrstücke geteilt. Die beiden Teilreaktoren sind in Reihe verschaltet und können zusammen als ein PFR bilanziert werden. Wie in Abbildung 3-2 zu sehen ist, werden die Reaktoren jeweils von oben nach unten durchströmt. In der Verbindungsleitung zwischen den beiden Reaktoren wurde eine Zwischeneinspeisung vorgesehen, durch die dem zweiten Reaktor weitere Prozessgase zugeführt werden können.

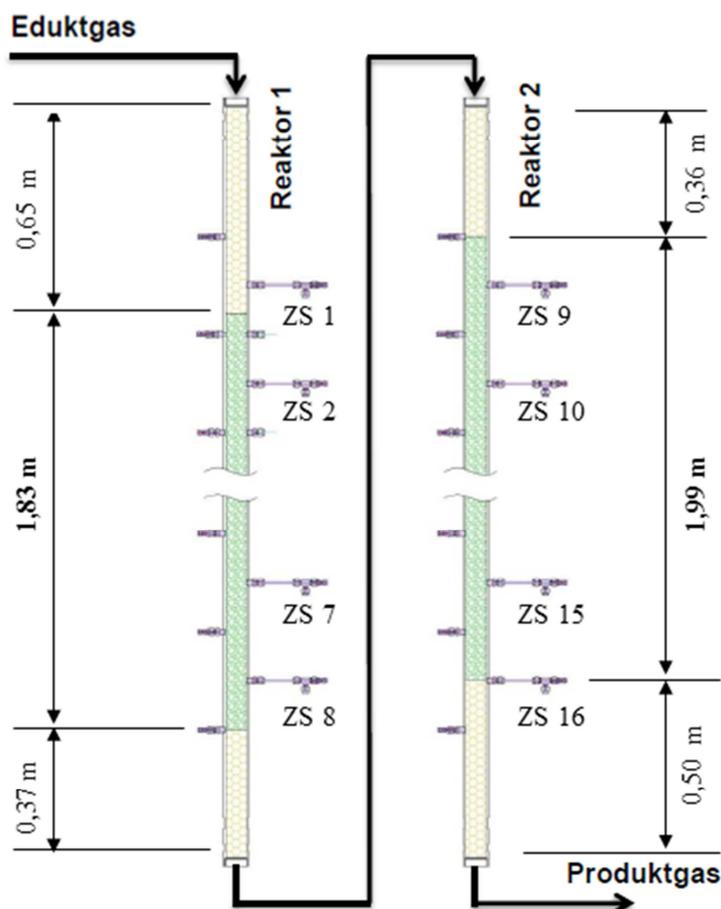


Abbildung 3-2: Detail der beiden Zapfstellenreaktoren mit Bemaßung der Inert- und Reaktionszonen; ZS: Zapfstelle, grün: HPA-Katalysatorringe, gelb: Steatit-Ringe (inert).

Beide Zapfstellenreaktoren bestehen jeweils aus einem 2,85 m langen Edelstahlrohr (V4A, 1.4571 nahtlos) mit einem Innendurchmesser von 26 mm (38 x 6 mm). In Abbildung 3-2 ist eine schematische Aufbau der beiden Zapfstellenreaktoren dargestellt. Über beide Zapfstellenreaktoren sind axial in einem Abstand von 264 mm jeweils acht Zapfstellen verteilt.

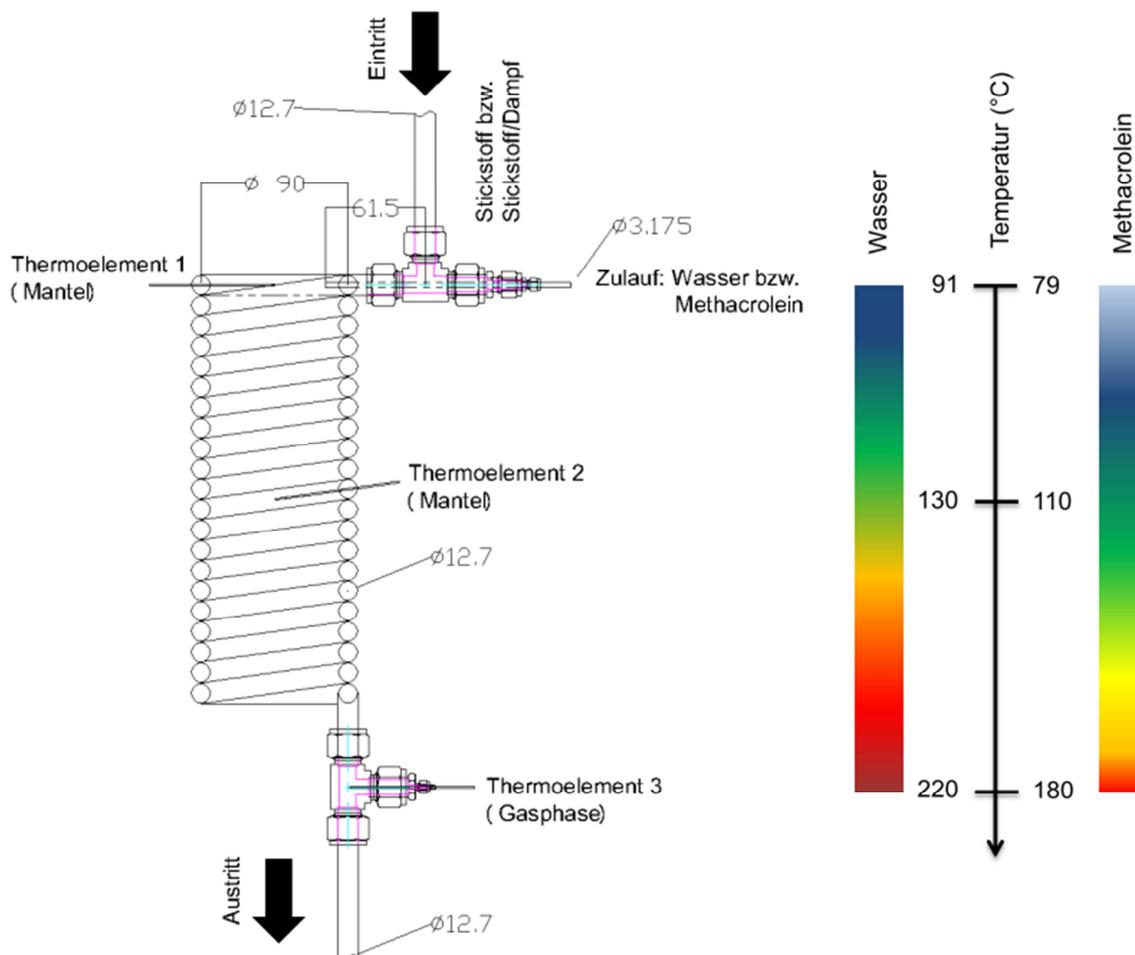
Die erste Zapfstelle (ZS 1) dient zur Messung der Eduktkonzentrationen, daher ist der Einlaufbereich von etwa 650 mm mit inerten Steatit-Ringen (7x7x3 mm) gefüllt. Dadurch entspricht das Katalysator-Schüttvolumen zwischen ZS 1 und ZS 2 nur etwa der Hälfte dem zwischen den übrigen Zapfstellen. Das Katalysatorbett wurde unterhalb von ZS 8 in Reaktor 1 und oberhalb von ZS 9 in Reaktor 2 um jeweils 132 mm verlängert, um die gleiche Katalysatormasse wie zwischen den übrigen Zapfstellen einzustellen. Insgesamt haben die Katalysatorschüttungen eine Länge von 3,85 m und die mit Steatit-Ringen gefüllten Ein- und Auslaufzonen eine Länge von mindestens 0,35 m. Diese Zonen dienen zum einen der Einstellung der Eintrittstemperatur und des Strömungsprofils und zum anderen als Deflagrationssicherung. Die Temperaturregelung der Zapfstellenreaktoren erfolgt über 16 elektrische Heizkreise, deren Leistung durch eine sogenannte Thyristorschaltung konstant und stufenlos geregelt werden kann. Ein Heizkreis umfasst genau den Abstand zwischen zwei Zapfstellen. Die Temperaturmessung erfolgt über 32 Thermoelemente (Eltherm, Typ K, Ni/Cr/Ni Ø 1mm), die gleichmäßig über die Reaktorlänge verteilt sind und jeweils in die Mitte der Katalysator- bzw. Inertschüttungen hinein ragen. Dabei wurden zur Temperaturkontrolle 16 Thermoelemente durch die Zapfstellen hindurch in den Reaktor geführt. Dazu um 180° versetzt und in axialer Position um 132 mm verschoben wurden weitere 16 Thermoelemente durch Klemmringverschraubungen an den Reaktoren zur Temperaturregelung montiert.

### 3.3.3 Verdampfer

Die Verdampfer für die Wasser- und Methacroleindosierung sind baugleich und direkt in Reihe geschaltet. In Abbildung 3-3 ist die Schnittzeichnung der Verdampfer dargestellt. Der Verdampfer besteht aus einem 6 m langen Edelstahlrohr, das zu einer Wendel (Ø 90mm) gerollt wurde. Die Temperierung erfolgt über Heizschnüre, die auf die Außenoberfläche der Wendeln gewickelt wurden. Im ersten Verdampfer wird Wasser in das erste Drittel der ersten Windung des Verdampfers dosiert und fließt entlang der inneren Rohrwand nach unten. Der

eintretende Wasserstrom wird im ersten Drittel des Verdampfers vollständig verdampft und mit dem im Gleichstrom fließendem Stickstoff vermischt.

Das Gemisch aus Stickstoff und Wasserdampf tritt am Kopf des zweiten Verdampfers ein. Neben den reaktionstechnischen Vorteilen (siehe Kapitel 2.2.4) für die partielle Oxidation von Methacrolein hat Wasserdampf weitere positive Effekte für die technische Umsetzung der Methacroleinverdampfung. Zum einen ermöglicht die hohe Wärmekapazität von Wasserdampf eine gute Temperaturkontrolle und somit eine konstante Verdampfung des Methacroleins. Zum anderen benetzt der Wasserdampf die innere Rohrwand des Methacroleinverdampfers, wodurch eine Polymerisation des Methacroleins am Eintritt an der heißen Edelstahloberfläche verhindert bzw. vermindert wird. Der im Methacrolein enthaltene Stabilisator wird nicht verdampft und setzt sich an den Rohrwänden im vorderen Drittel des Verdampfers ab. Der Methacrolein-Verdampfer muss daher nach einer 2-3 monatigen Betriebszeit ausgetauscht werden.



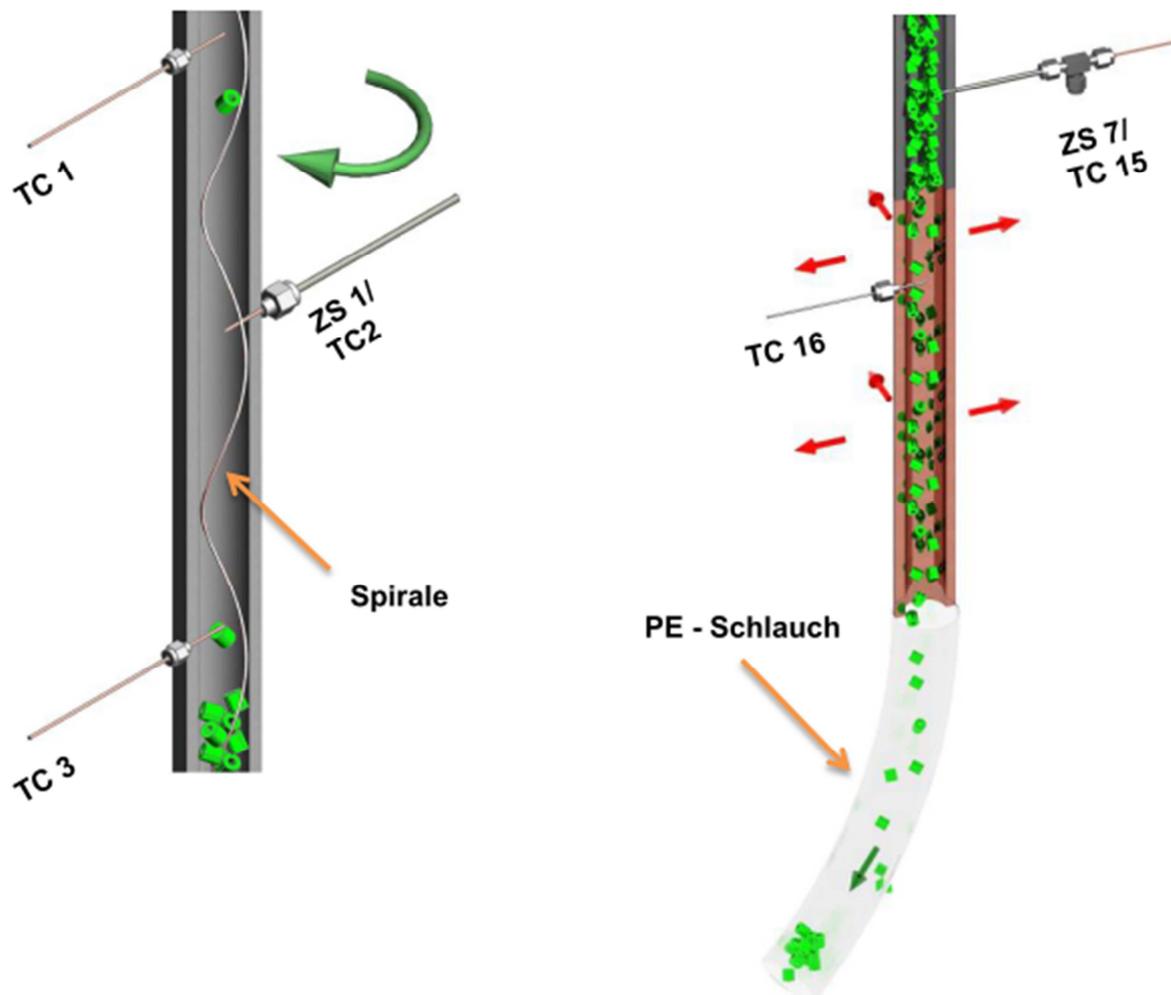
**Abbildung 3-3: Schematischer Aufbau eines Verdampfers für Wasser oder Methacrolein mit den jeweiligen Temperaturverläufen im Betrieb. Die Temperierung erfolgt über Heizschnüre entlang der Wendeln.**

In beiden Verdampfern wurde zur Temperaturregelung das Thermoelement am Kopf des jeweiligen Verdampfers benutzt, wodurch sich dann das in Abbildung 3-3 dargestellte Temperaturprofil ausbildete. Zur besseren Temperaturkontrolle wurde der zylindrische Raum zwischen den Wendeln beider Verdampfer mit Siliciumcarbid, das eine hohe Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit aufweist, aufgefüllt. Der Innenraum der Wendelrohre ist jedoch nicht mit einer Schüttung versehen.

#### 3.3.4 Befüllen und Entleeren der Reaktoren

Aus der Literatur bzw. der industriellen Anwendung sind zahlreiche etablierte Füllmethoden für Katalysatoren mit erhöhter Bruchempfindlichkeit bekannt [77-80]. Bedingt durch die im Reaktionsrohr angebrachten Thermoelemente ist allerdings keine dieser Methoden für den verwendeten Versuchsreaktor anwendbar, was die Entwicklung der folgenden Methode notwendig machte.

Zum Füllen der Reaktoren mit Inertmaterial und Katalysator wurde der in Abbildung 3-4 gezeigt Aufbau verwendet. Bedingt durch die geringe mechanische Belastbarkeit des Katalysators mussten Fallhöhen von über 20 cm vermieden bzw. die Fallgeschwindigkeiten stark gedrosselt werden. Hierfür wurde eine Spirale aus 1,5 mm Draht gewickelt und in den Reaktor eingedreht. Um die Thermoelemente nicht zu verbiegen, muss der Abstand zwischen den einzelnen Windungen der Spirale einem geraden Vielfachen des Abstandes der Thermoelemente entsprechen. In diesem Fall wurde der Abstand auf die halbe Entfernung zwischen zwei Thermoelementen von 132 mm gewickelt. Die Spirale wurde zu Anfang des Befüllens komplett in den Reaktor „eingeschraubt“. Die am Kopf des Reaktors aufgegebenen Katalysatorpartikel wurden so in eine rotierende Bewegung versetzt und extrem verlangsamt. Während der Katalysatorfüllung musste die Spirale immer wieder stückweise aus dem Reaktor herausgedreht werden, um ein Verkanten mit Katalysatorpartikeln zu vermeiden. Durch die beschriebene Methode ist es möglich, den mechanisch empfindlichen Katalysator ohne Bruch und Abrieb in den Reaktor einzubringen. Die Ergebnisse der Vorversuche zur Minimierung der Fallgeschwindigkeit sind in Anhang 12.12 zusammen gefasst.



**Abbildung 3-4: Links: Füllvorgang mittels einer Spirale zur Reduzierung der Fallgeschwindigkeit. Rechts: Sequentielles Entleeren in einen PE-Schlauch durch abschnittsweises Aufheizen des Reaktionsrohres.**

Um eine *ex situ* Analyse der verwendeten Katalysatorringe zu ermöglichen, müssen diese unbeschadet und ortsaufgelöst aus den Reaktoren entnommen werden können. Hierfür wurde, wie in Abbildung 3-4 dargestellt, ein PE-Schlauch am Boden des Reaktors angebracht. Da sich durch lange Standzeiten der Katalysatoren und die wechselnden thermischen Belastung während einer Messkampagne die Katalysatorringe setzen, wird sich die Schüttung beim Öffnen des Reaktors nicht ohne weiteres lösen. Daher wird der Reaktor zunächst auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Anschließend werden vom Austritt beginnend die einzelnen Heizzonen des Reaktors schnell aufgeheizt, um eine lokale Ausdehnung des Reaktormantels zu bewirken. Auf diese Weise gelingt es, die Katalysatorschüttung abschnittsweise zu entleeren.

### 3.3.5 Katalytischer Nachverbrenner

Den beiden Zapfstellenreaktoren ist ein katalytischer Nachverbrenner (KNV) nachgeschaltet, um sowohl die Edukte als auch entstandene Produkte mit Luftsauerstoff vollständig zu Kohlenstoffdioxid und Wasser umzusetzen. Hierfür wird ein konstanter Druckluftvolumenstrom von 200 L<sub>N</sub>/min durch einen Luftvorheizer (Leister Lufterhitzer, 13 kW Typ 10000) auf 400 °C vorgeheizt und mit dem Reaktionsgas in einem statischen Mischer vermischt. Das entstandene Luft / Reaktionsgas-Gemisch weist eine maximale Brenngaskonzentration von < 1,5 Vol.-% auf und liegt damit sicher unterhalb der unteren Explosionsgrenze. Es durchströmt den KNV von oben nach unten. Im Inneren des KNV befindet sich eine Schüttung eines Totaloxidations-Katalysators (BASF, R 0-25, Extrudate mit 0,25 Gew.-% Palladium auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Inertmaterial (Steatit-Ringe 7x7x3mm). Eine detaillierte Beschreibung ist im Anhang 12.2 zu finden. Durch die Wärmefreisetzung bei der Totaloxidation steigt die Temperatur des KNV im stationären Betrieb auf 550 – 600 °C, wodurch auch die vollständige Oxidation der Methacrylsäure gewährleistet ist. Die Oxidation von Methacrylsäure führt bei zu geringen Temperaturen (< 500 °C) zur starken Rußbildung. Zur Kontrolle der vollständigen Nachverbrennung wird aus dem Abgasstrom ein Teilstrom von 1000 mL<sub>N</sub>/min durch eine Kühlfalle geleitet, in der das entstandene Wasser auskondensiert. Anschließend werden die Sauerstoff- bzw. Kohlenstoffmonoxid- und Kohlenstoffdioxidkonzentrationen in einem Paramagnetischen Gasanalysator (ABB, Magnos 206) bzw. in einem Infrarot Gasanalysator (ABB, Uras 26) gemessen. Auf diese Weise ist eine permanente Kontrolle der vollständigen Umsetzung aller Reaktionsgase im KNV, sowie eine genaue Überwachung der konstanten Methacrolein-Dosierung und Verdampfung möglich. Die Messwerte werden zusätzlich zur kontinuierlichen on-line-Analyse der Kohlenstoffbilanz der gesamten Versuchsanlage genutzt und sind direkt in dem Sicherheitssystem integriert.

### 3.3.6 Produktgas-Analyse

Um die Gaszusammensetzung der Edukte sowie der Produkte entlang der Katalysatorschüttung zu messen, sind die Zapfstellen der Reaktoren über ein Multi-Position-Ventil (MPV, Vici Valco, 16 Port Flow Through) mit einem on-line Gaschromatographen (GC, Agilent, HP 6890) verbunden. Da sowohl das Edukt Methacrolein als auch einige Produkte wie Methacrylsäure und Methacrylsäuremethylester stark zur Polymerisation neigen, müssen „kalte“ Stellen sowie Rohrabschnitte mit eingeschlossenem Produktgas vermieden werden. Deshalb werden alle Analyseleitungen, Ventile und Anschlussstücke auf mindestens 250 °C geheizt, um ein Auskondensieren und anschließendes Polymerisieren der genannten Komponenten zu verhindern. Da jeweils nur eine Zapfstelle gleichzeitig mit dem GC verbunden ist, wurden die Leitungen zu allen übrigen 15 Zapfstellen mit je 40 mL<sub>N</sub>/min Stickstoff über das MPV zurück in den Reaktor gespült, um eingeschlossene Produktgase in diesen Rohrleitungen zu verhindern. Der Einfluss der beschriebenen N<sub>2</sub>-Rückspülung auf die reaktionstechnischen Messungen ist in Anhang 12.7 näher beschrieben.

Das aus dem MPV austretende Reaktionsgas wird mit 30 mL<sub>N</sub>/min Ethan als internen Standard gemischt und durchströmt anschließend zwei in Reihe geschaltete Probenschleifen des on-line GC. Das Gasgemisch aus der ersten Probenschleife wird zur Analyse aller organischen Reaktionsgase mittels eines Flammenionisationsdetektors (FID) genutzt. Alle weiteren Bestandteile wie Stickstoff, Sauerstoff, Wasser, Kohlenmonoxid und -dioxid werden parallel dazu in einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) quantifiziert. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Analyseparameter und der Rückspülung ist in Anhang 12.3 dargestellt.

### 3.3.7 Sicherheitskonzept der Versuchsanlage

Sowohl die eingesetzten Mengen, als auch die akute Toxizität der Einsatzstoffe und der Produkte aus der partiellen Oxidation machten eine detaillierte Betrachtung des Sicherheitskonzepts für die Pilotanlage mit Zapfstellenreaktor notwendig.

Neben den allgemein angewendeten Sicherheitsmaßnahmen am Institut für Chemische Verfahrenstechnik, wird im Folgenden auf die zusätzlichen technischen, organisatorischen und persönlichen (TOP-Prinzip) Maßnahmen für die in Tabelle 3-2 aufgeführten Stoffe eingegangen.

**Tabelle 3-2: Aus den Sicherheitsdatenblättern [81, 82] relevante Stoffparameter von Methacrolein und Kohlenstoffmonoxid**

Parameter	Methacrolein	Kohlenstoffmonoxid
Toxizität	akut toxisch (CMR-Stoff)	akut toxisch (Reproduktionsgift)
Dampfdruck	200 hPa	gasförmig
Arbeitsplatzgrenzwert	nicht anwendbar	30 ppm
Explosionsgrenzen (UEG / OEG)	2,2 – 22,5 Vol.-%	10,9 – 76 Vol.-%

#### Technische Maßnahmen:

Die Vorrichtung zum Füllen des Methacrolein-Vorlagebehälters ist im Anhang 12.1 dargestellt. Die Umfüllstation ermöglicht den sicheren Transfer von Methacrolein aus den Transportfässern in den Vorlagebehälter. Die nach dem Umfüllen verbleibende Restmenge an Methacrolein in den Schläuchen und dem Transportfass kann über die Umfüllstation direkt mit Stickstoff in einen katalytischen Nachverbrenner gespült werden. Der Spülvorgang ist abgeschlossen, wenn im Abgas des katalytischen Nachverbrenner keine Kohlenstoffoxide mittels Infrarot Gasanalysator (ABB, Uras 26) mehr detektiert werden.

Der Methacrolein-Vorlagebehälter, sowie die ganze Flüssig-Dosiereinheit befinden sich in einer belüfteten Einhausung mit einer Luftwechselzahl von  $20 \text{ h}^{-1}$ .

Die Versuchsanlage ist gegen Druckstöße bis 30 bar(a) konzipiert. Wie in Kapitel 3.3.2 erläutert, verhindern Deflagrationszonen in jedem Reaktor das Ausbreiten einer eventuell auftretenden Flammenfront. Die Dichtigkeit der Versuchsanlage wurde durch einen Drucktest mit Helium vor der Inbetriebnahme mit 1 mbar/h bestimmt. Im Störfall wird die Versuchsanlage stromlos geschal-

tet, wodurch die Dosierung aller flüssigen und gasförmigen Edukte gestoppt wird. In diesem Zustand fördert eine Stickstoff-Notspülung (30 L<sub>N</sub>/min) alle verbleibenden Reaktionsgase in den katalytischen Nachverbrenner (Kapitel 3.3.5). Durch die hohe Wärmekapazität des KNV kann auch im stromlosen Zustand die vollständige Umsetzung aller verbleibenden Reaktionsgase garantiert werden.

Methacrolein und Kohlenstoffmonoxid können sowohl bei der Umfüllung, als auch in der Versuchsanlage durch Gassensoren (Polytron 7000, Dräger) im ppm-Bereich überwacht werden. Die Gassensoren der Versuchsanlage sind auf die Gaswarnanlage des Technikums geschaltet und können weiterhin im Alarmfall die Versuchsanlage stromlos schalten.

Sämtliche Anlagenteile, sowie die Umfüllstation mit dem Methacrolein-Fass sind zum Schutz vor elektrostatischer Entladung geerdet.

#### Organisatorische Maßnahmen:

Aufgrund der Gefahr einer spontanen und heftigen Selbstpolymerisation durch Erwärmen oder in Gegenwart von UV-Licht wurde das Methacrolein in den Transportfässern bei etwa -12 °C für maximal 2 Monate gelagert. An der Versuchsanlage wurde maximal 8 kg Methacrolein in einem gekühlten Doppelmantelbehälter (Autoklave 20 L, 0 – 10 bar(a), Büchi Glas Uster) bei 0 °C bereitgestellt. Zur Vermeidung eines explosiven Gasgemisches wird der Behälter mit Stickstoff überlagert.

#### Persönliche Maßnahmen:

Für die Umfüllung von Methacrolein wurde ein Pressluftatmer (MicroMaxx, MSA Auer) in Kombination eines Chemieschutzanzugs (Tychem F, DuPont) sowie Chemiehandschuhe (Butylkautschuk, VWR) und -stiefel (PVC-Sicherheitsstiefel, Schwarz) verwendet.

## 3.4 Versuchsdurchführung und Auswertung

### 3.4.1 Feed-Zusammensetzung

Das in dieser Arbeit verwendete Methacrolein wurde von der BASF SE zur Verfügung gestellt und hat die in Tabelle 3-3 aufgeführte Zusammensetzung. Zur Polymerisationsvermeidung ist das Methacrolein mit Hydrochinon stabilisiert. Der Stabilisator konnte im GC nicht detektiert werden, da er wie in Kapitel 3.3.3 erläutert bei der Verdampfung als Feststoff zurückbleibt.

**Tabelle 3-3: Zusammensetzung des Methacrolein-Feeds, bestimmt durch direktes Einspritzen in den GC, Analyse mittels FID.**

Stoff (-)	Molanteil (Mol.-%)
Methacrolein (MAC)	94,8 ± 0,3
Wasser (gelöst in MAC)	2,8 ± k.A. <sup>[1]</sup>
Methanol	1,4 ± 0,03
Aceton	0,5 ± 0,03
Propionaldehyd	0,3 ± 0,08
Acetaldehyd	0,2 ± 0,02

<sup>[1]</sup> Aus der angegebenen Stoffmenge berechneter Wert, kann im FID nicht detektiert werden

### 3.4.2 Versuchsdurchführung

#### Versuchsanlage mit Zapfstellensystem

Die Zapfstellenreaktoren werden permanent mit Stickstoff, Luft und Wasserdampf bei einer Reaktortemperatur von min. 270 °C durchströmt. Zu Beginn jeder Messreihe wird die Fördermenge an Methacrolein in den MAC-Verdampfer stufenweise erhöht, um einen zu starken Anstieg der Temperaturen in den Zapfstellenreaktoren und dem KNV zu vermeiden. Anschließend wird die Temperatur im Reaktor über 16 individuell regelbare Heizkreise eingeregelt. Um entlang des Reaktionsrohres eine isotherme Betriebsweise ( $\Delta T_{\text{Max}} < 2 \text{ K}$ ) zu gewährleisten, müssen gegebenenfalls die Wicklungen des Glasfaserbands an der Außenseite des Reaktors verändert und so dessen Isolation angepasst werden. Für die Untersuchung des Einflusses möglicher Katalysatorgifte können CO und CO<sub>2</sub> in den Luftstrom dosiert werden, Essigsäure (HAc) wird zuvor mit Wasser gemischt und über den Wasserverdampfer eingebracht.

**Tabelle 3-4: Versuchsparameter bei der partiellen Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure in der Versuchsanlage mit Zapfstellenreaktor.**

Parameter	Bereich	Einheit
<u>Untersuchung der Reaktionskinetik</u>		
Temperatur	280 – 330	°C
MAC Konzentration	2,4 / 3,4 / 4,7	Vol.-%
MAC/O <sub>2</sub> Verhältnis	1:0,5 / 1:1 / 1:2 / 1:3 <sup>[1]</sup>	mol/mol
mod. Verweilzeit	100 – 4000	kg·s/m <sub>N</sub> <sup>3</sup>
<u>Untersuchung möglicher Katalysatorgifte</u>		
CO Konzentration <sup>[2]</sup>	0,1	Vol.-%
HAc Konzentration <sup>[2]</sup>	0,4 und 1,0	Vol.-%
<u>Konstante Parameter</u>		
Volumenstrom gesamt	1700	L <sub>N</sub> /h
Rückspülstrom N <sub>2</sub> je ZS	40	mL <sub>N</sub> /min
Anlagendruck	1,5	bar(a)
Wasser Konzentration	21	Vol.-%
Katalysatormasse	1990	g

<sup>[1]</sup> MAC:O<sub>2</sub> = 1:3 und MAC-Konzentration bei 4,7 Vol.-% MAC befindet sich das Reaktionsgemisch im Ex-Bereich

<sup>[2]</sup> bei 3,4 Vol.-% MAC, MAC:O<sub>2</sub> = 1:2; T<sub>Reaktor</sub> = 300 °C

Die verwendeten Versuchsparameter sind in Tabelle 3-4 zusammengefasst. Zapfstellenport 1 (ZS 1) dient zur Messung der Eduktzusammensetzung. Zu Beginn jeder Messreihe wird diese durch mindestens fünf unabhängige GC-Analysen gemessen und dann gemittelt. Anschließend wird die Produktverteilung in ZS 2 – ZS 16 analysiert. Hierfür werden jeweils drei Messungen pro Zapfstelle gemittelt. Aufgrund dieser Messdaten können die Größen Umsatz und Selektivität bei variablen modifizierten Verweilzeiten berechnet werden.

### Screening Versuchsanlage

Für die separate Untersuchung der Totaloxidation von Essigsäure oder Methacrylsäure sowie für MoO<sub>3</sub>-Sättiger Versuche wurde die im Anhang 12.1 (Abbildung 12-3) beschriebene Versuchsanlage verwendet. Hierfür wird ein Edelstahl-Reaktor (d<sub>i</sub> = 14 mm) mit 20 – 25 g Heteropolysäure Katalysator (etwa 5x5x2 mm Split) oder pulverförmigem Molybdänoxid (MoO<sub>3</sub>) gefüllt. Die Analyse der Reaktionsgase erfolgt über einen on-line GC (HP6890 mit FID / Analyseeinstellung analog Anhang 12.3) und ein Infrarot-Analysegerät (Hartmann & Braun, Uras 10E) zur Messung von CO/CO<sub>2</sub>. In einer dem Infrarot-Analysator vorgeschalteten Eis-Kühlfalle konnten die dosierten flüssigen Komponenten wieder vollständig kondensiert werden. Das Kondensat wird anschließend bei 90 °C eingedampft und der anfallende Feststoff bei 550 °C in Luft für 5 h oxidiert. In Tabelle 3-5 sind die eingestellten Versuchsparameter aufgelistet.

**Tabelle 3-5: Eingestellte Versuchsparameter für die MAA und HAc-Dosierung sowie die MoO<sub>3</sub>-Sättiger-Versuche.**

Parameter	Bereich	Einheit
Temperatur	280 – 380	°C
HAc-Konzentration	0,4 / 1,0	Vol.-%
MAA-Konzentration	0,4	Vol.-%
mod. Verweilzeit	1500 – 3500	kg·s/m <sub>N</sub> <sup>3</sup>
<u>Konstante Parameter</u>		
Volumenstrom gesamt	700	mL <sub>N</sub> /h
Anlagendruck	1,5	bar(a)
Wasser-Konzentration	21	Vol.-%

#### 3.4.3 Versuchsauswertung

Einer der vielen Vorteile des Zapfstellenreaktors besteht darin, dass Austrittskonzentrationen in einem weiten Verweilzeitbereich ohne Änderung der Katalysator-Befüllung oder des Volumenstroms am Reaktoreintritt erfasst werden können. Jede Zapfstelle ZS N markiert eine modifizierte Verweilzeit nach:

$$(\tau_{mod})_{ZS N} = \frac{(\Delta m_{Kat})_N}{(\dot{V}(p, T))_{ZS 1}} \quad (3.1)$$

In Gleichung (3.1) ist  $(\Delta m_{\text{Kat}})_N$  die Katalysatormasse, die sich zwischen den Zapfstellen ZS N und ZS 1 befindet. Beim Befüllen des Reaktors wurde überprüft und sichergestellt, dass die Dichte der Katalysatorschüttung über die gesamte Bettlänge konstant war. Da es sich bei dem eingesetzten Katalysator um einen Vollkontakt handelt, entspricht die Menge der aktiven Masse der gesamten Katalysatormasse.

Die relative Volumenänderung ( $\epsilon_i$ ) beschreibt die Änderung des Volumens hervorgerufen durch die reaktionsbedingte Stoffmengenänderung. Für ideale Gase bei konstantem Druck und Temperatur ist diese Größe wie in Gleichung 3.2 definiert.

$$\epsilon_i = \frac{V(X_{MAC} = 1) - V(X_{MAC} = 0)}{V(X_{MAC} = 0)} \quad (3.2)$$

Die Berechnung der relativen Volumenänderung durch Reaktion und Rückspülung der Zapfstellen ist in Anhang 12.7 zu finden.

Der Umsatz  $X_{MAC}$  berechnet sich aus dem Methacroleinstrom an der entsprechenden Zapfstelle (ZS 2 – 16) und dem Methacroleinstrom an ZS 1 vor dem Eintritt in das Katalysatorbett.

$$X_{MAC} = \frac{\dot{n}_{MAC,ein} - \dot{n}_{MAC,aus}}{\dot{n}_{MAC,ein}} \quad (3.3)$$

Die Reaktorselektivität wird auf das Element Kohlenstoff normiert und gibt an, welcher Anteil des Kohlenstoffes aus umgesetztem Methacrolein zum Produkt i reagiert hat. Die Kohlenstoffzahl  $\gamma_i$  entspricht der Anzahl der C-Atome in der Spezies i.

$${}^R S_{i,MAC} = \frac{\gamma_i}{\gamma_{MAC}} \frac{\dot{n}_i - \dot{n}_{i,ein}}{\dot{n}_{MAC,ein} - \dot{n}_{MAC,aus}} \quad (3.4)$$

Definitionsgemäß muss die Summe aller Einzelselektivitäten gleich eins sein. Ist die experimentell bestimmte Summe ungleich eins, deutet dies auf ein nicht vollständig aufgeschlüsseltes Produktspektrum oder fehlerhaften Anlagenbetrieb hin.

$$\sum_i^R S_{i,MAC} = \sum_i \frac{\gamma_i}{\gamma_{MAC}} \frac{\dot{n}_i - \dot{n}_{i,ein}}{\dot{n}_{MAC,ein} - \dot{n}_{MAC,aus}} \stackrel{\text{def}}{=} 1 \quad (3.5)$$

Bei geringen Umsätzen von Methacrolein im unteren Bereich der modifizierten Verweilzeit sind jedoch Abweichungen von ca.  $\Delta(\sum^R S_{i,MAC, \max}) < 5 \%$  kaum auszuschließen, denn kleine Differenzwerte im Nenner von Gl. 3.5 wirken sich stark auf den Wert der Summen-Selektivität aus und werden zugleich von Messgenauigkeit und kleinen betriebsbedingten Schwankungen besonders beeinflusst. Für die spätere Anpassung eines Kinetikmodells ist es notwendig, alle Selektivitäten auf eins zu normieren. Dazu wird jede Einzelselektivität durch die Summen-Selektivität geteilt. Dadurch wird die entstandene Abweichung gleichmäßig auf alle Produkte verteilt.

$$S_i^{norm} = \frac{S_i^R}{\sum^R S_i} \quad (3.6)$$

Die Ausbeute des Produkts  $i$  bezogen auf das Edukt Methacrolein ist als das Produkt aus Selektivität und Umsatz definiert:

$$Y_{i,MAC} = S_{i,MAC}^R \cdot X_{MAC} = \frac{\gamma_i}{\gamma_{MAC}} \frac{\dot{n}_i - \dot{n}_{i,ein}}{\dot{n}_{MAC,ein}} \quad (3.7)$$

#### 3.4.4 Überprüfung der Idealität des Reaktormodells

Die Bestimmung der kinetischen Parameter erfolgt in den Zapfstellenreaktoren an einem technischen Katalysator. Sowohl die Dimensionen der Versuchsanlage, als auch der verwendete Kontakt stellen dabei einen Kompromiss zwischen einem idealen reaktionstechnischen Verhalten und der technischen Handbarkeit dar. Aus diesem Grund beschreibt das in dieser Arbeit entwickelte kinetische Modell teilweise ein reales Verhalten aus der industriellen Anwendung. Dabei werden die Reaktoren näherungsweise als ideale, pseudohomogene und isotherme Rohrreaktoren bilanziert. Hierfür werden folgende Annahmen getroffen:

- Die axiale Dispersion ist vernachlässigbar. Wie im Anhang 12.5 dargestellt ist, verhält sich der Zapfstellenreaktor annähernd wie ein ideales Strömungsrohr mit einer Bodensteinzahl  $> 100$ . Mit Hilfe des

Mears-Kriteriums konnte ebenfalls ein Einfluss durch axiale Konzentrationsgradienten – durch Reaktion – ausgeschlossen werden.

- Die Randgängigkeit ist vernachlässigbar. Es ist allgemein anerkannt, dass die Randgängigkeit bei einem Verhältnis von Rohrdurchmesser zu Partikeldurchmesser (kugelförmig),  $d_{\text{Rohr}}/d_{\text{Partikel}} \geq 10$  zu vernachlässigen ist. Verantwortlich für diese Randgängigkeit ist die Ausbildung von wandnahen Bereichen mit einer hohen Porosität und einer hohen Fluidgeschwindigkeit [83]. Allgemein lässt sich sagen, dass die Randgängigkeit vernachlässigbar wird, wenn sich der mittlere Hohlraumanteil nicht mehr signifikant mit dem Verhältnis von Rohr- zu Partikeldurchmesser ändert. Dieser Effekt ist stark von der Geometrie, der Anordnung der Partikel in der Schüttung und den Seitenverhältnissen (bei nicht kugelförmigen Partikeln) abhängig und am stärksten bei kugelförmigen Partikeln ausgeprägt. Bei den verwendeten Hohlzylindern mit einem Seitenverhältnis von  $H/d_{\text{Zyl,außen}}$  von etwa 1 muss lediglich das Verhältnis  $d_{\text{Rohr}}/d_{\text{Zyl,außen}}$  etwa 4 erfüllt sein [84]. Das in dieser Arbeit verwendete Verhältnis von  $d_{\text{Rohr}}/d_{\text{Zyl,außen}} = 3,71$  liegt zwar in dem minimal geforderten Bereich, allerdings kann eine gewisse Randgängigkeit nicht vollständig ausgeschlossen werden.
- Die Messungen zur Bestimmung der Kinetik wurden unter isothermen Bedingungen mit einer maximalen Temperaturabweichung von 2 K über die gesamte Katalysatorbettlänge durchgeführt.
- Die strukturellen Änderungen der Heteropolysäure sind quasistationär und beeinflussen die Messungen der Reaktionskinetik innerhalb einer Alterungsphase nicht.
- Die Volumenstromänderung durch die Reaktion ist vernachlässigbar klein (Anhang 12.6).
- Der Einfluss der Rückspülung auf das Konzentrationsprofil und den Volumenstrom ist vernachlässigbar klein (Anhang 12.7).
- Die mit Inertmaterial (Steatit-Ringe) gefüllten Zapfstellenreaktoren zeigen keine Blindaktivität bei Reaktortemperaturen bis 330 °C.

- Eine Hemmung durch den äußeren Stofftransport kann ausgeschlossen werden. Die berechneten Werte des Thiele Moduls und der Weisz Zahl deuten auf einen Übergangsbereich zwischen Reaktion und dem inneren Stofftransport hin. Die Knudsen Diffusion kann allerdings ausgeschlossen werden (Anhang 12.8).

Das kinetische Modell bildet den Konzentrationsverlauf über die modifizierte Verweilzeit der experimentell ermittelten Werte nach. In einem stationären Zustand eines idealen PFR gilt für die Konzentration einer Komponente  $i$  die differentielle Stoffbilanz.

$$\frac{dc_i}{d\tau_{mod}} = \sum_j v_{i,j} \cdot r_{eff,j} \quad (3.8)$$

Mit  $c_i$  Konzentration der Komponente  $i$  (mol/m<sup>3</sup>)  
 $\tau_{mod}$  Modifizierte Verweilzeit (kg·s/m<sup>3</sup>)  
 $v_{i,j}$  Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente  $i$  in der Reaktion  $j$  (-)

Dabei ist die effektive massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit  $r_{eff,j}$  der Reaktion  $j$  wie folgt definiert:

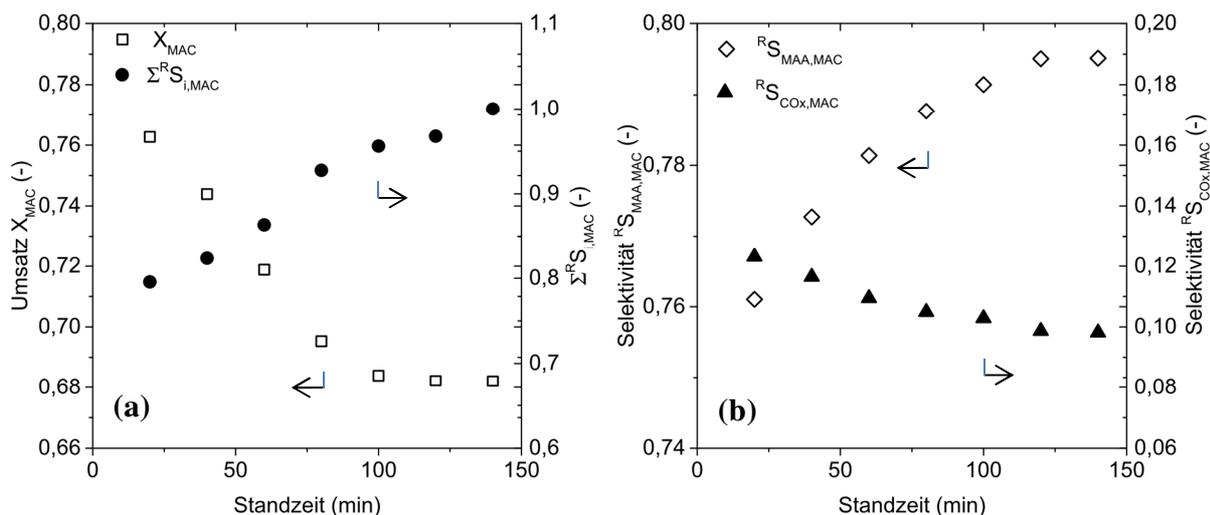
$$r_{eff,j} = \frac{1}{m_{Kat}} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (3.9)$$

Mit  $r_{eff,j}$  Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion  $j$  (mol/s·kg<sub>Kat</sub>)  
 $m_{Kat}$  Katalysatormasse (kg)  
 $n_i$  Stoffmenge der Komponente  $i$  (mol)

Zur Lösung der Stoffbilanzen wird ein Differentialgleichungssystem für das entwickelte Reaktionsnetz aufgestellt, in das geeignete Ansätze für die Reaktionsgeschwindigkeiten eingesetzt werden. Durch Integration der so aufgestellten Stoffbilanz und der gleichzeitigen Anpassung der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten können Konzentrationsverläufe als Funktion der modifizierten Verweilzeit ermittelt werden.

### 3.5 Stationarität

Beim Anfahren der Zapfstellenreaktoren ist in den ersten 3 h ein instationäres Verhalten in der Katalysatorzone zu beobachten. Abbildung 3-5 zeigt den Einfluss dieses instationären Betriebszustands auf den Umsatz und die Selektivität. Während sich die Eduktkonzentration bereits konstant in ZS 1 eingestellt hat, sind der Methacroleinumsatz und die Selektivität zu  $\text{CO}_x$  in den übrigen ZS im Vergleich zum stationären Zustand effektiv höher. Dazu verhält sich die MAA-Selektivität gegenläufig und erreicht nach etwa 150 min einen stationären Wert. Wie aus Gleichung 3.5 ersichtlich ist, hat der Methacrolein-Umsatz einen großen Einfluss auf die Summenselektivität, d.h. bei einem scheinbaren zu hohen Umsatz an Methacrolein wird eine zu geringe Summenselektivität berechnet. In diesem instationären Betriebszustand wird die Summenselektivität auf etwa 80 % geschlossen und erreicht innerhalb von 3 h einen stationären Zustand mit einer Summenselektivität von etwa 100 %. Dieses instationäre Einfahrverhalten lässt sich hauptsächlich auf ein instationäres Temperaturprofil im Katalysatorbett, die Einstellung eines Adsorptions- / Desorptionsgleichgewicht am Katalysator sowie die lange Spülzeit der Analyseleitung zurückführen. Alle Ergebnisse aus dieser vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich im stationären Bereich aufgenommen, um den Einfluss der genannten Effekte auszuschließen.



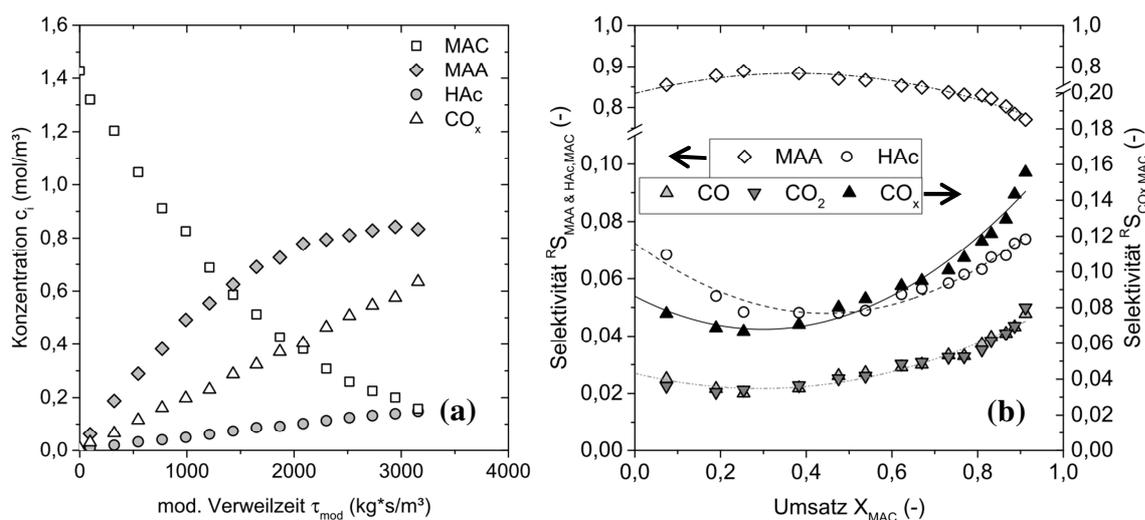
**Abbildung 3-5: Instationärer Betrieb des Katalysators aus Phase I bei  $T_{\text{R}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 3,4 Vol.-% MAC;  $\text{MAC}:\text{O}_2 = 1:2$  und  $\tau_{\text{mod}} = 3300 \text{ kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$  (ZS 16). (a) Umsatz und Summenselektivität sowie (b) Selektivität zu MAA und  $\text{CO}_x$  als Funktion der Standzeit.**

## 4 Ergebnisse I: Einfluss der Betriebsparameter auf das Prozessverhalten an einem Phase I Katalysator

Nachfolgende wird der Einfluss der Prozessparameter Reaktortemperatur, Methacrolein-Eintrittskonzentration, das Methacrolein- zu Sauerstoff-Verhältnis sowie die zusätzliche Dosierung möglicher Katalysatorgifte auf das Reaktionsgeschehen diskutiert. Hierfür wurden unter prozessnahen Bedingungen Versuche in einem isothermen Zapfstellenreaktor an dem Katalysator der Alterungsphase I durchgeführt. Diese experimentellen Ergebnisse dienen des Weiteren zur Beschreibung der Reaktionskinetik und zum Vergleich mit Katalysatoren erhöhter Standzeit in nachfolgenden Kapiteln.

### 4.1 Produktverteilung und vorläufiges Reaktionsnetz

Das Zapfstellensystem in Kombination mit der on-line GC-Analyse ermöglicht die Auswertung des gesamten Produktspektrums bei der partiellen Oxidation von Methacrolein entlang des Katalysatorbetts. Hierfür werden wie in Abbildung 4-1 (a) exemplarisch dargestellt, die Konzentrationsverläufe aller Komponenten über die modifizierte Verweilzeit aufgenommen. In einem stationären Zustand kann die modifizierte Verweilzeit effizient variiert werden, indem Proben an verschiedenen axialen Positionen im Reaktor entnommen werden. Aus diesen Konzentrationsverläufen werden die Größen Umsatz und Selektivitäten berechnet. Als Hauptprodukte konnten dabei Methacrylsäure, Essigsäure und Kohlenstoffoxide ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) identifiziert werden. Als Nebenprodukte werden Acrolein, Acrylsäure und Aceton detektiert. Weitere Stoffe wie Acetaldehyd und Propionaldehyd liegen, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, bereits als Verunreinigung im Methacrolein vor und können daher nicht eindeutig einer Reaktion zugeordnet werden. In Abbildung 4-1 (b) sind exemplarisch die Selektivitäten aller Hauptprodukte als Funktion des Methacrolein-Umsatzes aufgetragen. Die gezeigten Trendkurven dienen zur besseren Darstellung der Verläufe und stammen nicht aus einer Modellierung.

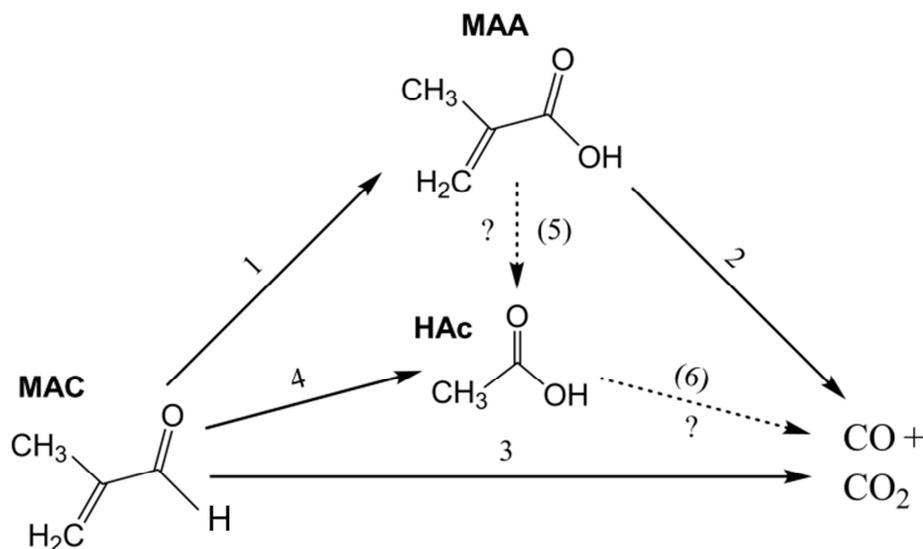


**Abbildung 4-1: Produktverteilung des Katalysators aus Phase I bei 3,4 Vol.-% MAC; MAC:O<sub>2</sub> = 1:2 und T<sub>R</sub> = 310 °C. (a) Konzentrationsverläufe von MAC, MAA, HAc und CO<sub>x</sub> als Funktion der modifizierten Verweilzeit. (b) Selektivität-Umsatz Diagramm MAA und HAc (linken Ordinate), CO<sub>x</sub> (rechte Ordinate).**

Das Hauptprodukt Methacrylsäure wird in einem weiten Umsatzbereich mit hoher Selektivität gebildet. Die Selektivität zu MAA durchläuft bei hier vorherrschenden Bedingungen ein Maximum. Bei hohen Umsätzen an Methacrol ein werden hingegen vermehrt die unerwünschten Kohlenstoffoxide gebildet. Dies deutet darauf hin, dass die Methacrylsäure als Intermediär vorliegt und bei hohen Umsätzen totaloxidiert wird. Daher werden industrielle Prozesse auch bei moderaten Umsätzen betrieben und unverbrauchtes Edukt wird nach der Produktabtrennung wieder rückgeführt [20].

Die initiale Selektivität - die Kornselektivität - wird durch Extrapolieren der Reaktorselectivitäten bei Methacrol ein Umsätzen gegen Null gewonnen. Produkte mit einer Kornselektivität von 0 werden in einer konsekutiven Reaktion gebildet. Kornselektivitäten mit Werten zwischen 0 und 1 weisen folglich auf eine parallele Bildung der Produkte hin [85]. Aus Abbildung 4-1 (b) geht hervor, dass sowohl Methacrylsäure als auch die weiteren Produkte Essigsäure und Kohlenstoffoxide direkt aus Methacrol ein gebildet werden. Unabhängig von den eingestellten Prozessparametern konnte gebildetes Kohlenstoffmonoxid und -dioxid jeweils zu gleichen Anteilen detektiert werden, weswegen es in dieser Arbeit zu CO<sub>x</sub> zusammengefasst wird. Aus dieser ersten Beobachtung lässt sich schließen, dass beide Stoffe entweder eine gleiche Bildungsgeschwindigkeit aufweisen oder gleichzeitig als Koppelprodukt einer Reaktion entstehen. An-

hand der gemessenen Produktverteilung und der initiale Selektivität lässt sich ein vorläufiges Reaktionsnetz gemäß Abbildung 4-2 aufstellen.



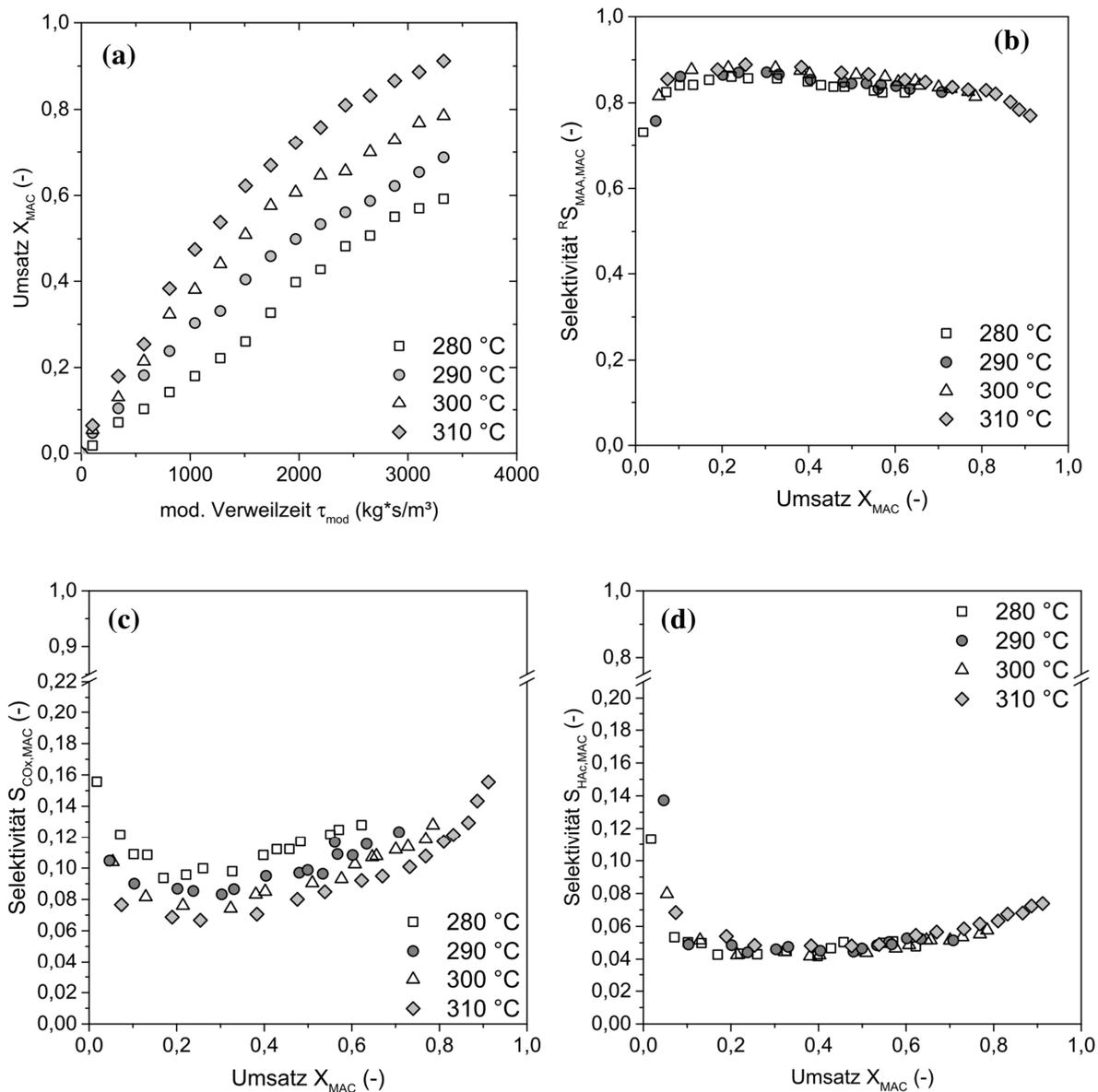
**Abbildung 4-2: Vorläufiges Reaktionsnetz auf Basis der in Abbildung 4-1 gezeigten Produktverteilung in der partielle Oxidation von Methacrolein.**

Dieses abgeleitete Reaktionsnetz deckt sich weitestgehend mit den im Kapitel 4.1 diskutierten Reaktionsnetz aus der Literatur. Allerdings wird die Bildung der Nebenkomponenten Kohlenstoffoxide und Essigsäure getrennt betrachtet. Die erhöhte Essigsäurebildung bei hohen Methacrolein-Umsätzen deutet auf einen zweiten Reaktionsweg über die Methacrylsäure hin. In diesem Zusammenhang wird auch in den weiteren Ergebnissen auf die Bildung (4,5) und Abreaktion (6) der Essigsäure näher eingegangen.

## 4.2 Einfluss der Temperatur

Der Temperatureinfluss auf das Reaktionsgeschehen wird an einem frischen Katalysator unter isothermen Bedingungen zwischen 280 – 320 °C untersucht. Abbildung 4-3 (a) zeigt den steigenden Umsatz an Methacrolein mit zunehmender Reaktortemperatur. Eine Steigerung der Temperatur um 30 °C führt dabei zu einem 1,5 fachen höheren Methacrolein Umsatz. In Abbildung 4-3 (b-d) ist der Einfluss der Temperatur auf das Produktspektrum zusammengefasst. Mit zunehmender Temperatur ist dabei eine leichte Erhöhung der Methacrylsäure-Selektivität zu beobachten. Gegenläufig dazu nimmt die Selektivität zu den Kohlenstoffoxiden um den gleichen Wert ab. Dieser Zusammenhang bestätigt die Vermutung aus dem vorgeschlagenen Reaktionsnetz (Abbildung 4-2), dass Methacrylsäure weiter zu  $\text{CO}_x$  oxidiert werden kann. Interessanterweise konnte

kein Einfluss der Reaktortemperatur auf die Bildung von Essigsäure beobachtet werden. Unter der Annahme, dass der Zusammenhang zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit durch einen Arrhenius-Ansatz beschrieben werden kann, müssten folglich die Aktivierungsenergien der Pfade 1,3 und 4 (5) den gleichen Wert aufweisen.

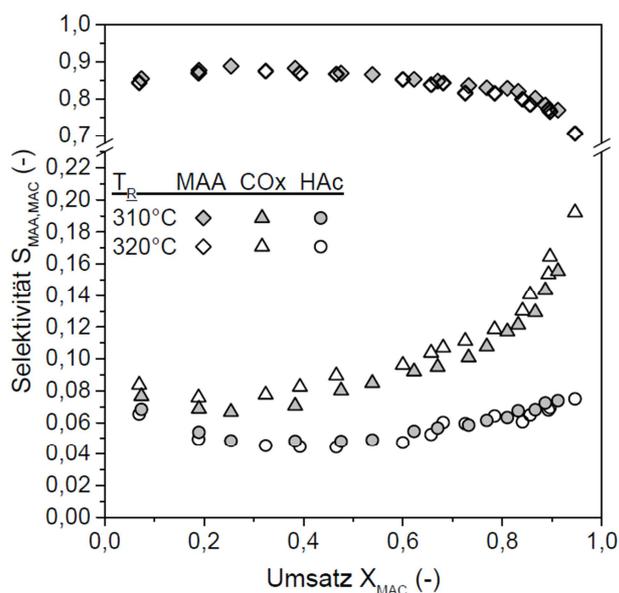


**Abbildung 4-3: Einfluss der Reaktortemperatur bei 3,4 Vol.-% MAC; MAC:O<sub>2</sub> = 1:2; Phase I auf (a) den Methacrolein-Umsatz als Funktion der modifizierten Verweilzeit sowie (b-d) die Selektivität zu MAA, CO<sub>x</sub> und HAC als Funktion des Methacrolein-Umsatzes.**

Dementsprechend kann eine steigende Selektivität zu Methacrylsäure mit zunehmender Temperatur nur durch eine im Vergleich zu den übrigen Pfaden

höhere Aktivierungsenergie des zweiten Pfades – der Oxidation von Methacrylsäure zu  $\text{CO}_x$  – erklärt werden.

Bei einer Temperatur von 320 °C ist eine weitere Umsatzsteigerung zu beobachten. Entgegen dem zuvor beschriebenen Einfluss auf die Produktverteilung sinkt die Selektivität zu Methacrylsäure bei einer Temperaturerhöhung von 310 °C auf 320 °C. Gleichzeitig ist eine erhöhte  $\text{CO}_x$ -Bildung zu erkennen (Abbildung 4-4). Da auch bei dieser Temperatursteigerung kein Einfluss auf die Essigsäure-Selektivität gemessen werden konnte, muss die erhöhte  $\text{CO}_x$  Bildung wieder durch die Totaloxidation der Methacrylsäure zustande kommen. Eine denkbare Ursache wäre eine überlagerte Desorption von Wasser mit zunehmender Temperatur. Dies würde, wie in Kapitel 2.2.6 diskutiert, die Oxidation von Methacrylsäure begünstigen.

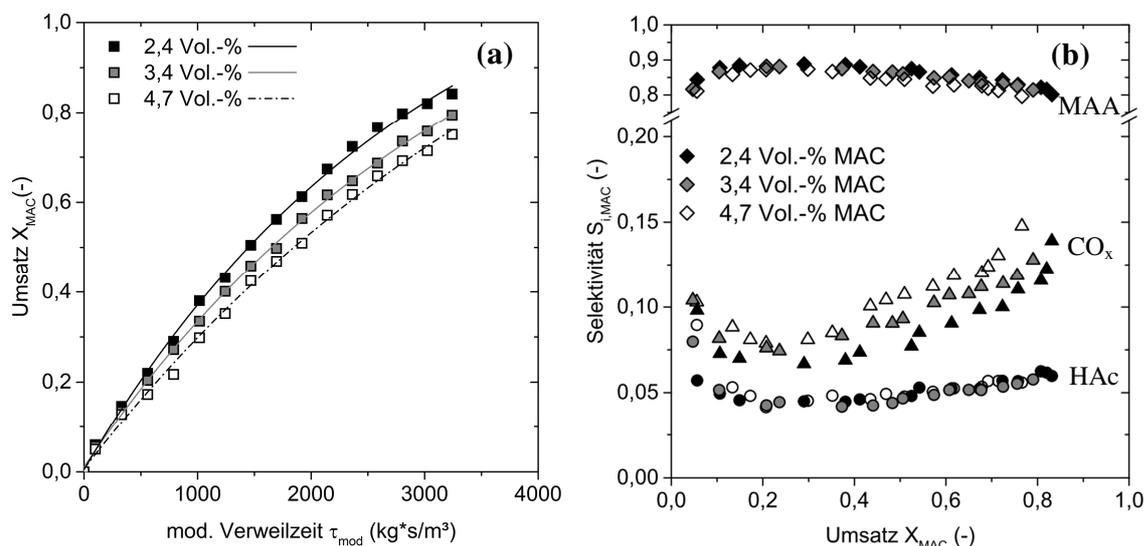


**Abbildung 4-4:** Selektivitäten zu MAA,  $\text{CO}_x$  und HAC als Funktion des Methacrolein-Umsatzes bei  $T_R = 310^\circ\text{C}$  und  $320^\circ\text{C}$ . 3,4 Vol.-% MAC;  $\text{MAC}:\text{O}_2 = 1:2$ ; Phase I.

### 4.3 Einfluss der Methacrolein-Eintrittskonzentration

Abbildung 4-5 (a) zeigt den Einfluss einer Änderung der Methacrolein-Eintrittskonzentration auf den Methacrolein-Umsatz bei einem konstanten Methacrolein zu Sauerstoff-Verhältnis. Mit steigender Eintrittskonzentration von Methacrolein ist ein sinkender Umsatz zu beobachten. Die Anpassung dieser Messwerte mit einem Potenzansatz hätte zumindest eine Teilordnung von Methacrolein kleiner als eins zur Folge, um den Rückgang des Umsatzes mit stei-

gender Eintrittskonzentration zu beschreiben. Alternativ wird in dieser Arbeit eine gebrochene rationale Funktion ähnlich eines Mars van Krevelen-Ansatzes zur modellmäßigen Beschreibung der Konzentrationsverläufe in Kapitel 6 benutzt.



**Abbildung 4-5: Einfluss der Methacrolein-Eintrittskonzentration. (a) Auftragung des Methacrolein-Umsatzes als Funktion der modifizierten Verweilzeit. (b) Einfluss der Eintrittskonzentration an MAC auf die Produktverteilung.  $T_R = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $MAC:O_2 = 1:2$ , Phase I.**

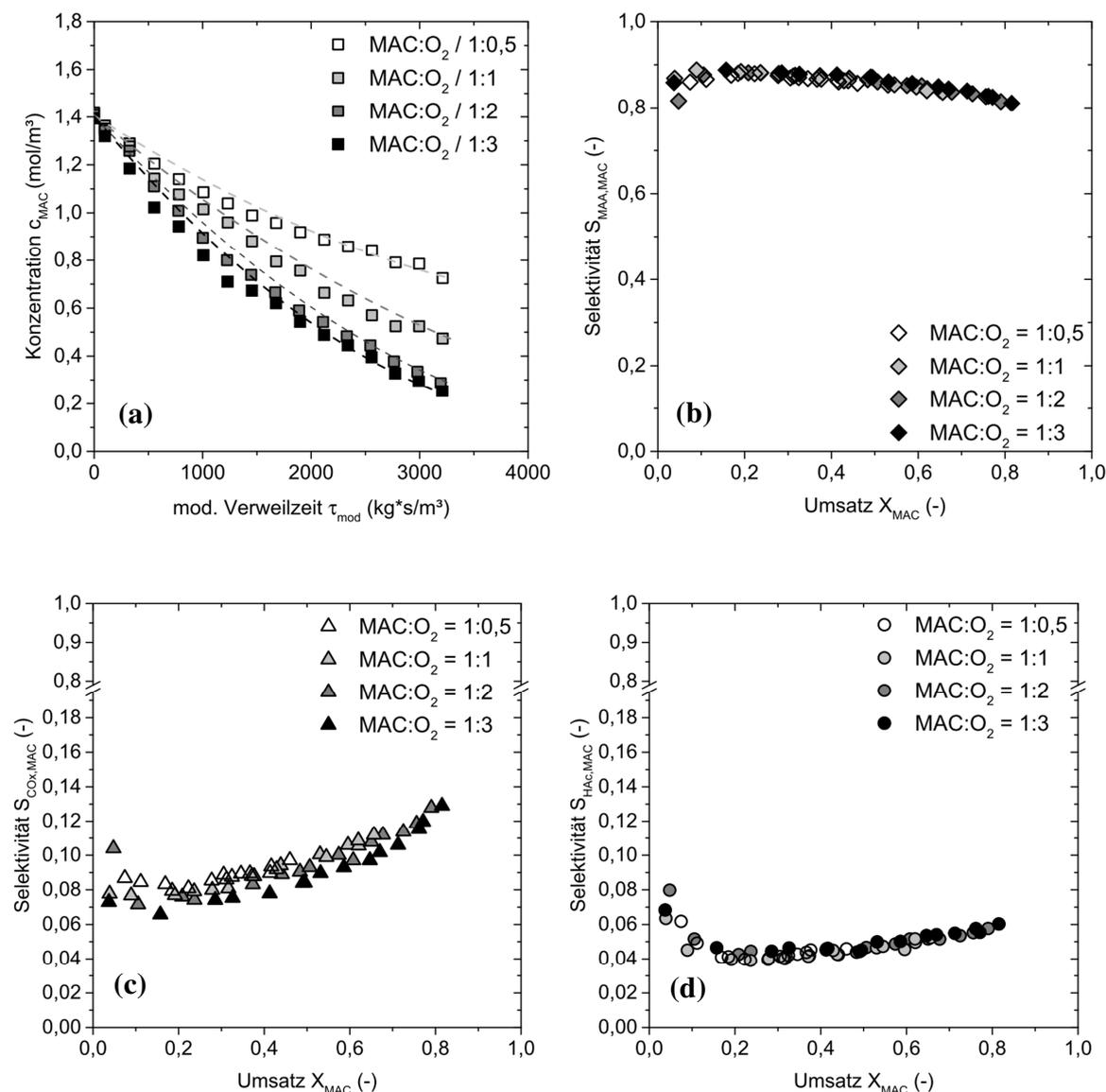
Der Einfluss der Eintrittskonzentration von Methacrolein auf das Produktspektrum ist in Abbildung 4-5 (b) dargestellt. Dabei nimmt die Selektivität zum Hauptprodukt – Methacrylsäure – mit zunehmender Eintrittskonzentration von Methacrolein ab. Während die Bildung von Essigsäure unabhängig von der Methacroleinkonzentration ist, steigt die  $CO_x$ -Selektivität um den Betrag der gesunkenen Methacrylsäure-Selektivität. Dieser Zusammenhang wurde in der Literatur mehrfach beobachtet [7, 64, 86]. In diesen Studien wurde postuliert, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zu Methacrolein bei hoher Eintrittskonzentration an Methacrolein abnimmt. Die Abreaktion der Methacrylsäure war hingegen unabhängig von der Eintrittskonzentration an Methacrolein. Die vermehrte Bildung der unerwünschten Kohlenstoffoxide wurde daher durch die gleichbleibende Totaloxidation von Methacrylsäure mit gleichzeitig sinkender Abreaktion von Methacrolein erklärt. Diese Beobachtung führte zu der Annahme, dass die Oxidation von Methacrolein und Methacrylsäure an unterschiedlichen aktiven Zentren abläuft.

## 4.4 Einfluss des Methacrolein/ Sauerstoff-Verhältnisses

Wie in Kapitel 2.2.4 erläutert kann die Oxidation von Methacrolein an einer Heteropolysäure durch den Modellansatz von Mars van Krevelen beschrieben werden. Die Oxidation der Reaktanten erfolgt dabei durch Gittersauerstoff aus der Heteropolysäure. Es ist naheliegend, dass eine geringe Sauerstoffkonzentration eine Limitierung der Reoxidation zur Folge hat. Im Gegensatz dazu sollte die Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich Methacrolein bei hohen Sauerstoffkonzentrationen unabhängig von dessen Änderung werden. In diesem Fall ist die Reduktion des Katalysators der limitierende Schritt. Abbildung 4-6 zeigt den Einfluss des MAC:O<sub>2</sub>-Verhältnisses auf die Aktivität und die Produktverteilung. Die Ergebnisse zeigen deutlich den starken Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Methacrolein. Im Vergleich zum stöchiometrischen Verhältnis von 1:0,5 kann die umgesetzte Stoffmenge an Methacrolein pro Raumzeit bei der höchsten Sauerstoffkonzentration annähernd verdoppelt werden. Wie vermutet, wird bei hohen Sauerstoffkonzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit von Methacrolein weniger von der weiteren Erhöhung des Sauerstoffanteils beeinflusst.

Bezüglich der Produktverteilung ist eine Steigerung der Methacrylsäure-Selektivität zugunsten einer niedrigeren CO<sub>x</sub>-Selektivität mit steigendem Sauerstoffanteil zu beobachten. Die Bildung von Essigsäure ist weitgehend unabhängig von dem eingestellten Methacrolein zu Sauerstoff-Verhältnis. In der Literatur [7, 62, 87, 88] wird ebenfalls die Steigerung des Umsatzes und der Selektivität zu Methacrylsäure mit erhöhtem Sauerstoffanteil im Eintrittsgas beschrieben. So konnte bei Deußner et al. [7] eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich Methacrolein durch eine Reduzierung des Methacrolein zu Sauerstoffverhältnisses von 1:1 auf 1:3 erreicht werden. Ähnlich wie von anderen Autoren [89] beschrieben, läuft die Reaktionsgeschwindigkeit bei weiterer Erhöhung des Sauerstoffanteils in ein Plateau ein. Schindler et al. [62] stellten einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen der Bildungsgeschwindigkeit von Methacrylsäure und dem Sauerstoffpartialdruck her. Allerdings gilt diese Beschreibung nur für  $p_{\text{MAA}}/p_{\text{O}_2} < 0,2$ . Bei hohen Partialdrücken an Methacrylsäure oder den in dieser Arbeit vorherrschenden hohen Methacroleinkonzentrationen, wird der Einfluss durch die Reoxidation der aktiven Zentren immer größer und kann durch den genannten Mars van Krevelen-Ansatz beschrieben werden. Der Einfluss des Sauerstoffanteils wird in den hier zitierten Arbeiten auf die Produktverteilung, insbesondere auf die Bildung der Neben-

komponenten nicht im Detail beschrieben. Die Bildung von Kohlenstoffoxiden wird zumeist als Koppelprodukt von Aceton, Essigsäure und anderen Nebenkomponenten aufgeführt und nicht als Produkt durch die Totaloxidation von Methacrolein bzw. Methacrylsäure betrachtet.



**Abbildung 4-6:** (a) Methacroleinkonzentration als Funktion der modifizierten Verweilzeit sowie Selektivitäten zu (b) Methacrylsäure, (c) Kohlenstoffoxiden und (d) Essigsäure als Funktion des Methacrolein-Umsatz bei variierenden MAC:O<sub>2</sub> Verhältnis. Jeweils bei  $T_R = 300 \text{ } ^\circ\text{C}$ ; 3,4 Vol.-% MAC; Phase I.

**Der Einfluss des Verhältnisses von Methacrolein zu Sauerstoff auf die Produktverteilung wird in**

Tabelle 4-1 durch den Vergleich der Selektivitäten zu den Hauptprodukten und Nebenprodukten bei konstantem Umsatz verdeutlicht.

**Tabelle 4-1: Einfluss des Methacrolein- zu Sauerstoff-Verhältnisses am Eintritt auf die Produktverteilung bei 3,4 Vol.-% MAC;  $T_R = 300\text{ °C}$  und einem Umsatz  $X_{MAC} = 42\text{ mol.-%}$ .**

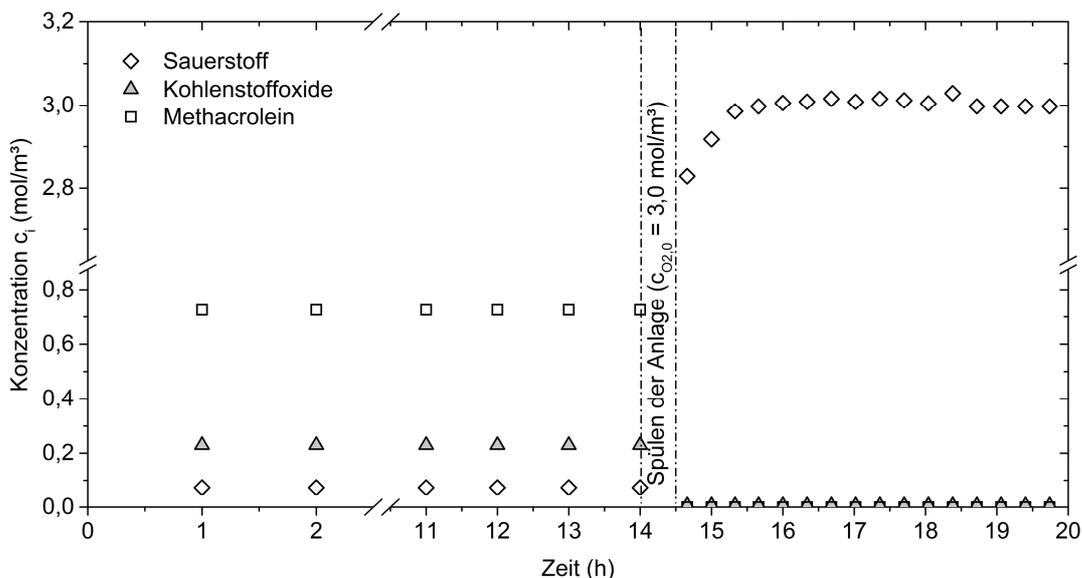
MAC:O <sub>2</sub> (mol:mol)	Selektivität (%)		
	MAA	CO <sub>x</sub>	HAc
1:0,5	86,0	9,4	4,6
1:1	86,3	9,1	4,6
1:2	86,9	8,8	4,3
1:3	87,7	7,8	4,5

Das stöchiometrische Stoffmengenverhältnis von MAC zu O<sub>2</sub> von 1:0,5 sollte theoretisch genügend Sauerstoff für die vollständige Umsetzung von Methacrolein zu Methacrylsäure bereitstellen. Die Bildung von Nebenprodukten, besonders die Totaloxidation, verbraucht allerdings bis zu zehnmal mehr Sauerstoff. Aus den reaktionstechnischen Messungen geht hervor, dass sich in beiden Reaktoren jeweils ein Verhältnis zwischen verbrauchter Stoffmenge an Methacrolein und Sauerstoff von eins einstellt. Dieser Wert kann als die minimal benötigte Sauerstoffmenge angesehen werden, bei welcher die Reoxidation des Katalysators unter stationären Bedingungen gewährleistet ist. Versuche mit dem stöchiometrischen Verhältnis von 1:0,5 erzielen einen Gesamtumsatz von knapp 42 %. Das gemessene Verhältnis der umgesetzten Stoffmenge von Methacrolein zu Sauerstoff ist dabei ebenfalls eins, dem entsprechend ist der Sauerstoff am Austritt annähernd vollständig verbraucht (Abbildung 4-7). Messungen bei noch niedrigeren Sauerstoffkonzentrationen, oder ohne Sauerstoff, konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Kim et al. [72] berichten in diesem Zusammenhang von einer fortlaufenden selektiven Oxidation von Methacrolein mit Gittersauerstoff der Heteropolysäure bei vollständiger Abschaltung des Gasphasen-Sauerstoffes. Ähnliche Versuche an Metalloxid-Katalysatoren [86] zeigen im Gegensatz zu Heteropolysäuren ein Erliegen des Methacrolein-Umsatzes nach Abschaltung der Sauerstoffzufuhr aufgrund der lediglich geringen Menge an adsorbiertem Sauerstoff auf dem Katalysator. Durch eine erneute Zugabe von Sauerstoff konnten die zuvor erreichten Umsätze und Selektivitäten wieder erreicht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Reproduzierungsmessungen bei MAC:O<sub>2</sub> = 1:2 und  $T_R = 300\text{ °C}$  zeigen keine Änderung der Aktivität und der Produktverteilung direkt nach jeder Variation des Sauerstoffverhältnisses. Daher ist zu vermuten, dass eine derart kurzzeitige Belastung von etwa 14 h unter

verringertes Sauerstoffzufuhr keinen messbaren Effekt auf die Langzeitstabilität des Katalysators hat. Allerdings kann direkt nach einer Reaktion mit einem stöchiometrischen Methacrolein zu Sauerstoffverhältnis ein Sauerstoffverbrauch ohne eine weitere Dosierung von Methacrolein, wie in Abbildung 4-7 dargestellt, beobachtet werden. Für diese Untersuchung wird der Methacroleinstrom nach einer Messung mit dem stöchiometrischen Verhältnis von Methacrolein zu Sauerstoff abgeschaltet und die Anlage unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen gespült. Nachdem kein Methacrolein mehr am Austritt von Reaktor 2 (ZS 16) zu detektieren ist wird der Sauerstoffanteil wieder auf 7 Vol.-% ( $3 \text{ mol/m}^3$ ) stationär eingestellt und die Änderung der Sauerstoffkonzentration an ZS 16 aufgenommen. Dabei ist bei einer stationären Eintrittskonzentration an Sauerstoff am Ende der beiden Zapfstellenreaktoren ein Defizit an Sauerstoff zu erkennen. Nach etwa 60 min gleicht sich die Konzentration an ZS 16 dem Eintrittswert wieder an. Gleichzeitig können keine organischen Bestandteile und deren Abbrand-Produkte  $\text{CO}/\text{CO}_2$  am Austritt gemessen werden. Es ist daher anzunehmen, dass der verbrauchte Sauerstoff zur Reoxidation des Katalysators bzw. zur reversiblen Änderung dessen Oxidationszustandes genutzt wird.

Folglich kann die Desaktivierung in einen reversibel und einen irreversibel ablaufenden Prozesse gegliedert werden. Zunächst ist der Desaktivierungsprozess nur vom Oxidationszustand der Heteropolysäure abhängig. Hierbei verhält sich der Gittersauerstoff der HPA ähnlich wie ein Akkumulator. Unter geringen Sauerstoffkonzentrationen läuft die selektive Oxidation unter Verwendung des vorhandenen Gittersauerstoffes weiter. Der Gittersauerstoff kann im Anschluss wieder mit Gasphasen-Sauerstoff reoxidiert werden, ohne dass es zu einem merklichen Aktivitätsverlust kommt. Es ist anzunehmen, dass es mit zunehmender Standzeit bei der zyklisch ablaufenden Oxidation / Reoxidation der Heteropolysäure zu Defekten in der Struktur kommt. Diese Defekte können zum Beispiel durch eine lokale Überlastung der Heteropolysäure zustande kommen. Letztendlich führt dieser Prozess zu einer irreversiblen Desaktivierung mit zunehmender Standzeit. Auf diesen Vorgang wird in Kapitel 5 näher eingegangen.



**Abbildung 4-7: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen an Zapfstelle 16. Belastung bei 3,4 Vol.-% MAC;  $T_R = 300\text{ °C}$ ; MAC:O<sub>2</sub> = 1:0,5; Phase I. Nach 14 h Belastung wird die Methacroleindosierung gestoppt und die Anlage mit Sauerstoff, Stickstoff und Wasserdampf gespült.**

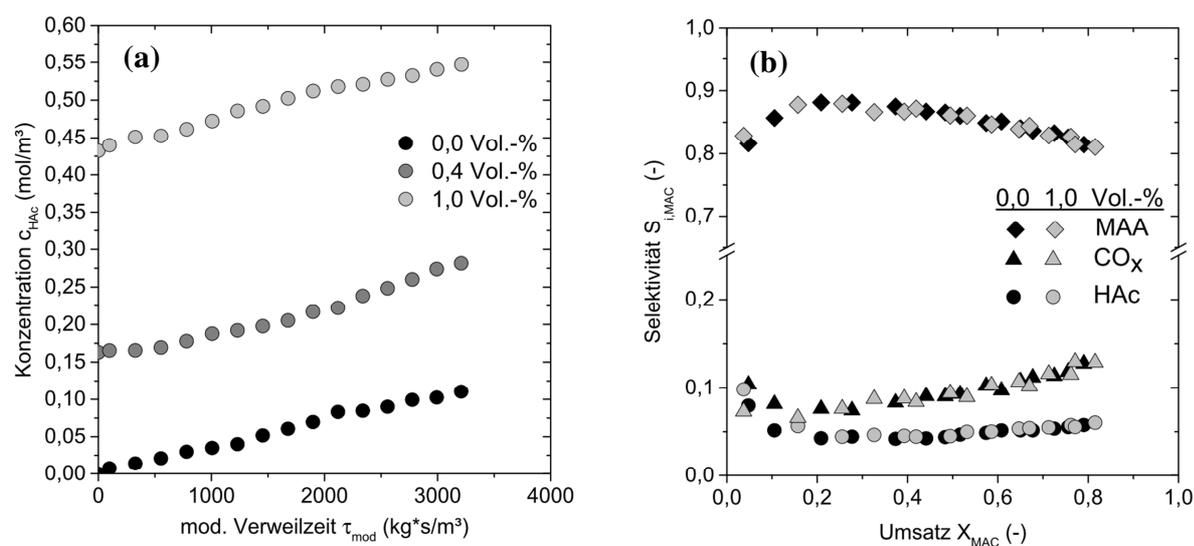
#### 4.5 Versuche mit Co-Dosierung von Produkten

Bei der Methacrylsäure-Herstellung wird ein Teil des Produktgases nach einer Produktabtrennung in den Eintritt des Reaktors zurückgeführt. Der Kreislaufbetrieb ermöglicht hierbei die Nutzung von nicht umgesetzten Methacrolein, sowie die Wiederverwendung der benötigten großen Wassermengen. Als Folge können durch diese Betriebsweise Katalysatorgifte, die während der Reaktion entstehen können, wieder rückgeführt werden und sich im Kreisgas akkumulieren. Aus dem industriellen Prozess ist bekannt, dass vor allem die entstandene Essigsäure mit dem recycelten Wasser rückgeführt wird. Daher werden im Rahmen dieser Untersuchung unterschiedliche Konzentrationen an Essigsäure als mögliches Katalysatorgift in das Eduktgas zugeführt. Des Weiteren wird der Einfluss von Kohlenstoffmonoxid auf die katalytischen Eigenschaften charakterisiert.

In der Literatur sind Arbeiten, die sich mit einer gezielten Vergiftung der Heteropolysäure durch Nebenkomponenten beschäftigten, nicht bekannt.

#### 4.5.1 Versuche mit Co-Dosierung von Essigsäure

Der Einfluss der Dosierung verschiedener Essigsäurekonzentrationen in das Eduktgas auf die Aktivität sowie die Produktverteilung sind in Abbildung 4-8 dargestellt. Diese Ergebnisse werden mit einer Messung ohne Co-Feeding verglichen (schwarze Symbole). Die beschriebene Akkumulation durch den Kreislaufbetrieb wird durch eine doppelte bzw. fünffache Menge bezogen auf die durch die Reaktion hergestellte Menge an Essigsäure im Feed simuliert. Interessanterweise hat aber auch die höchste Konzentration an Essigsäure (1,0 Vol.-%) weder einen Einfluss auf die umgesetzte Menge an Methacrolein noch auf die Produktverteilung. Dadurch kann eine direkte Beeinflussung der Essigsäurekonzentration auf das Reaktionsgeschehen ausgeschlossen werden. Besonders die unveränderte Bildung der Kohlenstoffoxide ist überraschend. Das bedeutet, dass Essigsäure in dem betrachteten Temperaturbereich nicht zu  $\text{CO}_x$  umgesetzt wird.

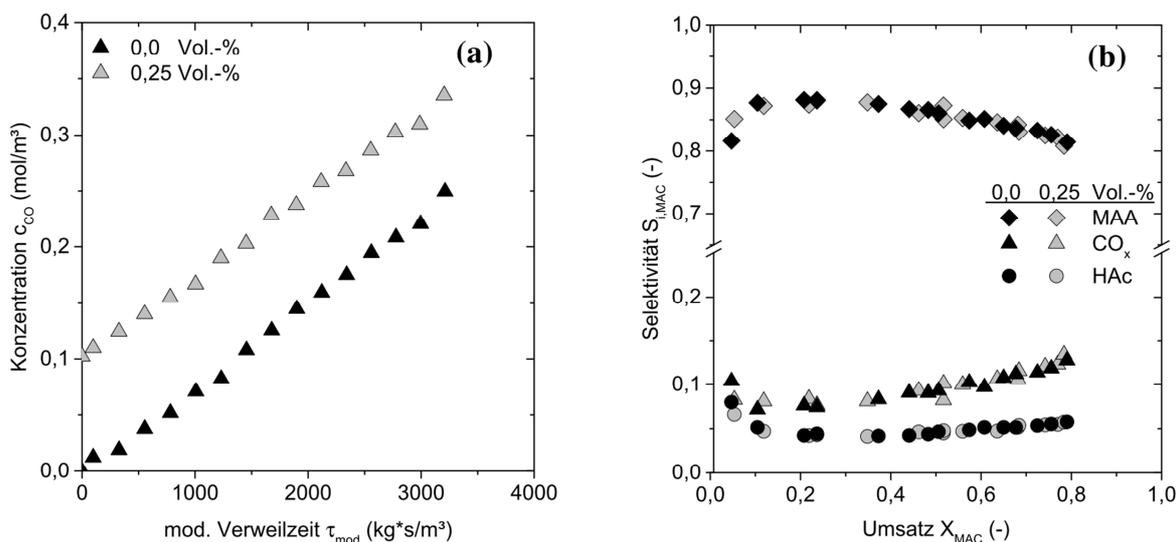


**Abbildung 4-8: Variation der Eintrittskonzentration an Essigsäure bei  $T_R = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{MAC}:\text{O}_2 = 1:2$ ; 3,4 Vol.-% MAC im Eintritt, Phase I. (a) Essigsäurekonzentration als Funktion der modifizierten Verweilzeit sowie (b) Selektivitäten zu den Hauptprodukten als Funktion des Methacrolein-Umsatzes.**

#### 4.5.2 Versuche mit Co-Dosierung von Kohlenstoffmonoxid

Als weiteres mögliches Katalysatorgift, wird neben Essigsäure auch der Einfluss von Kohlenstoffmonoxid auf die katalytischen Eigenschaften hin untersucht. Zum einen könnte CO als Reduktionsmittel die Redox-Eigenschaften der Heteropolysäure beeinträchtigen. Zum anderen wurde berichtet, dass CO mit

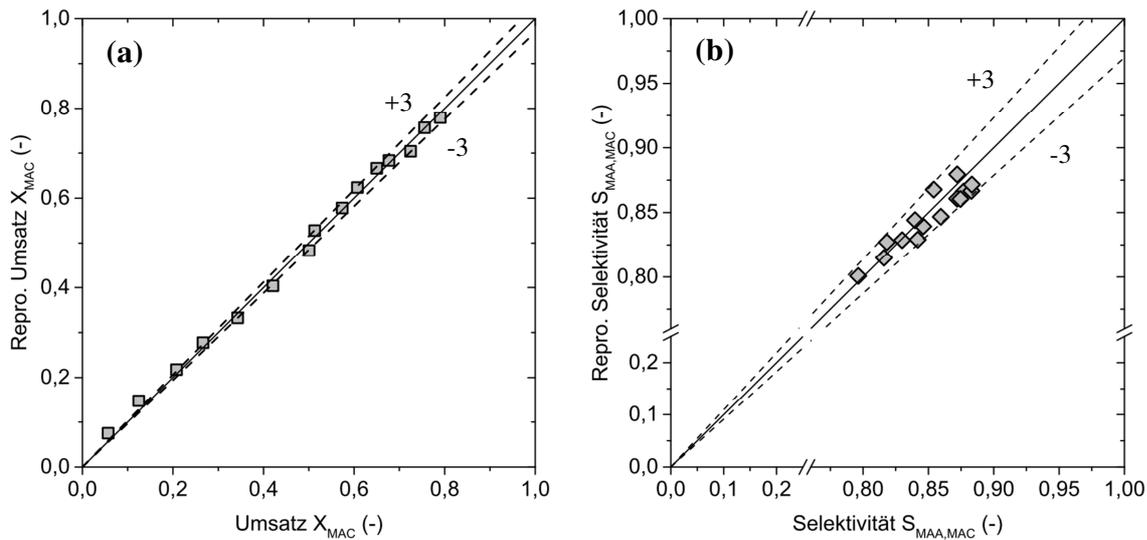
Molybdän der Heteropolysäure gasförmiges Molybdänhexacarbonyl ( $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ) bilden kann [90]. In Abbildung 4-9 sind die Ergebnisse der Dosierung von 0,25 Vol.-% CO im Eduktgas dargestellt. Ähnlich wie bei Essigsäure hat auch die zusätzliche Dosierung von CO keinen Effekt auf die katalytischen Eigenschaften. Kohlenstoffmonoxid wird auch nicht zu Kohlenstoffdioxid oxidiert.



**Abbildung 4-9: Variation Eintrittskonzentration an Kohlenmonoxid bei  $T_R = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{MAC}:\text{O}_2 = 1:2$ ; 3,4 Vol.-% MAC im Eintritt, Phase I. (a) Kohlenmonoxidkonzentration als Funktion der modifizierten Verweilzeit sowie (b) Selektivitäten zu den Hauptprodukten als Funktion des Methacrolein-Umsatzes.**

#### 4.5.3 Langzeiteinfluss der Co-Dosierung von Produkten

Für die Untersuchung des Langzeiteinflusses möglicher Katalysatorgifte werden Referenzmessungen vor und nach 60 h mit Essigsäure und Kohlenmonoxid im Eduktgas verglichen. In Abbildung 4-10 sind hierfür der Methacrolein-Umsatz sowie die Methacrylsäureselektivität in Paritätsdiagrammen aufgetragen. Dabei können die zuvor gemessenen Umsätze und Selektivitäten mit einer Genauigkeit von +/- 3% wieder erreicht werden. Daher ist anzunehmen, dass in diesem Zeitfenster von 60 h keine strukturelle Änderung der Heteropolysäure mit einem messbaren Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften stattgefunden hat.

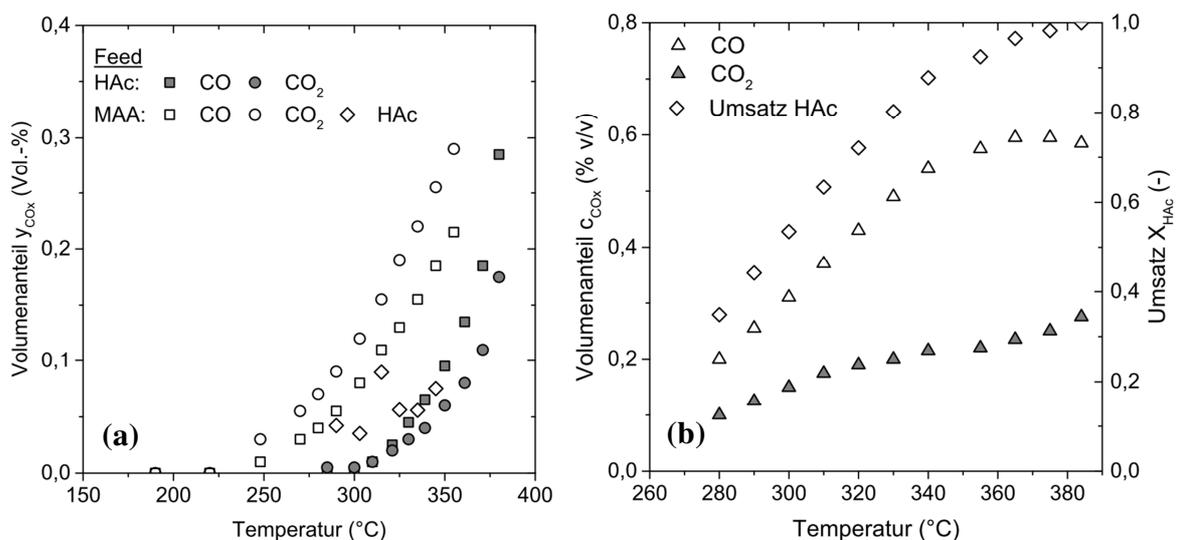


**Abbildung 4-10: Paritätsdiagramm zur Beschreibung des Langzeiteinflusses von Essigsäure und CO auf (a) den Methacrolein Umsatz sowie (b) die Selektivität zu Methacrylsäure.  $T_R = 300\text{ °C}$ ;  $\text{MAC}:\text{O}_2 = 1:2$ ; 3,4 Vol.-% MAC im Eintritt, Phase I.**

## 4.6 Erweiterung des Reaktionsnetzes

Um das derzeitig bekannte Reaktionsnetz besser aufschlüsseln zu können, werden weitere Untersuchungen mit Essigsäure oder Methacrylsäure als Edukt im Reaktionsgas durchgeführt. Bedingt durch die eingestellten Betriebsparameter bei diesen Versuchen konnte eine Schädigung des Katalysators nicht ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund wurden diese Versuche in einer Laboranlage (Anhang 12.1) durchgeführt, in der sowohl die Mengen an Katalysator als auch der Aufwand zum Austausch des Katalysators verhältnismäßig gering war. Hierfür wird bei 5 Vol.-%  $\text{O}_2$  und 21 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  zunächst 1,0 Vol.-% HAC oder 0,25 Vol.-% MAA im Eduktgas bereitgestellt. Der restliche Gasanteil wird jeweils durch  $\text{N}_2$  ausgeglichen. Die modifizierte Verweilzeit wird dabei auf  $3500\text{ kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$  eingestellt und entspricht somit der Verweilzeit am Austritt an Reaktor 2 in der Zapfstellenanlage. Aus Abbildung 4-11 wird ersichtlich, dass die Essigsäure ab einer Temperatur von etwa  $320\text{ °C}$  zu CO und  $\text{CO}_2$  reagiert. Weitere Reaktionsprodukte werden nicht detektiert. Durch diesen Versuch kann gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, Essigsäure mit Sauerstoff an dem verwendeten Kontakt umzusetzen, allerdings erst in einem Temperaturbereich oberhalb der maximalen Prozesstemperatur der industriellen Anwendung. Daher wird dieser Pfad in der in dieser Arbeit entwickelten Kinetik nicht betrachtet. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Funktion des Wasser-

dampfes. Hierfür wird in einem weiteren Versuch der Wasserdampf vollständig durch Stickstoff ausgetauscht. Dabei kommt es zu einem signifikanten Anstieg der Umsetzung von Essigsäure (Abbildung 4-11 (b)). Bei 320 °C kann ein Umsatz von etwa 70 % zu den Kohlenstoffoxiden beobachtet werden. Dieser Vorgang wird in der Literatur durch eine konkurrierende Adsorption von Wasser und der Carbonsäure an den aktiven Zentren der HPA erklärt. So konnte, wie in Kapitel 2.2.6 diskutiert, ein steigender Wasseranteil die Zersetzung von Methacrylsäure deutlich verringern [72, 91]. Bei einem Überschuss an Wasser von mehr als 10 Vol.-% ist allerdings keine Verbesserung der Selektivität zu Methacrylsäure sowie der Aktivität mehr zu beobachten [70]. Die konkurrierende Adsorption von Wasser ist dem entsprechend nur bei geringen Wasseranteilen oder wie im vorliegenden Fall, einem Eduktgas ohne Wasser, relevant. Bei Temperaturen über 360 °C und ohne Wasser im Eduktgas wird aus der Essigsäure gebildetes CO auch weiter zu CO<sub>2</sub> umgesetzt.



**Abbildung 4-11: Volumenanteil CO<sub>x</sub> am Rektorausstritt als Funktion der Temperatur für die Oxidation von Essigsäure oder Methacrylsäure bei (a) 21 Vol.-% H<sub>2</sub>O; 5 Vol.-% O<sub>2</sub>; 1,0 Vol.-% HAc bzw. 0,25 Vol.-% MAA; Rest N<sub>2</sub> sowie (b) 1,0 Vol.-% HAc; 5 Vol.-% O<sub>2</sub>; Rest N<sub>2</sub>.  $\tau_{mod} = 3500 \text{ kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$ ; Phase I.**

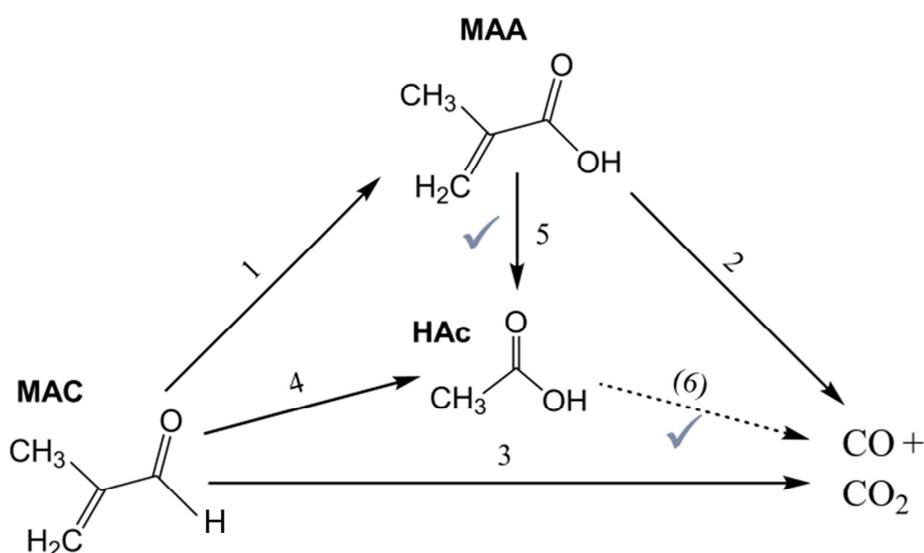
Bei der Oxidation von Methacrylsäure (Abbildung 4-11 (a)) mit Wasser kann neben CO und CO<sub>2</sub> auch Essigsäure als Produkt detektiert werden. Dadurch kann neben der direkten Oxidation von Methacrolein ein weiterer Pfad über Methacrylsäure zu Essigsäure bestätigt werden. Die Umsetzung der Methacrylsäure zu CO, CO<sub>2</sub> und HAc läuft im Vergleich zu Essigsäure zu CO, CO<sub>2</sub> bereits bei moderaten Temperaturen ab. Eine Wasserabschaltung analog zu den Messungen mit Essigsäure war wegen der hohen Polymerisationsgefahr von

Methacrylsäure in dem verwendeten Verdampfer nicht möglich. In Tabelle 4-2 sind die Ergebnisse der Oxidation von Essigsäure und Methacrylsäure in einem Wasser/Sauerstoff/Stickstoff Gemisch gegenübergestellt.

**Tabelle 4-2: Umsatz der Oxidation von HAc oder MAA sowie Selektivität zu AA, HAc, CO und CO<sub>2</sub>.**  $\tau_{\text{mod}} = 3500 \text{ kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$ ; 21 Vol.-% Wasser, 5 Vol.-% O<sub>2</sub>; HAc 1,0 Vol.-% bzw. MAA 0,25 Vol.-%; Rest N<sub>2</sub>.

Edukt (-)	Temperatur (°C)	Umsatz (%)	Selektivität (%)			
			AA	HAc	CO	CO <sub>2</sub>
HAc	350	16,0	-	-	68,0	32,0
MAA	345	44,0	-	25,4	31,4	43,2

In diesem Zusammenhang stellten Schindler et al. [62] in ihren Untersuchungen eine abnehmende Reaktivität in der Reihenfolge MAA > AA > HAc fest. Allerdings konnte bei der Oxidation von Acrylsäure im Gegensatz zu Methacrylsäure keine Bildung von Essigsäure beobachtet werden. Diese Beobachtung wurde durch die fehlende Methylgruppe der Acrylsäure erklärt. Bei der Oxidation der Methacrylsäure soll eine Umlagerung des Sauerstoffatoms von der Carboxylgruppe zur Methylengruppe stattfinden. Durch diese Umlagerung bildet sich Essigsäure, was bei Acrylsäure nicht möglich ist. Durch die Untersuchungen in diesem Kapitel konnten die vermuteten Reaktionspfade 5 und 6 aus dem vorläufigen Reaktionsnetz bestätigt werden. Das für den Temperaturbereich bis 320 °C vorgeschlagene Hauptreaktionsnetz ist in Abbildung 4-12 dargestellt.

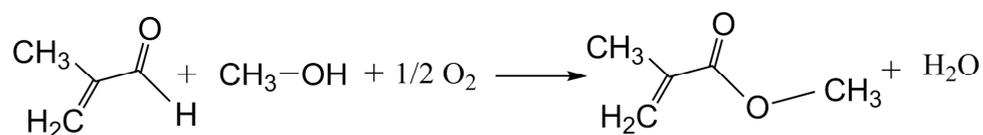


**Abbildung 4-12: Erweitertes Reaktionsnetz für die partielle Oxidation von Methacrolin an einer Heteropolysäure.**

Reaktionspfade für die Bildung von Aceton, Acrolein oder Acrylsäure etc. werden nicht in das Reaktionsnetz aufgenommen. Diese Stoffe weisen sehr geringe Konzentrationen auf, oder können keiner Reaktion klar zugeordnet werden. Allerdings wird im folgenden Abschnitt auf die in deutlichen Anteilen gebildete Nebenkomponente Methacrylsäure-Methylester näher eingegangen.

#### 4.7 Direkte oxidative Veresterung

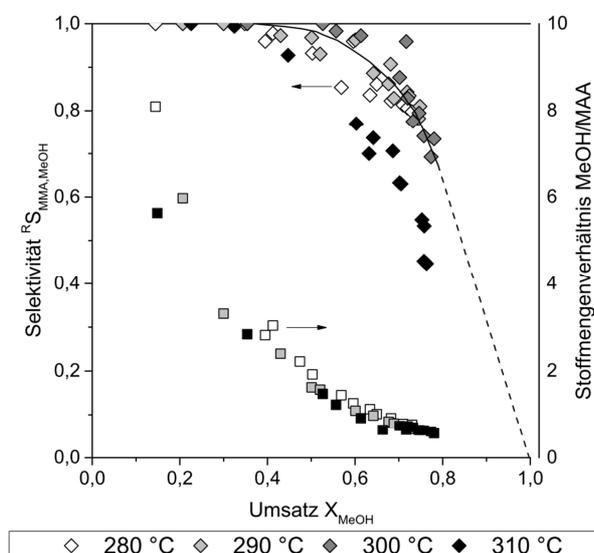
Bei der direkten oxidativen Veresterung wird die oxidative gebildete Methacrylsäure unter Zusatz von Methanol direkt zu Methyl-Methacrylat (MMA) verestert (Abbildung 4-13). Dieser Prozess findet normalerweise in der Flüssigphase bei Temperaturen unter 100 °C statt [92-94]. Als Katalysatoren kommen sowohl Bi-Metall Katalysatoren als auch Heteropolysäuren zum Einsatz. Neben auftretenden Desaktivierungsprozessen ist besonders die Sättigung der Flüssigphase mit Sauerstoff ein stark limitierender Faktor [95]. Nach derzeitigem Wissensstand ist nur ein Bericht in der Literatur veröffentlicht, der eine Synthese von Methacrolein direkt zu Methyl-Methacrylat in der Gasphase beschreibt [96]. In dieser Studie konnte eine vollständige Umsetzung der Methacrylsäure mit einer Selektivität von 100% zu Methyl-Methacrylat erreicht werden, sofern die Edukte im N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Gasstrom ausschließlich aus Methanol und Methacrylsäure bestehen. Bei der oxidativen Umsetzung von Methacrolein zu Methyl-Methacrylat konnte eine Selektivität von 50% beobachtet werden. Die Senkung des MeOH/MAA Verhältnisses im Eintritt hatte eine Senkung der Methyl-Methacrylat-Selektivität zur Folge. Es wurde ein optimales Verhältnis von MeOH/MAA von 2,5 angegeben.



**Abbildung 4-13: Reaktionsschema der direkten oxidativen Veresterung von Methacrolein zu Methylmethacrylat in Anwesenheit von Sauerstoff und Methanol.**

Ähnlich wie in der bezeichneten Literaturstelle wird an dem in dieser Arbeit verwendeten Katalysator der Ester aus der Methacrylsäure und der Verunreinigung Methanol mit einer Selektivität von annähernd 100 % umgesetzt. Wird ein MeOH/MAA Verhältnis von 2 – 3 unterschritten, ist eine Abnahme der Selektivität zu Methyl-Methacrylat mit steigendem Methanolumsatz zu erkennen. In

Abbildung 4-14 ist die parallele Bildung von MMA bei der Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure dargestellt.



**Abbildung 4-14: Selektivität zu MMA und molares Verhältnis von MeOH/MAA als Funktion des Methanolumsatzes und Variation der Reaktortemperatur. 3,4 Vol.-% MAC; 0,07 Vol.-% MeOH als Verunreinigung, Phase I.**

Im Hinblick auf die Gefahr einer Polymerisation in der Zapfstellenanlage sowie den unbekanntem Einfluss einer erhöhten Methanolkonzentration auf die Explosionsgrenzen wird im Rahmen dieser Arbeit die direkte Veresterung durch eine weitere Zugabe von Methanol im Eduktgas nicht weiter betrachtet. Jedoch zeigen die hier vorgestellten Ergebnisse eine interessante Alternative zur derzeitigen Herstellung von MMA auf. So wäre eine gestufte Zugabe von Methanol bei der Oxidation von Methacrolein denkbar, wodurch die entstehende Methacrylsäure direkt verestert und somit die Totaloxidation der Säure vermindert wird. Prinzipiell konnte die Umsetzung der Methacrylsäure mit Methanol zu dem Ester nachgewiesen werden.

## 5 Ergebnisse II: Vergleich der katalytischen Eigenschaften von Katalysatoren verschiedener Standzeit

Nachfolgend wird der Einfluss der Standzeit auf die katalytischen Aktivität und Selektivität der eingesetzten Kontakte beschrieben. Da die katalytische Aktivität eine quantitative Größe ist, die erst nach vollständiger kinetischer Analyse aus den ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten berechnet werden kann, dienen in diesem Abschnitt die Methacrolein-Umsätze als Indikatoren für die Aktivität. Zur Überprüfung des Aktivitätsverlust wurden Messdaten von Katalysatoren in verschiedenen Alterungsphasen bei Reaktionsbedingungen, nämlich jeweils 3,4 Vol.-% MAC,  $T_R = 300\text{ °C}$  und einem MAC:O<sub>2</sub> Verhältnis von 1:2 verglichen. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der Katalysator der Phase III, trotz intensiver Temperierung mit einer Salzschmelze, in der industriellen Anlage unter polytropen Bedingungen betrieben wurde. Ein Einfluss des auftretenden Hot-Spots auf die katalytischen Eigenschaften kann daher nicht ausgeschlossen werden.

Neben den reaktionstechnischen Messungen wurden zur Feststellung des Desaktivierungszustandes die Ausbaukatalysatoren durch *ex situ* XRD-Messungen, Stickstoff-Adsorption und Quecksilber- porosimetrie analysiert. Alle untersuchten Alterungsphasen der Heteropolysäure wiesen Poren mit einer mittleren Porengröße von etwa 2 µm auf, die auf Zwickel-Volumina zwischen großen Partikeln zurückzuführen sind. Die Oberfläche der eingesetzten Katalysatoren verringert sich zwar leicht nach einer Belastung durch die Umsetzung von Methacrolein zu Methacrylsäure, allerdings lässt sich kein klarer Trend erkennen (Tabelle 5-1).

Die Ausbaukatalysatoren wiesen einen zum Teil erheblichen Masseverlust mit zunehmender Standzeit auf (Tabelle 5-1). Der Massenverlust wurde aus gemittelten Wägungen von jeweils 50 Katalysatorringen ermittelt. Innerhalb von 200 Messtagen verlor der Katalysator 12,9 % seiner anfänglichen Masse. Bezogen auf die zu Beginn eingebrachte Masse von 2000 g Katalysator in dem Reaktionsrohr, entspricht dies einem Masseverlust von knapp 260 g.

**Tabelle 5-1: Bestimmung der gesamten zugänglichen Oberfläche, der Porosität und des Massenverlust (bezogen auf den Katalysator der Phase I) von Katalysatorproben unterschiedlicher Alterungsphasen.**

Katalysator (-)	BET-Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	Porosität (%)	Massenverlust (%)
Phase I	5,17	33,3	0
Phase II <sup>[2]</sup>	3,44	42,6	7,8
Phase III <sup>[2]</sup>	3,83	46,3	12,3
Phase IV <sup>[2]</sup>	4,58	42,1	12,9

<sup>[2]</sup> am Eintritt des Reaktors

Aus der Literatur ist bekannt, dass durch die Zersetzung der Keggin-Anionen gebildetes MoO<sub>3</sub> in die Gasphase entweichen kann. MoO<sub>3</sub> sublimiert bei etwa 700 °C, allerdings kann diese Temperatur in Anwesenheit von Wasserdampf merklich in den hier untersuchten Messbereich absinken [90, 97, 98]. Das Molybdänoxid entweicht in der Form des Monohydrats MoO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, oder des Dihydrats MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O.

Ein Masseverlust während des Ein- bzw. Ausbau der Katalysatoren kann weitgehend ausgeschlossen werden. Der Verlust an Katalysatormasse durch Abrieb wurde während der Versuche zur Minimierung der Fallgeschwindigkeit im Reaktor parallel untersucht (Anhang 12.12). Hierbei ergab sich eine maximale Gewichtsdiﬀerenz der untersuchten Katalysatorringe von unter 0,5 Gew.-%. Der beobachtete Abrieb beim Entleeren der Reaktoren in die Schläuche wurde zwar gravimetrisch nicht analysiert, erschien aber optisch nur sehr gering und kann auf keinen Fall den Verlust von annähernd 13 Gew. % erklären.

Im Rahmen dieser Arbeit angefertigte XRD-Messungen zeigen, dass sich mit zunehmender Standzeit unter Reaktionsbedingungen der Gehalt an MoO<sub>3</sub> in der Heteropolysäure signifikant erhöht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-2 zusammengefasst. Am Reaktoreintritt ist dabei die größte Bildung an MoO<sub>3</sub> zu beobachten. Besonders interessant ist der Vergleich zwischen den Alterungsstufen der Phase III und IV. Während der Phase III Katalysator lediglich am Eintritt einen hohen Anteil an MoO<sub>3</sub> aufweist, kommt es bei dem Phase IV Katalysator zu einem deutlichen Anstieg von MoO<sub>3</sub> auch in der Mitte und am Austritt des Reaktorbetts.

**Tabelle 5-2: Bestimmter MoO<sub>3</sub>-Gehalt aus den XRD-Messungen an Katalysatorproben verschiedener Standzeit und Position im Reaktor.**

Probe	MoO <sub>3</sub> -Gehalt (m/m-%)			
	Phase I	Phase II	Phase III	Phase IV
Eintritt		k.A.	15,1	21,4
Mitte	2,7	k.A.	5,4	17,4
Austritt		k.A.	6,9	15,6

Der in der Literatur beschriebene Übergang von gebildetem MoO<sub>3</sub> aus der HPA in die Gasphase konnte in der Screening-Anlage (Anhang 12.3, Abbildung 12-3) prinzipiell bestätigt werden. Es zeigte sich, dass bereits gebildetes MoO<sub>3</sub> bei einer Reaktortemperatur von 320 °C allein durch die Anwesenheit von Wasserdampf oder Wasserdampf/Essigsäure aus dem Reaktor gasförmig ausgetragen wurde. Es sei darauf hingewiesen, dass in der vorliegenden Arbeit nur der anfallende Feststoff in der Kühlfalle quantitativ beschrieben wurde. Durchgeführte ICP-OES und XRD-Messungen (Anhang 12.16) erlauben nur den Nachweis von Molybdän in dem festen Rückstand. In welcher Art das Molybdän von dem Katalysator entweicht, oder in welcher Form es in der Kühlfalle vorliegt konnte in dieser Arbeit nicht geklärt werden. Prinzipiell ist neben der Bildung von MoO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O in Anwesenheit der korrespondierenden Säure auch eine Salz- bildung in Form von Molybdänacetat oder Molybdänmethacrylat theoretisch möglich.

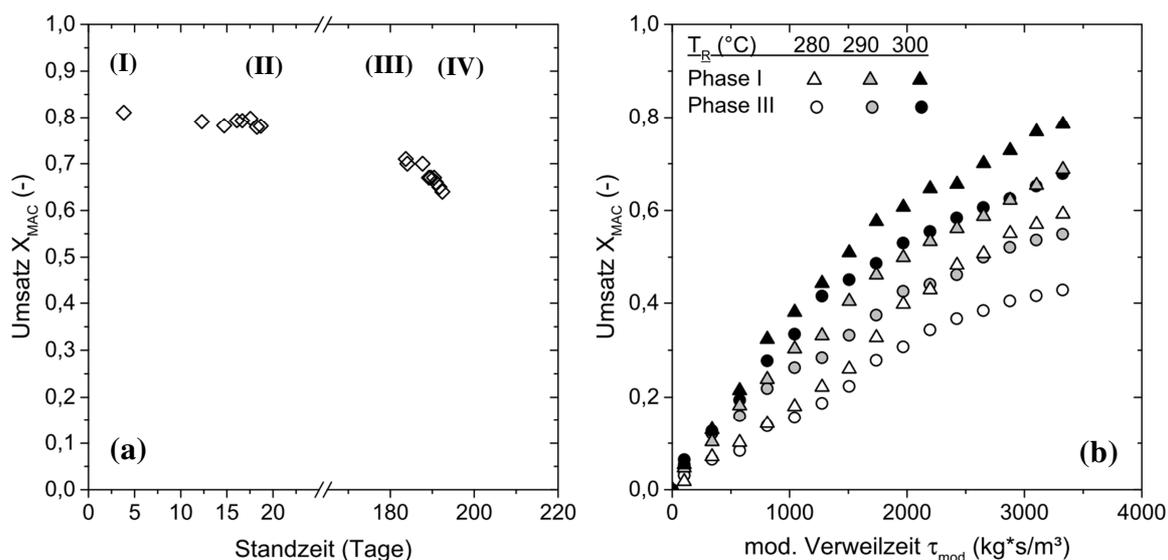
Ebenfalls durchgeführte Messungen mit einem Gemisch aus Wasserdampf und Methacrylsäure im Reaktionsgas (Kapitel 4.6) führten zu einer Gelbfärbung des Kondensats. Dies kann unterschiedliche Ursachen haben. Zum einen kann die Bildung von Aldehyden durch die Umsetzung der Methacrylsäure diese Verfärbung erklären. Diese können, wie in der Literatur [99] beschrieben, bereits bei sehr geringen Konzentrationen zu einer Gelbfärbung der Methacrylsäure führen. Außerdem ist prinzipiell die Bildung des gelben Dihydrats MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O möglich.

## 5.1 Veränderung der Aktivität

Innerhalb der ersten 20 Messtage ist der Umsatz an Methacrolein an dem Katalysator der Phase I und II nahezu konstant. Der Ausbaukatalysator aus der industriellen Anlage (Phase III) zeigt hingegen nach einer Standzeit von 180 Tagen einen signifikanten Rückgang des Gesamtumsatzes. Dieser Trend setzt sich am Katalysator der Phase IV verstärkt fort (Abbildung 5-1 (a)). Wie im vorherigen Abschnitt erläutert ist die Ursache für ein solches Desaktivierungsverhalten durch die fortschreitende Zersetzung des Keggin-Anions, mit einer gleichzeitigen Bildung von  $\text{MoO}_3$  auf der HPA, beschrieben. Unklar ist der Vorgang des Zerfalls und wodurch dieser hervorgerufen bzw. beschleunigt wird. Eine Vergiftung des Katalysators oder Beschleunigung des Zerfalls der Keggin-Anionen durch Einwirkung von Essigsäure oder Kohlenmonoxid kann nach den in Kapitel 4 beschriebenen Messungen ausgeschlossen werden.

Klar ist jedoch, dass die Desaktivierung durch einen Masseverlust und einer strukturellen Änderung des Katalysators gekennzeichnet ist. Beide Effekte können Einfluss auf das Reaktionsgeschehen bei der partiellen Oxidation von Methacrolein nehmen. Der beobachtete Aktivitätsverlust könnte durch den Massechwund der Heteropolysäure und die dadurch sinkende modifizierte Verweilzeit erklärt werden, bei sonst gleich bleibender Aktivität der übrigen Heteropolysäure. Eine strukturelle Änderung der Heteropolysäure könnte sowohl die Aktivität, als auch die Produktverteilung beeinflussen.

In Abbildung 5-1 (b) ist der Umsatzverlauf von Methacrolein als Funktion der modifizierten Verweilzeit, entlang des Zapfstellenreaktors, aufgetragen. Während der Umsatzrückgang zwischen der Phase I und III bei  $300\text{ °C}$  bei 15% liegt, verdoppelt sich diese Abnahme bei  $280\text{ °C}$ . Diese Beobachtung lässt eine deutliche Abnahme des Oxidations-/ Reoxidationsvermögen des Katalysators vermuten, was wahrscheinlich durch eine strukturelle Änderung der Heteropolysäure hervorgerufen wurde. Wird die Temperaturabhängigkeit der Reoxidation der reduzierten Zentren durch einen Arrhenius Ansatz beschrieben, kann der beobachtete Zusammenhang durch eine Abnahme des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reoxidation erklärt werden.

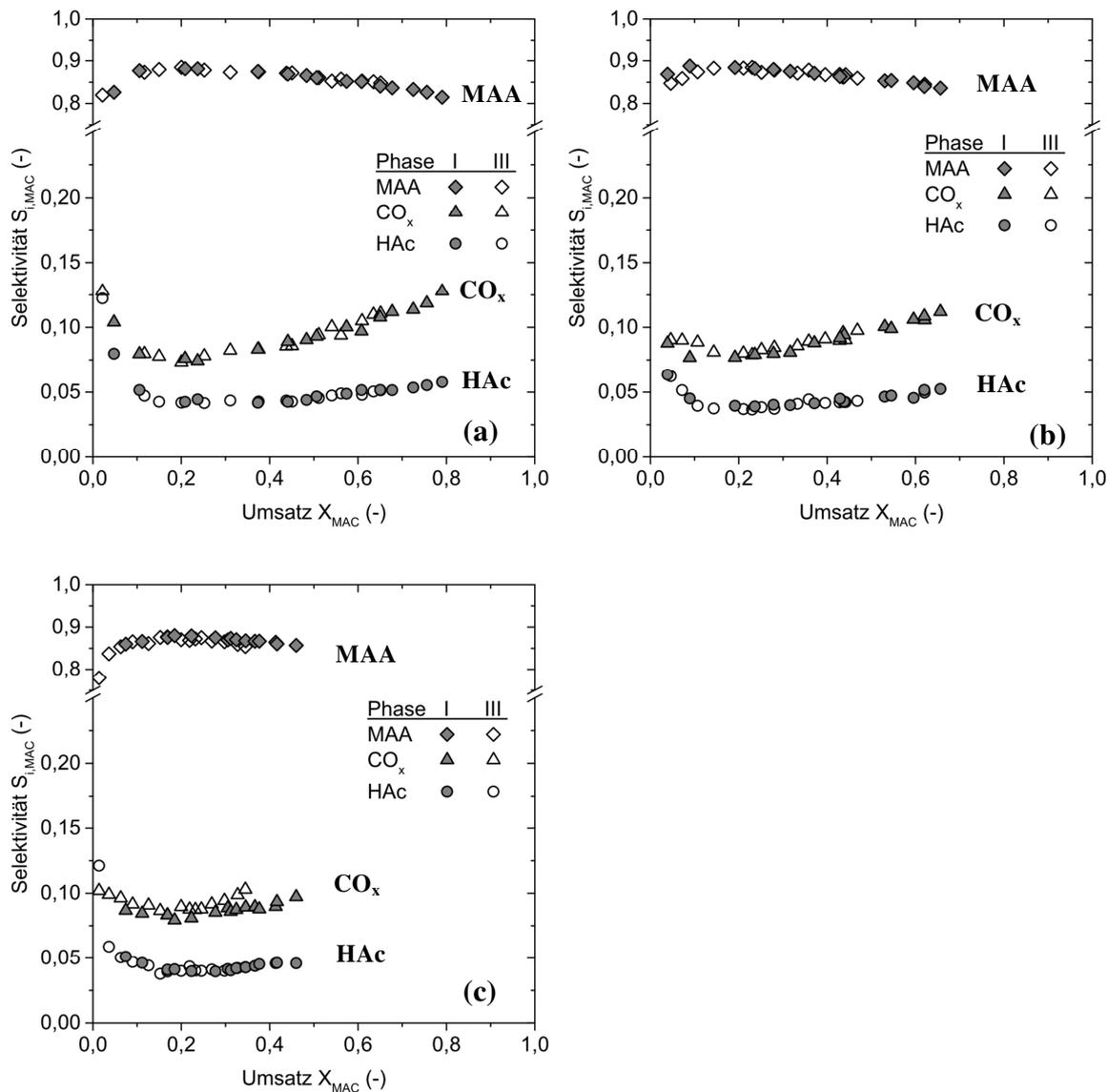


**Abbildung 5-1: Einfluss der Desaktivierung auf den MAC-Umsatz bei 3,4 Vol.-% MAC und MAC:O<sub>2</sub> = 1:2. (a) Auftragung des Gesamtumsatzes bei  $\tau_{mod} = 3500 \text{ kg*s/m}^3$  über der Standzeit bei  $T_R = 300 \text{ °C}$ . (b) Umsatzverläufe über der modifizierten Verweilzeit am Katalysator der Alterungsphasen I mit III mit Variation der Temperatur.**

## 5.2 Desaktivierung und Produktverteilung

Ein Einfluss der Standzeit auf die Selektivität zu den Haupt- und Nebenprodukten ist innerhalb der ersten 20 Tage (Phase II) nicht zu beobachten. Der Katalysator der Phase III zeigt ebenfalls eine nahezu identische Produktverteilung wie der Katalysator der Phase I. Abbildung 5-2 zeigt diesen Vergleich der Ergebnisse der Reaktorselectivität als Funktion des Methacrolein-Umsatzes. Durch die Senkung des Sauerstoffanteils im eintretenden Reaktionsgas ist allerdings eine leichte Verschiebung der Selektivität zu den Kohlenstoffoxiden bei dem Phase III Katalysator bezogen auf die Phase I zu erkennen. Bei dem stöchiometrischen Verhältnis von MAC:O<sub>2</sub> = 1:0,5 werden im Vergleich zum Phase I Katalysator tendenziell mehr Kohlenstoffoxide und weniger Methacrylsäure gebildet. Daraus lässt sich folgern, dass sauerstoffarme Bedingungen die Produktverteilung mit zunehmender Standzeit mehr beeinflussen als bei dem frischen Katalysator.

Unabhängig von dem eingestellten Methacrolein zu Sauerstoff-Verhältnis konnte keine Änderung der Essigsäurebildung im Vergleich der Katalysatoren von Phase I und III festgestellt werden.



**Abbildung 5-2: Vergleich der Selektivitäten zu MAA,  $CO_x$  und HAc als Funktion des Umsatzes. Messungen an Katalysatoren verschiedener Standzeit unter Variation des Methacrolein- zu Sauerstoff-Verhältnisses. (a)  $MAC:O_2 = 1:2$ , (b)  $MAC:O_2 = 1:1$  sowie (c)  $MAC:O_2 = 1:0,5$ .  $T_R = 300$  °C; 3,4 Vol.-% MAC.**

In Tabelle 5-3 sind die Methacrolein-Umsätze und die Selektivitätsmaxima zu Methacrylsäure mit zunehmender Standzeit zusammengestellt. Das ausgebildete Selektivitätsmaximum der Methacrylsäure verschiebt sich entlang des Katalysatorbetts, mit zunehmender Standzeit zu höheren Verweilzeiten und Umsätzen. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Desaktivierung an einem Punkt der maximalen Belastung am Eintritt der Katalysatorschüttung am stärksten ausgeprägt ist.

**Tabelle 5-3: Einfluss der Standzeit auf die katalytische Eigenschaften (Umsatz und Selektivität).  $T_R = 300\text{ °C}$ ; 3,4 Vol.-% MAC; MAC:O<sub>2</sub> = 1:2.**

Katalysator (-)	Umsatz <sup>[1]</sup> (%)	Max. Selektivität bei		Max. Selektivität (%)		
		$\tau_{\text{mod}}$ (kg·s/m <sup>3</sup> )	X <sub>MAC</sub> (%)	MAA	CO <sub>x</sub>	HAc
Phase I	81,1	52,2	13,0	88,6	7,1	4,3
Phase II	78,1	327,5	16,7	89,2	7,2	3,6
Phase III	68,9	557,2	18,9	90,5	5,9	3,6
Phase IV	64,1	1234,4	27,0	88,2	7,6	4,2

<sup>[1]</sup> am Ende von Reaktor 2 (ZS 16)

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die irreversible Desaktivierung bei der selektiven Oxidation von Methacrolein sich hauptsächlich durch einen Rückgang des Umsatzes bemerkbar macht, der bei niedrigen Reaktortemperaturen stärker ausgeprägt ist. Ein Einfluss auf die Produktverteilung ist nur unter sauerstoffarmen Bedingungen zu beobachten und vermutlich durch die vermehrte Totaloxidation von Methacrylsäure zu Kohlenstoffoxiden zu erklären. Der Desaktivierungsprozess findet verstärkt am Eintritt des Katalysatorbetts statt und führt so zu einer Verschiebung des Selektivitätsmaximums der Methacrylsäure mit zunehmender Standzeit.

Die Ursache für das beobachtete Desaktivierungsverhalten ist zum einem auf eine strukturelle Schädigung der Heteropolysäure mit zunehmender Standzeit zurückzuführen, die sich hauptsächlich durch ein vermindertes Redox-Verhalten bemerkbar macht. Zum anderem ist weiter anzunehmen, dass der gemessene Masseverlust der Heteropolysäure zu einer Minderung der aktiven Zentren für die selektive Oxidation von Methacrolein führen. Die Bildung von MoO<sub>3</sub> auf der Oberfläche der Heteropolysäure könnte des Weiteren eine Blockade von aktiven Zentren hervorrufen.

## 6 Ergebnisse III: Kinetisches Modell und Parameteranpassung

Auf Basis der reaktionstechnischen Messungen aus vorherigen Kapiteln wird in diesem Abschnitt ein kinetisches Modell entwickelt und angepasst. Hierbei wurden die Ergebnisse der reaktionstechnischen Messungen an dem Phase I und Phase III Katalysator verwendet. Diese Messwerte konnten durch Variation aller Versuchsparameter, wie in Tabelle 3-4 beschrieben, unter stationären Bedingungen aufgenommen werden. Für die Betrachtung der starken Desaktivierung am Katalysator der Alterungsphase IV wurden lediglich Referenzmessungen bei 3,4 Vol.-% MAC,  $T_R = 300 \text{ °C}$  und  $\text{MAC}:\text{O}_2 = 1:2$  durchgeführt. Ziel ist ein valides Modell zur Beschreibung der Reaktionskinetik, welches ebenfalls zur Abbildung der Kinetik von Katalysatoren unterschiedlicher Alterungsphasen genutzt werden kann.

### 6.1 Aufstellung der Zeitgesetze

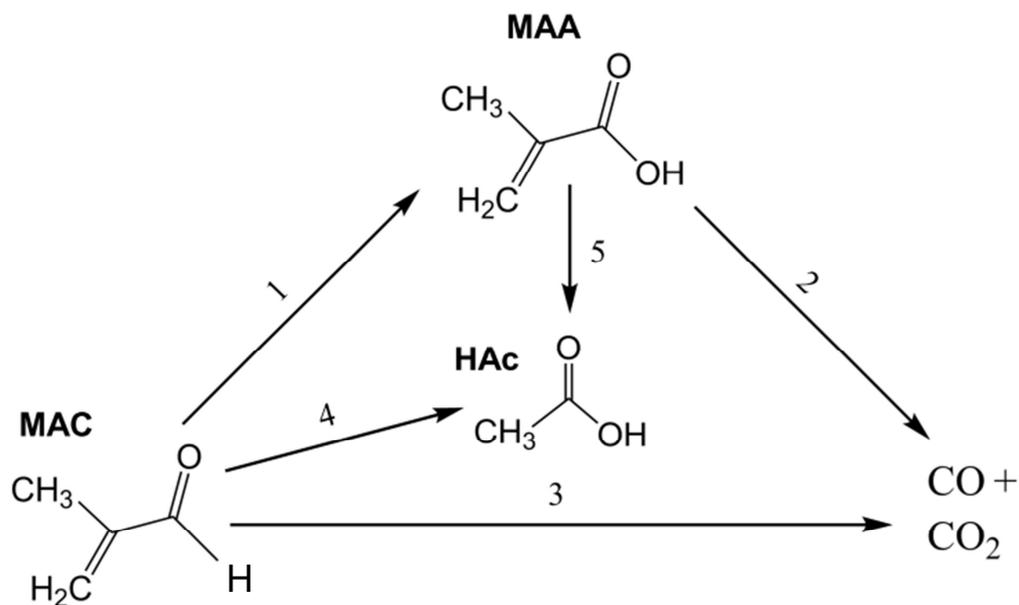
Die partielle Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure an einer Heteropolysäure wird in Anlehnung eines Mars van Krevelen-Modells beschrieben [65]. Dabei stehen die Reduktion des Katalysators – die Oxidation des Edukts – und die Reoxidation der reduzierten Zentren mit Gasphasensauerstoff in Konkurrenz zueinander. Des Weiteren postulierten Deußer et al. [7], dass die Oxidation von Methacrolein und von Methacrylsäure an zwei unterschiedlichen aktiven Zentren abläuft. Dies wird in dieser Arbeit durch die Einführung spezifischer Oxidationsgrade  $\theta_1$  und  $\theta_2$  berücksichtigt. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass dies nicht messbare Größen darstellt und das damit entwickelte Modell lediglich die quantitative Beschreibung der Konzentrationsverläufe ermöglicht.

Folgende Annahmen wurden für die Entwicklung des kinetischen Modells getroffen:

- Die Oxidation von Methacrolein (Reaktionspfade 1,3,4) laufen durch Gittersauerstoff des aktiven Zentrums 1 ab.
- Die Oxidation von Methacrylsäure (Reaktionspfade 2,5) laufen durch Gittersauerstoff des aktiven Zentrums 2 ab.

- Die in Kapitel 4.6 diskutierte Totaloxidation von Essigsäure zu Kohlenstoffoxiden ab 320 °C liegt oberhalb der relevanten Betriebsparameter und wird daher in dem hier entwickelten Kinetikmodell nicht betrachtet.
- Weiterer Nebenkomponenten wie Aceton, Acrolein, Acrylsäure oder Methylmethacrylat werden nicht mit in das kinetische Modell aufgenommen, da diese nur in geringen Konzentrationen im Reaktionsgas enthalten sind.
- Der in Kapitel 2.2.6 erläuterte Einfluss von Wasserdampf auf das Reaktionsgeschehen wurde ebenfalls nicht betrachtet, da alle Versuche bei einem konstanten Wasserdampfgehalt durchgeführt wurden.
- Die Teilreaktionen im Reaktionsnetz laufen vollständig nach den Reaktionsgleichungen (6-1) bis (6-5) ab. Es werden weder Adsorptions-/Desorptionsverhalten noch Elementarreaktionen betrachtet.

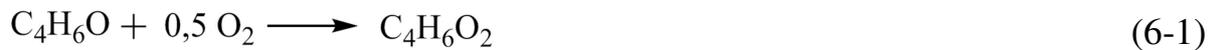
Durch die getroffenen Annahmen ergibt sich das Reaktionsnetz in Abbildung 6-1.



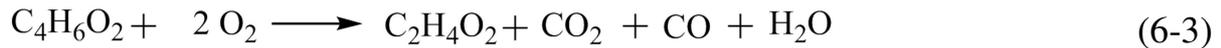
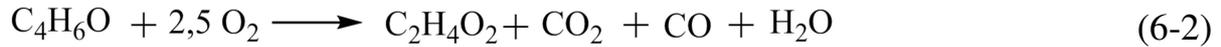
**Abbildung 6-1:** Aus den experimentellen Messwerten abgeleitetes Reaktionsnetz für die Modellierung der Reaktionskinetik.

Die Reaktionsgleichungen der einzelnen Reaktionspfade lassen sich folgendermaßen zusammenfassen.

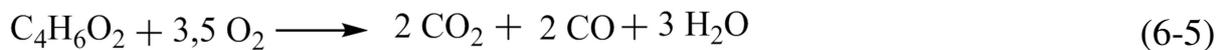
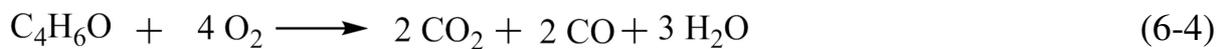
Partielle Oxidation:



Nebenreaktion:



Totaloxidation:



Den stöchiometrischen Koeffizienten für Sauerstoff liegt die Annahme zugrunde, dass sowohl bei der Bildung von Essigsäure als auch bei der Totaloxidation Kohlenstoffmonoxid und -dioxid zu gleichen Teilen gebildet werden. Bislang ist es noch nicht zweifelsfrei geklärt zu welchem Anteil sich Kohlenstoffmonoxid und -dioxid bei den Nebenreaktionen und Totaloxidation bilden. Die angenommene Verteilung beschreibt allerdings die Messergebnisse aus Kapitel 4.1 und 4.6 am besten. Im Folgenden werden Kohlenstoffmonoxid und -dioxid zu  $\text{CO}_x$  zusammengefasst. Die Anpassung der simulierten Konzentrationsverläufe an die experimentellen Messwerte erfolgt durch Lösen der quasi-stationären 1-D Reaktorbilanz für jede Komponente.

$$\frac{d\dot{n}_{MAC}}{dm_{Kat}} + r_1 + r_3 + r_4 = 0 \quad (6-6)$$

$$\frac{d\dot{n}_{MAA}}{dm_{Kat}} - r_1 + r_2 + r_5 = 0 \quad (6-7)$$

$$\frac{d\dot{n}_{COx}}{dm_{Kat}} - 4 r_2 - 4 r_3 - 2 r_4 - 2 r_5 = 0 \quad (6-8)$$

$$\frac{d\dot{n}_{HAC}}{dm_{Kat}} - r_4 - r_5 = 0 \quad (6-9)$$

Die jeweilige Reaktionsgeschwindigkeit  $r_i$  entspricht den angebenen Reaktionspfad aus Abbildung 6-1. Die Reoxidation des Katalysators lässt sich durch einen Potenzansatz als Funktion der Sauerstoffkonzentration und der Anzahl der reduzierten Zentren darstellen. Es wird angenommen, dass bei der Reoxidation jeweils elementarer Sauerstoff in das Sauerstoffgitter des Katalysators eingebaut wird. Dem entsprechend wird die Reaktionsordnung in Sauerstoff auf 0,5 festgelegt.

Für die Abreaktionsgeschwindigkeit von Methacrolein mit Gittersauerstoff am aktiven Zentrum 1 gilt:

$$-r_1 = k_1 \cdot c_{MAC} \cdot \theta_1 \quad (6-10)$$

$$-r_3 = k_3 \cdot c_{MAC} \cdot \theta_1 \quad (6-11)$$

$$-r_4 = k_4 \cdot c_{MAC} \cdot \theta_1 \quad (6-12)$$

Die Summe des verbrauchten Gittersauerstoffes pro Zeiteinheit für die Oxidation von Methacrolein entspricht in einem stationären Zustand gleich der Reoxidationsgeschwindigkeit dieser reduzierten Zentren durch Sauerstoff aus der Gasphase. Der Sauerstoffverbrauch jeder Reaktion wird durch die stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_k$  von Sauerstoff aus Gleichung (6-1), (6-2) und (6-4) berücksichtigt.

$$-r_{O_2,1} = \nu_1 r_1 + \nu_3 r_3 + \nu_4 r_4 = k_{O_2,1} \cdot c_{O_2}^{0,5} (1 - \theta_1) \quad (6-13)$$

Für die Abreaktionsgeschwindigkeit von Methacrylsäure am aktiven Zentrum 2 gilt analog:

$$-r_2 = k_2 \cdot c_{MAA} \cdot \theta_2 \quad (6-14)$$

$$-r_5 = k_5 \cdot c_{MAA} \cdot \theta_2 \quad (6-15)$$

$$-r_{O_2,2} = \nu_2 r_2 + \nu_5 r_5 = k_{O_2,2} \cdot c_{O_2}^{0,5} (1 - \theta_2) \quad (6-16)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (6-10) - (6-12) in (6-13) bzw. Gleichung (6-14) - (6-15) in (6-16) und auflösen nach dem Oxidationszustand  $\theta_i$  ergibt sich:

$$\theta_1 = \frac{k_{O2,1} \cdot c_{O2}^{0,5}}{k_{O2,1} \cdot c_{O2}^{0,5} + (\nu_1 \cdot k_1 + \nu_3 \cdot k_3 + \nu_4 \cdot k_4) \cdot c_{MAC}} \quad (6-17)$$

und

$$\theta_2 = \frac{k_{O2,2} \cdot c_{O2}^{0,5}}{k_{O2,2} \cdot c_{O2}^{0,5} + (\nu_2 \cdot k_2 + \nu_5 \cdot k_5) \cdot c_{MAA}} \quad (6-18)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten aller Teilreaktionen sowie die der Reoxidation werden über einen Arrhenius-Ansatz beschrieben.

$$k_i = k_{i,\infty} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,i}}{R \cdot T}\right) \quad (6-19)$$

$$k_{O2} = k_{O2,\infty} \cdot \exp\left(-\frac{E_{O2,i}}{R \cdot T}\right) \quad (6-20)$$

mit	$k_{i,\infty}$	Frequenzfaktor der Reaktion i ( $\text{m}^3/\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{s}$ )
	$E_{A,i}$	Aktivierungsenergie der Reaktion i (kJ/mol)
	$k_{O2,\infty}$	Frequenzfaktor der Reaktion für die Reoxidation mit Methacrolein und Methacrylsäure als Edukt ( $\text{mol}^{0,5} \cdot \text{m}^{1,5}/\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{s}$ )
	$E_{O2,i}$	Aktivierungsenergie der Reoxidation mit Methacrolein und Methacrylsäure als Edukt (kJ/mol)
	R	Ideale Gaskonstante (J/mol·K)
	T	Temperatur (K)

Dabei sind die  $k_{i,\infty}$ ,  $k_{O2,\infty}$  und  $E_{A,i}$ ,  $E_{O2,i}$  Modellparameter, die für alle Temperaturen gleichzeitig angepasst werden.

### 6.1.1 Anpassung der kinetischen Parameter

Die Anpassung der kinetischen Parameter an die experimentellen Ergebnisse erfolgt mit Hilfe des Programms MATLAB<sup>®</sup> (Version R 2013a, The Math Works, Inc.). Der Programmablaufplan ist in Abbildung 6-2 dargestellt.

Die Anpassung der simulierten Daten an die gemessenen Werte erfolgt durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate über die MATLAB-Funktion `lsqnonlin-Solver`. Hierfür wird zunächst eine Zielfunktion  $F$  nach Gleichung (6-21) definiert.

$$F = \sum_{j=1}^{Exp} \sum_{i=1}^{Sub} \left( \frac{c_{sim} - c_{gem}}{c_{gem}} \right)_j^2 \quad (6-21)$$

In dieser Funktion werden die Fehlerquadrate über alle durchgeführten Experimente und für alle verwendeten Substanzen (MAC, MAA, HAc, CO<sub>x</sub> und O<sub>2</sub>) summiert. Die Differenz zwischen den simulierten und gemessenen Konzentrationen wird nochmals auf die gemessene Konzentration normiert, um eine Gewichtung von hohen Konzentrationen zu vermeiden.

Zur Berechnung der simulierten Konzentration wird innerhalb des `lsqnonlin-Solvers` zunächst aus den entwickelten Stoffbilanzen ein Differentialgleichungssystem entwickelt. Diesem System liegen die stöchiometrischen Koeffizienten der einzelnen Teilreaktionen zugrunde, die in Tabelle 6-1 aufgestellt sind.

**Tabelle 6-1: Differentialgleichungssystem mit den stöchiometrische Koeffizienten der Bildungs- und Abreaktionen bei der partiellen Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure.**

Reaktion	MAC	MAA	HAc	CO <sub>x</sub>	O <sub>2</sub>
r <sub>1</sub>	-1	1	0	0	-0,5
r <sub>2</sub>	0	-1	0	4	-3,5
r <sub>3</sub>	-1	0	0	4	-4
r <sub>4</sub>	-1	0	1	2	-2,5
r <sub>5</sub>	0	-1	1	2	-2

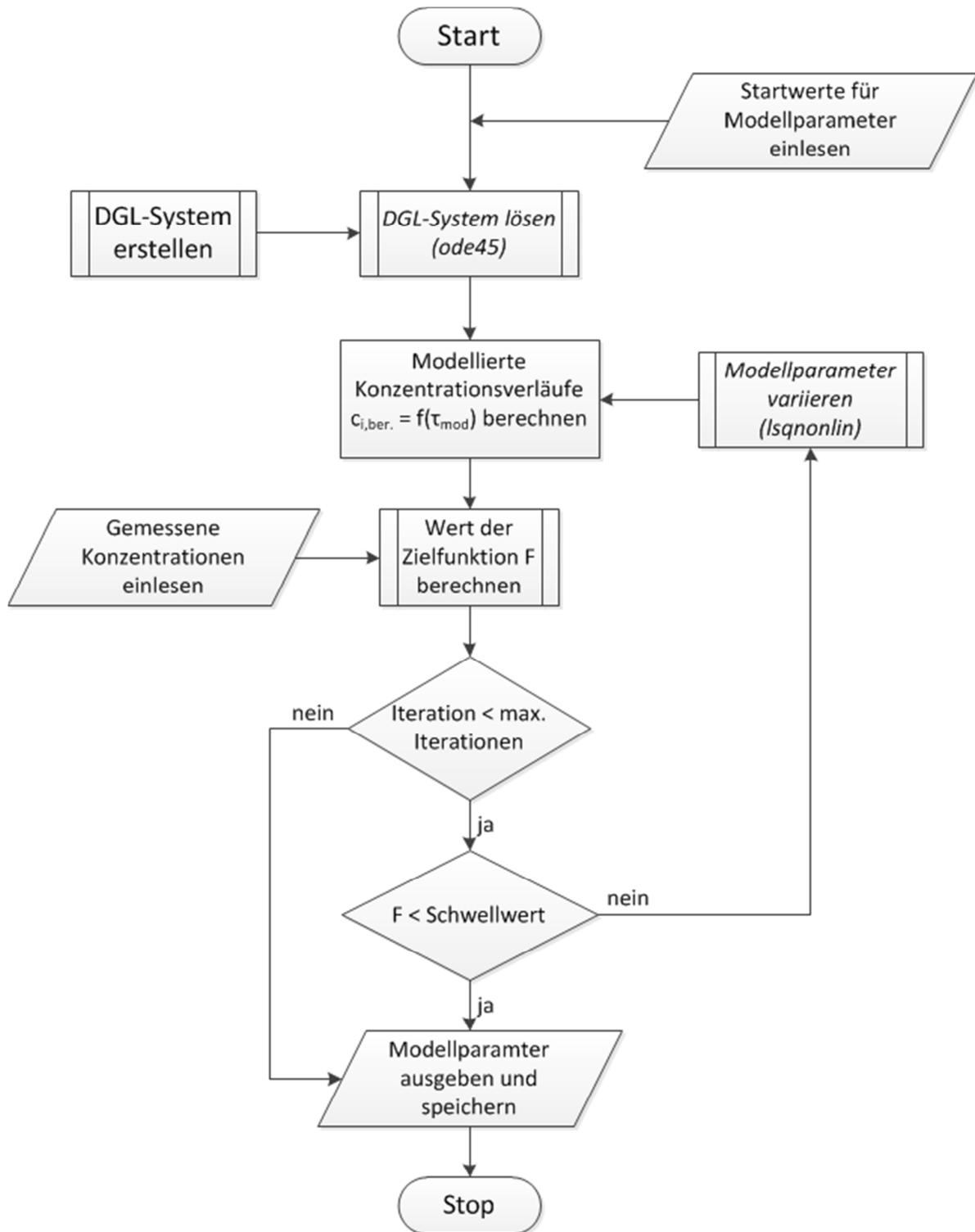


Abbildung 6-2: Ablaufprogramm zur Anpassung der kinetischen Parameter in MATLAB®.

Die Integration der Stoffbilanzen erfolgt durch die MATLAB-Funktion ode45-Solver und liefert die simulierte Konzentration jeder Substanz als Funktion der modifizierten Verweilzeit. Diese Anpassung wird unter Variation der Anpassungsparameter so lange durchlaufen, bis die vorgegebene minimale Abweichung zwischen simulierten und gemessenen Wert erreicht ist, oder die maximale Anzahl an Iterationsschritten überschritten wird. Zur Vermeidung von lokalen Nullstellen wird die Schrittweite der Änderung der Anpassungsparameter manuell nach jedem Programmdurchlauf herabgesetzt und die berechneten Parameter werden als Startwerte benutzt. Durch diese Methode kann eine hohe Genauigkeit der Anpassung erreicht werden bei einer gleichzeitigen Variation der Anpassungsparameter in einem weiten Bereich.

Für die Anpassung der kinetischen Parameter werden zunächst die Sauerstoffparameter für die Oxidationszustände in Gleichung (6-17), (6-18) und (6-20) aus den Messergebnissen der Sauerstoffvariation (Kapitel 4.4) ermittelt. Die so gewonnenen Parameter werden im nächsten Programmdurchlauf als Startwerte eingesetzt und die restlichen Anpassungsparameter bestimmt. Hierfür werden die Simulationsparameter gleichzeitig an alle Messergebnisse der drei Eingangskonzentrationen an Methacrolein, den fünf eingestellten Reaktortemperaturen bei jeweils 15 modifizierten Verweilzeiten für fünf Substanzen angepasst.

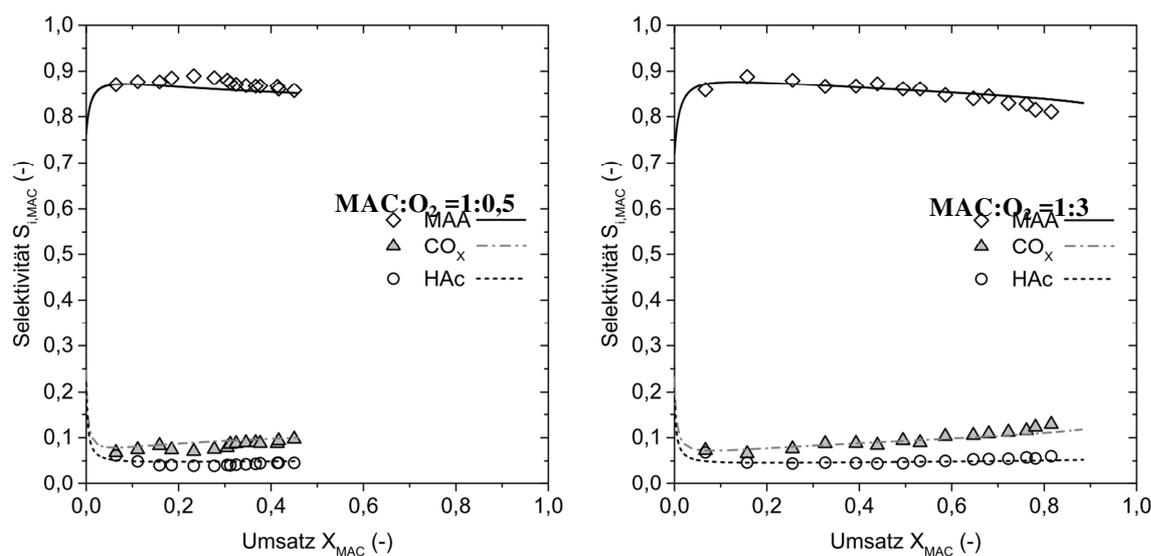
Die Güte der Anpassung wird über ein Konfidenzintervall mit einem Konfidenzniveau von 95 % überprüft. Die ermittelten Ober- und Untergrenzen – in den folgenden Ergebnissen als  $\pm$  Bereich angegeben – bilden den Bereich ab, in dem die bereits gemittelten Parameter des Solvers (Schätzer) mit einer Sicherheit von 95 % liegen. Durch eine höhere Anzahl an Messungen würde sich ein Mittelwert nur geringfügig ändern, wohingegen das Konfidenzintervall kleiner würde. Dem entsprechend deuten enge Konfidenzintervalle auf eine hohe Sicherheit der Richtigkeit des berechneten Parameters hin. Umfasst allerdings das Konfidenzintervall den Wert Null (z.B.: durch eine größere Untergrenze als der gefundene Wert des Parameters) verliert dieser Parameter seine Signifikanz. Denn könnte dieser Parameter durch den Wert Null ausgedrückt werden, ist dieser für die Anpassung des Modells irrelevant bzw. weniger signifikant.

## 6.2 Ergebnisse und Diskussion der Modellierung am Katalysator der Phase I

Der Einfluss der Eingangskonzentration an Sauerstoff wird durch die Variation des MAC:O<sub>2</sub>-Verhältnisses experimentell bei einer MAC-Konzentration im Eintritt von 2,4 bzw. 3,4 Vol.-% bei variabler Reaktortemperatur bestimmt. Die Ergebnisse dieser Modellierung sind in Abbildung 6-3, sowie im Anhang 12.13 ergänzend dargestellt. Die Ergebnisse für die Reoxidationsparameter sind in Tabelle 6-2 zusammengefasst und dienen als Startparameter für die Modellierung zur Bestimmung der restlichen Anpassungsparameter unter Variation der Methacrolein Eintrittskonzentration und Reaktortemperatur. Zusätzlich werden die berechneten Konfidenzintervalle als Ober- und Untergrenzen für die jeweiligen Startparameter gesetzt.

**Tabelle 6-2: Anpassungsparameter der Reoxidation des Katalysators der Alterungsphase I aus der Modellierung der Reaktionskinetik unter Variation des MAC:O<sub>2</sub> Verhältnisses und der Reaktortemperatur.**

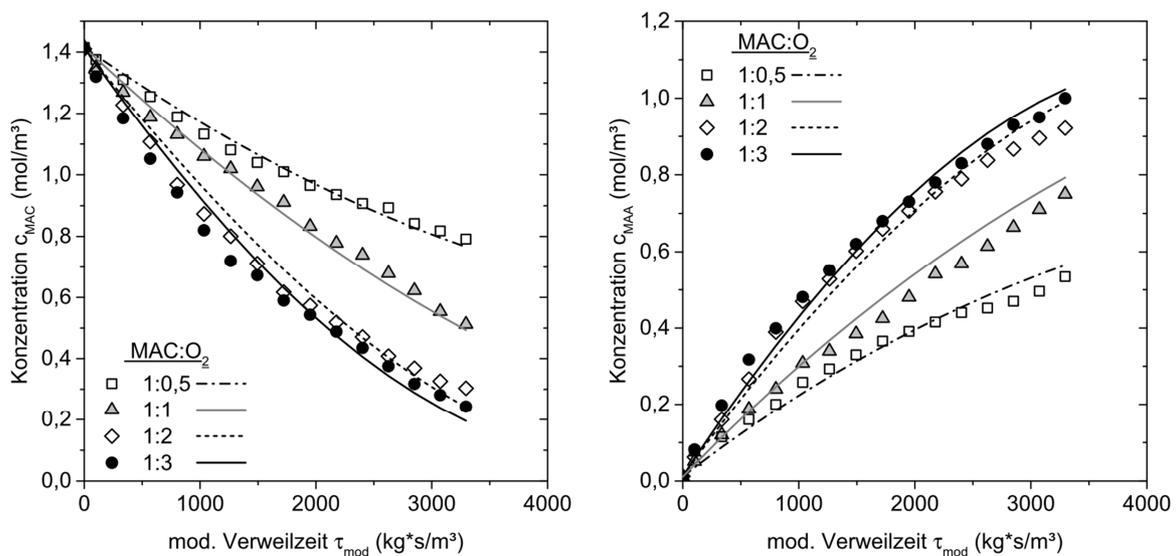
Parameter	Wert	Konfidenzintervall (95 %)
$k_{\infty;O_2,1}$ (mol <sup>0,5</sup> ·m <sup>1,5</sup> /s·kg)	$1,33 \cdot 10^4$	$\pm 0,21 \cdot 10^4$
$k_{\infty;O_2,2}$ (mol <sup>0,5</sup> ·m <sup>1,5</sup> /s·kg)	$2,08 \cdot 10^4$	$\pm 0,97 \cdot 10^4$
$E_{A,O_2,1}$ (kJ/mol)	84,8	$\pm 5,8 \cdot 10^{-3}$
$E_{A,O_2,2}$ (kJ/mol)	90,7	$\pm 3,5 \cdot 10^{-2}$



**Abbildung 6-3: Vergleich der experimentellen Messwerte (Symbole) mit den Ergebnissen der Modellierung (Kurven). Auftragung der Selektivität zu MAA, CO<sub>x</sub> und HAc als Funktion des Methacrolein-Umsatzes. T<sub>R</sub> = 300 °C, variables MAC:O<sub>2</sub> Verhältnis, Phase I.**

Der Verlauf der Reaktorselektivitäten zu Methacrylsäure, Kohlenstoffoxide und Essigsäure als Funktion des Methacrolein-Umsatzes zeigt eine gute Beschreibung der Produktverteilung durch das Modell. Bei sehr geringen Umsätzen  $< 5\%$  führen bereits kleinste Abweichungen in den simulierten Werten zu großen Schwankungen in der Selektivität. Trotzdem können Selektivitäten bis hin zu den initialen Selektivitäten hinreichend genau angepasst werden.

Die ermittelten Aktivierungsenergien für die Reoxidation an den aktiven Zentren für die Oxidation von Methacrolein und Methacrylsäure weisen ein sehr enges Konfidenzintervall auf und beschreiben daher die experimentellen Ergebnisse sehr gut. Bei der Anpassung des Frequenzfaktors für die Methacrylsäure-Oxidation ist ein größerer möglicher Wertebereich zu beobachten. Dieser Zusammenhang zeichnet sich, wie in Abbildung 6-4 dargestellt, durch eine vergleichsweise ungenaue Anpassung bei hohen Sauerstoffanteilen aus.



**Abbildung 6-4: Konzentrationsverläufe für MAC und MAA als Funktion der modifizierten Verweilzeit unter Variation des MAC:O<sub>2</sub> Verhältnisses. Auftragung der Messdaten (Symbole) und Ergebnisse aus der Modellrechnung (Kurven) bei T<sub>R</sub> = 300 °C, Phase I.**

Basierend auf dieser ersten Anpassung werden im Folgenden alle weiteren Anpassungsparameter für alle durchgeführten Experimente bei einem festen MAC:O<sub>2</sub> Verhältnis von 1:2 gleichzeitig angepasst. In Abbildung 6-5 sind exemplarisch die modellierten Verläufe und die gemessenen Werte bei einer Eintrittskonzentration von 2,4 Vol.-% MAC dargestellt. Ergänzende Messungen sind im Anhang 12.13 zusammen gestellt. Die berechneten Anpassungsparamete-

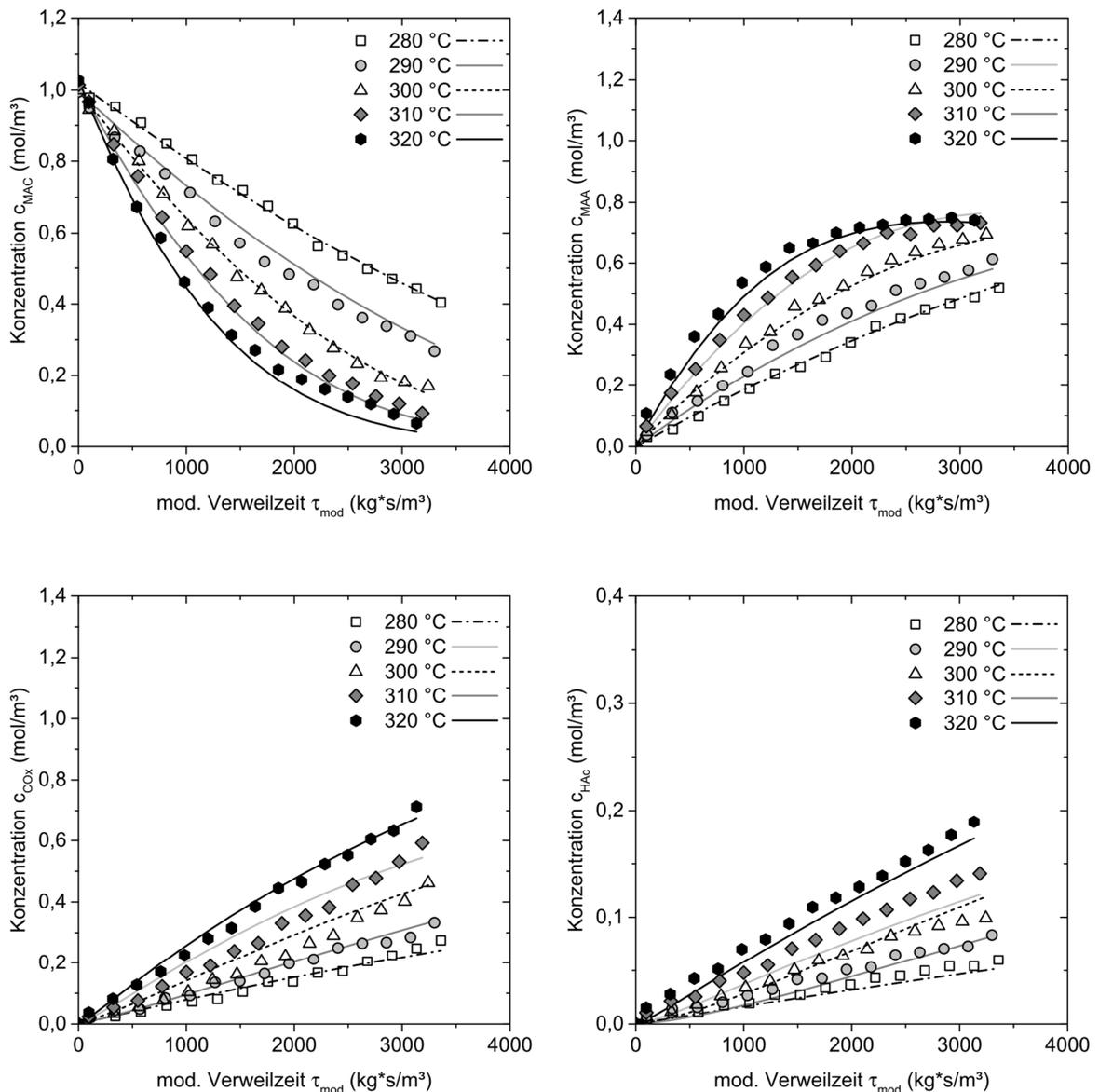
ter, welche die gemessenen Verläufe am besten wiedergeben sind in Tabelle 6-3 aufgelistet.

**Tabelle 6-3: Anpassungsparameter der modellierten Reaktionskinetik für alle Eintrittskonzentrationen an MAC,  $T_R = 280 - 320$  °C und allen modifizierten Verweilzeiten bei MAC:O<sub>2</sub> = 1:2, Phase I.**

Parameter	Wert	Konfidenzintervall (95 %)
$k_{\infty,1}$ (mol·m <sup>3</sup> /s·kg)	$4,76 \cdot 10^5$	$\pm 5,30 \cdot 10^4$
$k_{\infty,2}$ (mol·m <sup>3</sup> /s·kg)	$0,75 \cdot 10^5$	$\pm 3,70 \cdot 10^4$
$k_{\infty,3}$ (mol·m <sup>3</sup> /s·kg)	$0,13 \cdot 10^5$	$\pm 0,27 \cdot 10^4$
$k_{\infty,4}$ (mol·m <sup>3</sup> /s·kg)	$0,25 \cdot 10^5$	$\pm 1,34 \cdot 10^4$
$k_{\infty,5}$ (mol·m <sup>3</sup> /s·kg)	$2,43 \cdot 10^5$	$\pm 2,13 \cdot 10^4$
$E_{A,1}$ (kJ/mol)	96,9	$\pm 2,40 \cdot 10^{-3}$
$E_{A,2}$ (kJ/mol)	106,8	$\pm 1,20$
$E_{A,3}$ (kJ/mol)	101,4	$\pm 6,32 \cdot 10^{-2}$
$E_{A,4}$ (kJ/mol)	97,3	$\pm 6,70 \cdot 10^{-2}$
$E_{A,5}$ (kJ/mol)	102,8	$\pm 0,16$

Aus mathematischer Sicht beschreibt das Modell die gemessenen Werte ausreichend genau. Die simulierten Kurven stellen die Messwerte gut dar und die engen Konfidenzintervalle bestätigen die Signifikanz der einzelnen Parameter. Die erlaubte Schrittweite der Anpassungsparameter wird zur Vermeidung von lokalen Minima zunächst groß gewählt ( $\pm 0,1$  mol/m<sup>3</sup>) und deckt damit ein großes Untersuchungsintervall ab. Eine sukzessive Verkleinerung (bis  $\pm 0,0001$  mol/m<sup>3</sup>) dieses Intervalls unter einer iterativen Anpassung der Startparameter führt so zu einer schnellen Korrelierung der Parameter mit einer gleichzeitig steigenden Genauigkeit. Wichtiger ist allerdings, dass die bestimmten Parameter in einem reaktionstechnisch sinnvollen Bereich liegen. Die aufgeführten Aktivierungsenergien liegen alle in einem engen Wertebereich und decken sich daher mit den experimentellen Ergebnissen. Denn wie in Kapitel 4.2 beschrieben, ändert sich die Produktverteilung durch eine Temperaturänderung nur geringfügig. Die Schlussfolgerung, dass alle Aktivierungsenergien etwa den gleichen Wert annehmen müssen wird durch die Modellierung bestätigt. Die im Vergleich zu den Reaktionspfaden 1,3 und 4 leicht erhöhte Aktivierungsenergie für die Totaloxidation der Methacrylsäure (Pfad 2) kann den gemessenen Temperatureinfluss aus Kapitel 4.2 darstellen. Des Weiteren untermauert die erfolgreiche Anpassung von Reaktionspfad 5 (Abbildung 6-1, Bildung von HAc aus MAA), die durch eine MAA Dosierung gezeigt parallel Bildung von Essigsäure aus Methacrylsäure.

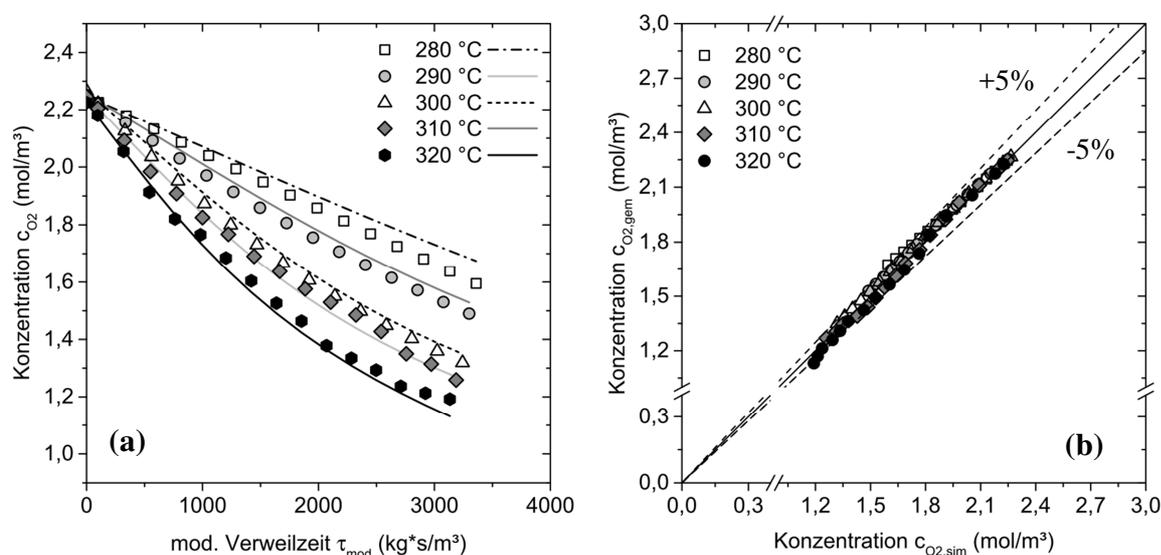
Ein zusätzlich zugelassener Reaktionspfad 6 für die Totaloxidation von Essigsäure zu Kohlenstoffoxiden führte nicht zu einer Verbesserung der Anpassung. Außerdem wiesen die zusätzlichen eingeführten Parameter einen hohen und Null umfassenden Konfidenzintervall auf, wodurch die Notwendigkeit dieser Parameter für die Lösung des mathematischen Modells gering ist.



**Abbildung 6-5: Konzentrationsverläufe der Messdaten (Symbole) und der Ergebnisse aus der Modellrechnung (Kurven) als Funktion des Methacrolein-Umsatzes. Auftragung der Konzentrationen zu MAC, MAA,  $\text{CO}_x$  und HAC im Temperaturbereich von 280 – 320 °C bei 2,4 Vol.-% MAC, MAC: $\text{O}_2$  = 1:2, Phase I.**

Zusätzlich wird zu den bisher gezeigten Komponenten die Sauerstoffkonzentration angepasst, wie in Abbildung 6-6 dargestellt. Dabei spielt der Sauerstoff eine entscheidende Rolle bei der korrekten Beschreibung der Oxidation /

Reoxidationszyklen des Katalysators, sowie des Sauerstoffbedarfs aller oxidierten Stoffe. Eine mangelhafte Beschreibung der genannten Redox-Zyklen, als auch ein fehlerhaft interpretiertes Reaktionsnetz samt der stöchiometrischen Koeffizienten könnte zwar zu einer hinreichenden Anpassung der organischen Stoffe führen, allerdings nicht zu guten Sauerstoffanpassung. Daher kann die Anpassung der Sauerstoffkonzentration als maßgeblich für die Anpassungsgüte, dargestellt durch das Paritätsdiagramm in Abbildung 6-6 (b), des gesamten Modells betrachtet werden.



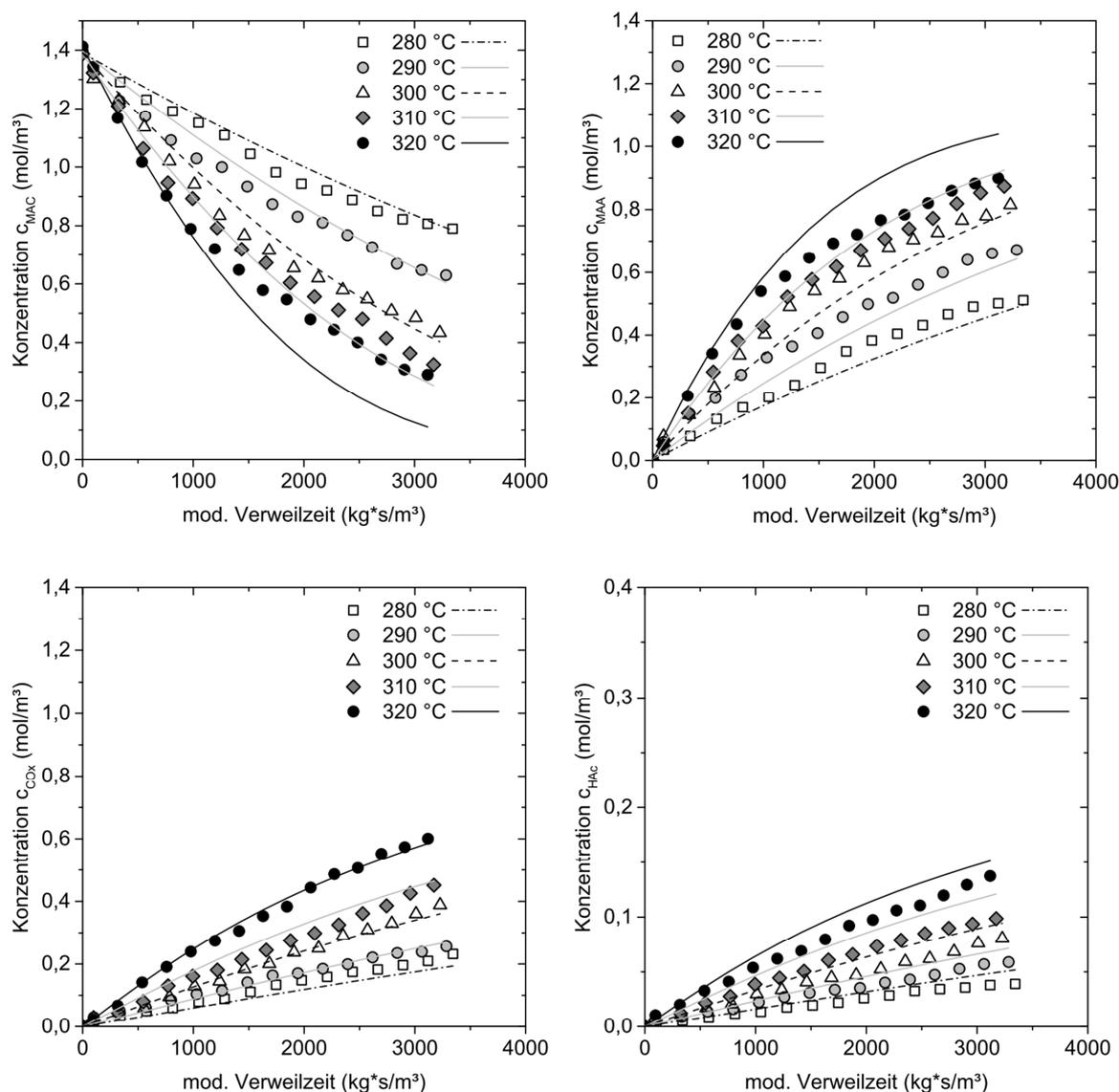
**Abbildung 6-6:** Ergebnisse der Modellrechnung (Kurven) der Sauerstoff-Messdaten (Symbole) im Temperaturbereich von 280 – 320 °C bei 2,4 Vol.-% MAC, MAC:O<sub>2</sub> = 1:2, Phase I. (a) Konzentrationsverläufe von Sauerstoff als Funktion der modifizierten Verweilzeit Messwerte. (b) Paritätsdiagramm für die mathematische Modellierung.

### 6.3 Ergebnisse und Diskussion der Modellierung an Katalysatoren erhöhter Standzeit

Wie in Kapitel 5 diskutiert, ist die Desaktivierung mit zunehmender Standzeit hauptsächlich durch einen Umsatzrückgang gekennzeichnet. Die Produktverteilung bei einem MAC:O<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:2 war bezogen auf den frischen Katalysator nahezu konstant. Prinzipiell sind zur Beschreibung der Konzentrationsverläufe am Katalysator der Phase III mehrere Erweiterungen des bestehenden Kinetikmodells denkbar. Zum einen könnte der beobachtete Masseverlust der Heteropolysäure durch eine Verminderung der modifizierten Verweilzeit berücksichtigt werden und würde somit zu einer Verschiebung aller Konzentrati-

onsverläufe zu niedrigeren Verweilzeiten führen. Zum anderen könnte der Rückgang der Aktivität bei annähernd gleicher Produktverteilung durch die Anpassung der kinetischen Parameter für die Reoxidation der Heteropolysäure realisiert werden. Letztendlich dienen beide Ansätze zur Implementierung eines Faktors in den Zeitgesetzten des mathematischen Modells, um den Verlauf der gemessenen Konzentrationen hinreichend gut abbilden zu können.

Im Folgenden wurde nur auf die Anpassung der kinetischen Parameter der Reoxidation eingegangen. Diese Erweiterung des bestehenden Kinetikmodells wurde gewählt, um den in Kapitel 5.1 diskutierten Temperatureinfluss auf die Aktivität besser abbilden zu können. Für die Anpassung der kinetischen Parameter des Katalysators der Alterungsphase III wurden daher die Geschwindigkeitskoeffizienten aller Teilreaktionen (Tabelle 6-3) konstant gehalten. Lediglich Parameter, die die Reoxidation des Katalysators beschreiben wurden angepasst. Abbildung 6-7 zeigt die Konzentrationsprofile als Funktion der modifizierten Verweilzeit für den Phase III Katalysator. Die simulierten Werte können den Verlauf der experimentellen Methacrolein-Konzentrationen bis zu einer Reaktortemperatur von 310 °C mit einer Genauigkeit von  $\pm 5\%$  abbilden. Während die Konzentrationsverläufe für die Kohlenstoffoxide hinreichend gut beschrieben werden können, werden die simulierten Werte für Methacrylsäure tendenziell unterschätzt und für Essigsäure überschätzen. Die Anpassung der simulierten Konzentrationsverläufe bei 320 °C ist lediglich für die Kohlenstoffoxide befriedigend. Das Modell kann die Konzentrationsverläufe für Methacrolein, Methacrylsäure und Essigsäure mit nur großen Abweichungen von den experimentellen Ergebnissen von bis zu 18 % wiedergeben. Die Ursache hierfür könnte durch die fortschreitenden Desaktivierung erklärt werden. Alle Messwerte bei 320 °C wurden aufgrund der hohen thermischen Belastung des Katalysators am Ende der Messmatrix aufgenommen. Die simulierten Umsätze bei 320 °C sind erwartungsgemäß höher, als die effektiv gemessenen Werte und können daher den Verlauf der Konzentrationen über die modifizierte Verweilzeit nicht gut darstellen. Wie in Kapitel 6.1.1 erläutert werden die Parameter der Simulation gleichzeitig an alle Messwerte angepasst. Somit wirkt sich die schlechte Anpassung für die Konzentrationsverläufe bei 320 °C zum Teil auch auf die Anpassung der übrigen Werte aus.



**Abbildung 6-7: Konzentrationsverläufe der Messdaten (Symbole) und der Ergebnisse aus der Modellrechnung (Kurven) als Funktion des Methacrolein-Umsatzes. Auftragung der Konzentrationen zu MAC, MAA, CO<sub>x</sub> und HAc im Temperaturbereich von 280 – 320 °C bei 3,4 Vol.-% MAC; MAC:O<sub>2</sub> = 1:2; Phase III.**

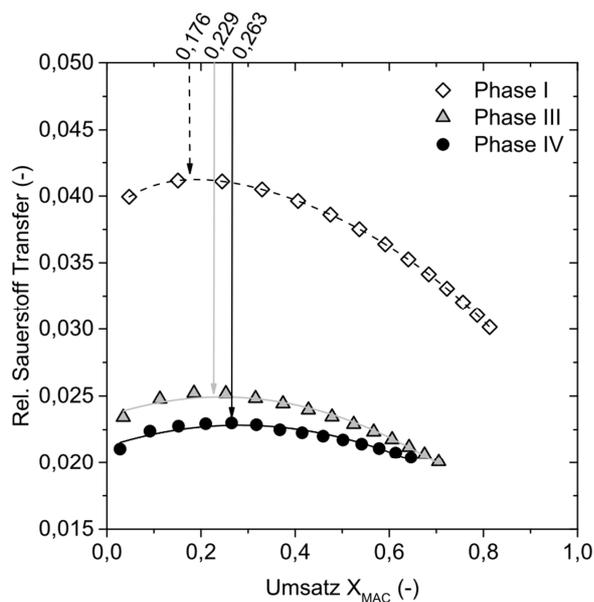
Die Anpassungsparameter der Reoxidation, die die experimentellen Ergebnisse am besten darstellen sind in Tabelle 6-4 zusammengefasst. Die angepassten Werte der Frequenzfaktoren sind im Vergleich zu der Anpassung des Katalysators der Phase I leicht erhöht. Die Aktivierungsenergien für die Reoxidation sind bei dem Katalysator der Phase III ebenfalls um etwa 7 % größer. Der Einfluss der Aktivierungsenergie ist durch die Exponential-Funktion (Gl.(6-20)) stark ausgeprägt, wodurch der Geschwindigkeitskoeffizient der die Reoxidation beschreibt insgesamt mit zunehmender Standzeit sinkt.

Der verminderte Geschwindigkeitskoeffizient für die Reoxidation der Heteropolysäure hat somit eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeiten aller Reaktionen zur Folge, die über den Austausch von Gittersauerstoff angenommen wurden. Eine Erklärung hierfür könnte die strukturelle Änderung der Heteropolysäure mit zunehmender Standzeit sein, die eine verminderte Reoxidationsgeschwindigkeit zur Folge hat. Da allerdings weder der genaue Hergang des Zerfalls der Keggin-Anionen, noch dessen Einfluss auf den Mechanismus abgeschätzt werden kann, müssen die gewonnenen Parameter kritisch betrachtet werden. Des Weiteren ist in dem verwendeten Modell der beobachtete Masseverlust der Heteropolysäure und die Bildung  $\text{MoO}_3$  nicht berücksichtigt.

**Tabelle 6-4: Anpassungsparameter der Reoxidation des Katalysators der Alterungsphase III aus der Modellierung der Reaktionskinetik unter Variation des MAC:O<sub>2</sub> Verhältnisses und der Reaktortemperatur.**

Parameter	Wert	Konfidenzintervall (95 %)
$k_{\infty;O_2,1}$ ( $\text{mol}^{0,5} \cdot \text{m}^{1,5} / \text{s} \cdot \text{kg}$ )	$2,58 \cdot 10^4$	$\pm 0,6 \cdot 10^4$
$k_{\infty;O_2,2}$ ( $\text{mol}^{0,5} \cdot \text{m}^{1,5} / \text{s} \cdot \text{kg}$ )	$2,31 \cdot 10^4$	$\pm 0,5 \cdot 10^4$
$E_{A,O_2,1}$ (kJ/mol)	90,6	$\pm 0,02$
$E_{A,O_2,2}$ (kJ/mol)	99,4	$\pm 0,08$

Zur genauen Betrachtung der Redox-Eigenschaften ist es möglich, mit Hilfe des entwickelten Modells den relativen Sauerstoffverbrauch entlang des Katalysatorbetts zu bestimmen. Während sich der globale Umsatz an Sauerstoff mit zunehmender Verweilzeit kontinuierlich verringert, zeichnet sich bei der Betrachtung der Geschwindigkeit des Sauerstoffübergangs von Katalysator zum Reaktanten eine Besonderheit ab. Durch den Sauerstoffanteil aller Reaktanten an jeder Zapfstelle kann der relativ übertragene Sauerstoff  $((\dot{n}_{O(i)} - \dot{n}_{O(i+1)}) / \dot{n}_{O(i)})$  zwischen zwei benachbarten Zapfstellen (i) und (i+1) bestimmt werden. Die Ergebnisse aus Abbildung 6-8 zeigen analog zu den experimentellen Messwerten (Tabelle 5-3), dass sich die Position des auftretenden Maximums am Sauerstoffverbrauch mit zunehmender Alterung des Katalysators zu höheren Umsätzen bzw. zu höheren modifizierten Verweilzeiten verschiebt.



**Abbildung 6-8:** Aus der Modellrechnung bestimmter relativer Sauerstoffverbrauch als Funktion des Umsatzes der Alterungsphasen I, III und IV.  $T_R = 300 \text{ °C}$ ; 3,4 Vol.-% MAC; MAC:O<sub>2</sub> = 1:2.

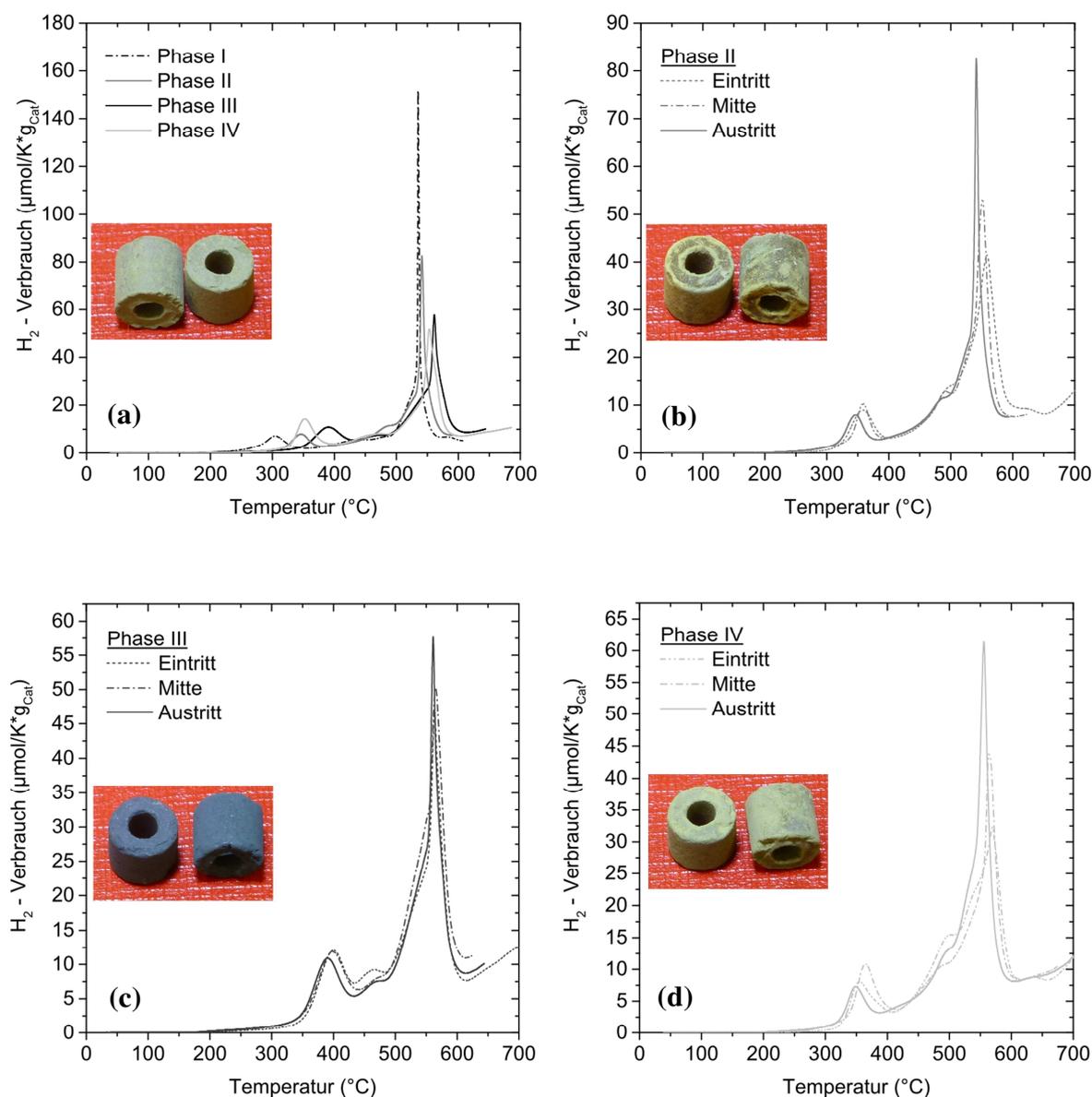
Aufgrund dieser Beobachtungen ist anzunehmen, dass die Position im Katalysatorbett mit der höchsten Methacrylsäure-Selektivität bzw. der höchsten Sauerstoffübertragung den Ort der stärksten Belastung und Ausgangspunkt für die irreversible Desaktivierung darstellt. Dieses Ergebnis spiegelt die Vermutung aus Kapitel 4.4 wieder, dass es bei der zyklisch ablaufenden Reduktion und Reoxidation des Gittersauerstoffes der Heteropolysäure mit zunehmender Standzeit zu Defekten kommt. Diese Defekte könnten zu einer Störung des Redox-Verhaltens bzw. einem vermindertem Sauerstofftransfer vom Katalysator zum Reaktanten führen, wodurch der beobachtete Rückgang des Umsatzes erklärt werden kann.

## 7 Ergebnisse IV: Ergänzende Analysen der Ausbaukatalysatoren

Ergänzend zu den in Kapitel 5 beschriebenen *ex situ* Analyse wurden weiterhin temperatur-programmierte Reduktionen und Desorptionen an Ausbaukatalysator von verschiedenen axialen Positionen aus dem Zapfstellenreaktor durchgeführt. Der frische Katalysator (Phase I) hat eine hellgrüne Farbe, die sich nach 20 Tagen (Phase II) Standzeit im Zapfstellenreaktor in grün/schwarz änderte. Der Ausbaukatalysator der BASF SE (Phase III) war blau/schwarz und verfärbte sich wieder grün/schwarz nach einer weiteren Belastung im Zapfstellenreaktor. Die Dunkelfärbung deutet auf eine partielle Reduktion der Heteropolysäure hin. In der Literatur wird dies durch die Änderung des Oxidationszustandes von  $\text{Mo}^{6+}$  zu  $\text{Mo}^{5+}$ -Anionen und einer folgenden Bildung von  $\text{MoO}_3$  erklärt [5]. Ferner wird in diesem Zusammenhang auch von einer Farbänderung durch eine irreversible Adsorption, in diesem Fall Methacrylsäure und Aceton, berichtet. Diese sollen schwersiedende Ablagerungen auf der Heteropolysäure bilden [100].

### 7.1.1 Temperatur-programmierte Reduktion

Die Temperatur-programmierte Wasserstoff-Reduktion ermöglicht eine Aussage über die Art (in Kombination mit weiteren Analysemethoden) und Anzahl der reduzierbaren Zentren einer reduzierbaren Spezies [101]. Die reduzierenden Bedingungen der verwendeten Wasserstoff-Atmosphäre können nicht direkt auf die vorherrschenden Reaktionsbedingungen der Methacrolein-Oxidation übertragen werden. Des Weiteren beruhen die Aussagen der TPR-Versuche ausschließlich auf der Analyse der Gasphase und nicht aus den Vorgängen auf der Katalysatoroberfläche während der Reaktion. Die Zuordnung der reduzierten Spezies zu den Reduktionspeaks erfolgt durch die Analyse von Referenzmaterialien (reine Oxide und Heteropolysäuren verschiedener Zusammensetzung, hergestellt wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben). Durch den spezifischen Vergleich von Katalysatoren unterschiedlicher Standzeit bezogen auf den frischen Kontakt (Phase I) sind folgende Aussagen möglich: Die Änderung der integral verbrauchte Wasserstoffmenge, bezogen auf den Phase I Katalysator, repräsentiert den Rückgang der reduzierbaren Spezies. Die Erhöhung der Peaktemperatur deutet allgemein auf eine steigende Aktivierungsenergie der Wasserstoffreduktion hin und kann durch die Änderung des Oxidationszustandes erklärt werden.

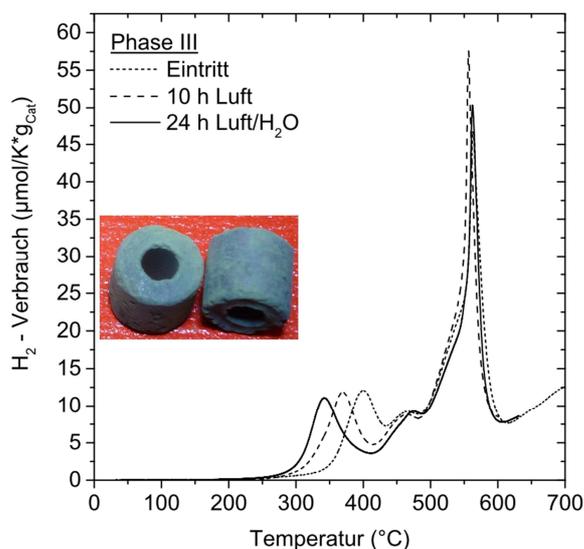


**Abbildung 7-1:  $H_2$ -Verbrauch als Funktion der Reduktionstemperatur. (a) TPR-Profil Phase I bis IV am Austritt, und Bild des Phase I Katalysators. (b-d) TPR-Profile und Bilder der Phase II bis IV orts aufgelöst im Katalysatorbett (Eintritt, Mitte und Austritt).**

Abbildung 7-1 zeigt TPR-Profile von Ausbau-Katalysatoren nach unterschiedlichen Standzeit, jeweils dargestellt als  $H_2$ -Verbrauch über die Reduktionstemperatur. Der Hauptreduktionspeaks erscheinen bei Reduktionstemperaturen zwischen 500 – 600  $^{\circ}\text{C}$ . Zhang et al. [49] konnten durch umfangreiche Strukturanalysen kupferhaltiger  $H_3\text{CsPMo}_{11}\text{VO}_{40}$  Heteropolysäuren diesen TPR-Peak der Reduzierung von  $\text{Mo}^{6+}$  und  $\text{V}^{4+}$ -Spezies zuordnen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass ohne Wechselwirkung mit Methacrolein, Heteropolysäuren bis 420  $^{\circ}\text{C}$  thermisch stabil sind [4]. Die Messung des Hauptreduktionspeaks

könnte daher durch eine Zersetzung der Keggin-Einheit in Totaloxide überlagert sein. Dieser Vorgang findet allerdings bei allen Katalysatorproben gleichermaßen statt und beeinflusst eine spezifische Aussage nicht. Weiterführende TPR-Experimente mit reinen Metalloxiden als mögliche Zersetzungsprodukte der HPA (Anhang 12.11), wie  $\text{MoO}_3$  oder  $\text{V}_2\text{O}_5$  zeigten, dass diese erst ab Temperaturen über  $600\text{ }^\circ\text{C}$  reduziert werden. Des Weiteren konnte in Versuchen mit Heteropolysäuren unterschiedlicher Zusammensetzung (Anhang 12.11) der Peak bei tiefen Temperaturen zwischen  $300 - 380\text{ }^\circ\text{C}$  einer Kupfer-Spezies der Heteropolysäure zugeordnet werden.

Der frische Katalysator (Phase I) bildet bei der Reduktion mit Wasserstoff einen symmetrischen Kupfer-Peak bei  $301\text{ }^\circ\text{C}$  und einen scharfen Hauptpeak bei  $523\text{ }^\circ\text{C}$  aus. Bei den Katalysatorproben aus Phase II verschieben sich diese Peaks mit  $346\text{ }^\circ\text{C}$  und  $541\text{ }^\circ\text{C}$  zu höheren Reduktionstemperaturen. Ein weiterer Anstieg der Reduktionstemperatur ist bei den Phase III Proben mit  $390^\circ\text{C}$  und  $561^\circ\text{C}$  zu beobachten. Interessanterweise zeigt nicht nur die Farbe, sondern auch die Lage der Reduktionspeaks der Phase IV Proben tendenziell ein ähnliches Bild wie die Phase II Proben. Der Hauptpeak aus Phase IV verschiebt sich zurück auf  $555\text{ }^\circ\text{C}$  und der Cu-Peak auf  $349\text{ }^\circ\text{C}$ . Dieser Effekt ist durch eine einmonatige Standby-Zeit der Phase IV, vor deren Ausbau verursacht worden. Während dieser Zeit wurde der Katalysator bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$  mit einem  $\text{N}_2$ /Luft/Wasser-Gemisch gespült, wodurch sich der Oxidationszustand verändert hat. Um dies zu überprüfen, wurden die Ausbaukatalysatoren der BASF (Phase III) einer Vorbehandlung bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$  zum einem im Luftstrom und zum anderen in einem Luft/Wasser-Gemisch für  $10\text{ h}$  bzw.  $24\text{ h}$  ausgesetzt (Abbildung 7-2). Durch diese Vorbehandlung war bereits nach  $10\text{ h}$  eine deutliche Grünfärbung der zunächst blau/schwarzen Proben zu erkennen. Ebenso zeigten die TPR-Messungen der vorbehandelten Phase III Proben eine Verschiebung der Reduktionspeaks wieder zu niedrigeren Temperaturen.



**Abbildung 7-2: Vergleichende TPR-Profile von Katalysatorproben nach unterschiedlicher Vorbehandlung. (gepunktete Linie) Phase III Katalysator am Eintritt ohne Vorbehandlung. (gestrichelte Linie und Bild) Vorbehandlung bei 300 °C für 10 h des Phase III Katalysators in Luft. (Linie) Vorbehandlung bei 300 °C für 24 h des Phase III Katalysators in Luft/H<sub>2</sub>O (79 Vol.-% Luft, 21 Vol.-% H<sub>2</sub>O).**

TPO-Versuche mit unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen (5, 20, 100 Vol.-%) ergaben keinen Hinweis auf organische Ablagerungen auf dem Katalysator der Phase III. Weitere Studien aus der Literatur zeigten, dass eine Koksbildung hauptsächlich an stark sauren Heteropolysäuren (z.B.: H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) stattfindet. Da organische Ablagerungen auf der Heteropolysäure in dieser Arbeit ausgeschlossen werden konnten, sind die Verfärbung der Katalysatoren und die Verschiebung der Reduktionspeaks offensichtlich der Änderung des Reduktionszustandes geschuldet. In der Arbeit von Zhang et al. [49] konnte gezeigt werden, dass sich unter Reaktionsbedingungen der Methacrolein-Oxidation der Reduktionszustand der Heteropolysäure verändert. Die Ausbaukatalysatoren wiesen nach der Reaktion niedrigere Reduktionstemperaturen bei der H<sub>2</sub>-TPR auf. Des Weiteren wurde ein verbessertes Redox-Verhalten bei Cu-haltigen Heteropolysäure postuliert, indem ein beschleunigter Sauerstofftransfer die Reoxidation des Gittersauerstoffes verbessert.

In Tabelle 7-1 sind die integralen Wasserstoffmengen für die Reduzierung der Cu-Spezies und der Keggin-Spezies zusammengefasst. Während die absolute Menge des verbrauchten Wasserstoffes für die Cu-Spezies mit steigender Standzeit nahezu unverändert bleibt, ist bei der Reduzierung der Keggin-Einheit ein deutlicher Rückgang zu beobachten. Die Abnahme der absolut verbrauchten Wasserstoffmenge lässt sich durch die fortschreitende Zersetzung der Keggin-

Einheit mit zunehmender Standzeit erklären. Das bei der Zersetzung gebildete  $\text{MoO}_3$  konnte bereits durch die XRD-Messungen in Kapitel 5 quantifiziert werden.

**Tabelle 7-1: Integrale  $\text{H}_2$ -Menge der jeweiligen Spezies aus den TPR-Messungen für die Ausbaukatalysatoren nach verschiedenen Standzeiten.**

Katalysator (-)	Cu-Spezies (Peak 1) ( $\mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$ )	Keggin-Spezies (Peak 2) ( $\mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$ )
Phase I	1484,6	9045,9
Phase II <sup>[1]</sup>	1530,3	7889,2
Phase III <sup>[1]</sup>	1483,5	7267,8
Phase IV <sup>[1]</sup>	1437,4	6256,6

<sup>[1]</sup> am Eintritt

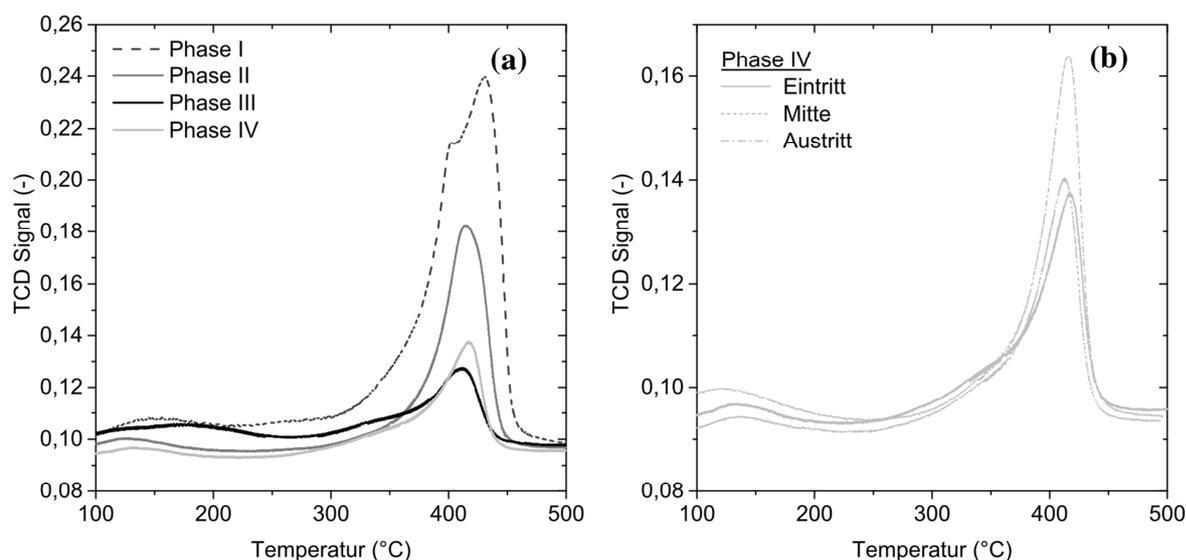
Ebenfalls konnte der zuvor diskutierte Desaktivierungsverlauf innerhalb der Katalysatorschüttung bestätigt werden. Die Proben vom Reaktorausstritt zeigten für alle Katalysator-Phasen die niedrigste Reduktionstemperatur und die höchste verbrauchte Wasserstoffmenge (Abbildung 7-1 (b-d)). Im Vergleich zum Austritt des Reaktors sind sowohl die Redox-Eigenschaften, als auch die Anzahl der aktiven Zentren am Eintritt des Reaktors vermindert.

### 7.1.2 Temperatur-programmierte Desorption

Die temperatur-programmierte Desorption mit Ammoniak gibt Aufschluss über die Stärke und Anzahl der sauren Zentren der Heteropolysäure. Die verwendete Heteropolysäure weist eine geringe Acidität auf. Die sauren Zentren sind bei der Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure hauptsächlich für die Adsorption des Methacrolein verantwortlich [43]. Kritisch zu betrachten ist die gleichzeitige Reduktionswirkung von Ammoniak auf die Heteropolysäure. Dies wurde in Vorversuche mit gleicher Parametereinstellung wie bei den TPR-Versuchen, allerdings mit einem konstanten Volumenstrom an Ammoniak als Reduktionsmittel überprüft. Hierbei konnte nachgewiesen werden, dass die Reduktionstemperatur von Ammoniak an der verwendeten Heteropolysäure erst ab Temperaturen oberhalb Desorptionstemperatur stattfindet.

Abbildung 7-3 zeigt TPD-Profile von Ausbau-Katalysatoren nach unterschiedlicher Standzeit, dargestellt als TCD-Signal über die Desorptionstemperatur. Die Peak-Maxima der  $\text{NH}_3$ -Desorptionsversuche der unterschiedlichen Alterungsphasen erscheinen bei etwa der gleichen Temperatur (410 – 415 °C), woraus sich auf eine konstante Stärke der sauren Zentren rückschließen lässt. Lediglich

der Verlauf des frischen Katalysators (Phase I) weist eine Schulter bei etwa 380 °C auf. Diese Schulter deutet auf schwach-saure Zentren bei der frischen Heteropolysäure hin und ist bereits bei dem Katalysator der Alterungsphase II nicht mehr zu erkennen. Ursache hierfür ist wahrscheinlich eine Änderung der Hydratstufe. Die integral gebildete Peak-Fläche der jeweiligen Proben erlaubt eine Aussage über die zugängliche Anzahl an sauren Zentren, bezogen auf den frischen Katalysator (Phase I). Aus Abbildung 7-3 geht hervor, dass die Anzahl der sauren Zentren mit zunehmender Standzeit des Katalysators zunächst abnimmt. Die Proben aus Phase IV weisen wiederum eine höhere Anzahl an sauren Zentren als die Proben der Phase III auf. Analog zu den Ergebnissen aus der ortsaufgelösten H<sub>2</sub>-TPR, kann bei den Desorptionsmessungen eine Steigerung der sauren Zentren in Strömungsrichtung entlang des Katalysatorbetts beobachtet werden.



**Abbildung 7-3: Auftragung des TCD-Signals als Funktion der Desorptionstemperatur von Ammoniak. Vergleich der TPD-Profile für (a) Katalysatorproben unterschiedlicher Standzeit (Phase II-IV am Austritt) sowie (b) der ortsaufgelösten Katalysatorprobe der Alterungsphase IV.**

Allgemein hängt die Acidität einer Heteropolysäure von der Hydratstufe, dem Oxidationszustand und der Menge sowie der Art des Gegen-Kations ab [102]. Eine Änderung in der Hydratstufe oder des Gegen-Kations würde jedoch eine Verschiebung der Desorptionstemperatur zur Folge haben. Dies ist hier nicht zu beobachten. Durch die Tatsache, dass die Acidität einer Heteropolysäure hauptsächlich durch Brønsted-Saure-Zentren entsteht, müssen Protonen in der Struktur anwesend sein, die die negative Ladung der Keggin-Einheit kompensieren

[103]. Barrows et al. und Lee et al. [104, 105] postulieren, dass sich die für die sauren Zentren verantwortlichen Protonen im Brückensauerstoff der M-O-M Bindung der Heteropolysäure befinden. Die zuvor berichtete Verschiebung der H<sub>2</sub>-TPR Verläufe der Phase III Katalysatoren, erklärt dem entsprechend auch die Verschiebung der TPD-Verläufe zwischen Phase III und IV. Durch eine partielle Reduktion der Heteropolysäure enthält diese weniger M-O-M Bindungen und die Anzahl der freien Protonen bzw. die Anzahl der sauren Zentren sinkt.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Die partielle Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure ist ein wesentlicher Zwischenschritt bei der Herstellung von Polymethylmethacrylat. Sie läuft mit hoher Selektivität an Heteropolysäuren ab. Unbefriedigend bleibt allerdings die begrenzte Standzeit des Katalysators. Heteropolysäuren sind zwar bis 420 °C thermisch stabil [4], unter industriellen Reaktionsbedingungen im Bereich zwischen 280 – 320 °C wird aber ein stetiger Rückgang des Methacroleinumsatzes beobachtet, welcher zunächst noch durch Temperaturerhöhung kompensiert werden kann. Nach rund 200 Tagen beschleunigt sich der Aktivitätsabfall jedoch derart, dass der Kontakt ausgewechselt werden muss. Bislang konnte diese Desaktivierung weder verhindert noch ihre Ursachen eindeutig geklärt werden. In diesem Zusammenhang steht die vorliegende Arbeit, in der das Reaktionsgeschehen unter Bedingungen untersucht wird, die der industriellen Realität möglichst nahe kommen. Die Untersuchung kann in drei Abschnitte unterteilt werden:

- Kinetische Messungen an einem frischen Katalysator in einem integral betriebenen Rohrreaktor unter Variation der vom industriellen Prozess vorgegebenen Parameter.
- Die Entwicklung eines Reaktionsnetzes zur modellmäßigen Beschreibung des Reaktionsablaufes und die Bestimmung der kinetischen Parameter durch Anpassung an die Messergebnisse.
- Die Untersuchung der Desaktivierung *per se* mit dem Ziel, mögliche Ursachen aufzuzeigen oder auszuschließen.

Bei den Messungen am frischen Katalysator wurden die Prozessparameter Temperatur, Eintrittskonzentration an Methacrolein sowie das Verhältnis Methacrolein zu Sauerstoff variiert. Die Erhöhung der Reaktortemperatur führte zu einer deutlichen Steigerung des Methacroleinumsatzes bei gleichzeitigem leichten Anstieg der Selektivität zum Hauptprodukt Methacrylsäure. Die Bildung des Nebenproduktes Essigsäure war nahezu temperaturunabhängig. Durch die Erhöhung der Eintrittskonzentration an Methacrolein konnte eine verminderte Umsetzungsgeschwindigkeit bei etwas geringerer Selektivität zu Methacrylsäure beobachtet werden. Ausgehend von dem stöchiometrischen Verhältnis von Methacrolein zu Sauerstoff von 1:0,5 führte eine Erhöhung des Sauerstoffanteils bei konstanter Methacroleineintrittskonzentration zu einer deutlichen

Umsatzsteigerung. Bei dem Methacrolein- zu Sauerstoffverhältnis von 1:3 wurde im Vergleich zu dem stöchiometrischen Wert eine Verdopplung des Methacroleinumsatzes beobachtet. Gleichzeitig erhöhte sich die Selektivität zu Methacrylsäure leicht bei verminderter Bildung von Kohlenstoffoxiden.

Kohlenstoffmonoxid und Essigsäure sind die vornehmlich gebildeten Nebenprodukte bei der partiellen Oxidation von Methacrolein. Zusätzlich kann Essigsäure durch die im industriellen Prozess stattfindende Rückführung im Kreisgas akkumulieren und dadurch schon am Reaktoreingang vorliegen. Deshalb wurde durch Zudosierung der beiden Komponenten ein möglicher Einfluss auf die Desaktivierung des frischen Katalysators untersucht. Die Messergebnisse zeigen keine Einwirkung auf Methacroleinumsatz und Selektivität zu Methacrylsäure. Auch nach einer Belastung von etwa 60 h konnte keine Veränderung der Katalysatoreigenschaften beobachtet werden die übliche Referenzmessung ergab reproduzierbar die gleichen Ergebnisse.

Aus den Selektivität-Umsatz-Diagrammen konnte abgeleitet werden, dass wie in der Literatur vorgeschlagen, Methacrylsäure, Kohlenstoffoxide und Essigsäure parallel aus Methacrolein gebildet werden. Methacrylsäure kann als Zwischenprodukt zu den unerwünschten Kohlenstoffoxiden weiter reagieren. Die Ergebnisse der Zudosierung von Essigsäure oder Methacrylsäure zum Reaktoreingang erlauben, das Reaktionsnetz weiter zu detaillieren. Essigsäure wird im untersuchten Temperaturbereich nicht total oxidiert, die Elementarreaktion zu  $\text{CO}_x$  läuft erst bei Temperaturen oberhalb 320 °C ab. Hingegen ist zu berücksichtigen, dass Essigsäure zusätzlich aus Methacrylsäure gebildet wird.

Die Form der Geschwindigkeitsgleichungen für die einzelnen Reaktionen im Netz basiert auf der Annahme, dass die Oxidation durch einen Mechanismus nach Mars van Krevelen beschrieben werden kann. Zusätzlich werden zwei unterschiedliche aktive Zentren betrachtet, je eines für die Reaktion von Methacrolein und Methacrylsäure. Das resultierende Differentialgleichungssystem enthält 14 kinetische Parameter, die durch Anpassung an die Gesamtheit der experimentellen Werte bestimmt wurden. Das Ergebnis zeigt, dass das Reaktionsgeschehen am frischen Katalysator mit guter Genauigkeit mit Hilfe der Modellvorstellung abgebildet werden kann.

Allgemein werden für den Verlauf der Katalysatorveränderung zwei parallel ablaufende Vorgänge angenommen, eine reversible und eine irreversible Desaktivierung. Erstere beruht auf dem Oxidationszustand der Heteropolysäure und

wird stark durch den Sauerstoffanteil im Reaktionsgas beeinflusst. Wie zuvor angegeben hat eine kurzzeitige Verminderung dieses Anteils eine Senkung des Methacroleinumsatzes zur Folge und wird durch die dunkle Verfärbung des Katalysators sichtbar. Durch die nachfolgende Erhöhung des Sauerstoffanteils auf ein Verhältnis von Methacrolein zu Sauerstoff von 1:2 konnte wieder die in der Referenzmessung übliche Aktivität beobachtet werden.

Die irreversible, langfristige Desaktivierung konnte durch orts aufgelöste *ex situ* Charakterisierungsmethoden näher beschrieben werden. Die Ergebnisse erlauben folgende Schlussfolgerungen: Mit zunehmender Standzeit ist ein sukzessiver Zerfall der Keggin-Einheiten zu beobachten. Damit ist eine verminderte Anzahl an aktiven Zentren verbunden, sowie eine gleichzeitige Bildung von  $\text{MoO}_3$  auf dem Katalysator. Durch orts aufgelöste Analysen an Katalysatorproben entlang des Reaktionsrohres konnte gezeigt werden, dass der Zerfall der Keggin-Einheiten und die Bildung von  $\text{MoO}_3$  verstärkt am Eintritt des Katalysatorbetts auftritt. Dieser Prozess setzt sich mit zunehmender Alterungsphase zum Austritt des Reaktors hinfert.

Der signifikante Masseverlust mit zunehmender Alterung des Katalysators konnte der Bildung einer flüchtigen Molybdänoxide-Hydrat Spezies in die Gasphase zugeordnet werden. Diese bildet sich bereits bei den hier vorherrschenden Temperaturen und in Anwesenheit von Wasserdampf oder Wasserdampf/Essigsäure.

### **Ausblick**

Die erreichten Ziele der vorliegenden Arbeit erlauben eine valide Erklärung des vorherrschenden Desaktivierungsverhaltens und liefern über dies hinaus weitreichende Ansätze für zukünftige Forschungsschwerpunkte und Vorgehensweisen für eine verbesserte Prozessführung.

Weiterführende Forschungsarbeiten sollten vor allem auf den Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf das Desaktivierungsverhalten abzielen. In diesem Zusammenhang wurde gezeigt, dass ein erhöhter Sauerstoffanteil im Reaktionsgas sich positiv auf den Methacroleinumsatz und die Selektivität zum Zielprodukt auswirkt. Der relative Sauerstoffverbrauch entlang des Katalysatorbetts lässt vermuten, dass die Langzeitstabilität ebenfalls von der Sauerstoffkonzentration in der Gasphase beeinflusst wird. Diese Vermutung sollte durch eine Langzeitmessung mit einem  $\text{MAC}:\text{O}_2$  Verhältnis von 1:3 quantifiziert werden, welche tendenziell zu einer Steigerung der Anlagenverfügbarkeit führen kann.

Hingegen konnte bei niedrigen Sauerstoffanteilen eine reversible Reduktion des Katalysators beobachtet werden. Interessant wäre bei dieser Betriebsweise eine quantitative Betrachtung des  $\text{MoO}_3$ -Austrags. Es ist denkbar, dass die Änderung des Reduktionszustandes eine vermehrte Bildung von  $\text{MoO}_3$  hervorruft und somit verstärkt gasförmige Molybdänoxid-Hydrate entstehen.

In der vorliegenden Arbeit konnte nicht geklärt werden, inwiefern die Anwesenheit von Essigsäure oder Methacrylsäure die Zersetzung der Keggin-Struktur durch einen vermehrten Abtransport von gebildeten  $\text{MoO}_3$  in die Gasphase beeinflusst. Sollte sich jedoch bestätigen, dass Methacrylsäure einen negativen Effekt auf die Langzeitstabilität hat, bietet die direkte oxidative Veresterung eine interessante Alternative. Hierbei könnte an dem bestehenden Katalysator die direkte Umsetzung der Methacrylsäure mit Methanol zu Methylmethacrylat als eine Art Schutzgruppe fungieren. Dieser Prozess ist in der Gasphase noch weitgehend unerforscht und bietet zahlreiche Vorteile gegenüber dem herkömmlichen Prozess in der flüssigen Phase.

## 9 Summary and Outlook

The partial oxidation of methacrolein to methacrylic acid is an essential intermediate step in the preparation of polymethyl methacrylate. It proceeds with high selectivity on heteropoly acids catalysts. However, the limited lifetime of the catalyst remains unsatisfactory. Heteropoly acids are thermally stable up to 420 °C [4], but under reaction conditions in the range between 280 and 320 °C, a steady decrease of the methacrolein conversion is observed, which can be compensated by temperature increase. After approximately 200 days, the drop in activity accelerates in such a way that the catalyst has to be replaced. To date, this deactivation could neither be prevented nor could its cause be clearly explained. In this context, the present work is concerned with investigating the reaction process under conditions which are as close as possible to those observed industrially. The study can be divided into three sections:

- Kinetic measurements using a fresh catalyst in an integrally operated tube reactor, varying the parameters set by the industrial process.
- The development of a reaction network for the model description of the reaction process and the determination of the kinetic parameters by adaptation to the results of the measurements.
- The investigation of deactivation with the aim of identifying or eliminating possible causes

In the measurements on the fresh catalyst the process parameters temperature, inlet concentration of methacrolein as well as the ratio methacrolein to oxygen were varied. The increase in the reactor temperature led to a significant increase in the conversion of methacrolein and a slight increase in the selectivity to the main product methacrylic acid. The formation of the by-product acetic acid was almost independent of temperature. By increasing the entry concentration of methacrolein, a reduced conversion could be observed with slightly lower selectivity to methacrylic acid. Starting from the stoichiometric ratio of methacrolein to oxygen of 1:0.5, an increase in the oxygen fraction with a constant concentration of methacrolein resulted in a significant increase in conversion. In the case of the methacrolein to oxygen ratio of 1:3, a doubling of the methacrolein conversion was observed compared to the stoichiometric value. At the same time, the selectivity to methacrylic acid increased slightly with reduced formation of carbon oxides.

Carbon monoxide and acetic acid are main by-products in the partial oxidation of methacrolein. In addition, acetic acid can accumulate in the circulating gas due to the recycling taking place in the industrial process and is thus already present at the reactor inlet. Therefore, a possible influence on the deactivation of the fresh catalyst was investigated by co-feeding these two components. The results of the measurements show no effect on methacrolein conversion and selectivity to methacrylic acid. Even after a load duration of about 60 h, no change in the catalyst properties could be observed; the usual reference measurement produced the same results.

From the selectivity conversion diagrams it could be deduced that, as proposed in the literature, methacrylic acid, carbon oxides and acetic acid are formed in parallel from methacrolein. Methacrylic acid can react further as an intermediate to the undesired carbon oxides. The results of the addition of acetic acid or methacrylic acid to the reactor inlet allow the reaction network to be further detailed. Acetic acid is not completely oxidized in the temperature range under investigation as the elementary reaction to  $\text{CO}_x$  only starts at temperatures above 320 °C. On the other hand, acetic acid is additionally formed from methacrylic acid.

The form of the rate of reaction equations for the individual reactions in the network is based on the assumption that the oxidation can be described by a mechanism by Mars van Krevelen. Two different active centers are considered, one for the reaction of methacrolein and methacrylic acid. The resulting differential equations system contains 14 kinetic parameters determined by matching the complete set of the experimental values. The result shows that the reaction sequence on the catalyst of the phase I can be reproduced with good accuracy using the presented model.

In general, two parallel processes are assumed to be responsible for the deactivation of the catalyst, one reversible and one irreversible. The former is based on the oxidation state of the heteropoly acid and is strongly influenced by the oxygen fraction in the reaction gas. As indicated above, a short-term reduction of this fraction results in a reduction in the methacrolein conversion and is visible by the dark discolouration of the catalyst. As a result of the subsequent increase in the oxygen content to a ratio of methacrolein to oxygen of 1:2, the usual activity in reference measurement could again be observed. The irreversible, long-term deactivation could be described in more detail by spatially resolved ex situ characterization methods. The results allow the following conclu-

sions: With increasing service life, a successive disintegration of the Keggin units can be observed. This results in a reduced number of active sites and a simultaneous formation of  $\text{MoO}_3$  on the catalyst. It was shown by spatially resolved analyzes on catalyst samples along the reaction tube that the disintegration of the Keggin units and the formation of  $\text{MoO}_3$  occurs more intensively at the entry of the catalyst bed. This process continues with the aging phase to the exit of the reactor. The significant mass loss with increasing aging of the catalyst could be attributed to the formation of a volatile molybdenum oxide hydrate species in the gas phase. This is already formed at the temperatures prevailing here and in the presence of water vapor or water vapor / acetic acid.

### **Outlook**

The results of this work provide a valid explanation of the prevailing deactivation behavior, numerous starting points for further research and an approach to improved process control.

Further research should primarily focus on the influence of the oxygen concentration on the deactivation behavior. In this context, it was shown that an increased oxygen content in the reaction gas has a positive effect on the methacrolein conversion and the selectivity to the target product. The relative oxygen consumption along the catalyst bed suggests that the long-term stability is also influenced by the oxygen concentration in the gas phase. This premise should be quantified by a long-term measurement with a MAC: $\text{O}_2$  ratio of 1:3 and thus leads to an increase in plant availability. On the other hand, a reversible reduction of the catalyst could be observed at low oxygen levels. A quantitative study of the  $\text{MoO}_3$  output would be of interest in this mode of operation. It is conceivable that the change in the reduction state causes an increased formation of  $\text{MoO}_3$  and therefore gaseous molybdenum oxide hydrates are formed.

The present study did not clarify the extent to which the presence of acetic acid or methacrylic acid influences the decomposition of the Keggin structure by the increased removal of  $\text{MoO}_3$  into the gas phase. If it should be confirmed that methacrylic acid has a negative effect on long-term stability, direct oxidative esterification offers an interesting alternative.

In this case, the direct conversion of the methacrylic acid with methanol to methyl methacrylate could act as a protective group on the existing catalyst. This

process is largely unexplored in the gas phase and offers however numerous advantages over the conventional process in the liquid phase.

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] U. Ali, K.J.Karim, N.A. Buang, *A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA)*, Polymer Reviews 55 (2015), 678-705.
- [2] R. Krabetz, G. Duembgen, F. Merger, M. Jaeger, F.T. Herbert Vogel, *Preparation of Methacrylic acid*, Patent US 5087744 (1992), BASF Aktiengesellschaft.
- [3] K-H. Boehning, G. Duembgen, U. Hammon, R. Krabetz, F. Merger, F. Thiessen, H. Vogel, *Massen der allgemeinen Formel  $Mo_{12}P_aV_bX1_cX2_dX3_eSb_fRe_gS_hO_n$* , Patent DE 4022212 A1 (1992), BASF AG.
- [4] L. Marosi, G. Cox, A. Tenten, H. Hibst, *In Situ XRD Investigations of Heteropolyacid Catalysts in the Methacrolein to Methacrylic Acid Oxidation Reaction: Structural Changes during the Activation/Deactivation Process*, Journal of Catalysis 194 (2000), 140-145.
- [5] L. Marosi, *Catalytic performance of  $Cs_x(NH_4)_yH_zPMo_{12}O_{40}$  and related heteropolyacids in the methacrolein to methacrylic acid conversion: in situ structural study of the formation and stability of the catalytically active species*, Journal of Catalysis 213 (2003), 235-240.
- [6] L.M. Deußer, J.W. Gaube, F.G. Martin, H. Hibst, *Effects of Cs and V on Heteropolyacid Catalysts in Methacrolein Oxidation*, Studies in Surface Science and Catalysis 101 (1996), 981-990.
- [7] L.M. Deußer, J.C. Petzoldt, J.W. Gaube, *Kinetic Model for Methacrolein Oxidation s Influence of Cesium and Vanadium on Heteropolyacid Catalysts  $Cs_xH_{3-x+y}[PMo_{12-y}V_yO_{40}]$* , Industrial and Engineering Chemistry Research 37 (1998), 3230-3236.
- [8] N. Mizuno, M. Misono, *Heterogeneous Catalysis*, The Chemical Record 98 (1998), 199-217.
- [9] J.S. Plotkin, *Methyl Methacrylate Market Report*, Inc. Nexant (2006), 1-9.
- [10] H. J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 6. Aufl, Wiley-VHC Verlag, Weinheim, 2007,

- [11] K. Nagai, T. Ui, *Trends and Future of Monomer - MMA Technologies*. (2004), Sumitomo Chemical Co R&D report.
- [12] S. Umemura, K. Obdan, K. Suzuki, T. Hisayuki, *Catalytic oxidation of isobutylene*, Patent US 4171328 (1979), Ube Industries.
- [13] Y. Shikakura, F. Sakai, H. Shimizu, *Production of methacrolein and oxidation catalyst used therefor*, Patent US 4012449 (1977), Nippon Kayaku.
- [14] H. Ishii, H. Matsuzawa, M. Kobayashi, K. Yamada, *Process for producing unsaturated aldehydes, unsaturated fatty acids or conjugated dienes*, Patent US 3972920 (1976), Mitsubishi Rayon Co.
- [15] L.S. Kirch, H. Valley, W.J. Kennelly, *Catalyst compositions and their use for the preparation of methacrolein*, Patent US 4306090 (1981), Röhm and Haas.
- [16] J.W. Nemeč, M.S. Cholod, *Preparation of methacrolein and methacrylonitrile from tert-butyl alkanoates*, Patent US 4358622 (1982), Röhm and Haas.
- [17] W.G. Shaw, P.L. Kuch, *Methacrolein oxidation catalysts*, Patent US 4301031 (1981), The Standard Oil Company.
- [18] S. Umemura, K. Ohdan, F. Sakai, *Catalyst for production of unsaturated carboxylic acid, preparation thereof and production of unsaturated carboxylic acid*, Patent US 4364844 (1982), Ube Industries.
- [19] S. Khoobiar, *Catalyst and process for producing methacrylic acid*, Patent US 4374757 (1983), The Halcon SD Group.
- [20] W. Bauer, *Ullmans`s Encyclopedia of Industrial Chemistry: Methacrylic Acid and Derivatives*, 6. Aufl. , Wiley-VHC Verlag Weinheim, 2003,
- [21] M. Winterberg, D. Röttger, A. Rix, R. Buhkohl, W. Luh, H. Wiederhold, G. Schilling, C. Böing, *Herstellung von Isobuten durch Spaltung von MTBE*, Patent DE102009027404A1 (2011), E.O. GmbH.
- [22] S. Yamamatsu, T. Yamaguchi, K. Yokota, O. Nagano, M. Chono, A. Aoshima, *Development of Catalyst Technology for Producing Methyl Methacrylate (MMA) by Direct Methyl Esterification*, *Catalysis Surveys from Asia* 14 (2010), 124-131.

- [23] J. Tai, R.J. Davis, *Synthesis of methacrylic acid by aldol condensation of propionic acid with formaldehyde over acid–base bifunctional catalysts*, *Catalysis Today* 123 (2007), 42-49.
- [24] W. Bernhagen, H. Bach, E. Brundin, W. Gick, H. Springer, A. Hack, *Process for preparing Methacrolein*, Patent US 4283564 (1981), Ruhrchemie AG.
- [25] F. Merger, H.-J. Foerster, *Preparation of  $\alpha$ -Alkylacroleins*, Patent US 4408079 (1983), BASF Aktiengesellschaft.
- [26] B. Harris, *Acrylics for the future*. (2010), *Ingenia* Issue 45.
- [27] E. Grinenval, A. Garron, F. Lefebvre, *n-Butane Isomerization over Silica-Supported Heteropolyacids: Study of Some Parameters*, *Journal of Catalysts* (2013), 1-8.
- [28] F. Richard, S. Célérier, M. Vilette, J.D. Comparot, V. Montouillout, *Alkylation of thiophenic compounds over heteropoly acid  $H_3PW_{12}O_{40}$  supported on  $MgF_2$* , *Applied Catalysis B: Environmental* 152-153 (2014), 241-249.
- [29] A.L.P. Meireles, K.A. Silva Rocha, I.V. Kozhevnikov, E.V. Gusevskaya, *Esterification of camphene over heterogeneous heteropoly acid catalysts: Synthesis of isobornyl carboxylates*, *Applied Catalysis A: General* 409-410 (2011), 82-86.
- [30] J.F. Keggin, *The Structure and Formula of 12-Phosphotungstic Acid*, *Nature* 133 (1933), 75-100.
- [31] L.C.W. Baker, J.S. Figgis, *A New Fundamental Type of Inorganic Complex: Hybrid between Heteropoly and Conventional Coordination Complexes. Possibilities for Geometrical Isomerisms in 11-, 12-, 17-, and 18-Heteropoly Derivatives* *Journal of the American Chemical Society* (1970), 3794-3797.
- [32] W.H. Knoth, R.L. Harlow, *New Tungstophosphates:  $Cs_6W_5P_2O_{23}$ ,  $Cs_7W_{10}PO_{36}$ , and  $Cs_7Na_2W_{10}O_{37}$*  *Journal of the American Chemical Society* 103 (1981), 1865.
- [33] J. Canny, A. Tézé, R. Thouvenot, G. Hervé, *Disubstituted Tungstosilicates. 1. Synthesis, Stability, and Structure of the Lacunary Precursor Polyanion  $\gamma$ -  $SiW_{10}O_{36}^{8-}$* , *Inorganic Chemistry* (1986), 2114.

- [34] B. Dawson, *The Structure of the 9(18)-Heteropoly Anion in Potassium 9(18)-Tungstophosphate,  $K_6(P_2W_{18}O_{62}) \cdot 14H_2O$* , Acta Crystallographica 6 (1953), 113.
- [35] F. Cavani, C. Comuzzi, G. Dolcetti, E. Etienne, R.G. Finke, G. Selleri, F. Trifiro, A. Trovarelli, *Oxidative Dehydrogenation of Isobutane to Isobutene: Dawson-Type Heteropolyoxoanions as Stable and Selective Heterogeneous Catalysts*, Journal of Catalysis 160 (1996), 317-321.
- [36] T.P. Wijesekera, J.E. Lyons, P.E. Ellis, *Wells-Dawson Type Heteropolyacids, thier preparation and use as oxidation catalysts*, Patent US 6060419 (2000), Sunoco Inc./Röhm and Haas.
- [37] J.B. Moffat, *Heteropoly Compounds: Solid Acids with guarded protons, Catalysis by Acid and Basis*, 20, Elsevier Science, Amsterdam, 1985,
- [38] S. Damyanova, J.L.G. Fierro, I. Sobrados, J. Sanz, *Surface behavior of supported 12-heteropoly acod as revealed by nuclear magnetiv resonance, X-ray photoelectron spectroscopy, and Fourier transform infrared rechniques*, Langmuir 15 (1999), 469-476.
- [39] R.I. Maksimovskaya, G.M. Maksimov, G.S. Litvak, *Thermal transformations of  $\alpha$ - $H_6P_2Mo_{18}O_{62} nH_2O$  heteropolyacid*, Russian Chemical Bulletin, International Edition 52 (2003), 103-108.
- [40] T. Okuhara, T. Yamada, K. Seki, K. Johkan, T. Nakato, *Pore structure and shape selective catalysis of bifunctional microporous heteropoly compounds* Microporous and Mesoporous Materials 21 (1998), 637-643.
- [41] M. Misono, *Heterogeneous Catalysis by Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten*, Catalysis Reviews 29 (1987), 269-321.
- [42] K.Y. Lee, M. Misono, *Heteropoly Compounds, Preparation of Solid Catalysts*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1999, 240-258.
- [43] T. Komaya, M. Misono, *Activity Patterns of  $H_3PMO_{12}O_{40}$  And its Alkali Salts for Oxidation Reactions*, Chemistry Letters (1983), 1177-1180.
- [44] T. Okuhara, A. Kasai, N. Hayakawa, M. Misono, Y. Yoneda, *The important role of the Bulk of 12 - Tungustophosphoric acid in the catalytic dehydration of Alcohols to Olefins*, Chemistry Letters (1981), 391-394.

- [45] M. Kanno, T. Yasukawa, W. Ninomiya, K. Ooyachi, Y. Kamiya, *Catalytic oxidation of methacrolein to methacrylic acid over silica-supported 11-molybdo-1-vanadophosphoric acid with different heteropolyacid loadings*, Journal of Catalysis 273 (2010), 1-8.
- [46] M. Fournier, R. Thouvenot, C. Rocchicciolo-Deltcheff, *Catalysis by Polyoxometalates*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 87(2) (1991), 349-356.
- [47] T. Ressler, O. Timpe, F. Girgsdies, J. Wienlod, T. Neisius, *In Situ investigations of the bulk structural evolution of vanadium-containing heteropolyoxomolybdate catalysts during thermal activation*, Journal of Catalysis 231 (2005), 279-291.
- [48] A. Bruckner, G. Scholz, D. Heidemann, M. Schneider, D. Herein, U. Bentrup, M. Kant, *Structural evolution of  $H_4PVMo_{11}O_{40} \cdot xH_2O$  during calcination and isobutane oxidation: New insights into vanadium sites by a comprehensive in situ approach*, Journal of Catalysis 245 (2007), 369-380.
- [49] H. Zhang, R. Yan, L. Yang, Y. Diao, L. Wang, S. Zhang, *Investigation of Cu- and Fe-Doped  $CsH_3PMo_{11}VO_{40}$  Heteropoly Compounds for the Selective Oxidation of Methacrolein to Methacrylic Acid*, Industrial and Engineering Chemistry Research 52 (2013), 4484-4490.
- [50] R. Fricke, H.G. Jerschke, G. Öhlmann, *Electron Spin Resonance Studies of Free and Supported 12 - Heteropoly Acids Part 4*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 (1986), 3291-3499.
- [51] R. Fricke, H.G. Jerschke, G. Öhlmann, *Electron Spin Resonance Studies of Free and Supported 12 - Heteropoly Acids Part 3*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 (1986), 3479-3490.
- [52] E. Cadot, C. Marchal, M. Fournier, A. Teze, G. Herve, *Role of Vanadium in Oxidation Catalysis by Heteropolyanions*, 1993, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- [53] S. Schunk, N. Brehm, *Nanostructured Catalysts - Selective Oxidation - Routes to Methacrylic Acid via Partial Oxidation*, Royal Society of Chemistry No. 19, Heidelberg, 2011,
- [54] N. Mizuno, T. Watanabe, M. Misono, *Catalysis by Heteropoly Compounds. XVIII. Oxidation of Methacrylaldehyde over 12-Molybdophosphoric Acid and its Alkali Salts*, Bulletin of the Chemical Society of Japan 64 (1991), 243-247.

- [55] R. Bayer, C. Marchal, F.X. Liu, A. Teze, G. Herve, *ESR characterization of  $V^{4+}$  as a counter-ion of the 12-molybdophosphate. Influence of thermal treatments*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 110 (1996), 65-76.
- [56] C. Marchal-Roch, R. Bayer, J.F. Moisan, A. Teze, G. Herve, *Oxidative dehydrogenation of isobutyric acid: characterization and modeling of vanadium containing polyoxometalate catalysts*, Topcis in Catalysis 3 (1996), 407-419.
- [57] W. Gruber, *Verwendung von Mo-V-Cu-P Katalysatoren zur Oxydehydrierung von Isobuttersäure oder deren Estern*, Patent EP 831125810 (1983), Röhm GmbH.
- [58] N. Ballarini, F. Candiracci, F. Cavani, H. Degrand, J.L. Dubois, G. Lucarelli, M. Margotti, A. Patinet, A. Pigamo, F. Trifirò, *The dispersion of Keggin-type P/Mo polyoxometalates inside silica gel, and the preparation of catalysts for the oxidation of isobutane to methacrolein and methacrylic acid*, Applied Catalysis A: General 325 (2007), 263-269.
- [59] M. Langpape, M. Millet, S. Ozkan, M. Boudeulle, *Study of Cesium or Cesium-transition Metal-substituted Keggin-Type Phosphomolybdic Acid as Isobutane Oxidation Catalysts*, Journal of Catalysis 181 (1999), 80-90.
- [60] A. Bielanski, A. Lubanska, J. Pozniczek, A. Micek-Ilnicka, *Oxide supports for 12-tungstosilicic acid catalysts in gas phase synthesis of MTBE*, Applied Catalysis A: General 238 (2003), 239-250.
- [61] G. Marci, E. Garcia-Lopez, M. Bellardita, F. Parisi, C. Colbeau-Justin, S. Sorgues, L.F. Liotta, L. Palmisano, *Keggin heteropolyacid  $H_3PW_{12}O_{40}$  supported on different oxides for catalytic and catalytic photo-assisted propene hydration*, Physical chemistry chemical physics 15 (2013), 13329-42.
- [62] G.P. Schindler, T. Ui, K. Nagai, *Kinetics of isobutane selective oxidation over Mo-V-P-As-Cs-Cu-O heteropoly acid catalyst*, Applied Catalysis A: General 206 (2001), 183-195.
- [63] S. Paul, V. Le Courtois, D. Vanhove, *Kinetic Investigation of Isobutane Selective Oxidation over a Heteropolyanion Catalyst*, Industrial and Engineering Chemistry Research 36 (1997), 3391-3399.
- [64] H. Böhnke, J. Gaube, J. Petzoldt, *Selective Oxidation of Methacrolein towards Methacrylic Acid on Mixed Oxide (Mo, V, W) Catalysts. Part 1.*

- Studies on Kinetics*, Industrial and Engineering Chemistry Research 45 (2006), 8794-8800.
- [65] P. Mars, D.W. van Krevelen, *Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts*, Special Supplement to Chemical Engineering Science 3 (1954), 41-59.
- [66] M. Furuta, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, *Structure and Acidity of 12-Molybdophosphoric acid and its Salts in solid state as characterized by Infrared spectroscopy*, Chemistry Letters (1979), 31-34.
- [67] O. Watzenberger, G. Emig, *The Influence of Water on the Oxydehydrogenation of isobutyric acid over heteropolyacid catalysts*, Studies in Surface and Catalysis 72 (1992), 71-80.
- [68] Harald Böhnke, *Sorptions- und transient kinetische Experimente bei der heterogen katalysierten Partialoxidation ungesättigter Aldehyde*, Dissertation Technische Universität Darmstadt, 2000.
- [69] A. Micek-Ilnicka, *The role of water in the catalysis on solid heteropolyacids*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 308 (2009), 1-14.
- [70] Y. Konishi, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, *Catalysis by Heteropoly Compounds IV. Oxidation of Methacrolein to Methacrylic Acid over 12-Molybdophosphoric Acid*, Journal of Catalysis 77 (1982), 169-179.
- [71] M. Weidmann, *Kinetische Untersuchung der Gasphasenoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure an einer Heteropolysäure*, Dissertation Technische Universität Darmstadt, 1992.
- [72] J.J. Kim, W.Y. Lee, Y.K. Rhee, *Oxidation of Methacrolein and Isomerisation of n-Butene over Heteropoly Compounds*, Chemical Engineering Communications 34 (1984), 49-63.
- [73] N. Mizuno, T. Watanabe, M. Misono, *Reduction-Oxidation and Catalytic Properties of 12-Molybdophosphoric Acid and its Alkalo Salts. The Role of Redox Carriers in the Bulk*, Journal of Physical Chemistry 89 (1984), 80-85.
- [74] V. Ernst, Y. Barbaux, P. Courtine, *Phosphomolybdic acid ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) as a catalyst for the vapour-phase oxidative dehydrogenation of isobutyric acid : kinetic parameters of supported and unsupported Catalysts. Role of water*, Catalysis Today 1 (1987), 167.

- [75] K-H. Boehning, G. Duembgen, U. Hammon, R. Krabetz, F. Merger, M. Schwarzmann, F. Thiessen, F.T.H Vogel, *Massen der allgemeinen Formel  $Mo_{12}P_aV_bXl_cX2_dX3_eSb_fRe_gS_hOn$* , Patent EP 0467144 A1 (1991), B. Aktiengesellschaft.
- [76] A. Raichle, H. Borchert, K. Müller-Engel, H. Wilmer, C. Dobner, U. Cremer, *Verfahren zum Beschicken eines Reaktors mit einem Katalysatorfestbett das wenigstens ringförmige Katalysatorformkörper umfasst*, Patent EP 2162216 (2008), BASF SE.
- [77] J. Petzold, U. Cremer, M. Dieterle, *Method for Filling a reactor*, Patent EP 1909954 A1 (2006), BASF SE.
- [78] G. Ryntvelt, K.R. Bayer, *Method for filling particulate material into tubes*, Patent EP 0548999 (1996), Norsk Hydro.
- [79] A.H. Virgil, N. Omaha, *Device and Method for loading of vertical catalyst tubes*, Patent US 3608751 (1970), Allied Chemical Corporation.
- [80] H. Fukusen, H. Yamanaka, S. Oishi, M. Nakao, *Method for Catalyst charging to tubular reactors*, Patent US 4077530 (1978), Sumitomo Chemical Company.
- [81] BASF, *Sicherheitsdatenblatt Methacrolein, CAS-Nummer 78-85-3*, Nr. 1907/2006 (2013).
- [82] AirLiquide, *Sicherheitsdatenblatt Kohlenmonoxid, CAS-Nummer: 630-08-0*, 1907/2006/EG (2015).
- [83] D.J. Gunn, *Axial and Radial Dispersion in Fixed Beds*, Chemical Engineering Science 42 (1987), 363-373.
- [84] F. Benyahia, K.E. O'Neill, *Enhanced Voidage Correlations for Packed Beds of Various Particle Shapes and Sizes*, Particulate Science and Technology 23 (2005), 169-177.
- [85] L. Riekert, *Möglichkeiten und Grenzen deduktiven Vorgehens bei der Entwicklung technischer Katalysatoren*, Chemie Ingenieur Technik 53 (1981), 950-954.
- [86] J.C. Petzoldt, *Kinetische Untersuchung der Oxidation von  $\alpha,\beta$  - ungesättigten Aldehyden für die gezielte Entwicklung eines Katalysatorsystems zur Partialoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure*, Dissertation Technische Universität Darmstadt, 1999.

- [87] S. Hoornaerts, D. VandePutte, F.C. Thyron, P. Ruiz, B. Delmon, *Modification of kinetic parameters by action of oxygen spillover in selective oxidation of isobutene to methacrolein*, *Catalysis Today* 33 (1997), 139-150.
- [88] T. Haeberle, G. Emig, *Kinetic Investigation of Methacrylic Acid Synthesis on Heteropoly-Compounds*, *Chemical Engineering and Technology* 11 (1988), 392-402.
- [89] S. Paul, V. Le Courtois, D. Vanhove, *Kinetic Investigation of Isobutane Selective Oxidation over a Heteropolyanion Catalyst*, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 36 (1997), 3391-3399.
- [90] O. Watzenberger, G. Emig, D. Lynch, *Oxydehydrogenation of Isobutyric Acid with Heteropolyacid Catalysts: Experimental Observations of Deactivation*, *Journal of Catalysis* 124 (1990), 247-258.
- [91] J. Machek, J. Tichy, J. Svachula, *Catalytic Oxidation of Isobutyraldehyde over a Molybdenum - Vanadium Oxide Catalyst*, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 49 (1993), 209-214.
- [92] B. Wang, W. Ran, W. Sun, K. Wang, *Direct Oxidative Esterification of Aldehyde with Alcohol to Ester over Pd/Styrene-Divinyl Benzene Copolymer Catalyst*, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 51 (2012), 3932-3938.
- [93] T. Witczak, J. Skrzypek, M. Grzesik, M. Witczak, *Liquid-Phase Esterification of Methacrylic Acid with Methanol Catalyzed by Heteropolyacid*, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 8 (2010).
- [94] K. Nagai, *New developments in the production of methyl methacrylate*, *Applied Catalysis A: General* 221 (2001), 367-377.
- [95] R. Ottenstätter, *Reaktionstechnische Untersuchungen zur oxidativen Veresterung von Methacrolein mit Methanol an Au/NiO-Festbettkatalysator*, Dissertation, Technische Universität Stuttgart, 2016.
- [96] X. Guo, C. Huang, B. Chen, *One-step synthesis of methylmethacrylate from methacrolein over Keggin-type heteropoly compounds*, *Korean Journal of Chemical Engineering* 25 (4) (2008), 675-680.

- [97] E. Blouet-Crusson, M. Rigole, M. Fournier, A. Aboukais, F. Daubrege, G. Hecquet, M. Guelton, *Oxidative dehydrogenation of isobutyric acid with cupric salts of molybdovanadophosphoric acid ( $Cu_xH_{4-2x}PVMo_{11}O_{40}$ ). Investigation of catalyst activation and deactivation*, Applied Catalysis A: General 178 (1999), 69-83.
- [98] J. Buiten, *Oxidation of Propylene by Means of  $SnO_2$ - $MoO_3$  Catalysts. I. The Effect of Combining  $SnO_2$  and  $MoO_3$* , Journal of Catalysis 10 (1967), 188-190.
- [99] Z.Zhang, G. Kölbl, L. Sartorelli, H. Hiltner, H. Wang, *Process for Preparation of highly pure, non - yellowing (Meth)acrylic acid*, Patent EP 2844633 A1 (2013), Evonik Industries AG.
- [100] G. Emig, A. Schraut, H. Siegert, *Dynamische Untersuchung bei der Oxidehydrierung von Isobuttersäure zu Methacrylsäure*, Chemie Ingenieur Technik 60 (1988), 1061-1064.
- [101] G. Ertl, H. Knozinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Volume 8, Wiley, 2008, 1080-1095.
- [102] M. Misono, *Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state*, Chemical Communications (2001), 1141-1152.
- [103] B.B. Bardin, S.V. Bordawekar, M. Neurock, R.J. Davis, *Acidity of Keggin - Type Heteropolycompounds Evaluated by Catalytic Probe Reactions, Sorption Microcalorimetry, and Density Functional Quantum Chemical Calculations*, The Journal of Physical Chemistry B 102 (1998), 10817 - 10825.
- [104] J.N. Barrows, G.B. Jameson, M.T.Pope, *Structure of a Heteropoly Blue. The Four-Electron Reduced  $\beta$ -12-Molybdophosphate Anion*, Journal of the American Chemical Society 107 (1984), 1771-1773.
- [105] K.Y.Lee, N. Mizuno, T. Okuhara, M. Misono, *Catalysis by Heteropoly Compounds. XIII. An Infrared Study of Ethanol and Diethyl Ether in the Pseudoliquid Phase of 12-Tungstophosphoric Acid*, Bulletin of the Chemical Society of Japan 62 (1989), 1731-1739.
- [106] R.G. Ackman, *Fundamental Groups in the Response of Flame Ionization Detectors to Oxygenated Aliphatic Hydrocarbons*, Journal of Chromatography A (1964), 173 -179.

- [107] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, Wiley - VCH, Weinheim, 2006.
- [108] C.Y. Wen, L.T. Fan, *Models for Flow Systems and Chemical Reactants*, Volume 3, Marcel Dekker, New York, 1975.
- [109] Verlag, S., *VDI Wärmeatlas. 9., bearb. und erw. Aufl.*, VDI - Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, 2002, Abschnitt Da 35.
- [110] D.E. Mears, *Test for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors*, Industrial and Engineering Chemistry Process Design 10 (4) (1971), 541-547.
- [111] A.G. Dixon, L.A. Labua, *Wall - to - fluid coefficients for fixed bed heat and mass transfer*, International Journal of Heat and Mass Transfer 28 (1985), 879-881.
- [112] R.H. Perry, D.W. Green, *Section 5: Heat and Mass Transfer; Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7<sup>th</sup> Edition, The McGraw-Hill Companies, New York, 1997, 5-27.

# 11 Symbolverzeichnis

## 11.1 Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
$a$	$\text{m}^2/\text{m}^3$	Volumenspezifische Oberfläche des Katalysators
$A_{\text{Hohlzyl.}}$	$\text{m}^2$	Oberfläche eines Hohlzylinders
$A_{\text{R}}$	$\text{m}^2$	Querschnittsfläche Reaktor
$c_i$	$\text{mol}/\text{m}^3$	Konzentration der Komponente $i$
$c_{i,\text{gem}}$	$\text{mol}/\text{m}^3$	Konzentration der gemessenen Komponente $i$
$c_{i,\text{sim}}$	$\text{mol}/\text{m}^3$	Konzentration der simulierten Komponente $i$
$c_{\text{MAC},0(\text{ein})}$	$\text{mol}/\text{m}^3$	Konzentration von Methacrolein am Eintritt
$c_{\text{MAC},\text{aus}}$	$\text{mol}/\text{m}^3$	Konzentration von Methacrolein am Austritt
$D_{12}$	$\text{m}^2/\text{s}$	Binärer Diffusionskoeffizient
$D_{\text{ax}}$	$\text{m}^2/\text{s}$	Axialer Diffusionskoeffizient
$D_{\text{eff}}$	$\text{m}^2/\text{s}$	Effektiver Diffusionskoeffizient
$D_{\text{Knudsen}}$	$\text{m}^2/\text{s}$	Knudsen-Diffusionskoeffizient
$D_{\text{Pore}}$	$\text{m}^2/\text{s}$	Porendiffusionskoeffizient
$d_{\text{Partikel}}$	$\text{m}$	Durchmesser eines Partikels
$d_{\text{Rohr}}$	$\text{m}$	Innendurchmesser eines Rohres
$d_{\text{zyl,außen}}$	$\text{m}$	Außendurchmesser eines Zylinders
$E_{\text{A},i}$	$\text{kJ}/\text{mol}$	Aktivierungsenergie der Reaktion $i$
$E_{\text{O}_2,i}$	$\text{kJ}/\text{mol}$	Aktivierungsenergie der Reoxidationsreaktion $i$
$F$	-	Zielfunktion der Modellrechnung
$F_i$	-	Fläche der Komponente $i$ im Chromatogramm
$f_{i,\text{ZWS}}$	-	Korrekturfaktor der Komponente $i$ bezogen auf den Zwischenstandart
$H$	$\text{m}$	Höhe eines Hohlzylinders
$i,j$	-	Zählindex
$k_i$	$\text{m}^3/\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion $i$
$k_{\text{O}_2,i}$	$\text{mol}^{0,5} \cdot \text{m}^{1,5}/\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Reoxidation für $i$ Methacrolein oder Methacrylsäure
$k_{\infty,i}$	$\text{m}^3/\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}$	Frequenzfaktor der Reaktion $i$
$k_{\infty,\text{O}_2,i}$	$\text{mol}^{0,5} \cdot \text{m}^{1,5}/\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}$	Frequenzfaktor der Reoxidation für $i$ Methacrolein oder Methacrylsäure
$k_{\text{m}}$	$\text{m}^3/\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Abreaktion von Methacrolein (Annahme: Reaktion 1.Ordnung)
$k_{\text{V}}$	$1/\text{s}$	Volumenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient der Abreaktion von Methacrolein (Annahme:

---

		Reaktion 1. Ordnung)
$L_{\text{Bett}}$	m	Bettlänge
$L_{\text{Char}}$	m	Charakteristische Länge
$\tilde{M}_i$	g/mol	Molare Masse der Komponente i
$m_{\text{Kat}}$	Kg	Masse des Katalysators (Vollkontakt)
$n$	-	Reaktionsordnung
$\dot{n}_{i,\text{ein(aus)}}$	mol/s	Stoffmengenstrom der Komponente i am Eintritt bzw. am Austritt des Reaktors
$p_{\text{R}}$	bar(a)	Druck im Reaktor
$R$	J/mol·K	Ideale Gaskonstante
$r_i$	mol/kg·s	Massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion i
$\text{RMR}_{i,j}$	-	Relative molare response factor (Anzeigeemp- findlichkeit der Komponente i bezogen auf j)
$^{\text{R}}S_{i,j}$	-	Reaktorselectivität der Komponente i bezogen auf j
$^{\text{R}}S_i^{\text{norm.}}$	-	Normierte Reaktorselectivität der Komponente i
$T_{\text{R}}$	°C	Reaktortemperatur
$t_{\text{R},i}$	min	Retentionszeit der Komponente i
$u_0$	m/s	Leerrohrgeschwindigkeit
$\dot{V}$	l/min	Volumenstrom
$V_{\text{Hohlzyl.}}$	m <sup>3</sup>	Volumen eines Hohlzylinders
$V_{\text{N}}$	l/mol	Molares Normvolumen
$X_i$	-	Umsatz der Komponente i

---

## 11.2 Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
$\beta_G$	m/s	Gasseitiger Stoffübergangskoeffizient
$\varepsilon_i$	-	spezifische Volumenänderung der Reaktion i
$\varepsilon$	-	Porosität der Katalysatorschüttung
$\phi$	-	Thiele Modul
$\eta$	-	Porennutzungsgrad
$v_D$	cm <sup>3</sup> /mol	Molares Diffusionsvolumen
$v_f$	m <sup>2</sup> /s	Kinematische Viskosität des Fluids
$v_i$	-	Stöchiometrische Koeffizienten der Komponente i
$v_k$	-	Stöchiometrische Koeffizienten für Sauerstoff aus der Reaktionsgleichung k
$\rho_s$	kg/m <sup>3</sup>	Katalysatorschüttdichte
$\theta_i$	-	Oxidationsgrad des aktiven Zentrums auf dem Katalysator für die Methacrolein bzw. Methacrylsäure Oxidation
$\Psi$	-	Formfaktor
$\tau$	-	Tortuosität
$\tau_{\text{mod}}$	kg <sub>Kat</sub> ·s/m <sup>3</sup>	Modifizierte Verweilzeit bezogen auf die Katalysatormasse

## 11.3 Dimensionslose Kennzahlen

Symbol	Kennzahl
Bo	Bodenstein-Zahl
Pe	Peclet-Zahl
Re	Reynolds-Zahl
Sc	Schmitt-Zahl
Sh	Sherwood-Zahl
Wz	Weisz-Zahl

## 11.4 Abkürzungen

Symbol	Bezeichnung
AA	Acrylsäure
ACH	Acetoncyanhydrin
AUX	(auxiliary) zusätzlicher Eingang (GC)
BET	Methode nach Brunauer, Emmett und Teller
CSTR	Continously Stirred Tank Reactor
EPC	Electronic pressure controler
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
HAc	Essigsäure
HCN	Hydrogencyanid
HPA	Heteropoly acid (Heteropolysäure)
HPLC	High pressure liquid chromatography (Pumpe)
KNV	Katalytischer Nachverbrenner
MAA	Mehtacrylsäure
MAC	Methacrolein
MAN	Methacrylonitril
MeOH	Methanol
MMA	Methylmethacrylat
MPV	Multi-Positions-Ventil
MTBE	Methyl-tert-butylether
PFR	Plug flow reactor
PMMA	Poly Methyl Methacrylat
TPD/TPR	Temperatur programmierte Desorption/Reduktion
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (Analysemethode)
XRD	Röntgendiffraktion (Analysenmethode)
ZWS	Zwischenstandart
ZS	Zapfstelle

## 12 Anhang

## 12.1 Fließbild der Versuchsanlage

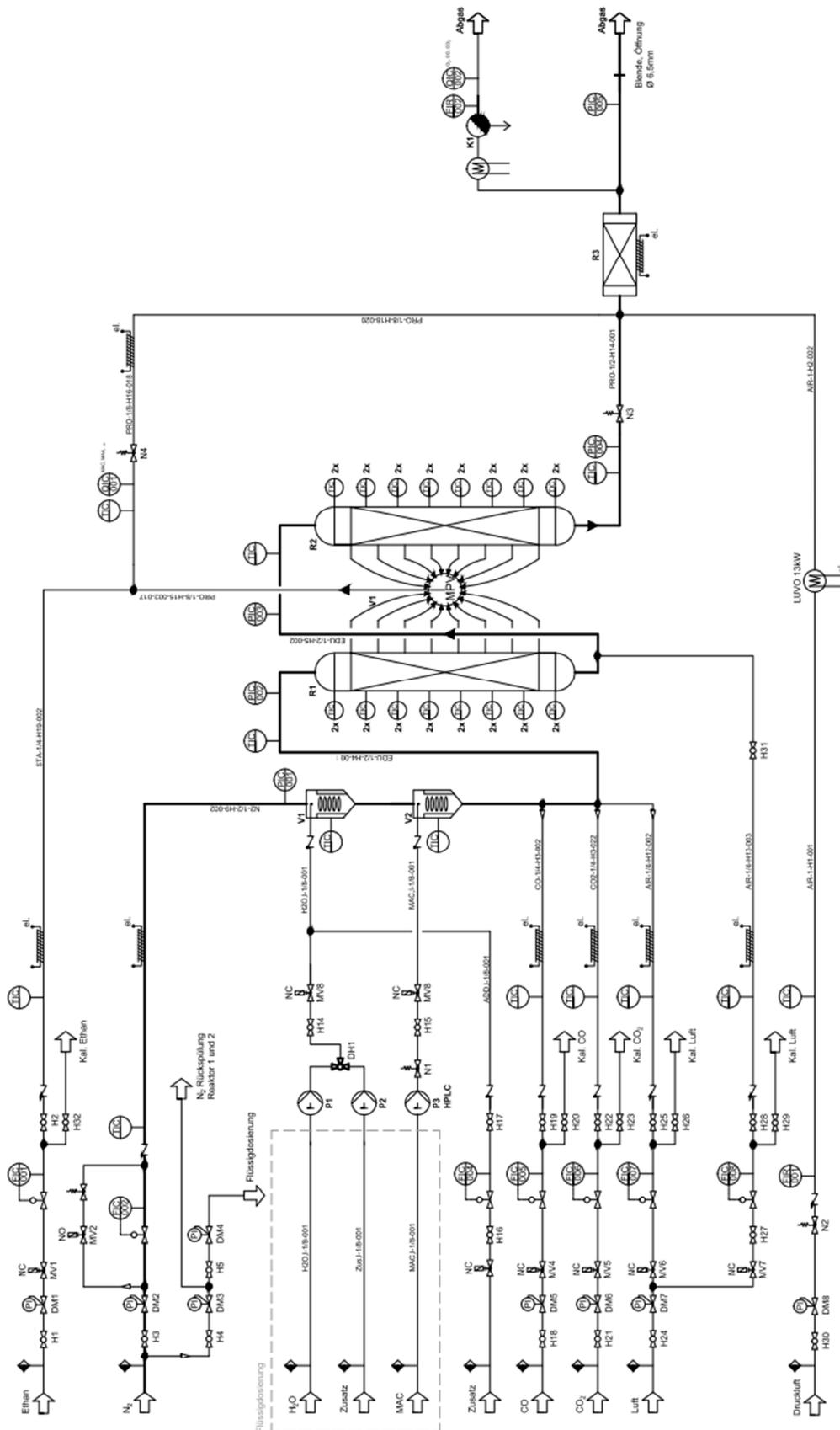
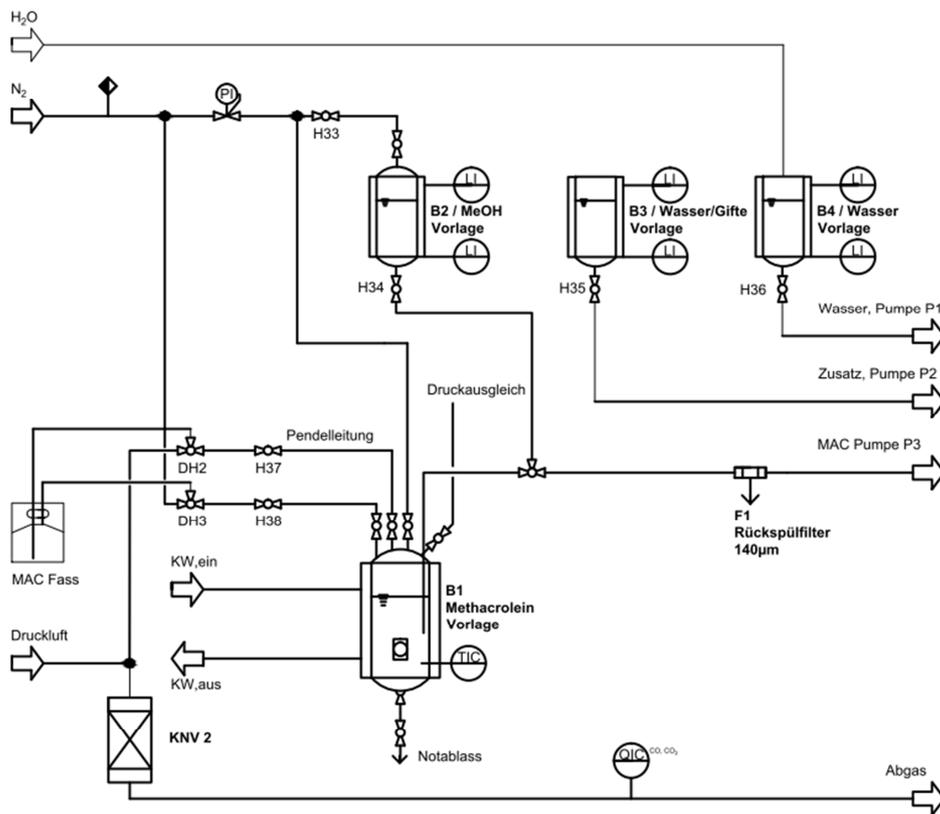
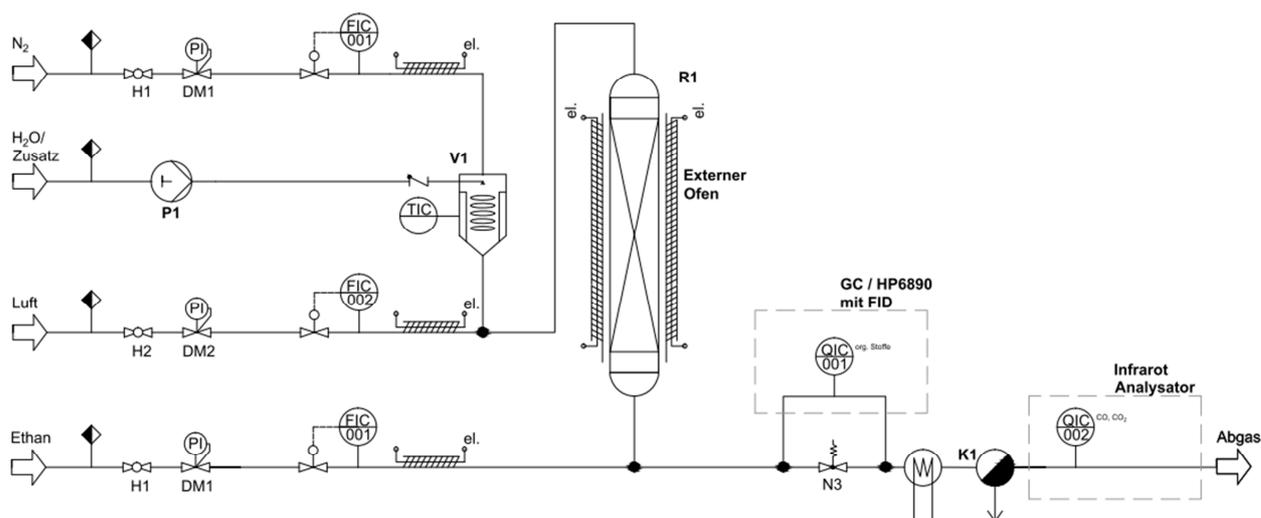


Abbildung 12-1: Detailliertes Fließbild der Versuchsanlage mit Zapfstellenreaktor.



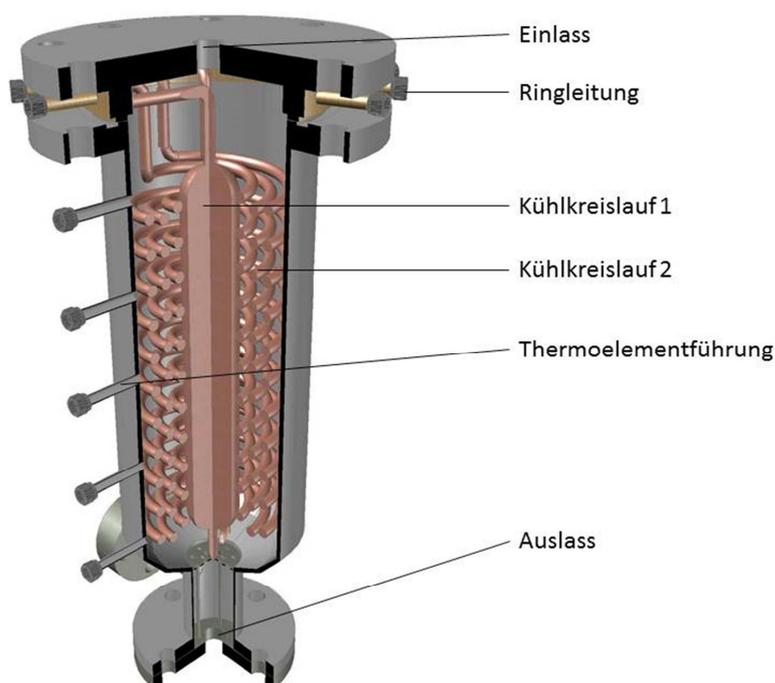
**Abbildung 12-2: Fließbild der Flüssigdosierung und Umfüllstation von Methacrolein. KNV: Katalytischer Nachverbrenner.**



**Abbildung 12-3: Fließbild der Anlage für Langzeitversuche. V: Verdampfer, GC: Gaschromatograph, FID: Flammenionisationsdetektor.**

## 12.2 Katalytischer Nachverbrenner

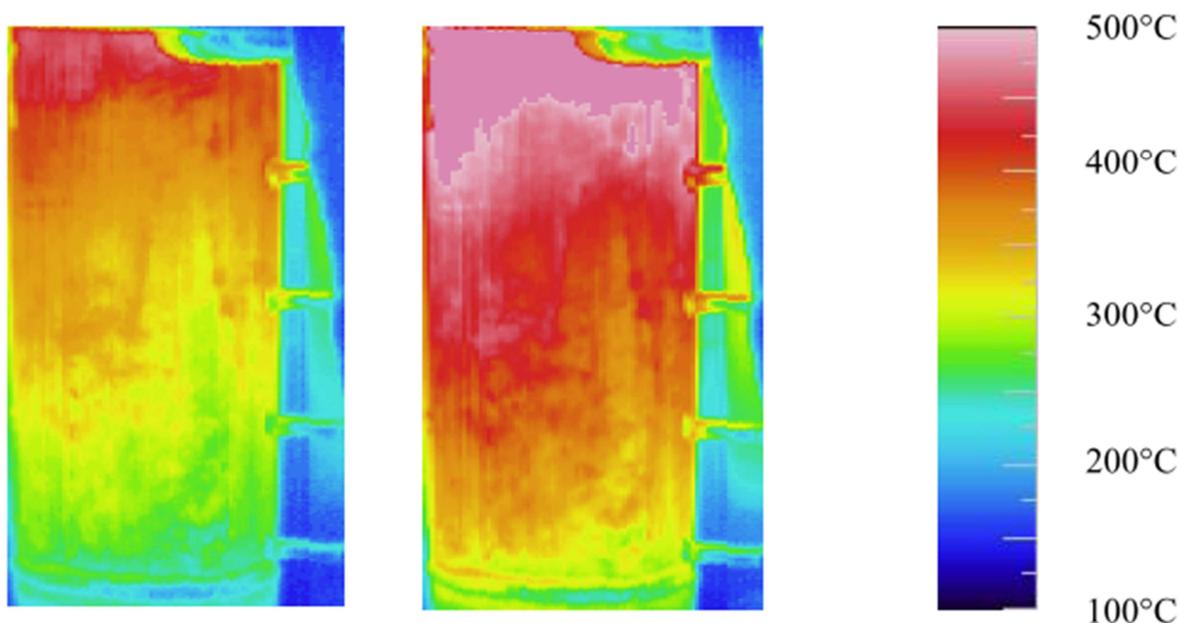
In Abbildung 12-4 ist der schematische Aufbau des katalytischen Nachverbrenners dargestellt. Das Hohlräumvolumen von etwa 8 L ist vollständig mit dem Totaloxidationskatalysator bzw. den Steatit Ringen als Inertmaterial gefüllt. Zur besseren Kontrolle des Temperaturprofils wird im ersten Drittel eine Mischung zwischen Katalysator und Inertmaterial von 2:1 (Volumen), im zweiten Drittel von 3:1 eingebracht. Im letzten Drittel liegt der Totaloxidationskatalysator unverdünnt vor.



**Abbildung 12-4: Schematische Darstellung des katalytischen Nachverbrenners ohne Katalysatorschüttung.**

Die Temperaturkontrolle erfolgt über fünf Thermoelemente (Eltherm, Typ K, Ni/Cr/Ni Ø 1,5mm)), welche über Thermoführungshülsen direkt die Temperatur in der Schüttung messen können. Das dargestellte Kühlsystem wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht benötigt, da die Abwärme über den äußeren Mantel ausreichend groß war. Wie in Kapitel 3.3.5 beschrieben, wird der KNV über einen Luftvorheizer auf etwa 400 °C am Kopf vorgewärmt. Durch die Zugabe von Reaktionsgasen aus den Zapfstellenreaktoren entsteht zunächst am Kopf des Reaktors eine starke Wärmetönung von bis zu 600 °C (max. Betriebstemperatur des Totaloxidationskatalysator R 0 – 25). Durch eine anschließende Reduzierung der Temperatur im Luftvorheizer breitet sich diese lokale Wärmebildung in den mittleren Bereich des KNV aus. Um das gesamte Volumen des KNV

auszunutzen und eine Rußbildung zu vermeiden, wird der Boden bis zur untersten Thermohülse noch isoliert



**Abbildung 12-5: Temperaturverteilung im katalytischen Nachverbrenner in verschiedenen Betriebszuständen, aufgenommen durch eine Wärmebildkamera (705ST, Avio). (a) Vorheizphase mit 500 °C heißer Druckluft vom Eintritt sowie (b) anschließende Wärmebildung durch Dosierung des Methacrolein Feeds .**

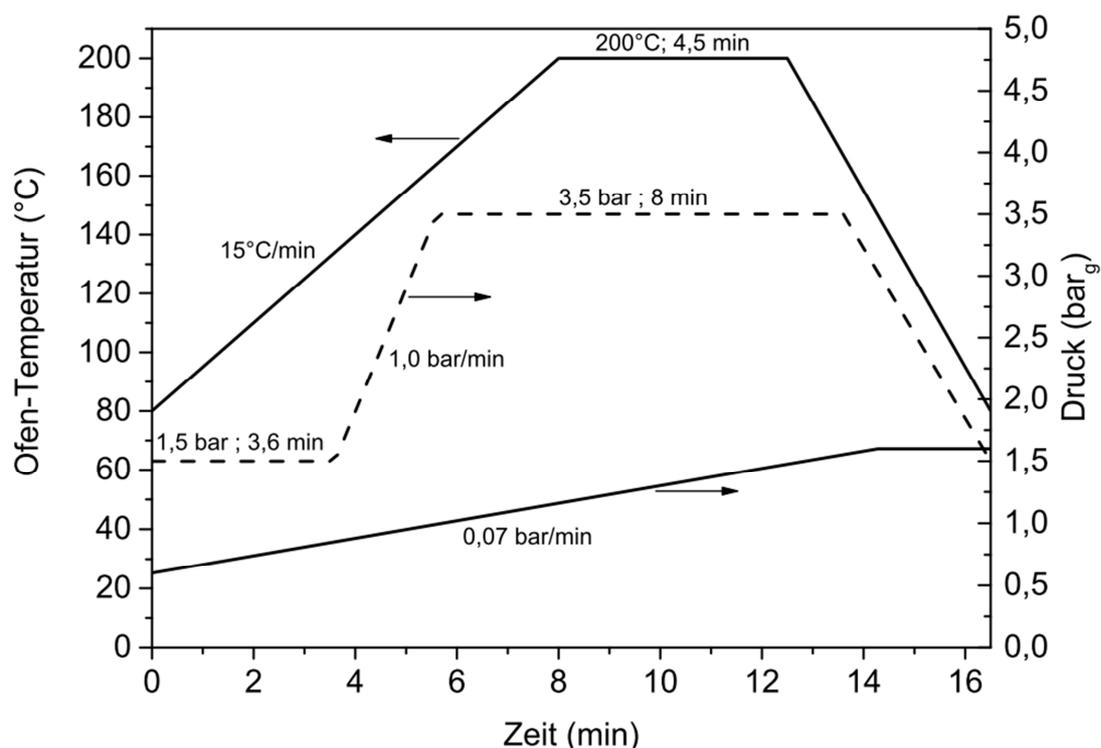
### 12.3 GC-Analytik und Rückspülung

Wie in Kapitel 3.3.6 beschrieben erfolgt die Analyse aller Reaktionsgase aus der Zapfstellenanlage mit Hilfe eines on-line-Gaschromatograph. Dabei werden alle organischen Reaktionsgase mit einem FID und alle Permanentgase sowie CO und CO<sub>2</sub> in einem WLD über eine Säulenschaltung detektiert.

#### **FID**

Die Probenschleife (Loop FID 0,25 ml) des 6-Port-Ventils V2 (Abbildung 12-7) wird permanent mit Probengas und dem internen Standard Ethan durchströmt (Off Stellung). Zu Beginn der Analyse wird das Ventil V2 geschaltet (On Stellung) und das Reaktionsgas in der Probenschleife durch ein Helium (99,996% Air Liquide) Trägergasstrom (S/S EPC geregelt, Split/Splitless Electronic Pressure Controller) in den Injektor gespült und mit einem Split-Verhältnis von 1:10 verdünnt. Für die Trennung der einzelnen Stoffe wird eine Trennsäule (Plot Q

stationäre Phase - Polystyrol-Divinylbenzol – 25 m x 320 µm x10 µm) eingesetzt. Zur Verbesserung der Trennleistung durchläuft die Trennsäule ein Druck- und Temperaturprogramm aus Abbildung 12-6 (durchgezogene Linien). Die Startparameter werden so gewählt, dass adiabate Druckstöße in der Proben Schleife beim Schalten des Probenahmeventils sowie eine Kondensation von Produktgas im Injektor vermieden werden. Beides führt zu einer Polymerisation der Produktgase im Analysesystem, als auch zu einer Verschiebung der Retentionszeit.



**Abbildung 12-6: Druck- und Temperaturprogramme für die Analyse aller organischen Komponenten im FID-Detektor (durchgezogene Linie) sowie für die Analyse aller Permanentgase (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ethan und Wasser) im WLD-Detektor (gestrichelte Linie, isotherm bei Umgebungsbedingung).**

## WLD

Gleichzeitig zu dem Ventil V2 wird auch V3 in die On-Stellung geschaltet und das Gasvolumen der Probenschleife (Loop WLD 1 mL) auf die Säulenschaltung durch ein Heliumstrom (AUX 4, konstant 3 bar(a)) gespült. Die Säulenschaltung besteht aus zwei in Serie geschalteten „micropacked“ Plot Q Säulen (HayeSep Q, 2 m x 1/16“) und einem Molsieb (Molsieve 5A, 2 m x 1/16“), die alle bei Umgebungstemperatur betrieben werden. Zu Beginn der Messungen sind alle Säulen in Serie geschaltet (Abbildung 12-7 (b)). Stickstoff, Sauerstoff

und Kohlenstoffmonoxid erfahren kaum Wechselwirkung mit den beiden Vorsäulen und werden direkt auf das Molsieb geleitet und können dort durch Schalten von Ventil V4 „gespeichert“ werden. Kohlenstoffdioxid und Ethan retendieren leicht auf den beiden Vorsäulen und werden über das Nadelventil an V4 auf den WLD Detektor geleitet. Dabei wird das Zurückschalten von Ventil V3 (Off-Stellung) zeitlich so gesteuert, dass alle Bestandteile mit einer längeren Retentionszeit als Ethan auf der ersten Plot Q Säule verbleiben und anschließend in das Abgas zurückgespült werden. Nachdem Kohlenstoffdioxid und Ethan im WLD detektiert wurden, werden die „gespeicherten“ Stoffe auf dem Molsieb mit Helium (AUX 5 Druckrampe) auf den Detektor geleitet (Ventil V4 in Off-Stellung). Zur Verringerung der Retentionszeit der Stoffe auf dem Molsieb wird der Druck im AUX 5 auf 3,5 bar(a) erhöht, bevor das Ventil V4 schaltet. Die Schaltzeiten der Ventile sind in Tabelle 12-1 zusammengefasst.

**Tabelle 12-1: Schaltzeiten und Ventilstellung der Ventile V2 – V4 für die Säulenschaltung der GC-Analytik. Grundstellung aller Ventile ist „Off“.**

Ventil (-)	Schaltzeit (min)	Ventilstellung (-)
2	0,01	On
3	0,01	On
2	0,51	Off
4	3,00	On
3	4,07	Off
4	6,2	Off

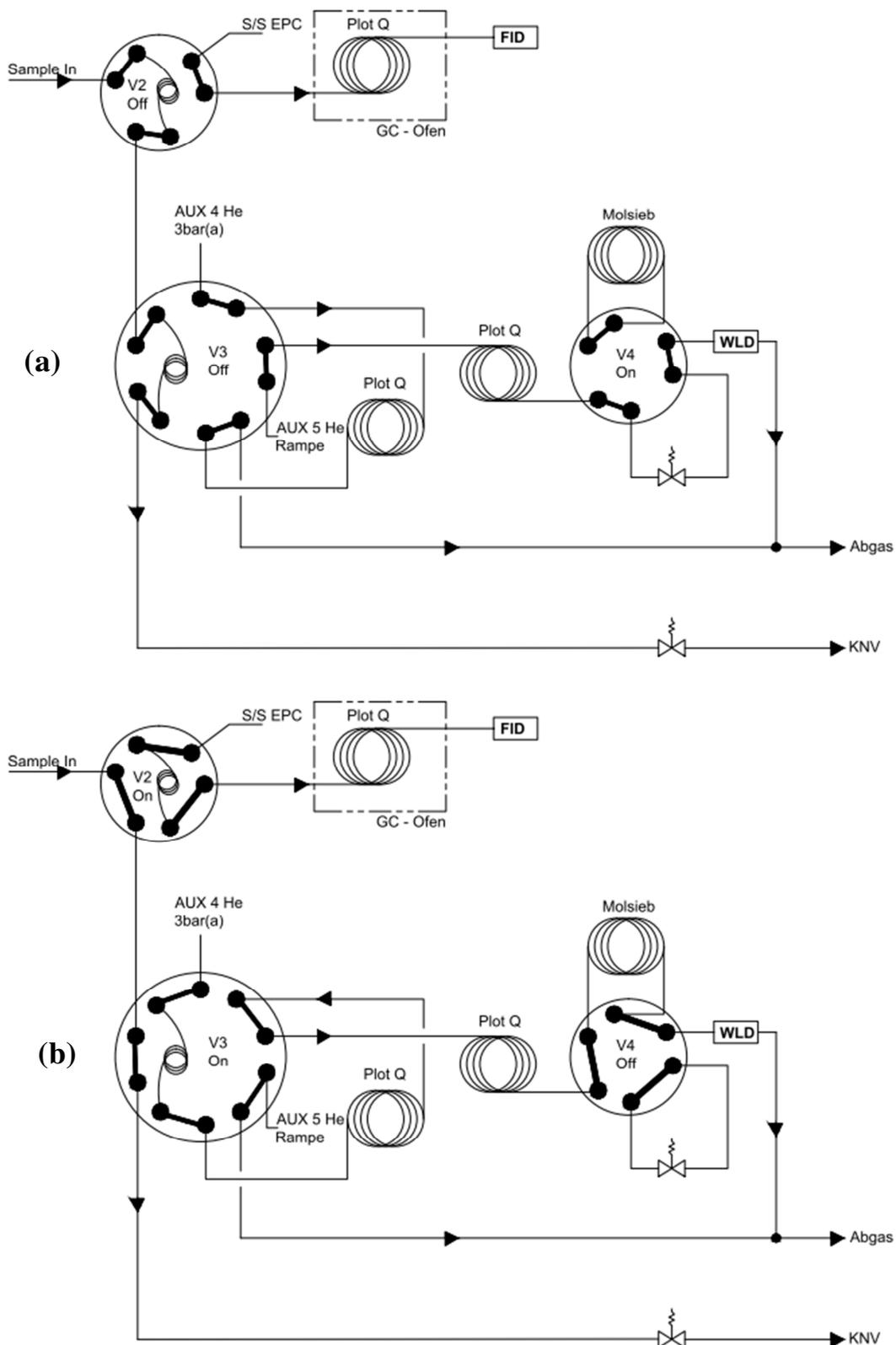


Abbildung 12-7: Ventilsteuerung für die on-line GC-Analytik, Ventilstellung: (a) Load (Grundstellung zur Füllung der Probenschleife), (b) Inject (Transfer der Probe zum GC).

Tabelle 12-2: Geräteeinstellung des on-line Gas Chromatograph HP 6890N.

Parameter	Spezifikation	
<b>Injektor</b>		
Inlet-Temperatur	275 °C	
Gesamtvolumenstrom	18,8 ml/min	
Splitvolumenstrom (He)	14,3 ml/min	
Split-Verhältnis	10:1	
<b>Säulen</b>		
	FID	WLD
Modus	Druckrampe	Konstanter Druck / Druckrampe
Säulenfluss (He)	1,4 ml/min	(AUX 4) 3 bar/(AUX 5) 1,5 – 3,5 bar
Säulenbezeichnung	CP 7551	AB002 (Plot Q) CP1305 (Molsieb)
<b>Detektor</b>		
	FID	WLD
Temperatur	300 °C	250 °C
H <sub>2</sub> -Volumenstrom	35 ml/min	-
Syn. Luft-Volumenstrom	400 ml/min	-
Make-Up Fluss (He)	25 ml/min	1,0 ml/min
Referenzvolumenstrom (He)	-	30 ml/min
<b>Ventilbox</b>		
	FID (V2)	WLD (V3 & V4)
Temperatur	220 °C	220 °C

### Kalibrierung

Für alle im GC analysierten Komponenten sind die Retentionszeiten und die Korrekturfaktoren in Tabelle 12-3 angegeben. Der in den Zapfstellenstrom zugeführte interne Standard – Ethan – ermöglicht die Berechnung der Konzentrationen bzw. Stoffmengen in dem Zapfstellenreaktor. Für die Kalibrierung der organischen Stoffe aus dem Reaktionsgas im FID werden diese in flüssiger Form mit einem Zwischenstandard (ZWS) – Hexan – versetzt und geringe Mengen (0,2 µl) direkt in den Injektor eingespritzt. Durch die Auftragung des Verhältnisses der bekannten Stoffmengen und der gemessenen Peak-Flächen einer Komponente  $i$  zu dem ZWS kann der Korrekturfaktor  $f_{i,ZWS}$  aus der Ausgleichsgeraden bestimmt werden. Durch die unterschiedlichen Wechselwirkung jeder Komponente mit der stationären Phase der Trennsäule kann die Retentionszeit  $t_{i,R}$  direkt bestimmt werden. Die Umrechnung des verwendeten ZWS auf den gasförmigen internen Standard aus der Versuchsanlage wird die Methode von Ackman [106] angewendet. Diese Methode stellt den Zusammenhang zwi-

schen der gemessenen Signalintensität in einem FID und dem Gewichtsanteil der Kohlenstoffatome in aliphatischen Kohlenwasserstoffen sowie unterschiedlicher funktioneller Gruppen her. Diese Beziehung kann durch die sogenannte „relative molare response“ (RMR) nach Gl. 12.1 ausgedrückt werden. In dem hier vorliegenden Fall mit Hexan als ZWS gilt:

$$RMR_{Hexan,Ethan} = \frac{RMR_{Hexan}}{RMR_{Ethan}} \quad (12.1)$$

Für den Umrechnungsfaktor von  $RMR_{Hexan,Ethan}$  ergibt sich ein Wert von 3,1425. Durch den Zusammenhang in Gl. 12.2 kann nun der Korrekturfaktor des Zwischenstandards der Kalibrierlösungen auf den internen, gasförmigen Standard in der Versuchsanlage umgerechnet werden.

$$f_{i,Ethan} = \frac{f_{i,Hexan}}{RMR_{Hexan,Ethan}} \quad (12.2)$$

Die Kalibrierung des WLD erfolgt direkt über die Dosierung von Prüfgasen unterschiedlicher Konzentrationen anstelle des Zapfstellenstroms in den Kalibriereingang (Abbildung 12-8). Dieser bekannte Prüfgasvolumenstrom wird mit einem konstanten Volumenstrom an Ethan als interner Standard vermischt und im WLD analysiert.

Mit Hilfe der so bestimmten Korrekturfaktoren und der Kenntnis der dosierten Stoffmenge an Ethan kann der Stoffmengenstrom einer Komponente  $i$  wie folgt berechnet werden:

$$\frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{Ethan}} = f_{i,Ethan} \cdot \frac{F_i}{F_{Ethan}} \quad (12.3)$$

mit	$\dot{n}_i$	Stoffmengenstrom der Komponente $i$ (mol/s)
	$\dot{n}_{Ethan}$	Stoffmengenstrom des Standards Ethan (mol/s)
	$F_i$	Fläche der Komponente $i$ im GC (-)
	$F_{Ethan}$	Fläche des Standards Ethan im GC (-)
	$f_{i,Ethan}$	Korrekturfaktor der Komponente $i$ bezogen auf Ethan (-)

**Tabelle 12-3: Retentionszeiten und Korrekturfaktoren der im FID und WLD analysierten Stoffe.**

Komponente (-)	Retentionszeit $t_{i,R}$ (min)	Korrekturfaktor $f_i$ (-)
<b>FID</b>		
Ethan	3,2	1
Methanol	4,7	6,436
Acetaldehyd	5,3	4,730
Ethanol	5,7	2,562
Acrolein	7,1	3,177
Propionaldehyd	7,2	2,419
Aceton	7,3	2,289
Essigsäure	8,2	5,730
Methacrolein	8,6	1,937
Acrylsäure	10,2	13,396
Methacrylsäuremethylester	11,7	1,339
Methacrylsäure	12,4	1,871
<b>WLD</b>		
Kohlenstoffdioxid	3,4	1,178
Ethan	4,6	1
Sauerstoff	6,7	1,448
Stickstoff	7,5	1,655
Kohlenstoffmonoxid	14	1,195

### Berechnung der Stoffmengenströme in den Zapfstellenreaktoren

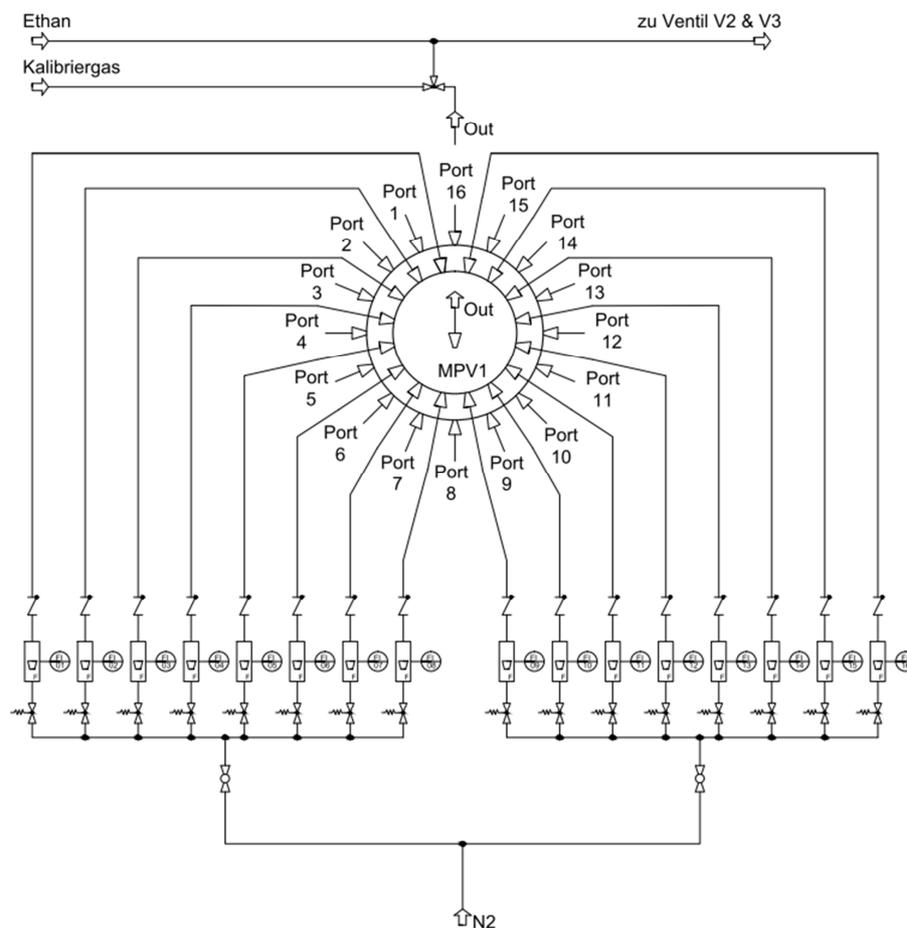
Da in der Versuchsanlage der interne Standard in den Zapfstellenstrom und nicht in den Gesamtgasstrom dosiert wird, ist für die Berechnung der Stoffmengenströme im Reaktor die Kenntnis des Volumenstroms in der Zapfstelle essentiell. Die Bestimmung dieses Zapfstellenstroms ist allerdings nicht ohne weiteres zugänglich. Bedingt durch Druckschwankungen in der Anlage und den Druckverlust über der Katalysatorschüttung kann der Volumenstrom in einem Betriebszustand und in Abhängigkeit der axialen Position im Katalysatorbett schwanken. Daher wird der Zapfstellenstrom über die Summe aller Stoffmengen der detektierten Komponenten im GC bilanziert. Über das Verhältnis des Gesamtgasstroms zu dem Zapfstellenstrom kann die Gesamtstoffmenge der Komponente  $i$  im Reaktor bestimmt werden.

$$\frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{Ethanol}} = f_{i,Ethanol} \cdot \frac{F_i}{F_{Ethanol}} \cdot \frac{\dot{V}_{ges}}{\dot{V}_{ZS}} \quad (12.4)$$

Mit  $\dot{V}_i$  Stoffmengenstrom der Komponente i (mol/s)  
 $\dot{V}_{ZS}$  Stoffmengenstrom des Standards Ethan (mol/s)

### Rückspülung

In Abbildung 12-8 ist das N<sub>2</sub>-Rückspülssystem der Zapfstellenreaktoren dargestellt. Das Multi-Position-Ventil (Vici Valco, 16 Port Flow Through) schaltet dabei den Volumenstrom der ausgewählten Zapfstellen auf das Outlet, welches direkt mit den beiden Probenschleifen des on-line GC verbunden ist (Abbildung 12-8, Sample Inlet). Alle restlichen Zapfstellen werden zeitgleich mit einem konstanten N<sub>2</sub>-Rückspülstrom über Schwebekörperdurchflussregler zurück in den Reaktor gespült.



**Abbildung 12-8: Rückspülssystem über das Multi-Position-Ventil (MPV) für die Zapfstellenreaktoren.**

## 12.4 Spezifikationen der verwendeten Gase und Chemikalien

**Tabelle 12-4: Spezifikationen der verwendeten Gase.**

Gas	Reinheit (Vol.-%)	Hersteller (-)
<b>Versuchsanlage</b>		
Stickstoff N40	99,99	Air Liquide
Gereinigte Druckluft	Öl- und wasserfrei	Hausversorgung
Ethan	99,5	Air Liquide
Kohlenstoffmonoxid	99,5	Air Liquide
Kohlenstoffdioxid	99,995	Air Liquide
<b>Gaschromatograph</b>		
Wasserstoff N50	≥ 99,999	Air Liquide
Stickstoff N50	≥ 99,999	Air Liquide
Helium N46	≥ 99,996	Air Liquide
Syn. Luft	≥ 99,99	Syn. Luft Generator
<b>Kalibrierung GC</b>		
5,0 CO <sub>2</sub> / Stickstoff 95	4,95 ± 0,1	Air Liquide
1,5 CO <sub>2</sub> / Stickstoff 98,5	1,48 ± 0,03	Air Liquide
1,0 CO <sub>2</sub> / Stickstoff 99	0,976 ± 0,02	Air Liquide
0,5 CO / Stickstoff 99,5	0,496 ± 0,0099	Air Liquide
5 O <sub>2</sub> / Stickstoff 95		Air Liquide

**Tabelle 12-5: Spezifikationen der verwendeten Chemikalien zur Kalibrierung des on-line Gaschromatograph.**

Substanz	Reinheit (Vol.-%)	Hersteller (-)
Aceton	99,5	Roth
Acetaldehyd	≥ 99,5	Merck
Acrolein	90	Sigma-Aldrich
Acrylsäure	≥ 99	Merck
Ameisensäure	≥ 99	VWR International
Ethanol	≥ 99,9	Merck
Essigsäure	100	Riedel-de-Haen
Hexan	≥ 99	Merck
Methacrolein	95	Sigma-Aldrich
Methacrylsäure	≥ 99	Merck
Methacrylsäuremethylester	≥ 99	Merck
Methanol	99,5	VWR International
Propionaldehyd	98	Merck

**Tabelle 12-6: Spezifikationen der verwendeten Chemikalien zur Herstellung der Heteropolysäure Katalysatoren für die TPX-Versuche.**

Substanz	Reinheit (Gew.-%)	Hersteller (-)
Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat	99	Alfa Aesar
Ammonium Metavanadat	99	Merck
Antimon Trioxid	99	Fluka
Cäsiumnitrat	99,8	Alfa Aesar
Kupfer (II) nitrat Tetrahydrat	97	Merck
Orthophosphorsäure	85	VWR International

## 12.5 Berechnung der axialen Dispersion

### Bodensteinzahl

Zur Abschätzung einer axialen Rückvermischung in dem verwendeten Reaktor muss die Verweilzeitverteilung des realen Strömungsrohres bestimmt werden. Diese wird nach dem Dispersionsmodell durch die dimensionslose Bodensteinzahl ausgedrückt, die wie folgt definiert ist.

$$Bo = \frac{u_0 \cdot L}{D_{ax}} = \frac{Pe_{ax,Partikel} \cdot L}{d_{Partikel}} \quad (12.5)$$

mit  $u_0$  Leerohrgeschwindigkeit unter Reaktionsbedingungen (m/s)  
 $L$  Länge der Einlaufzone im Reaktor (m)  
 $D_{ax}$  axialer Dispersionskoeffizient (m<sup>2</sup>/s)  
 $Pe_{ax,Partikel}$  axiale Peclet-Zahl (-)  
 $d_{Partikel}$  Außendurchmesser der Katalysatorringe (m)

und der auf den Partikeldurchmesser bezogenen Peclet-Zahl, für die Beschreibung des Einflusses von Partikeln auf das Dispersionsverhalten.

$$Pe_{ax,Partikel} = \frac{u_0 \cdot d_{Partikel}}{D_{ax}} \quad (12.6)$$

Dabei gibt die Bodensteinzahl das Verhältnis zwischen Konvektion und Dispersion wieder, jedoch ohne eine Berücksichtigung einer zeitgleich auftretenden chemischen Reaktion. Mit zunehmender Bodensteinzahl wird die Verweilzeitverteilung enger und kann ab Werten > 100 als ideales Strömungsrohr bilanziert werden ohne Berücksichtigung der axialen Dispersion [107].

Durch experimentelle Ergebnisse, basierend auf der axialen Dispersion in durchströmten Festbetten konnten Wen und Fan [108] eine Korrelation aufstellen, die für  $0,008 < Re_{\text{Partikel}} < 400$  und  $0,28 < Sc < 2,2$  gültig ist.

$$Pe = \left( \frac{0,3}{Re_{\text{Partikel}} \cdot Sc} + \frac{0,5}{1 + \frac{3,8}{Re_{\text{Partikel}} \cdot Sc}} \right)^{-1} \quad (12.7)$$

mit:

$$Re_{\text{Partikel}} = \frac{u_0 \cdot d_{\text{Partikel}}}{\nu_f} \quad (12.8)$$

$$u_0 = \frac{\dot{V}(p, T_R)}{A_R} \quad (12.9)$$

$$Sc = \frac{\nu_f}{D_{12}} \quad (12.10)$$

und	$Re_{\text{Partikel}}$	Reynolds-Zahl für Partikel (-)
	$Sc$	Schmitt-Zahl (-)
	$\nu_f$	kinematische Viskosität (m <sup>2</sup> /s)
	$D_{12}$	binärer Diffusionskoeffizient (m <sup>2</sup> /s)
	$\dot{V}(p, T_R)$	Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen (m <sup>3</sup> /s)
	$A_R$	Reaktorquerschnittsfläche (m <sup>2</sup> )

Der binäre Diffusionskoeffizient von Methacrolein in Luft kann mit Hilfe der Fuller-Gleichung und den Stoffdaten aus dem VDI -Wärmeatlas [109] berechnet werden:

$$\left( \frac{D_{12}}{\text{cm}^2/\text{s}} \right) = \frac{0,00143 \cdot \left( \frac{T_R}{\text{K}} \right)^{1,75} \cdot \left[ \left( \frac{\tilde{M}_1}{\text{g/mol}} \right)^{-1} + \left( \frac{\tilde{M}_2}{\text{g/mol}} \right)^{-1} \right]^{\frac{1}{2}}}{\left( \frac{p}{\text{bar}} \right) \cdot \sqrt{2} \cdot \left[ (v_{D,1})^{\frac{1}{3}} + (v_{D,2})^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad (12.11)$$

mit	$T_R$	Reaktortemperatur (K)
	$p_R$	Reaktordruck (bar(a))
	$\tilde{M}$	Molare Masse (g/mol)
	$v_D$	Molares Diffusionsvolumen (cm <sup>3</sup> /mol)

Das Ergebnis der Berechnung der Bodensteinzahl und alle verwendeten Größen sind in Tabelle 12-7 dargestellt. Die Bodensteinzahl wurde für die Einlaufzone vor der eigentlichen Katalysatorzone bestimmt, um zu gewährleisten, dass sich eine ideale Pfropfenströmung bereits zu Beginn des Katalysatorbetts einstellt. Das Steatit-Inertmaterial in der Einlaufzone hat die gleichen Abmessungen wie die Katalysatorringe (7x7x3 mm). Bereits nach dieser Einlaufzone erreicht die Bodensteinzahl einen Wert von etwa 187, sodass die Annahme einer Pfropfenströmung gerechtfertigt ist.

**Tabelle 12-7: Parameter und Kenngrößen zur Bestimmung der Bodensteinzahl in der Einlaufzone des Zapfstellenreaktors.**

Größe	Bezeichnung	Werte	Einheit
$T_R$	Reaktortemperatur	300	°C
$p_R$	Reaktordruck	1,5	bar (a)
$\dot{V}_{T,p}$	Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen	$6,13 \cdot 10^{-4}$	m <sup>3</sup> /s
L	Länge Einlaufzone	0,65	m
$A_R$	Querschnittsfläche Reaktor	$5,31 \cdot 10^{-4}$	m <sup>2</sup>
$d_p$	Außendurchmesser Steatit-Ring	7	mm
$\nu_f$	Kinematische Viskosität des Fluids	$317,93 \cdot 10^{-7}$	m <sup>2</sup> /s
$\tilde{M}_{Luft}$	Molare Masse Luft	28,97	g/mol
$\tilde{M}_{MAC}$	Molare Masse Methacrolein	70,09	g/mol
$\nu_{D,Luft}$	Molares Diffusionsvolumen Luft	19,7	cm <sup>3</sup> /mol
$\nu_{D,MAC}$	Molares Diffusionsvolumen Methacrolein	83,57	cm <sup>3</sup> /mol
$u_0$	Leerrohrgeschwindigkeit	1,15	m/s
$Re_{Partikel}$	Reynolds-Zahl	254	-
$D_{Luft,MAC}$	Binärer Diffusionskoeffizient	$1,99 \cdot 10^{-5}$	m <sup>2</sup> /s
Sc	Schmitt-Zahl	1,59	-
$Pe_{ax,Partikel}$	Axiale Peclet-Zahl	2,02	-
Bo	Bodensteinzahl	<b>187,2</b>	-

### Mears-Kriterium

Für die Betrachtung von Konzentrationsgradienten, die durch die Reaktion im durchströmten Katalysatorbett hervorgerufen werden, wird hierbei zur Abschätzung der axialen Dispersion das Mears-Kriterium [110] angewandt. Das Mears-Kriterium dient zur Berechnung der minimalen Bettlänge, ab welcher eine axiale Dispersion durch den Konzentrationsgradienten durch die Reaktion vernachlässigt werden kann und ist wie folgt definiert:

$$L_{\text{Bett},\text{min}} = \frac{20 \cdot n \cdot d_{\text{partikel}}}{\text{Pe}_{\text{ax,Partikel}}} \cdot \ln\left(\frac{1}{1 - X_{\text{MAC}}}\right) \quad (12.12)$$

mit  $n$  Reaktionsordnung (-)  
 $X_{\text{MAC}}$  Umsatz an Methacrolein (-)

In Tabelle 12-8 sind die Ergebnisse einer exemplarischen Berechnung für den höchsten gemessenen Methacrolein-Umsatz dargestellt.

**Tabelle 12-8: Wert und Ergebnisse zur Abschätzung der minimalen Bettlänge nach dem Mears-Kriterium nach Gl. 12.12.**

Größe	Bezeichnung	Werte	Einheit
$T_{\text{R}}$	Reaktortemperatur	300	°C
$p_{\text{R}}$	Reaktordruck	1,5	bar (a)
$\dot{V}_{T,p}$	Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen	$6,13 \cdot 10^{-4}$	m <sup>3</sup> /s
$L_{\text{Bett}}$	Länge des Katalysatorbetts	3,8	m
$X_{\text{MAC}}$	Umsatz an Methacrolein	0,95	-
$n$	Reaktionsordnung (Annahme)	1	-
$\text{Pe}_{\text{ax,Partikel}}$	Axiale Peclet-Zahl	2,02	-
$L_{\text{Bett},\text{min}}$	Minimale Bettlänge	<b>0,21</b>	m

Der Vergleich der Bettlänge und der berechneten minimalen Bettlänge zeigt deutlich, dass die axiale Dispersion hervorgerufen durch den Konzentrationsgradienten der Reaktion vernachlässigbar ist.

## 12.6 Volumenänderung des Gasstroms

Zur Abschätzung der Volumenstromänderung durch die Reaktion wird anteilige die Volumenänderung  $\epsilon$  durch die partielle Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure und zu Essigsäure sowie die Totaloxidation zu  $\text{CO}_2$  betrachtet.

**Tabelle 12-9: Berechnete spezifische Volumenänderung bei der Oxidation von Methacrolein ohne Berücksichtigung des Inertgasanteils ( $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ ).**

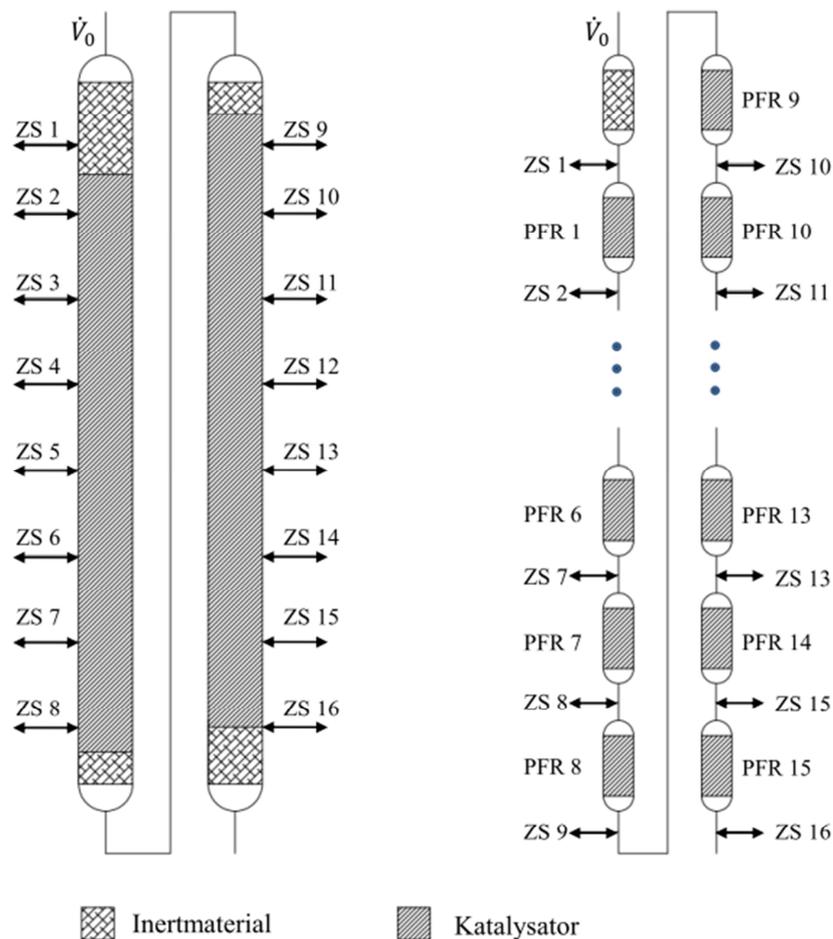
Reaktion	$S_{i,\text{MAC}}^{[1]}$	$\epsilon$	$S_{i,\text{MAC}} \cdot \epsilon$
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O} + 0,5 \text{O}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	0,85	$-\frac{1}{3}$	- 0,283
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O} + 5 \text{O}_2 \longrightarrow 4 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	0,10	$\frac{1}{6}$	0,016
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O} + 2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 2 \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	0,05	$\frac{1}{3}$	0,016
		<b><math>\Sigma</math></b>	<b>- 0,250</b>

<sup>[1]</sup> mittlere Werte ein typischen Messung

Die in Tabelle 12-9 berechneten Volumenänderungen beziehen sich auf eine vollständige Umsetzung von Methacrolein. Bei der höchsten Eintrittskonzentration von 4,7 Vol.-% Methacrolein und 9,4 Vol.-% Sauerstoff kann dabei eine maximale Volumenabnahme von 3,5 % des Gesamtvolumenstroms erreicht werden und ist somit vernachlässigbar.

## 12.7 Einfluss der Rückspülung

Um eine Polymerisation von Edukten und Produkten in den Analyseleitungen der 16 Zapfstellen zu vermeiden, wird wie in Kapitel 3.3.6 beschrieben jeweils ein Stickstoff-Rückspülstrom von  $40 \text{ mL}_\text{N}/\text{min}$  in den 15 nicht aktiven Zapfstellen in den Reaktor zurück gespült. In diesem Kapitel soll der Einfluss dieser Verdünnung der Reaktionsmischung auf die Reaktorleistung rechnerisch untersucht werden. Hierfür wird in MATLAB<sup>®</sup> ein 1-D Reaktormodell des Zapfstellenreaktors unter isothermen und stationären Bedingungen entwickelt. Diesem Programm liegen die Anpassungsparameter aus der Modellierung der Kinetik des Phase I Katalysators aus Kapitel 6 zugrunde. Für die Simulation der Rückspülung wird der Zapfstellenreaktor in eine Reihenschaltung von 15 einzelnen PFR's mit je einer Zwischeneispeisung gegliedert (Abbildung 12-9).



**Abbildung 12-9: Serienschaltung von 15 idealer PFR`s (rechts) zur Simulation der Rückspülung der Zapfstellenreaktoren (links).**

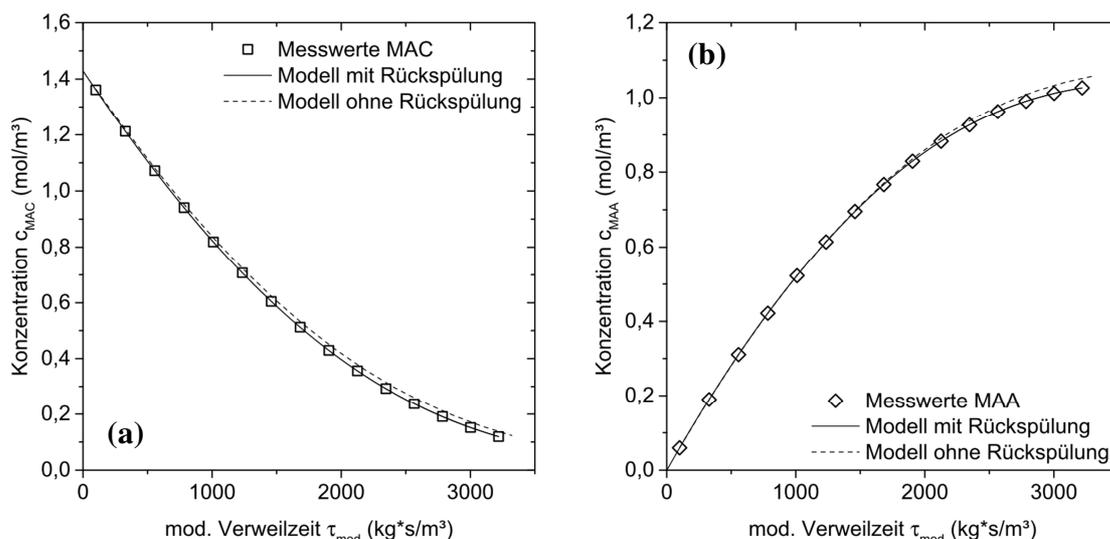
Die Annahmen eines idealen Strömungsrohr aus Kapitel 6 werden für die Serienschaltung der PFR`s übernommen. Des Weiteren wird davon ausgegangen, dass sich der Mischungspunkt wie ein idealer CSTR verhält und sich das Reaktionsgas mit dem Rückspülstrom direkt ideal rückvermischt. Mit diesen getroffenen Annahmen hat die Rückspülung folgende Einflüsse auf die Reaktorleistung:

- Die modifizierte Verweilzeit  $\tau_{\text{mod}}$  wird mit steigendem Rückspülstrom verringert. Dieser Effekt nimmt entlang der Katalysatorschüttung des Zapfstellenreaktors weiter zu, da sich die Rückspülströme aufsummieren.
- Die Konzentration aller Reaktionsgase außer Stickstoff nehmen mit zunehmenden Rückspülstrom ab. Allerdings wird der Einfluss des jeweils konstanten Rückspülstroms auf die Konzentrationsänderung mit zuneh-

mender Zapfstellenzahl geringer, da der Gesamtvolumenstrom gleichzeitig weiter zunimmt.

- Die Änderung der Konzentration hat einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der jeweiligen Reaktanten, der durch die Zeitgesetze aus Kapitel 6 beschrieben wird.

Die Ergebnisse der Methacrolein- und Methacrylsäurekonzentration einer exemplarischen Rechnung für 3,4 Vol.-% MAC,  $\text{MAC}:\text{O}_2 = 1:2$  und bei  $T_R = 300 \text{ °C}$  sind in Abbildung 12-10 dargestellt. Die experimentellen Ergebnisse werden mit einem Rückspülstrom von jeweils  $40 \text{ mL}_N/\text{min}$  aufgenommen. Auf der darauf basierenden Anpassung der kinetischen Parameter werden die Konzentrationsverläufe ohne den Einfluss einer Rückspülung berechnet. Dabei ist zu erkennen, dass sich die modifizierten Verweilzeiten ohne eine Rückspülung im Vergleich zu den Messwerten mit Rückspülung leicht erhöhen. Die fehlende Rückspülung in der Modellrechnung hat ebenfalls eine Erhöhung der Konzentration an Methacrolein und Methacrylsäure zur Folge. Die spezifische Abweichung ist nach Modellreaktor PFR 1 am größten, nimmt aber mit zunehmender Reaktorzahl ab. Die Summe aller Abweichung der Konzentrationsänderung beträgt am Austritt von PFR 15 insgesamt 2,17 %. Dabei ist die steigende Austrittskonzentration aufgrund der erhöhten Eintrittskonzentration lediglich mit 0,00024 % durch die steigende Reaktionsgeschwindigkeit geschuldet. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass der Einfluss der hier verwendeten Rückspülung auf die Reaktorleistung bzw. die Genauigkeit des angepassten kinetischen Modells nicht beeinflusst wird.



**Abbildung 12-10: Simulierter Einfluss von 40mL<sub>N</sub>/min N<sub>2</sub>-Rückspülvolumenstrom in jeder Zapfstelle auf die berechneten Konzentration von (a) Methacrolein sowie (b) Methacrylsäure als Funktion der modifizierten Verweilzeit. T<sub>R</sub> = 300°C; 3,4 Vol.-% MAC; MAC:O<sub>2</sub> = 1:2; Phase I.**

## 12.8 Abschätzung des äußeren Stofftransportes

Über das Filmmodeil kann der Einfluss des äußeren Stofftransportes auf die Reaktion in einem stationären Zustand abgeschätzt werden. Hierbei muss in dem betrachteten System die Reaktionsgeschwindigkeit einer Komponente A gleich der Transportgeschwindigkeit dieser Komponente von der Gasphase durch die Grenzschicht an die Katalysatoroberfläche gleich sein. Dabei ist  $r_{\text{eff}}$  die messbare effektive Reaktionsgeschwindigkeit.

$$r_{\text{eff}} = k_m \cdot c_{A,\text{Gas}} \cdot \rho_s = \beta_g \cdot a \cdot (c_{A,\text{Gas}} - c_{A,\text{Kat}}) \quad (12.13)$$

mit	$k_m$	Massenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient für Reaktionsordnung 1 ( $\text{m}^3/\text{kg}_{\text{Kat}}\cdot\text{s}$ )
	$\rho_s$	Schüttdichte des Katalysatorbetts ( $\text{kg}_{\text{Kat}}/\text{m}^3$ )
	$a$	Volumenspezifische Oberfläche des Katalysators ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )
	$\beta_g$	Gasseitiger Stoffübergangskoeffizient (m/s)
	$c_{A,\text{Gas}}$	Konzentration der Komponente A in der Gasphase ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )
	$c_{A,\text{Kat}}$	Konzentration der Komponente A an der Katalysatoroberfläche ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )

Die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatorpartikel sind Hohlzylinder (7x7x3 mm), wodurch sich deren volumenspezifische Oberfläche nach Gl. 12.14 berechnet:

$$a = \frac{A_{Hohlzyl.}}{V_{Hohlzyl.}} = \frac{2 \cdot (R + r) \cdot (R - r + h)}{(R^2 - r^2) \cdot h} \quad (12.14)$$

Durch Umformung von Gl. 12.13 kann ein dimensionsloser Konzentrationsgradient ermittelt werden. Ist der berechnete Konzentrationsgradient deutlich kleiner als die gemessene Gaskonzentration kann der Einfluss des äußeren Stofftransportes vernachlässigt werden.

$$\frac{c_{A,Gas} - c_{A,Kat}}{c_{A,Gas}} = \frac{k_m \cdot \rho_S}{\beta_g \cdot a} \quad (12.15)$$

Die Berechnung des gaseitigen Stofftransportkoeffizienten erfolgt mit Hilfe der dimensionslosen Sherwood-, Reynolds- und Schmidt- Zahl. Die Sherwood-Zahl beschreibt das Verhältnis vom Stoffübergangstrom zum Diffusionsstrom und kann allgemein durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$Sh = \frac{\beta_g \cdot d}{D_{12}} \quad (12.16)$$

Mit  $d$  Partikeldurchmesser einer Kugel (m)  
 $D_{12}$  binärer Diffusionskoeffizient (m<sup>2</sup>/s)

Für Hohlzylinder stellte Dixon [111] im Bereich  $Re > 50$  folgende empirische Beziehung auf.

$$Sh = \left(1 - \frac{d_{zyl,außen}}{d_{Rohr}}\right) \cdot Sc^{1/3} \cdot Re_{zyl.}^{0,61} \quad Re > 50 \quad (12.17)$$

Dabei wird die Schmidt-Zahl nach Gl. 12.10 berechnet und die Reynolds-Zahl folgendermaßen bestimmt [112]:

$$Re_{zyl.} = \frac{u_0}{\nu_f \cdot \psi \cdot a} \quad (12.18)$$

mit	$u_0$	Leerrohrgeschwindigkeit (m/s)
	$\nu_f$	kinematische Viskosität (m <sup>2</sup> /s)
	$\Psi$	Formfaktor (Wert für Zylinder 0,81)

Die Ergebnisse einer exemplarischen Berechnung mit den ungünstigsten Parametern sind in Tabelle 12-10 dargestellt. Durch die Betrachtung des dimensionslosen Konzentrationsgradienten wird ersichtlich, dass der Einfluss von äußeren Stofftransporthemmungen vernachlässigbar ist.

**Tabelle 12-10: Parameter und Kenngrößen zur Bestimmung des dimensionslosen Konzentrationsgradienten zur Abschätzung des Einflusses eines äußeren Stofftransports.**

Größe	Bezeichnung	Werte	Einheit
$T_R$	Reaktortemperatur	300	°C
$p_R$	Reaktordruck	1,5	bar (a)
$\dot{V}_{T,p}$	Volumenstrom bei Reaktionsbed.	$6,13 \cdot 10^{-4}$	m <sup>3</sup> /s
$A_R$	Querschnittsfläche Reaktor	$5,31 \cdot 10^{-4}$	m <sup>2</sup>
$d_p$	Außendurchmesser Katalysatorring	7	mm
$\nu_f$	Kinematische Viskosität des Fluids	$317,93 \cdot 10^{-7}$	m <sup>2</sup> /s
$\tilde{M}_{Luft}$	Molare Masse Luft	28,97	g/mol
$\tilde{M}_{MAC}$	Molare Masse Methacrolein	70,09	g/mol
$\nu_{D,Luft}$	Molares Diffusionsvolumen Luft	19,7	cm <sup>3</sup> /mol
$\nu_{D,MAC}$	Molares Diffusionsvolumen MAC	83,57	cm <sup>3</sup> /mol
$\rho_s$	Katalysatorschüttdichte	991,31	kg/m <sup>3</sup>
$a$	Volumenspez. Oberfläche (Hohlzyl.)	1285,71	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
$\Psi$	Formfaktor für Zylinder	0,81	-
$k_m$	Geschwindigkeitskoeffizient	$486,1 \cdot 10^{-6}$	m <sup>3</sup> /kg <sub>Kat</sub> ·s
$u_0$	Leerrohrgeschwindigkeit	1,15	m/s
$Sc$	Schmidt-Zahl	1,59	-
$D_{Luft,MAC}$	Binärer Diffusionskoeffizient	$1,99 \cdot 10^{-5}$	m <sup>2</sup> /s
$Re_{Zyl.}$	Reynold-Zahl für Zylinder	56,85	-
$Sh$	Sherwood-Zahl	10,03	-
$\beta_g$	Stoffübergangskoeffizient	0,0285	m/s
$\Delta c_A / c_{A,Gas}$	Dimensionsloser Konzentrationsgradient	<b>0,0132</b>	-

## 12.9 Abschätzung des inneren Stofftransportes

Bei heterogen katalysierten Reaktionen, oder allgemein bei Gas-Feststoff-Reaktionen kann die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktanten überlagert werden. Hierbei dient die Weisz-Zahl zur Abschätzung von Transportwiderständen innerhalb des Porengefüges der Katalysatorschicht. Dabei kann bei einer Reaktion 1. Ordnung der diffusive Transportwiderstand gegenüber der Reaktion bei  $Wz < 0,6$  vernachlässigt werden. Die Weisz-Zahl ist wie folgt definiert:

$$Wz = L_{char.}^2 \cdot \frac{k_m \cdot \rho_{Kat}}{D_{eff}} = \phi \cdot \tanh \phi \quad (12.19)$$

mit	$L_{char.}$	Charakteristische Länge (m)
	$k_m$	Massenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient für Reaktionsordnung 1 ( $\text{m}^3/\text{kg}_{Kat} \cdot \text{s}$ )
	$\rho_{Kat}$	Katalysatordichte ( $\text{kg}_{Kat}/\text{m}^3$ )
	$a$	Volumenspezifische Oberfläche des Katalysators ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )
	$D_{eff}$	Effektiver Diffusionskoeffizient ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
	$\phi$	Thiele Modul (-)

Das Thiele-Modul beschreibt das Verhältnis zwischen der intrinsischen volumenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit ohne Beeinflussung durch Porendiffusion zum diffusiven Stofftransport innerhalb der Pore. Bei Werten  $< 0,3$  für das Thiele-Modul kann der Einfluss des inneren Stofftransport in Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit vernachlässigt werden.

$$\phi = L_{char.} \cdot \sqrt{\frac{k_V}{D_{eff}}} \quad (12.20)$$

Allerdings ist der intrinsische Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient in der Regel nicht direkt messbar und daher wird das Thiele-Modul aus der Weisz-Zahl nach Gl. 12.19 bestimmt. Die benötigte charakteristische Länge entspricht dem Reziprok der volumenspezifischen Oberfläche  $1/a$  aus Gl. 12.14. Aus dem Thiele-Modul kann der Porennutzungsgrad des Katalysatorpartikels nach Gl. 12.21 berechnet werden. Diese Kennzahl gibt das Verhältnis zwischen der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit und der Porendiffusion an.

$$\eta = \frac{\tanh \phi}{\phi} \quad (12.21)$$

Der effektive Diffusionskoeffizient ergibt sich durch die Betrachtung des Porendiffusionskoeffizienten, der Porosität und der Tortuosität des Porensystems nach Gl. 12.22

$$D_{eff} = D_{Pore} \cdot \frac{\varepsilon_{Kat}}{\tau} \quad (12.22)$$

mit  $\varepsilon_{Kat}$  Porosität des Katalysators (-)  
 $D_{Pore}$  Porendiffusionskoeffizient (m<sup>2</sup>/s)  
 $\tau$  Tortuosität (-)

Dabei ist allerdings der Wert für die Tortuosität durch die teilweise sehr komplexen Porenstrukturen nicht direkt zu berechnen und muss experimentell ermittelt werden. Für eine erste Näherung werden in der Regel Werte zwischen 3 – 4 eingesetzt [107].

Des Weiteren ist zu differenzieren, ob die Diffusion in dem Porengefüge rein durch molekulare Porendiffusion, oder durch Knudsen-Diffusion überlagert stattfindet. Der effektive Diffusionskoeffizient wird durch die Bosanquet-Gleichung (Gl. 12.23) ausgedrückt.

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{D_{Knudsen}} + \frac{1}{D_{12}} \quad (12.23)$$

Knudsen-Diffusion tritt allerdings nur bei sehr kleinen Porendurchmessern auf, in denen die diffundierenden Moleküle häufiger mit der Porenwand zusammen stoßen können. Dies ist dann der Fall, wenn die mittlere freie Weglänge kleiner als der Porendurchmesser ist. Die mittlere freie Weglänge eines Moleküls berechnet sich nach Gl. 12.24.

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma^2} \frac{V}{N_A} \quad (12.24)$$

mit  $\sigma^2$  Molekülquerschnitt (cm<sup>2</sup>)  
 $V$  Molvolumen des Gases (cm<sup>3</sup>)  
 $N_A$  Avogadro-Konstante  $6,023 \cdot 10^{23}$  (mol<sup>-1</sup>)

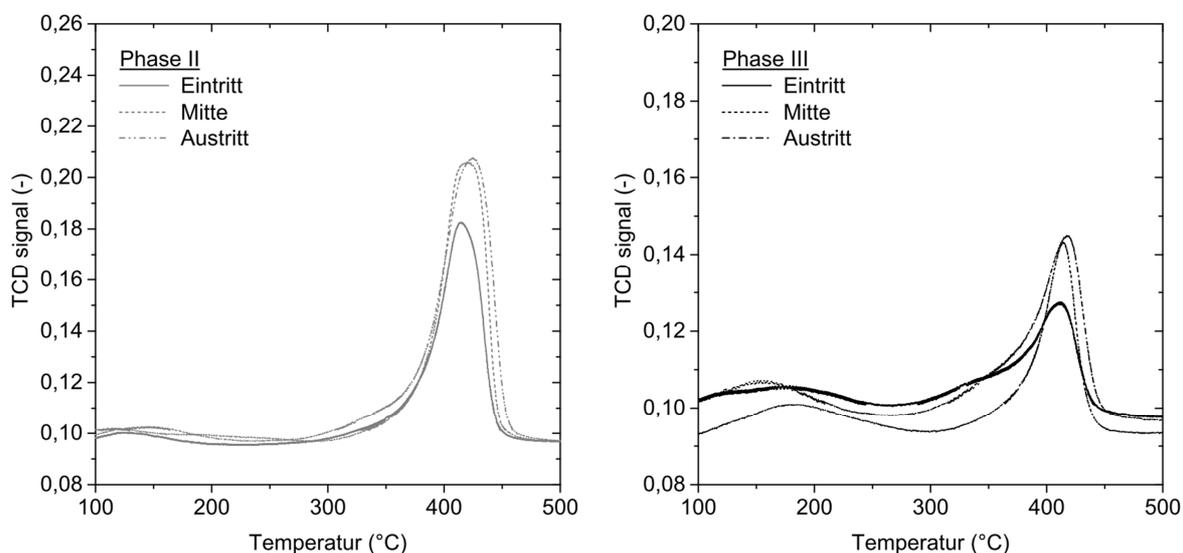
Der Molekülquerschnitt kann vereinfacht mit einem Wert zwischen  $9 - 20 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup> angenommen werden. Daraus ergibt sich unter Reaktionsbedingungen eine mittlere freie Weglänge zwischen 60 – 130 nm. Da die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren deutlich höhere Porendurchmesser von 2 – 6 µm aufweisen, wird der Einfluss durch Knudsen-Diffusion nicht weiter betrachtet.

In Tabelle 12-11 sind die Ergebnisse der Berechnung zur Abschätzung des inneren Stofftransports aufgestellt. Mit den in dieser Arbeit eingestellten Parameter und den getroffenen Annahmen kann eine Weisz-Zahl  $< 0,6$  erreicht werden. Das Thiele-Modul nimmt allerdings Werte  $> 0,3$  an, wodurch sich ein Porennutzungsgrad von etwa 87 % ergibt. Dem entsprechend kann ein Einfluss des inneren Stofftransports nicht a priori ausgeschlossen werden. Dieser Übergangsbereich zwischen kinetischer und diffusiver Kontrolle ist typisch für technische Katalysatoren und stellt ein Kompromiss zwischen der Katalysatorausnutzung und der technischen Handbarkeit (z.B.: Druckverlust) in dem industriellen Prozess dar.

**Tabelle 12-11: Parameter und Kenngrößen zur Berechnung der Weisz-Zahl, des Thiele-Moduls und des Porennutzungsgrad zur Abschätzung des Einflusses eines inneren Stofftransports.**

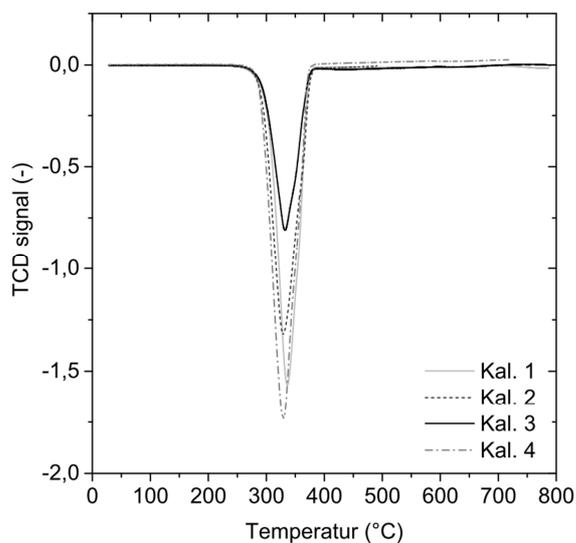
Größe	Bezeichnung	Werte	Einheit
$T_R$	Reaktortemperatur	300	°C
$p_R$	Reaktordruck	1,5	bar (a)
$\tilde{M}_{MAC}$	Molare Masse Methacrolein	70,09	g/mol
$\rho_{Kat}$	Katalysatordichte	2273,64	kg/m <sup>3</sup>
$D_{Luft,MAC}$	Binärer Diffusionskoeffizient	$1,99 \cdot 10^{-5}$	m <sup>2</sup> /s
$d_{Pore}$	Porendurchmesser	$1 \cdot 10^{-6}$	m
$\epsilon_{Kat}$	Porosität des Katalysators	0,33	-
$k_m$	Geschwindigkeitskoeffizient	$486,1 \cdot 10^{-6}$	m <sup>3</sup> /kg <sub>Kat</sub> ·s
$L_{char}$	Charakteristische Länge	$7,78 \cdot 10^{-4}$	m
WZ	Weisz-Zahl	<b>0,41</b>	-
$\phi$	Thiele-Modul	<b>0,69</b>	-
$\eta$	Porennutzungsgrad	<b>86,7</b>	%

## 12.10 Ergänzende NH<sub>3</sub>-TPD Versuche



**Abbildung 12-11:** Auftragung des TCD-Signals als Funktion der Desorptionstemperatur von Ammoniak. Vergleich der TPD-Profile für ortsaufgelöste Katalysatorproben unterschiedlicher Standzeit.

## 12.11 Kalibrierung und Identifikation der TPR Peaks



**Abbildung 12-12:** Kalibrierung des H<sub>2</sub>-Verbrauchs mit definierten Mengen an CuO-Nadeln (Probenmassen von Kal. 1-4 sind in Tabelle 12-12 zusammengefasst). Auftragung des TCD-Signals als Funktion der Reduktionstemperatur.

Die Zuordnung der gemessenen Peakfläche zu dem jeweiligen Wasserstoffverbrauch erfolgt durch eine Kalibrierung einer definierten Menge an Kupfer (II) Oxid Nadel (Thermo Scientific) mittels Wasserstoffreduktion. Aus der sich ergebenden Kalibrierungsgeraden aus den Ergebnissen aus Tabelle 12-12 können die Wasserstoffverbräuche der analysierten Heteropolysäuren bestimmt werden.

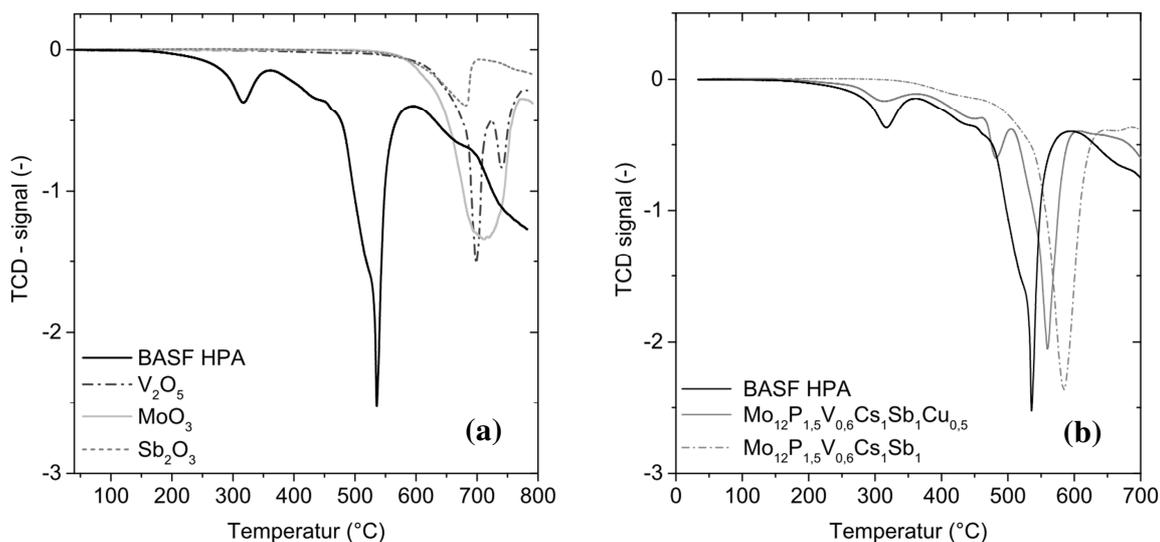
**Tabelle 12-12: Kalibrierungsparameter für die H<sub>2</sub>-TPR.**

Probe (-)	Masse CuO (g)	Peakfläche (-)	H <sub>2</sub> -Verbrauch (μmol)
Kal. 1	0,0168	68,0	211,2
Kal. 2	0,0092	38,7	115,7
Kal. 3	0,0196	79,7	246,4
Kal. 4	0,0159	65,9	199,9

Zur Identifikation der drei charakteristischen TPR-Peaks der verwendeten BASF Katalysatoren der Phase I wurden Kalibriermessungen durchgeführt. Hierfür wurden verschiedene Metalloxide und Heteropolysäuren unterschiedlicher Zusammensetzung verwendet. Die Heteropolysäuren zur Kalibrierung wurden nach der Vorschrift aus Kapitel 3.1.2 hergestellt.

Abbildung 12-13 (a) zeigt das TPR-Profil des BASF Katalysator der Phase I, verglichen mit den Profilen der Metalloxide. Die durch die Zersetzung der Keggin-Einheit entstehenden Metalloxide können den auftretenden Peak ab 600 °C zugeordnet werden. Allerdings überlagern sich die Reduktionspeaks der Metalloxide bei der Analyse der Heteropolysäuren und wurden daher nicht für die Auswertung der TPR-Ergebnisse verwendet.

Durch den Vergleich von kupferdotierten und -undotierten Heteropolysäuren mit konnte der Reduktionspeak zwischen 300 – 350 °C der Reduzierung einer Kupfer-Spezies zugeordnet werden (Abbildung 12-13 (b)). Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass die Form und Position des Hauptpeaks stark durch die Zusammensetzung der Heteropolysäure beeinflusst wird.



**Abbildung 12-13: Vergleich der TPR-Profile von (a) ausgewählten Metalloxiden sowie (b) Heteropolysäuren unterschiedlicher Zusammensetzung mit dem BASF Katalysator der Phase I (BASF HPA). Auftragung des TCD-Signals als Funktion der Reduktionstemperatur.**

## 12.12 Minimierung der Fallgeschwindigkeit

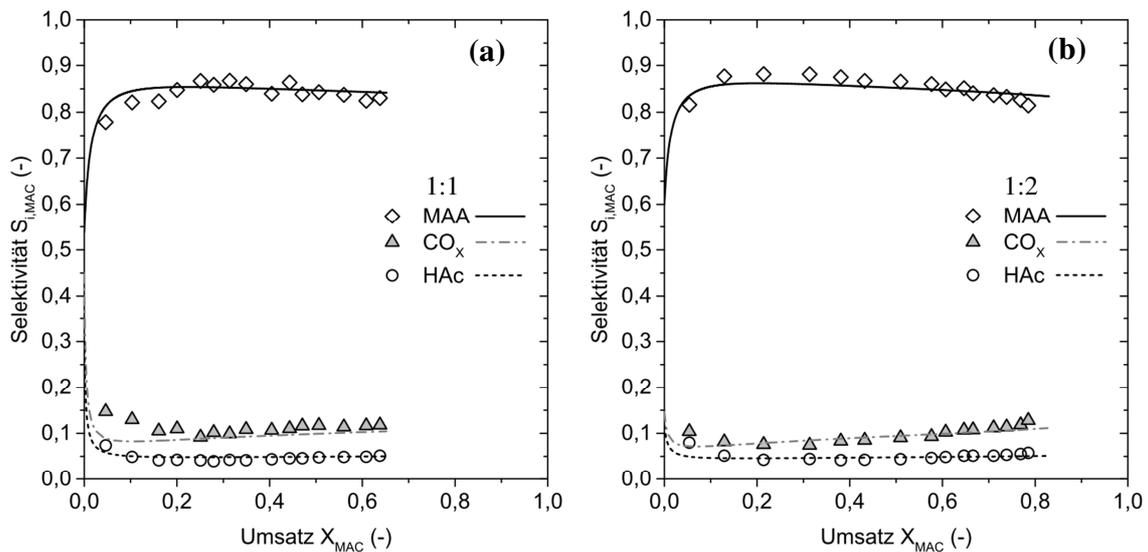
Durch die geringe mechanische Belastbarkeit des verwendeten ringförmigen Vollkontakts muss die in Kapitel 3.2.4 beschriebene Methode angewendet werden, um die geometrische Form der Katalysatoren beim Füllen der Reaktoren nicht zu zerstören. Dabei wird die Fallgeschwindigkeit im Vergleich zu einem freien Fall im leeren Reaktorrohr verringert. Durch die verwendeten Spiralen wird der Katalysator in eine tangentiale Bewegung versetzt und dadurch abgebremst. Im ungünstigsten Fall trifft der Katalysatorformkörper mit der Mantelfläche – der schwächsten Stelle – auf das gebildete Katalysatorbett auf und zerbricht dabei. Dieser Extremfall konnte durch die Messung der Seitendruckfestigkeit mit 13,2 N quantifiziert werden und entspricht etwa einer freien Fallhöhe von 20 – 30 cm ohne Beschädigung des Formkörpers. Durch die eingeschraubte Spirale konnte während des Füllvorgangs die Fallgeschwindigkeit um den Faktor 3 gesenkt werden. Der sequentielle Ausbau der Katalysatoren aus den Versuchsreaktoren zeigt, dass nahezu alle Formkörper durch die verwendete Methode in Takt blieben. Katalysatorproben, die auf die beschriebene Weise ein- und ausgebaut wurden, wiesen einen maximalen Masseverlust (Abrieb) von < 0,5 Gew.-% auf.

**Tabelle 12-13: Versuchsbedingungen zur Bestimmung der Fallgeschwindigkeit in einem Zapfstellenreaktor bei einer Fallhöhe von 3m (eine Reaktorlänge).**

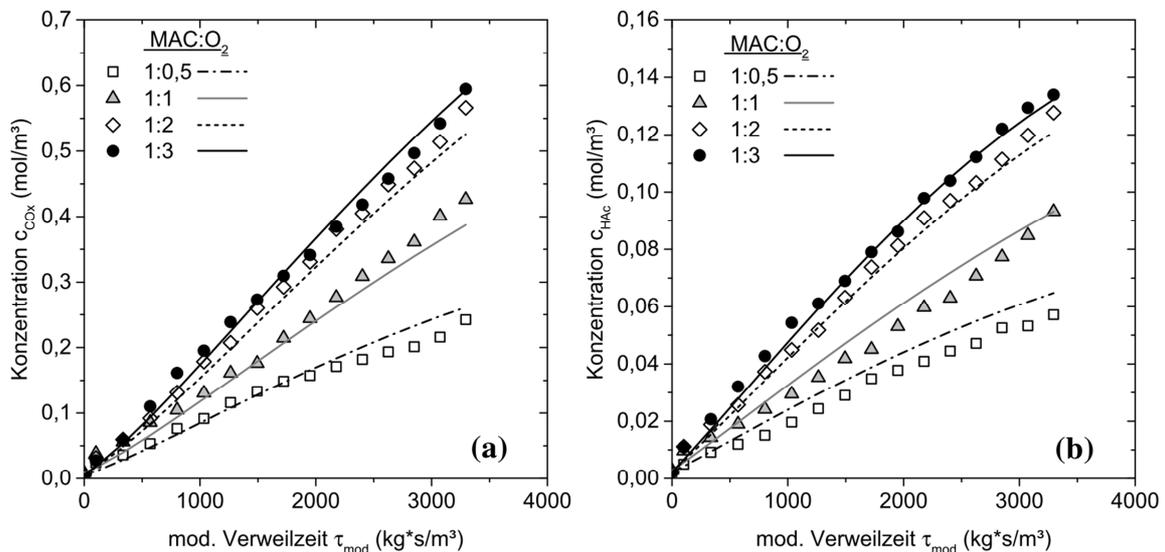
Test Methode (-)	Fallzeit (s)	Fallgeschwindigkeit (m/s)
Freier Fall (leeres Reaktionsrohr)	$2 \pm 0,1$	1,5
Freier Fall (mit Thermoelementen)	$2 + 0,5$	1,5
Spirale ( $d_{\text{Draht}} = 1,5 \text{ mm}$ ; $d_{\text{Spirale}} = 20 \text{ mm}$ ; Windungsabstand 66 mm)	$6,2 \pm 0,3$	0,48
Spirale ( $d_{\text{Draht}} = 1,5 \text{ mm}$ ; $d_{\text{Spirale}} = 20 \text{ mm}$ ; Windungsabstand 33 mm)	k.A.	k.A.

Die Messungen der freien Fallgeschwindigkeit mit den Thermoelementen, die bis in die Reaktormitte hinein reichen, ergeben etwa die gleichen Messwerte wie bei den Messungen im freien Reaktionsrohr. In den meisten Fällen sind die Katalysatorringe an den Thermoelementen vorbei gefallen, sodass diese keinen wirksamen Einfluss auf die Fallgeschwindigkeit haben. Versuche mit einem engeren Windungsabstand der Spirale von 33 mm führten zu einer Blockade der Katalysatorringe beim Füllvorgang.

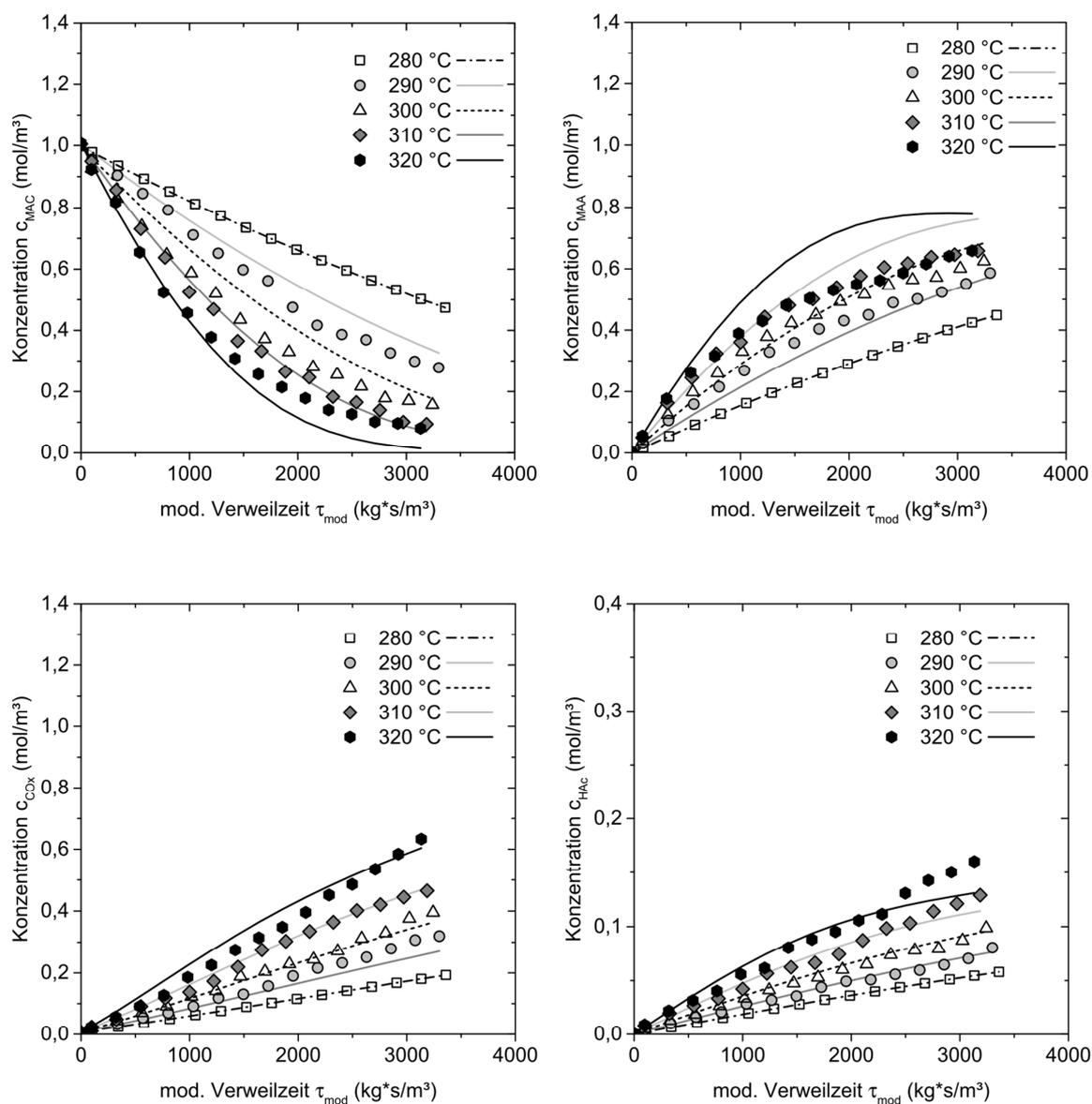
## 12.13 Ergänzende Ergebnisse am Katalysator der Phase I



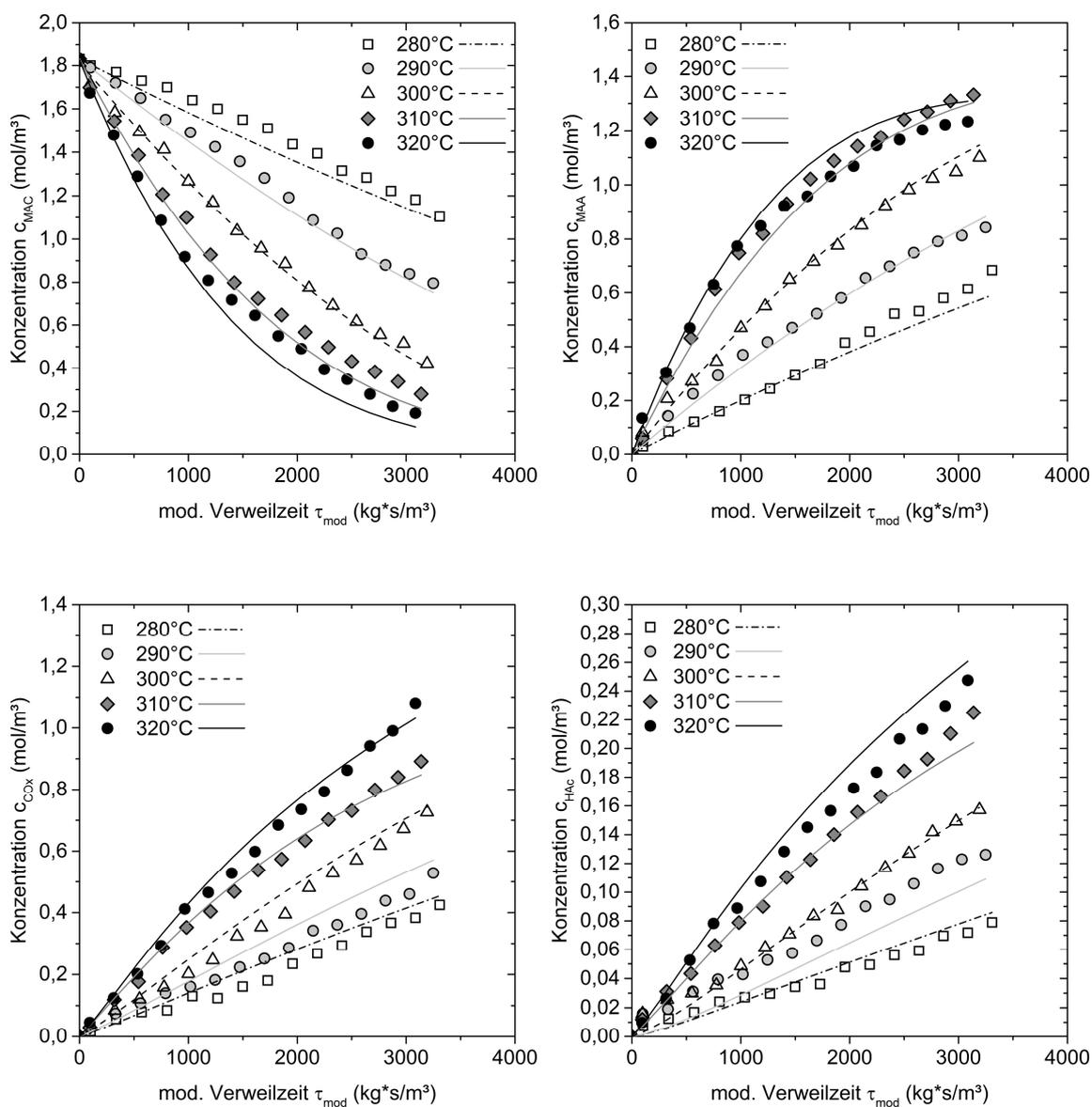
**Abbildung 12-14: Ergänzende Ergebnisse zur Anpassung des reaktionstechnischen Modells (Kurven) an die experimentellen Messdaten (Symbole). Selektivität zu MAA, CO<sub>x</sub> und HAc als Funktion des Umsatzes unter Variation des MAC:O<sub>2</sub> Verhältnisses. (a) MAC:O<sub>2</sub> = 1:1 sowie (b) MAC:O<sub>2</sub> = 1:2. T<sub>R</sub> = 300 °C; 3,4 Vol.-% MAC; Phase I.**



**Abbildung 12-15: Ergänzende Ergebnisse zur Anpassung des reaktionstechnischen Modells (Kurven) an die experimentellen Messdaten (Symbole). Konzentrationen von (a) Kohlenstoffoxiden sowie (b) Essigsäure als Funktion der modifizierten Verweilzeit unter Variation des MAC:O<sub>2</sub> Verhältnisses. T<sub>R</sub> = 300 °C; 3,4 Vol.-% MAC; Phase I.**



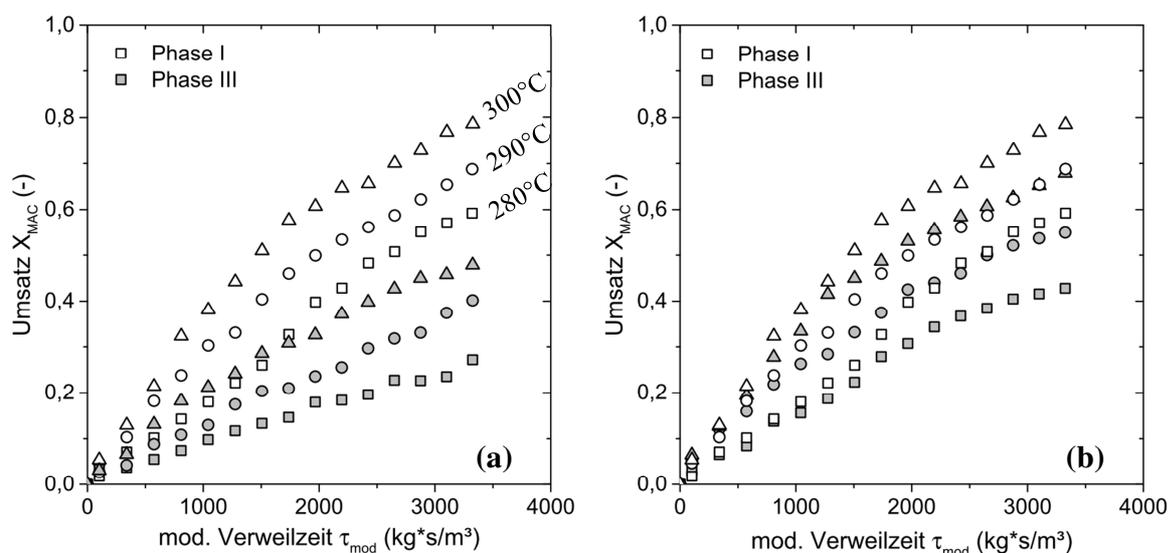
**Abbildung 12-16:** : Ergänzende Ergebnisse zur Anpassung des reaktionstechnischen Modells (Kurven) an die experimentellen Messdaten (Symbole). Konzentrationen von (a) Methacrolein, (b) Methacrylsäure, (c) Kohlenstoffoxiden sowie (d) Essigsäure als Funktion der modifizierten Verweilzeit unter Variation der Temperatur. 2,4 Vol.-% MAC; MAC:O<sub>2</sub> = 1:3; Phase I.



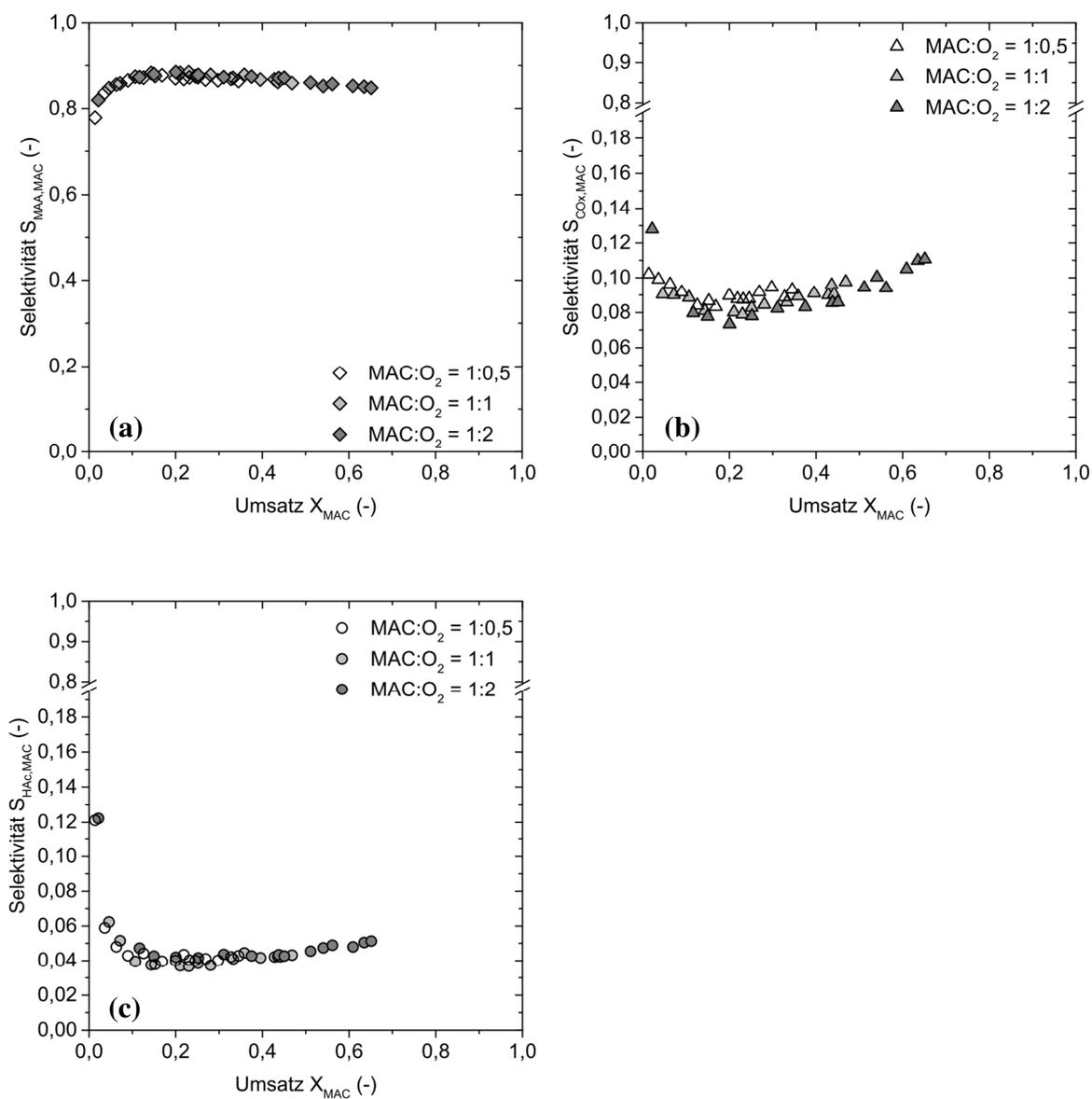
**Abbildung 12-17** Konzentrationen bezogen auf die mod. Verweilzeit unter Variation der Temperatur bei 4,7 Vol.-% MAC. Symbole entsprechen experimentellen Messwerten, Ergebnisse der Modellierung als Linien dargestellt. MAC:O<sub>2</sub> = 1:2; Phase I.

## 12.14 Ergänzende Ergebnisse am Katalysator der Phase III

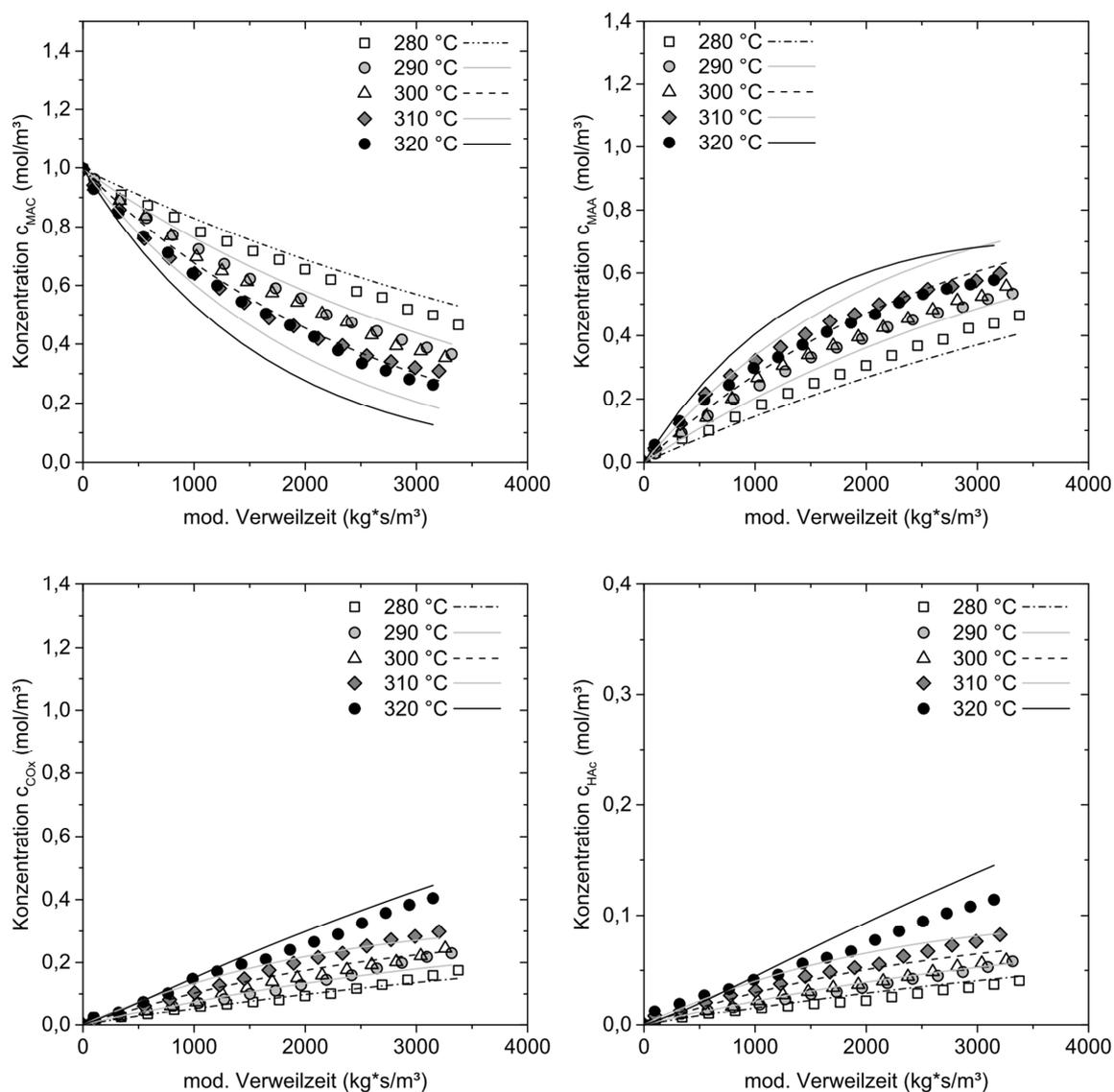
Bei den ersten reaktionstechnischen Messungen am Katalysator der Phase III wurden zunächst sehr geringe Methacrolein-Umsätze beobachtet (Abbildung 12-18 (a)). Reproduzierungsmessungen nach etwa 6 Messtagen zeigten hingegen einen Anstieg des Umsatzes, wie in Abbildung 12-18 (b) dargestellt. Wie in Kapitel 7 beschrieben lag der Katalysator der Phase III offenbar in einem partiell reduzierten Zustand vor und konnte durch die Anwesenheit von Sauerstoff im Reaktionsgas wieder reoxidiert werden. Ein Einfluss auf die Produktverteilung konnte nicht beobachtet werden. Nach etwa 6 Messtagen konnten die Methacrolein-Umsätze konstant reproduziert werden. Die zuvor gemessenen Konzentrationsverläufe wurden nicht für die Diskussion der Ergebnisse aus Kapitel 5 und 6.3 verwendet.



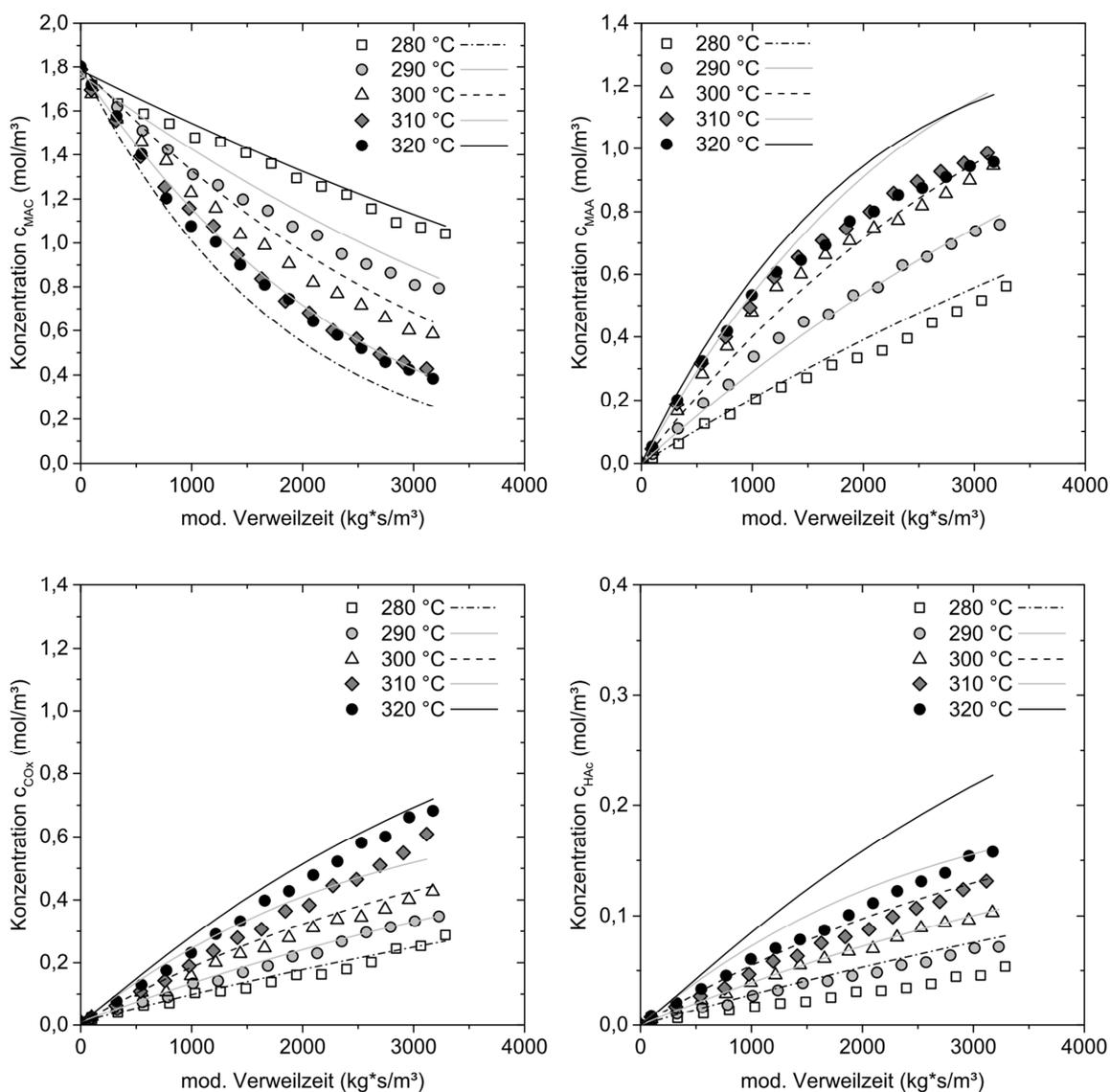
**Abbildung 12-18: Vergleich der Methacrolein Umsätze bei Katalysatoren verschiedener Standzeit. (a) Umsatzvergleich des Phase I Katalysators mit Messungen des Phase III-Katalysators direkt nach dem Katalysatorwechsel. (b) Vergleich nach 6 Messtagen. MAC:O<sub>2</sub> = 1:2; 3,4 Vol.-% MAC; Dreiecke 300 °C, Kreise 290 °C und Quadrate 280 °C.**



**Abbildung 12-19: Einfluss des Methacrolein zu Sauerstoff-Verhältnisses. Auftragung der Selektivität als Funktion des Umsatzes für (a) Methacrylsäure, (b) Kohlenstoffoxide sowie (c) Essigsäure.  $T_R = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 3,4Vol.-% MAC, Phase III.**

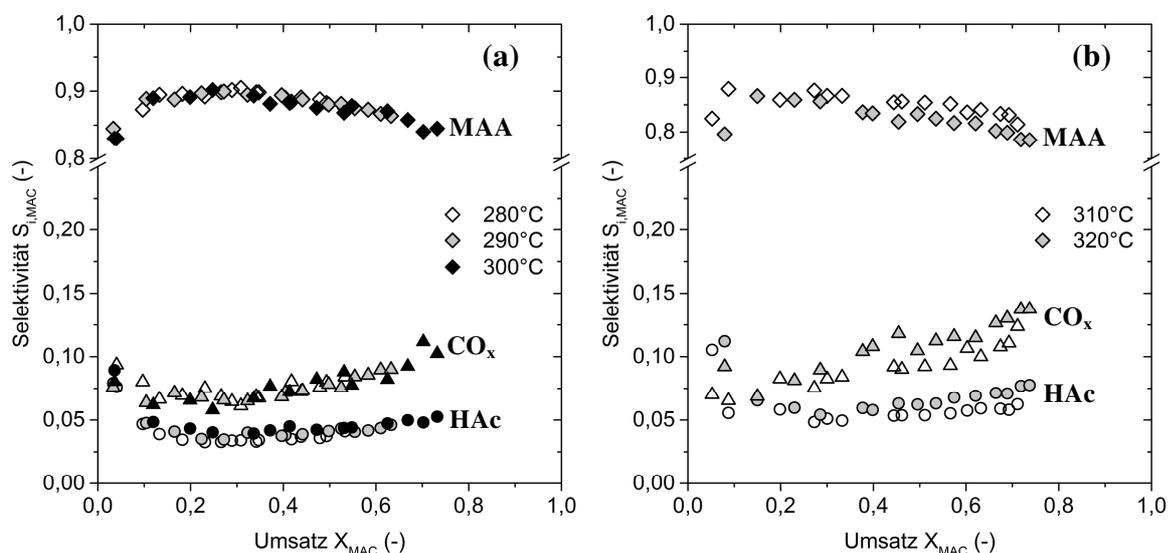


**Abbildung 12-20: Konzentrationsverläufe der Messdaten (Symbole) und der Ergebnisse aus der Modellrechnung (Kurven) als Funktion des Methacrolein-Umsatzes. Auftragung der Konzentrationen zu MAC, MAA,  $\text{CO}_x$  und HAc im Temperaturbereich von 280 – 320 °C bei 2,4 Vol.-% MAC,  $\text{MAC}:\text{O}_2 = 1:2$ , Phase III.**

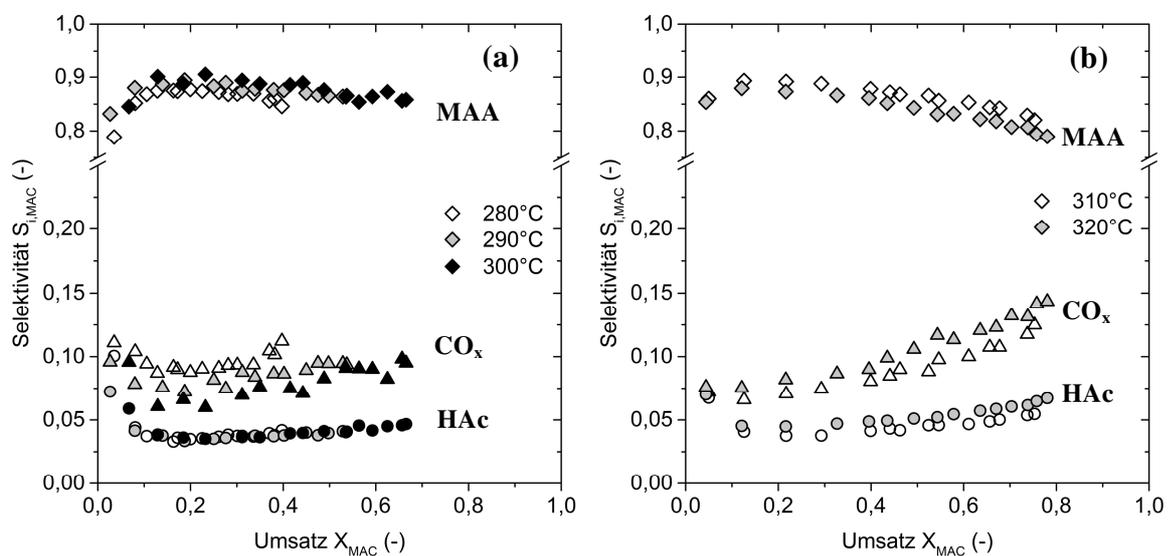


**Abbildung 12-21: Konzentrationsverläufe der Messdaten (Symbole) und der Ergebnisse aus der Modellrechnung (Kurven) als Funktion des Methacrolein-Umsatzes. Auftragung der Konzentrationen zu MAC, MAA, CO<sub>x</sub> und HAc im Temperaturbereich von 280 – 320 °C bei 4,7 Vol.-% MAC, MAC:O<sub>2</sub> = 1:2, Phase III.**

## 12.15 Ergänzende Ergebnisse am Katalysator der Phase IV

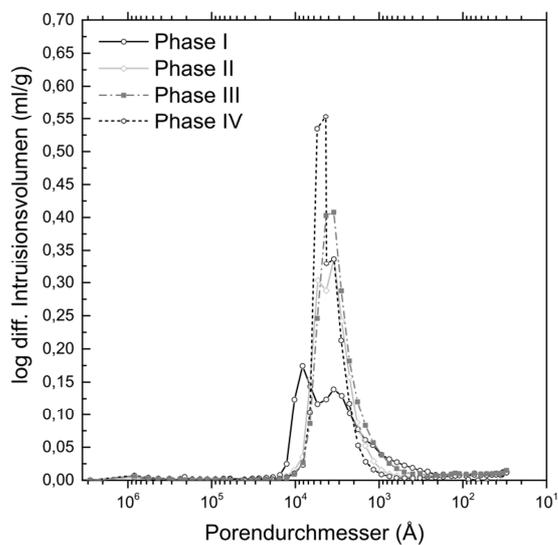


**Abbildung 12-22:** Einfluss der Reaktortemperatur auf die Produktverteilung. Auftragung von Selektivität zu MAA,  $\text{CO}_x$  und HAc als Funktion des Umsatzes für (a)  $T_R = 280 - 300^\circ\text{C}$  sowie (b)  $T_R = 310 - 320^\circ\text{C}$ . 2, 4 Vol.-% MAC;  $\text{MAC}:\text{O}_2 = 1:2$ ; Phase IV.



**Abbildung 12-23:** Einfluss der Reaktortemperatur auf die Produktverteilung. Auftragung von Selektivität zu MAA,  $\text{CO}_x$  und HAc als Funktion des Umsatzes für (a)  $T_R = 280 - 300^\circ\text{C}$  sowie (b)  $T_R = 310 - 320^\circ\text{C}$ . 4,7 Vol.-% MAC;  $\text{MAC}:\text{O}_2 = 1:2$ ; Phase IV.

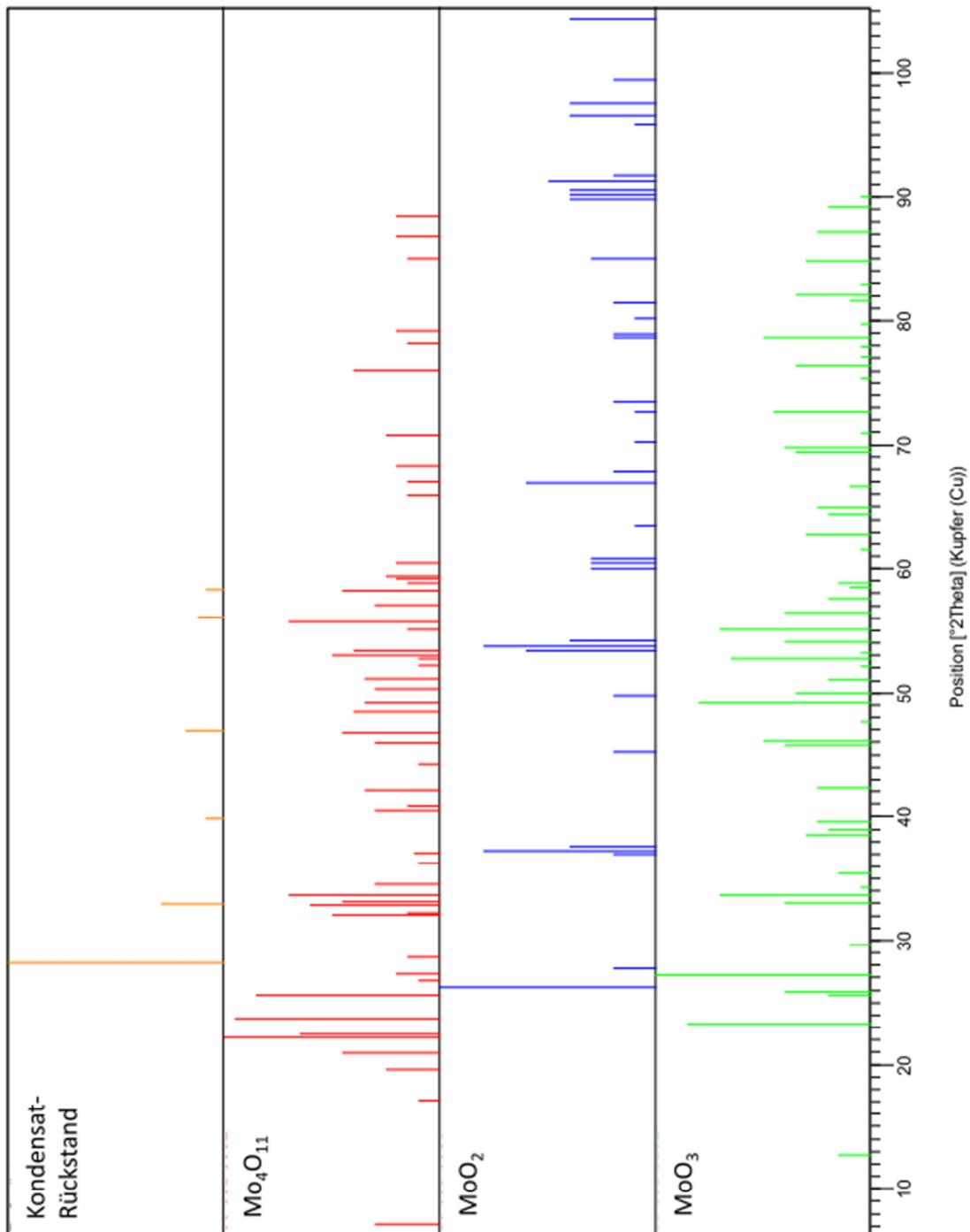
## 12.16 Ergänzende Katalysator Analysen



**Abbildung 12-24: Intrusionsvolumen als Funktion des Porendurchmessers für Katalysatoren verschiedener Standzeit.**

**Tabelle 12-14: Analyseergebnisse der ICP-OES Messungen zur Untersuchung des Rückstandes aus der Kühlfalle bei den Sättiger-Versuchen. Feststoffprobe wurde in HCl aufgelöst.**

ICP-Analyse	Einheit	Messwert
Mo	µg/L	0,5
Cu	µg/L	0,23
Na	µg/L	0,2



**Abbildung 12-25: XRD-Analyse des Kondensat-Rückstands aus der Kühlfalle der Screening-Anlage mit Vergleich-Patterns. Probenmasse: 60 mg an Luft bei 550 °C für 5 h kalziniert.**