

DANIEL WEBER

OXIDATION VON ISOBUTAN UND ISOBUTEN
ZU METHACROLEIN AN EINEM NEUEN
MO-BASIERTEN MISCHOXID-KATALYSATOR



Scientific
Publishing

Daniel Weber

Oxidation von Isobutan und Isobuten zu Methacrolein
an einem neuen Mo-basierten Mischoxid-Katalysator

Oxidation von Isobutan und Isobuten zu Methacrolein an einem neuen Mo-basierten Mischoxid-Katalysator

von
Daniel Weber

Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie
KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 2018
Erstgutachterin: Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki
Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer

Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark
of Karlsruhe Institute of Technology.

Reprint using the book cover is not allowed.

www.ksp.kit.edu



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed
under a Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License
(CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>*



*The cover page is licensed under a Creative Commons
Attribution-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-ND 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>*

Print on Demand 2019 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISBN 978-3-7315-0892-2

DOI 10.5445/KSP/1000090353

Oxidation von Isobutan und Isobuten zu Methacrolein an einem neuen Mo-basierten Mischoxid-Katalysator

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

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

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Daniel Weber
aus Marxzell

Tag der mündlichen Prüfung: 21.12.2018

Erstgutachterin: Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemische Verfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) von Juli 2012 bis Dezember 2016. An dieser Stelle bedanke ich mich bei allen, die mich in dieser Zeit begleitet und zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Insbesondere danke ich Frau Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki für die Überlassung der interessanten und herausfordernden Aufgabenstellung sowie für die fachlichen Diskussionen und die Unterstützung bei der Publikation der Ergebnisse.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer vom Institut für Katalyseforschung und -technologie (IKFT) des KIT danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herzlich danke ich Herrn Dr. Peter Weidler vom Institut für Funktionelle Grenzflächen (IFG) des KIT für die Röntgendiffraktometrie, Rietveld-Analyse des Katalysatorsystems sowie für die Dichtefunktionaltheorie und die stetige Hilfestellung bei Charakterisierungsfragen und der Publikation der Ergebnisse.

Weiter danke ich Herrn Dipl.-Ing. Volker Zibat vom Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) für die Rasterelektronenmikroskopie des Katalysators. Für die Elementanalyse mittels ICP-OES danke ich Herrn Dr. Thomas Bergfeldt vom Institut für Angewandte Materialien - Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP), Chemische Analytik. Den Mitarbeitern des Instituts für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) des KIT danke ich für die Möglichkeit, den Katalysator durch Laser-Scanning-Mikroskopie zu charakterisieren.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik danke ich für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und die fachlichen Diskussionen. Ich danke auch meinen Studenten, die durch ihre Bachelor- und Masterarbeiten maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Besonderer Dank gilt meiner Familie, für die Unterstützung bei allen Entscheidungen und die Geduld in schwierigen Phasen während dieser Zeit.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
1 Hintergrund und Gegenstand dieser Arbeit	1
2 Theoretischer Hintergrund	5
2.1 Herstellung und Verwendung von Isobutan, Isobuten, Methacrolein und Methacrylsäure	5
2.2 Syntheserouten zu Methacrolein und Methacrylsäure	7
2.3 Industrielle partielle Oxidation der C ₄ -Kohlenwasserstoffe	10
2.3.1 Edukt: Isobutan	10
2.3.2 Edukt: Isobuten	11
2.4 Partielle Direktoxidation der C ₄ -Kohlenwasserstoffe	14
2.4.1 Berichtete Katalysatoren	14
2.4.2 Struktur der Mo-V-Te-Nb-Mischoxid-Katalysatoren für die Direktoxidation von Isobutan bzw. Isobuten	19
2.5 Reaktionsnetz	23
3 Experimentelle Methoden	27
3.1 Synthese des neuen Mischoxid-Katalysators "M3"	27
3.2 Physikalisch-chemische Charakterisierung	28
3.3 Reaktionstechnische Untersuchungen	29
3.3.1 Beschreibung der Versuchsanlage	29
3.3.2 Versuchsdurchführung	34
3.3.3 Versuchsauswertung	36
4 Ergebnisse der Katalysator-Charakterisierung	43
4.1 Zusammensetzung und Kristallstruktur	43
4.2 Oberfläche und Poren	47
4.3 Aussehen und Morphologie	49

5	Ergebnisse I: Partielle Oxidation von Isobutan	51
5.1	Blindaktivität und Stofftransporteinflüsse	51
5.2	Temperatureinfluss auf Isobutanumsatz und Produktverteilung	52
5.3	Einfluss der Sauerstoffkonzentration	52
5.4	Vergleich der Aktivität in der partiellen Oxidation von Isobutan mit Isobuten	55
6	Ergebnisse II: Partielle Oxidation von Isobuten	57
6.1	Blindaktivität, Stofftransporteinflüsse und Produktverteilung	57
6.2	Katalysatordeaktivierung	60
6.3	Wirkungsweise des M3-Katalysators	62
6.4	Betriebsverhalten in der Oxidation von Isobuten	63
6.4.1	Temperatureinfluss	63
6.4.2	Einfluss der Sauerstoffkonzentration	67
6.4.3	Einfluss der Isobutenkonzentration	72
6.4.4	Leistungsmerkmale des M3-Katalysators und Vergleich mit Literaturwerten	78
7	Zusammenfassung	81
8	Summary	87
9	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	93
	Literaturverzeichnis	101
A	Anhang	117
A.1	Fließbild der Versuchsanlage	117
A.2	Reinheiten der verwendeten Chemikalien und Gase	118
A.3	Zusätzliche Informationen zu den Charakterisierungsmethoden	119
A.4	Gaschromatographie	120
A.5	Ergänzende Informationen zur N ₂ -Adsorption	124
A.6	Ergänzende Angaben zur DFT-Analyse	127
A.7	Abschätzung der Explosionsgrenzen bei Reaktionsbedingungen	130
A.8	Explorative Untersuchungen zur partiellen Oxidation von Isobutan	135

A.9	Reaktionsenthalpie	138
A.10	Ergänzende Ergebnisse zur partiellen Oxidation von Isobuten	139
A.10.1	Ergänzende Ergebnisse zum Einfluss der Reaktortemperatur	139
A.10.2	Ergänzende Ergebnisse zum Einfluss der Sauerstoffkonzentration	142
A.10.3	Ergänzende Ergebnisse zum Einfluss der Isobutenkonzentration	145
A.11	Weitere Ergebnisse zur Raum-Zeit-Ausbeute	148
A.12	Theoretische Betrachtungen	149
A.12.1	Abschätzung der Bodenstein-Zahl	149
A.12.2	Abschätzung des Mears-Kriteriums	154
A.12.3	Abschätzung des äußeren Stofftransports	155
A.12.4	Abschätzung der Isothermie der Katalysatorpartikeln und der Filmüberhitzung	158

1 Hintergrund und Gegenstand dieser Arbeit

In der chemischen Industrie bildet Methacrolein ein wichtiges Zwischenprodukt in der Synthese von Methylmethacrylat (MMA). Methacrolein wird durch Oxidation von Isobuten bzw. tert.-Butanol oder, ausgehend von Ethen, durch Hydroformulierung mit anschließender Aldolkondensation synthetisiert. Danach wird Methacrolein zunächst zu Methacrylsäure oxidiert, die wiederum zu MMA durch Zugabe von Methanol verestert wird. MMA dient hauptsächlich als Monomer für Polymethylmethacrylat, das als Plexiglas® in Acrylgläsern, Textilhilfsmitteln und Beschichtungsmaterialien eingesetzt wird. Weitere Anwendungsmöglichkeiten finden sich bei Baustoffen, in Elektrogeräten, in der Medizintechnik und in Kosmetika. In den vergangenen 40 Jahren stieg der weltweite Verbrauch an MMA stetig aufgrund der zunehmenden Produktion von LCD-TVs, Mobiltelefonen, Fahrzeugteilen, Farben und Beschichtungsmaterialien sowie medizinischen Geräten [1]. Die Entwicklung des globalen Verbrauchs an MMA zwischen 1980 und 2006 nach [2] ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich der Verbrauch in dieser Zeit mehr als verdoppelte, und es wird angenommen, dass sich dieser Trend zukünftig fortsetzt [3]. Bis 2010 stieg der MMA-Verbrauch weiter auf 3,7 Millionen Tonnen jährlich [1].

Heutzutage werden der Großteil des Bedarfs an Methacrylsäure bzw. MMA und deren Derivate noch immer durch den Acetoncyanhydrin (ACH)-Prozess, die sogenannte C₃-Route, abgedeckt [4,5]. Durch die stetig gewachsene Nachfrage wurde der etablierte ACH-Prozess kontinuierlich optimiert. Seit den 1980er-Jahren wird in Japan Methacrylsäure vornehmlich durch eine mehrstufige Oxidation von Isobuten, die sogenannte C₄-Route, gewonnen [6]. Des Weiteren wurde 1990 bei der BASF in Ludwigshafen eine Produktionsanlage, basierend auf Ethen, die sogenannte C₂-Route, in Betrieb genommen [4,5]. Aufgrund der kostenintensiven mehrstufigen Prozessführung, der korrosiven und toxischen Reaktionspezies sowie des hohen Bedarfs an Hilfsstoffen für

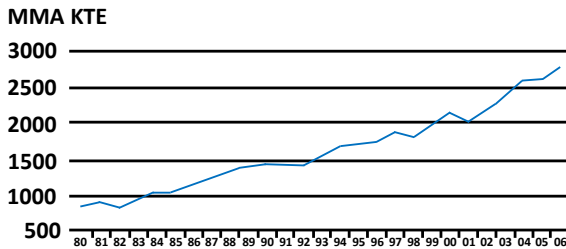


Abbildung 1.1: Entwicklung des globalen Verbrauchs an MMA zwischen 1980 und 2006 [2].

die Synthese (insbesondere Schwefelsäure beim ACH-Prozess) wurden die Prozesse immer weiter optimiert, aber auch neue, alternative Syntheserouten entwickelt.

Für die alternativen Synthesen stehen insbesondere kurzkettenige Alkane im Fokus der Forschung. Sie werden in Betracht gezogen, da sie zum einen kostengünstiger sind und zum anderen eine geringere Reaktivität, verglichen mit langkettigen Alkanen, aufweisen und damit als umweltverträglicher angenommen werden können. Dabei hat sich ein großes Interesse an der Direktoxidation der C₄-Kohlenwasserstoffe zu Methacrolein und insbesondere Methacrylsäure entwickelt [7]. Die interessanteste Alternative stellt die Direktoxidation von Isobutan zu Methacrolein und insbesondere Methacrylsäure aufgrund der Einfachheit der Einschnitt-Synthese dar. Des Weiteren wird Isobutan als Edukt für die Direktsynthese bevorzugt aufgrund der hohen Verfügbarkeit, des Wegfalls von anorganischen Nebenprodukten und der geringen Rohstoffkosten [3,7–12]. Für die direkte Oxidation von Isobutan zu Methacrolein und Methacrylsäure werden Heteropolysäuren, welche die Keggin-Struktur aufweisen, als die aktivsten und selektivsten Katalysatoren berichtet [13]. Verschiedene Firmen haben in den 1980er- und 1990er-Jahren Patente, die Direktoxidation von Isobutan zu Methacrolein und Methacrylsäure betreffend, veröffentlicht [14–18]. Die industrielle Anwendung dieses Prozesses hat sich aufgrund einiger Nachteile in der Prozessrealisierung nicht durchgesetzt. Die Heteropolysäuren besitzen eine geringe thermische Stabilität aufgrund derer sie bei Reaktionstemperaturen, die für die Aktivierung der Alkane notwendig sind, die Keggin-Struktur der Heteropolysäuren zersetzt [12, 19]. Des Weiteren reagieren die Zwischenprodukte Isobuten und Methacrolein sowie Methacrylsäure als Endprodukt schneller ab, als diese durch Isobutan gebildet werden können [20].

Die Oxidation von Isobuten zu Methacrolein und Methacrylsäure wird bereits industriell in einem zweistufigen Prozess durchgeführt. Die Produktionsanlagen werden vornehmlich in Japan betrieben, während in Europa und den USA Isobuten als Rohstoff für die Synthese der oktanzahlerhöhenden Treibstoffzusätze Methyl-tert. Butylether (MTBE) sowie Ethyl-tert. Butylether (ETBE) verwendet wird [19, 21]. Dadurch muss die Verwendung von Isobuten als Rohstoff für die Herstellung von Methacrolein und Methacrylsäure gegenüber der Produktion von MTBE und ETBE wettbewerbsfähig sein. Vor diesem Hintergrund spielen die Komplexität des Prozesses und die erreichbaren Raum-Zeit-Ausbeuten von Methacrolein bzw. Methacrylsäure eine große Rolle. Molybdän-basierte Mischoxide werden als vielversprechende, alternative Katalysatoren zu den Heteropolysäuren mit Keggin-Struktur in der Selektiv-Oxidation von C₄-Kohlenwasserstoffen berichtet. Die bisher bekannten Mischoxid-Katalysatoren sind im Vergleich zu den Heteropolysäuren zwar weniger aktiv und selektiv, aber thermisch stabiler [9, 22–26]. Die Anwesenheit von Vanadium, Tellur und Niob im Molybdän-Mischoxid-Katalysator verbessert die katalytischen Eigenschaften.

Das Ziel dieser Arbeit war es, zu den etablierten, aber instabilen Heteropolysäuren alternative Katalysatoren für die Selektiv-Oxidation von Isobuten oder bevorzugt Isobutan zu explorieren. Schon in einem frühen Stadium der Untersuchungen zeigte sich, dass unter den in der Literatur berichteten Katalysator-Systemen die Mo-basierten Mischoxide die besten Selektivitäten zu Methacrolein und Methacrylsäure aufweisen.

Es sei an dieser Stelle vorweggenommen, dass aufgrund eines Berechnungsfehlers in der Auswertung die katalytische Leistungsfähigkeit des Katalysator-materials überschätzt wurde und somit im Fokus dieser Arbeit ein Katalysator steht, der keine technische Verbesserung zu dem bislang besten bekannten Mo-basierten Katalysator mit der Bezeichnung M1 darstellt. Zwar besitzt der Mischoxid-Katalysator eine neuartige Kristallstruktur, aber weist eine deutlich geringere Selektivität zu den Zielprodukten auf als M1.

In dem hier vorgelegten Bericht wurde die Struktur der neuen Mischoxid-Phase aufgeklärt und (vorläufig) als “M3-Phase“ bezeichnet. Die Messdaten wurden neu ausgewertet und interpretiert, da die Messdatenbasis vorhanden war und nicht hinlänglich ergänzt werden konnte. Der Bericht ist vollständig auf die Untersuchung der physikalisch-chemischen und insbesondere der funktionalen Eigenschaften des M3-Katalysators und dessen Vergleich zu Literaturdaten fokussiert. Dazu werden in Kapitel 3 die Herstellung und die

Charakterisierungsmethoden des Katalysators sowie die Versuchsanordnung und -durchführung beschrieben. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften werden in Kapitel 4 charakterisiert, bevor auf die funktionalen Eigenschaften in der Oxidation von Isobutan, Kapitel 5, bzw. von Isobuten, Kapitel 6, eingegangen wird.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Herstellung und Verwendung von Isobutan, Isobuten, Methacrolein und Methacrylsäure

Isobutan (C_4H_{10} , IUPAC: 2-Methyl-Propan)

Isobutan stellt eine Grundchemikalie der chemischen Industrie dar. Es kommt neben anderen höheren n- und iso-Alkanen in Erdöl und nassen Erdgasen vor und wird durch deren Reinigung bzw. Raffinieren gewonnen [27]. Es wird verwendet, um durch Cracken bzw. Dehydrierung Isobuten zu produzieren [28, 29]. Ferner wird es in Alkylierungsreaktionen verwendet, um höherwertige Kraftstoffe und Kunststoffe (z.B. Styrole) zu erhalten [29]. Aufgrund der hohen Verfügbarkeit, der vergleichsweise geringen Rohstoffkosten und des geringen Umwelteinflusses ist die Direktoxidation von Isobutan zu Methacrolein und Methacrylsäure interessant für die Prozessentwicklung und das Ausweiten der Produktionskapazitäten an MMA [3, 7–12, 20, 30]. Allerdings hat das Direktoxidationsverfahren noch nicht die industrielle Reife erreicht.

Isobuten (C_4H_8 , IUPAC: 2-Methyl-Propen)

Nach [31] betrug die Jahresproduktion an Isobuten 2011 über 100 Millionen Tonnen. Es wird überwiegend als Nebenprodukt in Raffinerien bei der Treibstoffgewinnung und durch Cracken von Erdöl gewonnen [4, 29]. Des Weiteren wird es durch Dehydrierung von Isobutan [28, 29] oder Isomerisierung von Butenen hergestellt [29].

Isobuten ist ein vielseitiges Edukt für die Herstellung von Kunststoffen, Schmier- und Kraftstoffzusätzen, Klebstoffen und Dichtungsmassen. Eine zentrale Rolle besitzt die Umsetzung von Isobuten zu tert.-Butanol, da dieses für die oktanzahlerhöhenden Kraftstoffzusätze ETBE bzw. MTBE eingesetzt wird [4, 19, 21, 29, 31]. Des Weiteren wird Isobuten als Rohstoff für Methacrolein verwendet. Diese mehrstufige Syntheseroute wird wirtschaftlich

hauptsächlich in Japan eingesetzt, da es dort im Gegensatz zu den USA und Europa nicht bevorzugt als Edukt für die Synthese von ETBE und MTBE verwendet wird [19].

Methacrolein (MAC; C_4H_6O , IUPAC: 2-Methylpropenal)

MAC wurde großtechnisch erstmals 1950 von der Union Carbide Co. hergestellt. Dabei wurde Isobuten an einem Kupfer-(I)-Oxid-Katalysator oxidiert [5]. Heutzutage dient es hauptsächlich als Zwischenprodukt, insbesondere zur Herstellung von Methacrylsäure und MMA. Hauptproduzenten sind BASF, Mitsubishi Rayon, Kyodo Monomer, Nippon Shokubai, Sumitomo Chemical und Asahi Kasei [4]. In geringem Umfang wird MAC bei der Herstellung von Pflanzenschutzmitteln, Geschmacks- und Duftstoffen verwendet [5,32,33].

Methacrylsäure (MAA; $C_4H_6O_2$, IUPAC:2-Methylpropensäure)

Nach [6] wurde Methacrylsäure erstmals 1865 hergestellt. Dies erfolgte durch die Umsetzung von Ethylmethacrylat mit siedender alkoholischer Kalium-Lösung zu Ethanol und Kaliummethacrylat. Dieses bildete durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuss Methacrylsäure [34]. Die industrielle Synthese erfolgte erstmals 1933, ausgehend von Aceton und Cyanwasserstoff, nach dem sogenannten ACH-Verfahren [6]. Das ACH-Verfahren stellte die Grundlage für die MAA- und MMA-Produktion dar, bis 1983 Japan Catalytic Chemical und Mitsubishi Rayon die unabhängig voneinander entwickelte Oxidation von Isobuten zu MAA bzw. MMA einführten. Die BASF entwickelte ein Verfahren zur mehrstufigen Synthese von MAC, MAA bzw. MMA, basierend auf Ethen, das seit 1990 industriell eingesetzt wird [6].

MAA und deren Ester werden für die Herstellung einer Vielzahl von Polymeren (Polyamide und Polymethacrylate) verwendet. Dabei ist die veresterte Form von MAA mit Methanol, MMA, von großer Bedeutung. Als Polymer Polymethylmethacrylat (PMMA) wird es in Fahrzeugteilen, vor allem in Scheinwerferabdeckungen und ähnlichen Teilen, Displays von Mobiltelefonen und LCD-Fernsehgeräten sowie in lichtdurchlässigen Baustoffen verwendet. Ferner wird MMA als Co-Polymerisat eingesetzt, um die Beständigkeit von Beschichtungen und Lacken zu erhöhen. Höhere Derivate der Methacrylsäure werden in der Herstellung von Schmiermittel-Additiven sowie lösemittelfreien Lacken und Beschichtungen angewendet. Die Salze der Poly(Methacrylsäuren) dienen als Grundlage für wasserlösliche Verdickungsmittel und Waschmittelzusätze [6].

2.2 Syntheserouten zu Methacrolein und Methacrylsäure

Für die industrielle Synthese von MMA wurden von den jeweiligen Unternehmen, abhängig von deren Produktionsstandorten und der regionalen Verfügbarkeit bzw. Alternativverwendung der Rohstoffe, unterschiedliche Prozesse entwickelt. Als Edukte werden verschiedene Kohlenwasserstoffverbindungen eingesetzt. Abbildung 2.1 zeigt eine Übersicht der möglichen Syntheserouten in der Wertschöpfungskette zu MMA nach Nagai [35], basierend auf den C₂- bis C₄-Kohlenwasserstoffen. Dabei werden MAC und MAA als Zwischenprodukte in der Umwandlung der C₂- bis C₄-Kohlenwasserstoffe zu MMA gebildet. Im Folgenden wird auf die Synthese von MAC und MAA näher eingegangen.

Die C₂-Route stellt eine der neuesten industriell genutzten Syntheserouten zu MAA dar. Die BASF entwickelte eine mehrstufige Synthese von MAA, basierend auf Ethen, und setzt diese seit 1990 industriell ein [5, 6]. Dabei wird Ethen zunächst in einer katalytischen Hydroformulierung zu Propanal umgesetzt [4]. Anschließend wird durch eine Aldolkondensation von Propanal mit Formaldehyd bei Temperaturen von 160 °C bis 210 °C und 40 bar bis 80 bar in Gegenwart von sekundären Aminen und Essigsäure MAC und Wasser gebildet [4]. Im letzten Reaktionsschritt wird MAC mit Luftsauerstoff im Rohrbündelreaktor an einem Heteropolysäure-Katalysator zu MAA oxidiert. In der Patenlliteratur werden ein Temperaturbereich zwischen 250 °C und 340 °C sowie Reaktionsdrucke zwischen 1 bar und 2,5 bar als günstig für die Reaktion beschrieben [36–38].

Die erste industriell genutzte Synthese von MMA basiert auf Aceton und Cyanwasserstoff, dem sogenannten ACH-Prozess, und stellt die Syntheseroute, ausgehend von C₃-Bausteinen, dar. Im ersten Schritt wird durch basisch katalysierte Addition von Cyanwasserstoff an Aceton ACH hergestellt. Die Reaktion wird üblicherweise in der Flüssigphase unterhalb von 40 °C durchgeführt [4]. Nach Arpe [4] werden als Katalysatoren Alkalihydroxide, Alkalicarbonate oder auch basische Ionentauscher verwendet. Das gebildete ACH wird im zweiten Reaktionsschritt mit konzentrierter Schwefelsäure bei 80 °C bis 140 °C zu Methacrylsäureamidsulfat umgesetzt [4]. Im letzten Reaktionsschritt wird durch Hydrolyse bei 80 °C oder 100 °C bis 150 °C und 8 bar, MAA und Ammoniumhydrogensulfat (NH₄HSO₄) gebildet [4, 6]. Aufgrund einiger Nachteile des ACH-Prozesses, z.B. das Anfallen von verunreinigtem NH₄HSO₄, sowie des

hohen Bedarfs an Schwefelsäure, wurde der ACH-Prozess sowohl optimiert als auch alternative Synthesewege entwickelt. Neuere Synthesewege basieren auf den C₄-Kohlenwasserstoffen Isobutan und Isobuten und vermeiden die Produktion von NH₄HSO₄ sowie den Einsatz großer Mengen an Schwefelsäure [4]. Zudem kann eine Prozessvereinfachung bei Verwendung der C₄-Kohlenwasserstoffe erreicht werden, da für die Bildung von MAC bzw. MAA keine Kettenaufbauschritte im Prozess realisiert werden müssen.

In Abbildung 2.1 sind die industriell relevanten bzw. bereits eingesetzten Syntheserouten zu MMA als dicke Linien hervorgehoben. Wie zu erkennen ist, werden MAC und MAA als Zwischenprodukte gebildet. Eine Ausnahme stellt dabei der ACH-Prozess dar, bei dem Methacrylnitril das Zwischenprodukt ist. Im Folgenden werden die industriell eingesetzten Synthesewege zu MAC, MAA und MMA näher beschrieben. Des Weiteren werden berichtete Katalysatoren für die Direktoxidation von Isobutan und Isobuten zu MAC und MAA vorgestellt.

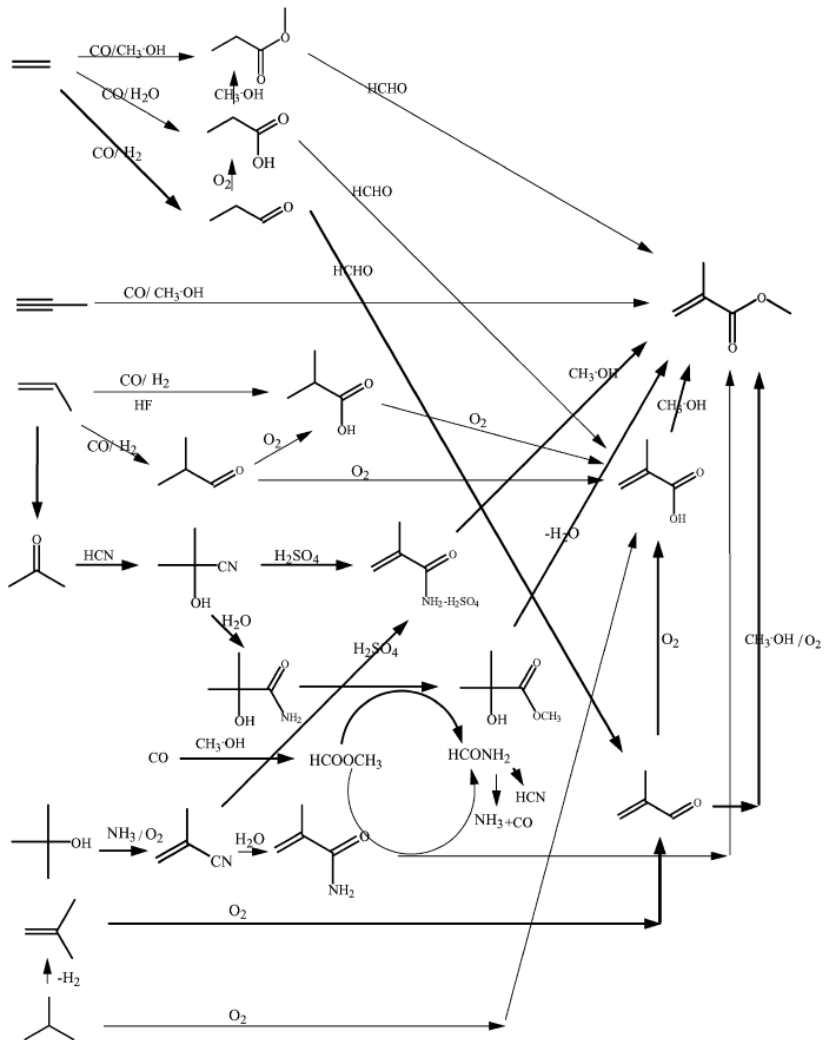


Abbildung 2.1: Darstellung der möglichen Syntheserouten zu MMA nach [35].

2.3 Industrielle partielle Oxidation der C₄-Kohlenwasserstoffe

2.3.1 Edukt: Isobutan

Für die Synthese von MAC und MAA basierend auf Isobutan entwickelten verschiedene Unternehmen ganzheitliche Prozesse. Allen Prozessen ist gemein, dass Isobutan zunächst zu Isobuten dehydriert und anschließend zu MAC oxidiert wird. Abbildung 2.2 zeigt die entsprechenden Reaktionsgleichungen.

Die Dehydrierung von Isobutan zu Isobuten wird in der Patentliteratur bei verschiedenen Reaktionsbedingungen beschrieben [39–50]. In dem von The Halcon SD Group entwickelten Verfahren wird die Dehydrierung bei Temperaturen zwischen 300 °C und 700 °C bei Drucken bis 10 bar an auf Zinkaluminat geträgerten Platin-Zinn-Katalysatoren durchgeführt [42, 46–48]. Petro-Tex Chemical Corporation beschreibt die Dehydrierung an Chrom-Oxid-Katalysatoren bei Temperaturen von 480 °C bis 650 °C und niedrigen Drucken von 0,1 bar bis 0,6 bar [43]. Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation beschreiben Mo-basierte Mischoxid-Katalysatoren als günstig [44] bei Temperaturen von 350 °C bis 440 °C und Reaktionsdrucken von 2 bar bis 6 bar. Die BASF beschreibt Temperaturen von 400 °C bis 700 °C und Drucke zwischen 2 bar und 5 bar als günstige Bedingungen für die Dehydrierung an einem Chrom-Oxid Katalysator [39–41, 50, 51].

Das so gebildete Isobuten wird ohne Aufreinigungsschritt in einer Oxidationsreaktion zu MAC weiter oxidiert [42, 44, 46–50]. Die BASF beschreibt die Oxidation zu MAC an Multimetall-Mischoxiden auf Basis von Molybdän, Bismut und Eisen bei Reaktionstemperaturen zwischen 250 °C und 450 °C und Reaktionsdrucken zwischen 1 bar und 3 bar [39–41, 52]. Khoobiar [42, 46–48] beschreibt für die Oxidation zu MAC Temperaturen zwischen 300 °C bis 400 °C und Reaktionsdrucke von 1 bar bis 8 bar als günstig. Dabei wird ein Multimetall-Mischoxid-Katalysator aus Molybdän, Bismut, Cobalt, Eisen, Nickel, Thallium, Antimon, Silicium und mindestens einem Alkali-Metall verwendet.

Für die weitere Verfahrensführung des MAC enthaltenden Produktgemischs werden zwei unterschiedliche Möglichkeiten berichtet. Zum einen wird das gebildete Produktgemisch im nächsten Verfahrensschritt gereinigt, wobei MAC von nicht umgesetzten Isobutan und Isobuten abgetrennt wird. Iso-

butan und Isobuten werden zurückgeführt und in den vorherigen Prozessschritten als zusätzlicher Eduktstrom verwendet. Der so erhaltene MAC-Produktstrom wird anschließend unter bestimmten Bedingungen zu MAA weiter oxidiert [39–42, 44, 46–50]. Zum anderen beschreibt die BASF die Oxidation des MAC enthaltenden Produktgemischs zu MAA ohne Aufreinigung [52]. Die Oxidation von MAC zu MAA wird mit (Luft-)Sauerstoff bei Temperaturen von 250 °C bis 320 °C und Reaktionsdrücken zwischen 1 bar und 3 bar an Multimetall-Mischoxiden auf Basis von Molybdän und Phosphor mit den (Übergangs-)Metallen Kupfer, Vanadium, Arsen, Antimon, Cäsium und Kalium durchgeführt [39–41].

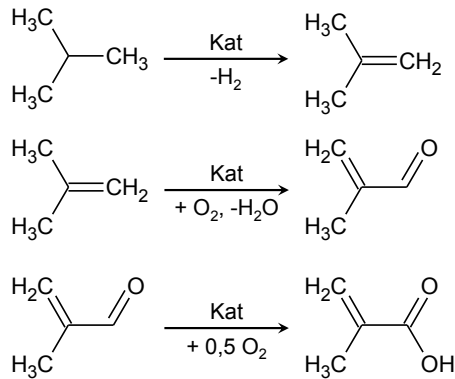


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Reaktionen des ganzheitlichen Prozesses zur Umsetzung von Isobutan zu MAC und MAA.

2.3.2 Edukt: Isobuten

In der Patenlliteratur sind verschiedene industrielle, mehrstufige Verfahren zur Umsetzung von Isobuten zu MAC und MAA beschrieben. Dabei unterscheiden sich die Verfahren in der Reaktionsführung und den eingesetzten Katalysatoren. Im Folgenden werden die industriellen Verfahren bzw. Syntheserouten von Isobuten zu MAC und MAA kurz erläutert.

Phosphor, Antimon und Wolfram oder Phosphor und Vanadium. Abbildung 2.4 zeigt die entsprechenden Reaktionsgleichungen.

Japan Methacrylic Monomer Co. entwickelte das Asahi-Verfahren weiter, wodurch eine Verfahrensführung ohne Zwischenreinigung von MAC möglich ist.

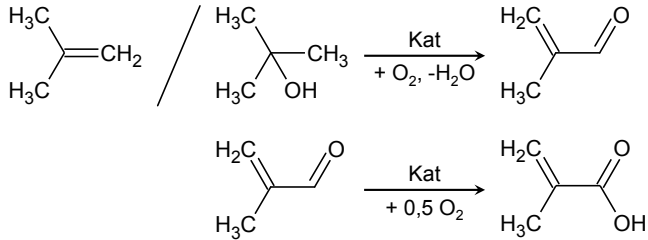


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Reaktionen des Asahi-Verfahrens.

Mitsui-Verfahren

Mitsui Toatsu entwickelte ein Verfahren zur Synthese von MAC und/oder MAA, ähnlich des Asahi-Verfahrens, vergleiche Abbildung 2.5. Der Unterschied liegt im verwendeten Katalysator für die Oxidation von Isobuten zu MAC. In der Patentliteratur zum Mitsui-Verfahren wird Isobuten an Mo-Bi-Fe-basierten Mischoxid-Katalysatoren zu MAC umgesetzt. Die Oxidation wird bei Temperaturen zwischen 250 °C und 450 °C und Reaktionsdrücken von 1 bar bis 10 bar durchgeführt [56–58]. In der Oxidation kann MAA als Nebenprodukt gebildet werden. Daher ist eine Produktaufreinigung nötig, um MAC und MAA als Endprodukte zu erhalten [59].

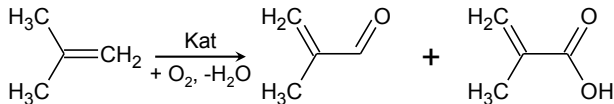


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Reaktionen des Mitsui-Verfahrens.

Sohio-Verfahren

Mittels Ammoxidation von Isobuten können durch das Sohio-Verfahren MAA und deren Derivate hergestellt werden. Darin wird Isobuten in einer Ammoxidationsreaktion zu Methacrylnitril umgesetzt [4]. Abbildung 2.6 zeigt die

15–18, 22, 65–72]. Nach [12, 16, 19, 73] ist die Direktoxidation von Isobutan zu MAA besonders interessant aufgrund:

- der geringen Kosten des Rohstoffs
- der Einfachheit der Einschritt-Synthese
- des sehr geringen Einflusses auf die Umwelt
- des Fehlens von (verunreinigten) anorganischen Nebenprodukten.

Für die Direktoxidation von Isobutan zu MAC bzw. MAA werden Heteropolysäuren, Phosphat-Katalysatoren sowie verschiedene Mischoxide als Katalysatoren berichtet. Unter diesen gelten die Heteropolysäuren der Keggin-Struktur als die aktivsten und selektivsten Katalysatoren. Allerdings weisen sie eine geringe thermische Stabilität auf und zersetzen sich bei Reaktionstemperaturen, die für die Aktivierung von Isobutan benötigt werden [12, 13, 19].

Als mögliche Alternativ-Katalysatoren zu den Heteropolysäuren, werden für partielle Oxidationsreaktionen Mo-basierte Mischoxid-Katalysatoren berichtet. Diese weisen zwar eine höhere thermische Stabilität auf, sind aber weniger aktiv und selektiv, verglichen mit den Heteropolysäuren [9, 22–26]. Insbesondere stehen die Mo-V-Te-Nb-Mischoxide im Fokus der Forschung, da diese als aktiv und selektiv in der (Amm-)Oxidation der C₃-Kohlenwasserstoffe zu Acrolein und Acrylsäure bzw. Acrylnitril berichtet werden [74]. Ein besonderes Merkmal der Mo-V-Te-Nb-Mischoxid-Katalysatoren ist die Kristallstruktur. Diese ist aus der sogenannten M1- bzw. M2-Phase aufgebaut, die beide in Abschnitt 2.4.2 näher beschrieben werden.

Nach Cavani [12, 13] ist der Patentliteratur gemein, dass für die Direktoxidation von Isobutan zu MAC und MAA isobutan-reiche Edukt-Zusammensetzungen mit unterstöchiometrisch vorliegendem Sauerstoff verwendet werden. Die berichteten Isobutanumsätze sind kleiner als 25 %, weshalb die Abtrennung und Rückführung in den Prozess von nicht umgesetztem Isobutan unabdingbar ist [12]. Ferner führt Cavani die Vermutung an, dass ein isobutan-reiches Eduktgas eingesetzt wird, um den reduzierten Katalysatorzustand bei Reaktionsbedingungen aufrechtzuerhalten [13]. Ein weiterer wichtiger Bestandteil ist Wasserdampf, dem verschiedene Effekte zugeordnet werden. Zum einen dient Wasserdampf als thermischer Ballast, um das Eduktgas außerhalb des zündfähigen Bereichs zu halten [12]. Zum anderen begünstigt die Präsenz von Wasserdampf im Eduktgas die Produktbildung und die Aktivität. So kann

durch Erhöhen der Wasserdampfkonzentration der Isobutanumsatz und die Selektivität zu MAC gesteigert werden [75, 76]. Nach Nakamura [77] kann das Verhältnis von Wasserdampf zu Isobutan nicht beliebig gewählt werden. Er empfiehlt als Eduktverhältnis Wasserdampf:Isobutan = 4:1.

Tabelle 2.1 zeigt ausgewählte Beispiele von berichteten Katalysatoren mit korrespondierenden Reaktionsbedingungen und die erzielten Isobutanumsätze, Selektivitäten zu MAC und MAA sowie die resultierende Ausbeute an MAC und MAA. Aus der Tabelle geht hervor, dass die berichteten Isobutankonzentrationen oberhalb der oberen Explosionsgrenze liegen, die erreichbaren Isobutanumsätze 25 % nicht signifikant übersteigen und relativ hohe Selektivitäten zu MAC und MAA erreicht werden können. Die höchsten Selektivitäten zu MAA werden für die Heteropolysäure $(\text{NH}_4)_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40} / \text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ erreicht. An Mo-basierten Mischoxid-Katalysatoren werden zu den Heteropolysäure-Katalysatoren, vergleichbare Isobutanumsätze und höhere Selektivitäten zu MAC erzielt. Jedoch werden geringere Selektivitäten zu MAA berichtet. Aus der Literatur geht weiter hervor, dass die katalytischen Eigenschaften der verschiedenen Katalysatoren hauptsächlich für verschiedene Katalysator-Zusammensetzungen bei konstantem Eduktgemisch für verschiedene Temperaturen bestimmt wurden. Daher ist festzuhalten, dass der Isobutanumsatz bei konstanter Katalysator-Zusammensetzung durch Erhöhen der Reaktionstemperatur gesteigert werden kann, wobei die Selektivitäten zu MAC und MAA abnehmen. Der Rückgang der Selektivitäten resultiert aus den konsekutiven Oxidationsreaktionen, die bei höheren Temperaturen begünstigt werden.

Der Reaktionsmechanismus konnte noch nicht abschließend aufgedeckt werden, sodass noch immer Klärungsbedarf besteht. Allerdings wird für die verschiedenen Katalysatoren angenommen, dass die Dehydrierung von Isobutan zu Isobuten den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt darstellt. Nagai [85] untersuchte die Oxidation von Isobutan und bestimmte die Geschwindigkeitskoeffizienten an einem Heteropolysäure-Katalysator der Zusammensetzung $\text{Mo}_{12}\text{V}_{0,5}\text{P}_{1,5}\text{As}_{0,4}\text{Cu}_{0,3}\text{Cs}_{1,4}\text{O}_x$. Dabei stellte er fest, dass die Oxidation von Isobuten 500-mal schneller abläuft als die Dehydrierung von Isobutan zu Isobuten.

Direktoxidation von Isobuten

Patente und Veröffentlichungen, welche die Direktoxidation von Isobuten zu MAC bzw. MAA betreffen, werden seit den 1960er-Jahren veröffentlicht [25, 86–97]. Durch das Verwenden von Isobuten als Edukt sollten aufgrund der

Tabelle 2.1: Auswahl verschiedener berichteter Katalysatoren mit entsprechenden Reaktionsbedingungen, erreichten Isobutanumsätzen, Selektivitäten zu MAC und MAA sowie Ausbeuten an MAC und MAA.

Quelle	Katalysator	Temperatur T _R / °C	C ₄ H ₁₀ :O ₂ :Inert:H ₂ O Vol. - %	Umsatz X _I isobutan / %	Selektivität		Ausbeute	
					R _S MAC:isobutan / %	R _S MAA:isobutan / %	Y _{MAC} / %	Y _{MAA} / %
[9]	3 % MoV _{0,8} Te _{0,23} O _x /SBA-3	440	16,7:16,7:66,6:0	13,4	28	0	3,7	0
[22]	MoV _{0,3} Te _{0,23} O _x	440	33,3:33,3:33,3:0	21,3	17	16	3,6	3,4
[24]	MoV _{0,3} Te _{0,25} Sb _{0,5} O _x	390	20:20:40:20	15,1	48,6	10,3	7,3	1,6
[25]	MoV _{0,3} Te _{0,25} O _x	420	20:20:40:20	15,6	44,2	3,5	6,9	0,5
[26]	MoV _{0,3} Te _{0,23} Ce _{0,2} O _x	420	13,3:33,3:26,7:26,7	20,2	33	20	6,7	4
[70]	VPO	380	14,3:28,6:28,6:28,6	17,5	18	26	3,15	4,55
[70]	VPO	400	14,3:28,6:28,6:28,6	20,5	8	18	1,64	3,7
[72]	Bi ₁ Mo ₁₂ Fe ₁ Co ₆ Ni ₂ Cs _{0,14} O _x	500	75,5:20:0	2,3	22,9	0	0,44	0
[78]	50 Gew. - % (NH ₄) ₃ HPMo ₁₁ VO ₄₀ / Cs ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	340	27:13,5:49,5:10	14	11,4	46,6	1,6	6,5
[78]	40 Gew. - % (NH ₄) ₃ HPMo ₁₁ VO ₄₀ / Cs ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	340	27:13,5:49,5:10	15,3	10	42	1,5	6,4
[79]	Cs _{1,6} H _{2,4} P _{1,7} Mo ₁₁ V _{1,1} O ₄₀	349	26:12:50:12	10,6	7,9	37,6	0,8	4
[80]	V-MCM-41	525	27:13,5:59,5:0	25,2	22,9	0	5,8	0
[81]	(NH ₄) ₄ TeMo ₆ O ₂₂	380	14,3:28,6:28,6:28,6	20,1	26,5	16,7	5,3	3,4
[82]	Mo ₁₀ V ₁₀ Sb ₈₀ O _x	400	50:16,7:33,3:0	2,8	33,7	0	0,9	0
[83]	V-UVM-7	490	27:13,5:59,5:0	12,5	17,3	0	3,6	0
[84]	0,5 Gew. - % Pt / SbO _x	500	20:4:76:0	1,73	56,6	20	0,98	0

höheren Reaktivität höhere Umsätze, verglichen mit Isobutan, erzielt werden können.

Tabelle 2.2 zeigt ausgewählte Literaturbeispiele mit den entsprechenden Reaktionsbedingungen, Isobutenumsätzen, Selektivitäten zu MAC und MAA sowie die resultierenden Ausbeuten an MAC und MAA. Der Vergleich von Tabelle 2.2 mit Tabelle 2.1 verdeutlicht, dass mit Isobuten erwartungsgemäß höhere Umsätze erzielt werden können. Des Weiteren werden in der partiellen Oxidation von Isobuten zwar höhere Selektivitäten zu MAC, aber geringere Selektivitäten zu MAA, erreicht. Weitere Unterschiede liegen in der Zusammensetzung des Eduktgemischs:

- Die Isobutenkonzentrationen sind kleiner als im Fall von Isobutan.
- Sauerstoff liegt überstöchiometrisch im Eduktgemisch vor.
- Die Zusammensetzung des Eduktgemischs liegt nahe am Explosionsbereich oder stellt ein zündfähiges Gemisch dar.

Als geeignete Katalysatoren für die Direktoxidation von Isobuten zu MAC werden in der Literatur Multimetall-Mischoxid-Katalysatoren berichtet. In den 1980er- und 1990er-Jahren lag der Fokus insbesondere auf Mischoxiden aus Molybdän, Bismut und Eisen. Dabei wurde der Einfluss weiterer metallischer Bestandteile in den Mo-Bi-Fe-Mischoxid-Katalysatoren, unter anderem von Lintz [95, 98], untersucht. Es zeigte sich, dass aus den verschiedenen Katalysator-Zusammensetzungen unterschiedliche strukturelle Eigenschaften resultieren. Neben einer angenommenen einphasigen Kristallstruktur werden in der Patentliteratur auch bi-phasige Multimetall-Mischoxide der allgemeinen Form: $[X_a^1 X_b^2 O_x]_p [X_c^3 X_d^4 X_e^5 X_f^6 X_g^7 X_h^2 O_y]_q$ beschrieben [94, 99]. Darin sind die Bestandteile X^i des Katalysators als wenigstens eines oder mehrere der folgenden Elemente definiert:

- X^1 = Bismut / Tellur / Antimon / Zinn / Kupfer; a = 0,01 bis 8
- X^2 = Molybdän / Wolfram; b = 0,1 bis 30 bzw. h = 8 bis 16
- X^3 = Alkalimetall / Thallium / Samarium; c = 0 bis 4
- X^4 = Erdalkalimetall / Nickel / Kobalt / Kupfer / Mangan / Zink / Zinn / Cadmium / Quecksilber; d = 0 bis 20

- X⁵ = Eisen / Vanadium / Chrom / Cer; e = 0 bis 20
- X⁶ = Phosphor / Arsen / Bor / Antimon; f = 0 bis 6
- X⁷ = Seltenes Erdmetall / Titan / Zirkonium / Niob / Tantan / Rhenium / Ruthenium / Rhodium / Silber / Gold / Aluminium / Gallium / Indium / Silicium / Germanium / Blei / Thorium / Uran; g = 0 bis 15
- Verhältnis von p/q = 0,1 bis 10
- x, y Zahlen, um die Valenzen zu schließen.

Nach [100] reagiert Isobuten unter Bedingungen einer katalytischen Gas-Phasen-Oxidation auf ähnliche Weise wie Propen. Daher wurden in den vergangenen Jahren zunehmend die aus der Propen-(Amm-)Oxidation bekannten Mo-V-Te(-Nb)-Mischoxide in der partiellen Oxidation von Isobutan bzw. Isobuten zu MAC und MAA untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Struktur der Mo-V-Te(-Nb)-Mischoxide großen Einfluss für die katalytischen Eigenschaften ausübt. Für die partielle Oxidation von Isobuten sind bislang jedoch nur wenige Berichte veröffentlicht, die den Einfluss der Reaktionsbedingungen bei bekannter, konstanter Katalysator-Zusammensetzung und -Kristallstruktur betrachten.

2.4.2 Struktur der Mo-V-Te-Nb-Mischoxid-Katalysatoren für die Direktoxidation von Isobutan bzw. Isobuten

In der Literatur finden sich verschiedene Erklärungsansätze für die Aktivität und Selektivität der Mo-V-Te-Nb-Mischoxid-Katalysatoren. Diese befassen sich neben den Einflüssen der Reaktionsbedingungen auch mit der Kristallstruktur des Mischoxid-Katalysators. Im Folgenden wird die Kristallstruktur des Mo-V-Te-Nb-Mischoxid-Katalysators beschrieben, der für die (Amm-)Oxidation der C₃-Kohlenwasserstoffe zu Acrolein und Acrylsäure bzw. Acrylnitril als geeignet verwendet wird. Es handelt sich dabei um eine Mischung aus den sogenannten M1- und M2-Phasen. Die M1-Phase (Mo_{7,8}V_{1,2}Nb₁Te_{0,937}O_{28,9}) ist die Hauptkomponente, die zugleich die geforderten katalytischen Eigenschaften besitzt [74, 105]. Die M2-Phase (Mo_{4,31}V_{1,36}Te_{1,81}Nb_{0,33}O_{19,81}) für sich gilt zwar als inaktiv für die Oxidation von Propan, ist aber in der Lage, Propen selektiv zu oxidieren [74, 105, 106].

Tabelle 2.2: Auswahl verschiedener berichteter Katalysatoren mit entsprechenden Reaktionsbedingungen, erreichten Isobutenumsätzen, Selektivitäten zu MAC und MAA sowie Ausbeuten an MAC und MAA.

Quelle	Katalysator	Temperatur $T_R /$ $^{\circ}\text{C}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{:O}_2\text{:Inert:H}_2\text{O}$ $\text{Vol.} - \%$	Umsatz $X_{\text{isobuten}} /$ $\%$	Selektivität		Ausbeute	
					$R_{\text{MAC,Isobuten}} /$ $\%$	$R_{\text{MAA,Isobuten}} /$ $\%$	$Y_{\text{MAC}} /$ $\%$	$Y_{\text{MAA}} /$ $\%$
[25]	$\text{MoV}_{0,3}\text{Te}_{0,25}\text{O}_x$	420	10:20:50:20	68,6	64,8	2,9	44,4	2
[70]	VPO	380	10:20:50:20	50,4	33	9	16,6	4,5
[71]	$\text{Mo}_1\text{V}_{0,24}\text{Te}_{0,24}\text{Nb}_{0,13}\text{O}_x$ (M1-Struktur)	380	4:8:88:0	k.A.	k.A.	0	52	0
[76]	$\text{Mo}_{10}\text{Bi}_1\text{Fe}_1\text{Co}_8\text{Zr}_{0,1}$	330	6,7:1,3:3,5:3,3:26,7	100	79,5	0	79,5	0
[76]	$\text{Mo}_{10}\text{Bi}_1\text{Fe}_1\text{Co}_8\text{Zr}_{0,1}$ $\text{Ca}_{0,1}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_x$	330	6,7:1,3:3,5:3,3:26,7	97,6	85,7	0	83,6	0
[81]	$(\text{NH}_4)_4\text{TeMo}_6\text{O}_{22}$	400	10:20:50:20	60,7	64	2,9	38,8	1,8
[94]	$[\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9]_{0,5}$	340	4:7,5:83,5:5	97,3	83,2	1,9	81	1,8
[98]	$\text{Mo}_{12}\text{Co}_5\text{Fe}_3\text{Cs}_1\text{Si}_{1,6}\text{O}_x$	380-420	16,7:16,7:66,6:0	92	69,6	6,4	65	6
[101]	$\text{Bi}_1\text{Mo}_{12}\text{Fe}_1\text{Co}_6\text{Ni}_2\text{Cs}_{0,14}\text{O}_x$	365	5:12:73:10	96	87	4	83,5	3,8
[101]	$\text{Mo}_{12}\text{W}_{0,5}\text{Bi}_{10}\text{gFe}_{2,7}\text{Ni}_1\text{Co}_5$ $\text{P}_1\text{Si}_{10,8}\text{Se}_{10,8}\text{Sb}_{1,5}\text{Cs}_{10,7}\text{O}_x$	400	3,4:20,3:76,3:0	36	74	0	26,8	0
[102]	Bi_2MoO_6	500	3,4:20,3:76,3:0	77,3	54	0	41,5	0
[103]	$\text{Co}^+\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{B}_2\text{Ni}_1\text{Sb}_{0,1}$ $\text{Rh}_{0,14}\text{Mo}_{12}\text{O}_{56,7}$	355	4,7:11,6:46,3:37,4	98,3	82,6	1,6	82,2	1,6
[104]	$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{1,8}\text{Fe}_{2,8}\text{Co}_{7,4}\text{Cs}_{10,4}\text{O}_x$ (Hot-Spot)	389	6:12:73:9	99,2	81,6	1,7	80,9	1,7

Als geeignete Herstellungsmethode des Mo-V-Te-Nb-Mischoxids wird eine Hydrothermal-Synthese mit anschließender Kalzinierung oder Sprühtrocknung des Katalysatorvorläufers berichtet [9, 22, 24, 25, 71].

Beide kristallinen Phasen sind aus Oktaedern der allgemeinen Form MeO_6 (Me = Mo, V) aufgebaut. Dabei sind die Oktaeder über die Eckplätze miteinander verbunden. Im Fall der M1-Phase wird ein Kristallgitter mit hexagonalen und heptagonalen Kanälen gebildet, vergleiche Abbildung 2.7 [74, 107, 108]. Wie in Abbildung 2.8 zu erkennen ist, weist die M2-Phase nur hexagonale Kanäle auf und ist somit weniger komplex als die M1-Phase [74, 108]. Aus den Abbildungen geht hervor, dass die Oktaederpositionen von unterschiedlichen Ionen besetzt werden. Grasselli [108, 109] berichtet auch die Möglichkeit, dass Mo- und V-Ionen gleichzeitig die Mo-Oktaederpositionen besetzen können. Die M1-Phase besitzt die Raumgruppe Pba2 #32 und die M2-Phase die Raumgruppe Pmm2 #25 [105].

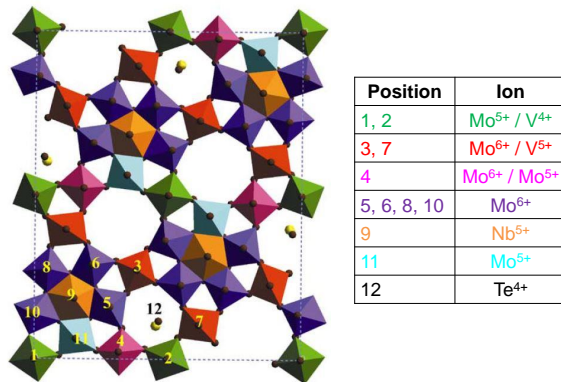


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Kristallstruktur der M1-Phase [108].

Der Vergleich beider Kristallstrukturen zeigt neben den unterschiedlichen geometrischen Eigenschaften, dass bei beiden Kristallstrukturen Tellur Koordinationsplätze innerhalb der hexagonalen Kanäle einnimmt [74, 105, 108, 110, 111]. Niob nimmt in der M1-Phase Koordinationsplätze innerhalb der pentagonalen Strukturen ein und in der M2-Phase koordiniert es sich auf bestimmte Mo-Oktaederpositionen [74, 108, 112]. Ein weiterer Unterschied besteht darin,

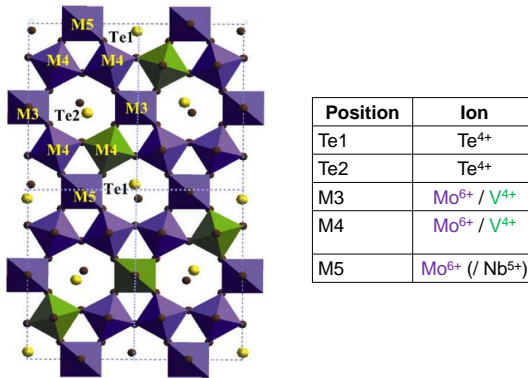


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Kristallstruktur der M2-Phase [108].

dass die M2-Phase keine Koordinationsstelle aufweist, die durch ein V⁵⁺-Ion besetzt ist [108].

Darüber hinaus beschäftigen sich einige Untersuchungen mit der Identifikation der katalytischen Eigenschaften der einzelnen metallischen Bestandteile der Mo-V-Te-Nb-Mischoxide. Dafür wurden in (Amm-)Oxidationsreaktionen von Propan, Propen, Isobutan bzw. Isobuten gezielt die Anteile der einzelnen Metalle im Mischoxid variiert.

Shishido [113] berichtet, dass die stark sauren Zentren von kristallinem Molybdän(VI)-Oxid (MoO₃) geeignet sind, um in der Oxidation von Isobutan bzw. Ammoxidation von Propan die C-C-Bindungen zu spalten. Allerdings werden durch die Reaktion an reinem, kristallinem MoO₃ die Crack-Produkte ohne signifikanten Anteil an partiell oxidierten Produktspezies gebildet. Nach Kan [81] scheint Molybdän die Schlüsselkomponente zur Aktivierung von Isobutan zu sein, aber er vermutet dabei Synergieeffekte mit anderen Kristallphasen im Katalysator, durch welche die Selektivitäten zu den partiellen Oxidationsprodukten gesteigert werden. In der Literatur werden Mo-basierte Katalysatoren mit mindestens einem der Metalle Vanadium, Antimon, Tellur, Niob, Bismut, Eisen, Cobalt als ergänzender Katalysatorbestandteil berichtet. In der partiellen Oxidation von Isobutan zu MAC, insbesondere für die oxidative Dehydrierung von Isobutan zu Isobuten, ist die Präsenz von Vanadium und Antimon neben Molybdän im Katalysator essenziell. V-Sb-Mischoxide gelten als selektiv in der Ammoxidation von Propan, und es scheint, dass

Vanadat-Verbindungen eine wichtige Rolle für die Aktivierung von Alkanen in der Ammoxidation bzw. partiellen Oxidation besitzen. Allerdings wird an reinen V_2O_5 -Katalysatoren, wie bei reinem MoO_3 , kein MAC bzw. MAA gebildet, jedoch werden an Mo-V-Sb-Mischoxiden diese Oxidationsprodukte erzeugt [113]. Ein Nachteil der Mo-V-Sb-Mischoxid-Katalysatoren ist die geringe Aktivität in der partiellen Oxidation von Isobutan. Kan [22] untersuchte daher Mo-V-Mischoxid-Katalysatoren, in denen Antimon durch Tellur substituiert wurde. Reines TeO_x ist nicht in der Lage, Isobutan zu MAC bzw. MAA zu oxidieren, aber durch Synergieeffekte mit Molybdän und Vanadium kann die Totaloxidation zu CO_x reduziert und damit die Selektivität zu MAC und MAA erhöht werden. Als günstiges Te:Mo-Verhältnis identifizierte Kan $Te:Mo = 0,23$ [22].

Ueda [114] und Ushikubo [115] untersuchten den Einfluss von Niob auf die Aktivität und Selektivität in der Oxidation von Propan zu Acrylsäure. Ushikubo führt aus, dass Katalysatoren, die Niob-Oxid enthalten, stark saure Zentren, eine höhere mechanische und verbesserte katalytische Eigenschaften aufweisen [116]. Für die Oxidation von Propan zu Acrylsäure berichten beide, dass sich die Präsenz von Niob günstig auf die Aktivierung von Alkanen auswirkt [114, 115]. Ueda berichtet weiterhin, dass das Ergänzen des Katalysators mit Niob die Selektivität zu Acrylsäure erhöht. Er leitet daraus die verlangsamte Totaloxidation von Acrylsäure und somit eine stabilisierende Wirkung von Niob ab [114].

Aus den Untersuchungen zur (Amm-)Oxidation von Propan, Propen, Isobutan und Isobuten wurden den einzelnen metallischen Bestandteilen des Katalysators bestimmte Funktionen bzw. katalytische Eigenschaften zugeordnet. Allerdings konnte bislang die Identifikation der Funktionen und katalytischen Eigenschaften noch nicht abschließend geklärt werden. In der Literatur finden sich die in Tabelle 2.3 zusammengefassten Erklärungsansätze. Des Weiteren werden auch Synergieeffekte der einzelnen Metalle diskutiert. Neben Kan berichtet auch Brückner [117] insbesondere über die Bildung von aktiven Zentren aus Mo-V-Clustern an der Katalysatoroberfläche.

2.5 Reaktionsnetz

Es werden wenige Untersuchungen zur Reaktionskinetik der Direktoxidation von Isobutan bzw. Isobuten zu MAC und MAA berichtet. Die Intention

Tabelle 2.3: Literaturangaben zu Funktionen bzw. katalytischen Eigenschaften der Metall-Ionen in Mo-V-Te-Nb-Mischoxid-Katalysatoren.

Quelle	Metall-Ion	Funktion
[81, 109]	Mo ⁵⁺ / Mo ⁶⁺	Aktivierung des Alkans, Chemiesorption von Sauerstoff, Oxidation des Moleküls
[25, 109, 118, 119]	V ⁴⁺ / V ⁵⁺	Aktivierung des Alkans, Dehydrierung des Alkans zum Alken, Bildung des ungesättigten Aldehyds
[81, 109, 118]	Te ⁴⁺	Kristallphasenbildung, Abstraktion von α -Wasserstoff, Oxidation des Alkens zum ungesättigten Aldehyd
[109, 118]	Nb ⁵⁺	Kristallphasenbildung, Stabilisierung der aktiven Zentren, Oxidation des ungesättigten Aldehyds zur korrespondierenden ungesättigten Säure bzw. CO _x

dieser Arbeiten besteht darin, ein Reaktionsnetz abzuleiten, geeignete Zeitgesetze für die Reaktion zu formulieren, um die Aktivierungsenergien und Reaktionsordnungen zu bestimmen. In der Literatur finden sich verschiedene Erklärungsansätze für den Mechanismus bzw. die Reaktionsschritte und Zwischenprodukte.

Abbildung 2.9 zeigt das von Costine zusammengefasste Reaktionsschema für verschiedene Heteropolyäure- und Molybdän-basierte Katalysatoren [120]. Aus der Abbildung geht hervor, dass Isobutan nicht direkt zu MAA reagiert, sondern über die Zwischenprodukte Isobuten und MAC umgesetzt wird. Ferner wird angenommen, dass alle Reaktionsspezies an der Bildung der Nebenprodukte, unter anderem CO und CO₂, beteiligt sind. Im Gegensatz dazu berichtet Trifirò [30] die Möglichkeit der Direktoxidation von Isobutan zu MAC bzw. MAA und Maleinsäure-Anhydrid ohne die Bildung von Isobuten als Zwischenprodukt. Nach Trifirò werden die Nebenprodukte aus bestimmten Reaktionsspezies gebildet. Dabei reagieren Isobutan, MAC und MAA zu CO; CO₂ wird aus MAC und MAA gebildet; das weitere Nebenprodukt Essigsäure wird nach Trifirò aus MAC und MAA gebildet [30].

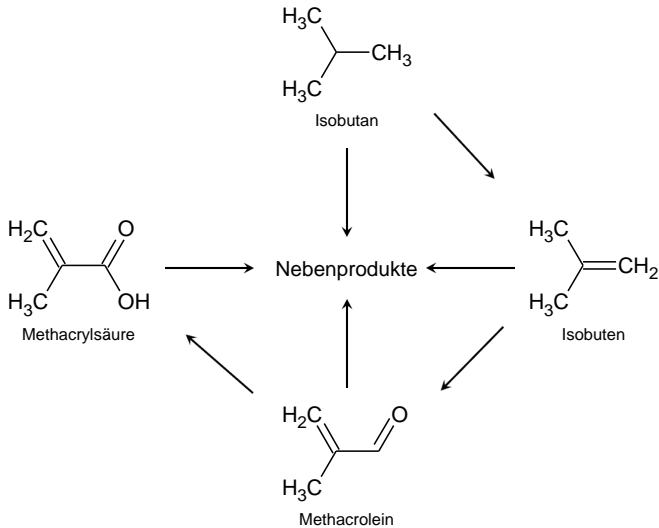


Abbildung 2.9: Reaktionsnetz gemäß Costine [120].

Für die partielle Oxidation von Isobuten werden Reaktionsnetze berichtet, die mit dem entsprechenden Teil für die Oxidation von Isobutan zu MAC bzw. MAA, übereinstimmen. Ein wesentlicher Unterschied besteht darin, dass nicht in allen Untersuchungen MAA als Produkt berichtet wird.

Lintz berichtet ein Reaktionsnetz, in dem Isobuten zunächst zu MAC oxidiert wird. Das so gebildete MAC wird nur zu MAA oxidiert und geht keine Oxidationsreaktion zu den Nebenprodukten ein [98]. Die Nebenprodukte werden direkt aus Isobuten oder aus MAA gebildet. Da die Nebenprodukte in deutlich geringeren Mengen als die Hauptprodukte gebildet wurden, fasste Lintz vereinfachend die gebildeten Nebenprodukte zu der Pseudo-Reaktionsspezies "Verbrennungsprodukte" zusammen. Ruiz [121] und Hoornaerts [122] beschreiben die partielle Oxidation von Isobuten zu MAC mit vergleichbaren Reaktionsnetzen. In den Untersuchungen wurde MAC als Hauptprodukt detektiert. Als Nebenprodukte wurden nur CO_2 und Acrolein in sehr geringen Mengen gebildet.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Synthese des neuen Mischoxid-Katalysators „M3“

Als Katalysator wurde ein Mischoxid aus Molybdän, Vanadium, Tellur und Niob verwendet. In Vorversuchen hat sich gezeigt, dass die Zusammensetzung $\text{Mo}_7\text{V}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,215}\text{O}_x$ am ehesten geeignet ist, direkt MAC zu bilden, vergleiche Anhang A.8. Das Mischoxid wurde nasschemisch mittels Hydrothermal-Synthese hergestellt. Durch Einwaage der Vorläufersubstanzen wird die Zusammensetzung des Katalysators eingestellt. Die entsprechenden Reinheiten der verwendeten Stoffe sind in Anhang A.2 angegeben.

Für die Herstellung wurden bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ jeweils in 160 mL demineralisiertem Wasser Ammoniumheptamolybdat (A), Ammoniummetavanadat (B) und Ammoniumniobatoxalat (C), unter stetigem Rühren mit $200\text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ gelöst. Die für die Zusammensetzung $\text{Mo}_7\text{V}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,215}\text{O}_x$ benötigten Massen von Ammoniumheptamolybdat, Ammoniummetavanadat, Tellursäure und Ammoniumniobatoxalat sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Daraus ergaben sich eine Ammoniumheptamolybdat-Konzentration von $0,25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Lösung (A), eine Ammoniummetavanadat-Konzentration von $0,076\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Lösung (B) und eine Ammoniumniobatoxalat-Konzentration von $0,054\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Lösung (C).

Nach vollständigem Lösen färbte sich Lösung (A) hellgelb, wohingegen die Lösungen (B) und (C) keine Färbung aufzeigten. Ferner bildete sich in allen Lösungen kein Niederschlag. Es stellte sich in Lösung (A) und (B) $\text{pH} = 6$ und in Lösung (C) $\text{pH} = 1$ ein. Anschließend wurde Lösung (B) zu Lösung (A) überführt. Dabei färbte sich die klare Mischung (AB) dunkelgelb. Danach wurde Tellursäure (D) zur Mischung (AB) zugegeben. In der Mischung (ABD) ergab sich eine Tellursäure-Konzentration von $0,029\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, wobei der pH-Wert ($\text{pH} = 6$) konstant blieb. Es zeigten sich kurzzeitig rote Schlieren

Tabelle 3.1: Einwaagen der Substanzen für die Katalysatorsynthese.

Vorläufersubstanz	Eingewogene Massen / g
Ammoniumheptamolybdat Tetrahydrat (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	49,457
Ammoniummetavanadat NH ₄ VO ₃	1,423
Ammoniumniobatoxalat NH ₄ NbO(C ₂ O ₄) ₂ · xH ₂ O	2,615
Tellursäure Te(OH) ₆	2,148

in der Mischung, die sich wiederum schnell auflösten und die dunkelgelbe Färbung nicht weiter beeinflussten. Abschließend wurde bei 80 °C Lösung (C) in 25 mL-Schritten zugegeben. Die Zugabe von Lösung (C) änderte weder die Färbung noch den pH-Wert, sodass die finale Mischung bei konstantem pH-Wert (pH = 6) für ca. 400 min bei 80 °C, im nicht abgedeckten Becherglas, eingedampft wurde. Nach wenigen Minuten trübte die Lösung ein und es bildete sich ein gelbgrüner Niederschlag.

Nach vollständigem Verdampfen wurde der gebildete gelbgrüne Rückstand gemäß dem in Abbildung 3.1 dargestellten Temperaturprofil, als statische dünne Schicht in einer nicht abgedeckten Keramikschale, in ruhender Luft kalzinieren. Für reaktionstechnische Experimente wurde nach dem Kalzinieren eine Partikelgrößenfraktion von 315 μm bis 500 μm durch Mahlen und Aussieben eingestellt.

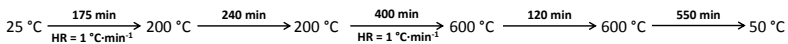


Abbildung 3.1: Zeitlicher Temperaturverlauf bei der Kalzinierung des Katalysatorvorläufers an ruhender Luft; HR = Heizrate.

3.2 Physikalisch-chemische Charakterisierung

Die genauen Metallanteile im Katalysator wurden mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) am Institut für

Angewandte Materialien - Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP), Chemische Analytik des KIT bestimmt. Dafür wurde die Katalysatorprobe durch mikrowellen-unterstützte Säureextraktion aufgelöst.

Anhand der Metallanteile wurde die Kristallstruktur des Mischoxid-Katalysators mittels Röntgendiffraktometrie am Institut für Funktionale Grenzflächen (IFG) des KIT identifiziert. Mithilfe der Rietveld-Analyse wurde die Kristallstruktur verfeinert sowie die Raumgruppe und die Gitterkonstanten bestimmt. Ferner konnten die statistische Besetzungsdichte der Metalle, die Phasen-Zusammensetzung sowie die Massenanteile der kristallinen Phasen bestimmt werden [123, 124]. Als weitere Randbedingung wurde dabei die Feststoffdichte herangezogen.

Das Vorhandensein eines Porensystems im M3-Katalysator wurde durch Stickstoff-Physisorptionsisothermen bei 77 K und durch Quecksilberporosimetrie untersucht. Die Quecksilberporosimetrie erfasst nur Meso- und Makroporen mit Durchmessern größer als 3 nm. Komplementär dazu lassen sich aus den Ad- und Desorptionsisothermen von Stickstoff Informationen über Mikro- und Mesoporen ableiten sowie die massenbezogene, spezifische Oberfläche bestimmen. Am IFG wurden die Sorptionsdaten zudem mit Hilfe von DFT-Berechnungen (DFT = density functional theory) numerisch angepasst. Die Morphologie der Katalysatorpartikeln wurde anhand von Laser-Mikroskopie (LSM) Aufnahmen und Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen untersucht. Eine detaillierte Übersicht zu den verwendeten Geräten und Messroutinen ist in Anhang A.3 aufgeführt.

3.3 Reaktionstechnische Untersuchungen

3.3.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Die Versuche zur Bestimmung der katalytischen Eigenschaften des M3-Katalysators in der partiellen Oxidation von Isobutan bzw. Isobuten wurden an einer kontinuierlich betriebenen Laboranlage mit Festbettreaktor und online-Analytik durchgeführt. In Abbildung 3.2 ist das vereinfachte Verfahrensfließbild dargestellt. Ein detailliertes Anlagenfließschema ist in Abbildung A.1 in Anhang A.1 zu finden. Die Anlage lässt sich im Wesentlichen in drei Abschnitte unterteilen: Eduktdosierung, Reaktor mit Bypass, Produktanalyse und

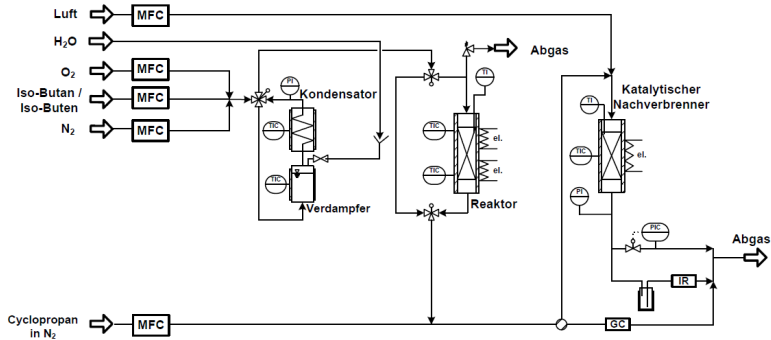


Abbildung 3.2: Vereinfachtes Verfahrensfießbild der Versuchsanlage. MFC = Massendurchflussregler, GC = Gaschromatograph, IR = Infrarot-Gasanalysator für CO und CO₂.

Abgasnachbehandlung. Im Folgenden werden die einzelnen Anlagenabschnitte und Funktionsweisen näher erläutert.

Eduktdosierung

Die gasförmigen Edukte Sauerstoff, Stickstoff sowie Isobutan bzw. Isobuten, der interne Standard (3 Vol.-% Cyclopropan in N₂) wurden Druckgasflaschen entnommen und mittels Massendurchflussregler (MFC, BROOKS 5850 E bzw. 5850 TR) dosiert. In Anhang A.2 sind die Reinheiten der verwendeten Gase aufgelistet. Die für die Nachverbrennung bereitgestellte Druckluft wurde über einen zusätzlichen MFC (Bronkhorst HI-TEC F-201C) dosiert. Des Weiteren wurden Wasserstoff, synthetische Luft sowie Helium als Trägergas für den Gaschromatographen benötigt. Die Dosierung erfolgte im Gerät selbst.

Die geforderte Wasserdampfkonzentration wurde über ein Verdampfer-Kondensator-System eingestellt. Hierbei wurde in einem zylindrischen Verdampfer ($d = 85 \text{ mm}$, $l = 500 \text{ mm}$) Wasser flüssig vorgelegt und bei einer definierten Temperatur verdampft. Die Gasströme von Sauerstoff, Stickstoff und Isobutan bzw. Isobuten wurden gemischt und durch das Verdampfer-Kondensator-System geleitet. Die verschiedenen Wasserdampfkonzentrationen wurden anhand der Dampfdruckkurve durch entsprechende Kombinationen der Verdampfer- und Kondensatortemperaturen eingestellt. Dabei wurde die Verdampfertemperatur 5 °C höher als für die einzustellende Wasserdampfkonzentration erforderlich

war gewählt, um eine ausreichende Wasserdampfmenge bereitzustellen. Im Anschluss wurde im Kondensator der Gasstrom um $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter die Verdampfer-Temperatur abgekühlt, sodass ein Teil des Wasserdampfs auskondensierte und eine konstante exakte Wasserdampfkonzentration sichergestellt werden konnte. Der Kondensator wurde über einen Thermostat (Lauda, RML6) mit Wasser als Wärmeträgermedium temperiert. Der Anlagendruck wurde über den Druck im Verdampfer-Kondensator-System bei allen Versuchen eingestellt. Mit einem 4-2-Wege-Ventil konnte das Verdampfer-Kondensator-System umgangen und die Versuchsanlage gespült werden.

Das Auskondensieren des Wasserdampfs bzw. der Produkte wurde durch Aufheizen aller relevanten Abschnitte der Anlage auf eine Rohrleitungstemperatur von $\geq 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, vermieden.

Reaktor und Bypass

Bei dem verwendeten Reaktor handelt es sich um einen integral betriebenen Rohrreaktor aus Edelstahl mit Festbettkatalysator. Die Gesamtlänge des Rohrs beträgt $l_R = 350\text{ mm}$, der Innendurchmesser $d_R = 16\text{ mm}$. Durch ein radial mittig positioniertes Thermoelementführungsrohr konnte die Temperatur axial in der Katalysatorschüttung bestimmt werden. Dazu wurde ein Ni/CrNi-Thermoelement in dieses Führungsrohr eingeführt. Die Beheizung des Reaktors erfolgte über elektrische Widerstandsheizungen. Diese wurden in einem von außen spiralförmig eingefräßten Aluminiummantel gewickelt, der den Reaktor umgab. Nach außen war der Heizmantel durch Glaswolle isoliert. Eine schematische Darstellung des gefüllten Reaktors ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Wie in der Abbildung dargestellt, durchströmt der Gasstrom den Reaktor von oben nach unten. Die Katalysatorpartikeln wurden mittig im Reaktor in einer isothermen Zone platziert. Das Siliciumcarbid (SiC) (mittlerer Partikeldurchmesser $d_{SiC} = 1\text{ mm}$) vor der Katalysatorschüttung gewährleistet das Ausbilden einer homogenverteilten Strömungsfront im befüllten Reaktor, sodass eine ideale Kolbenströmung (Propfströmung) angenommen werden kann. Wie in der Abbildung zu sehen ist, wird die Katalysatorschüttung von Zonen aus SiC (mittlerer Partikeldurchmesser $d_{SiC} = 0,2\text{ mm}$) eingeschlossen und so die Position in der isothermen Zone gewährleistet. Die einzelnen Zonen werden durch Glaswolle getrennt. Durch die Glaswolle werden das Vermischen der einzelnen Schichten sowie ein Partikelaustrag aus dem Reaktor vermieden. Des Weiteren wird durch die Füllung des Reaktors mit SiC eine homogene Wärmeverteilung im Reaktor gewährleistet.

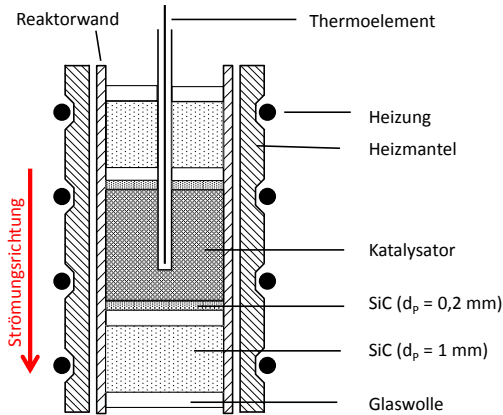


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des befüllten Reaktors.

Durch ein 3-2-Wege-Ventil kann der Reaktor umgangen werden, um über den Bypass die Eingangskonzentration von Isobutan bzw. Isobuten zu bestimmen.

Analyse und Abgasnachbehandlung

Zur Analyse der Produktverteilung wird ein Gaschromatograph (GC, Hewlett Packard, 6890) verwendet. Das den Reaktor verlassende Produktgas wird mit dem internen Standard Cyclopropan für die Analyse im GC gemischt. Cyclopropan wurde gewählt, da es in der betrachteten Reaktion nicht gebildet wird und es im Chromatogramm zu keiner Überschneidung mit Produktspezies kam. Nach dem Mischen mit dem internen Standard strömte das Gasgemisch durch die externe Probenschleife des GC. Dem Produktgemisch wird durch ein pneumatisch geschaltetes Probenschleifenventil (VICI VALCO, SSAGU-WE) ca. alle 26 Minuten eine Probe entnommen und durch das Trägergas Helium dem GC zur Analyse zugeführt. Der GC ist mit einer Kapillarsäule (V&W CP-Sil 5 CB for Formaldehyde, $60\text{ m} \times 320\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$), einem Flammenionisationsdetektor und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor ausgestattet. Weitere Angaben zum GC und zu den Analyseparametern sind in Anhang A.4 aufgeführt. Für die Abgasnachbehandlung wird der gesamte Gasstrom nach dem Probenschleifenventil mit einem auf $200\text{ }^\circ\text{C}$ vorgeheizten Druckluftstrom ($\dot{V}_{\text{Druckluft}} = 15000\ \text{mL}_N \cdot \text{min}^{-1}$) gemischt und in den katalytischen Nach-

verbrenner (KNV) geleitet. Im KNV werden die organischen Bestandteile des Gasstroms bei 400 °C vollständig zu Kohlenstoffdioxid CO₂ und Wasser oxidiert. Als Katalysator wird ein monolithischer Trägerkatalysator mit Cu/Mn-Oxid als Aktivkomponente verwendet, der in einen 408 mm langen Reaktor mit 106 mm Durchmesser eingepasst wurde. Ein Teil des Abgases wird kontinuierlich durch ein Infrarot-Spektrometer (Rosemount Binos) geleitet und die CO₂-Konzentration gemessen. Durch Abgleich des CO₂-Signals für Bypass- und Reaktormessung konnte die Kohlenstoffbilanz kontinuierlich überprüft werden.

Sicherheitseinrichtungen

Da beim Kontakt von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff grundsätzlich Explosionsgefahr besteht, wurden apparative Maßnahmen vorgenommen, um eine Schädigung der Versuchsanlage durch unkontrollierte Reaktion (Runaway bzw. Explosion) zu verhindern und den sicheren Anlagenbetrieb zu gewährleisten. Eine Abschätzung der Explosionsgrenzen bei Reaktionsbedingungen ist in Anhang A.7 dargestellt.

Das für die Reaktion verwendete Reaktionsrohr ist auf einen maximalen Reaktionsdruck von 80 bar absolut bei einer Temperatur von 600 °C ausgelegt. Alle weiteren mit Druck beaufschlagten Anlagenkomponenten sind aus Edelstahl und auf einen Druck von mindestens 34 bar absolut bei 230 °C ausgelegt. Dabei wurden für die 3-2-Wege-Ventile PEEK und im Überströmventil Fluorkautschuk FPM als Dichtungsmaterial verwendet, um eine Materialverträglichkeit und -beständigkeit der Dichtungen mit den Edukten und Produkten zu gewährleisten. Die Gasdosierung von Sauerstoff bzw. der Kohlenwasserstoffe wurde bei Überdruck durch ein Magnetventil geschlossen. Das Magnetventil wurde durch einen Druckwächter bei Erreichen eines Anlagendrucks von 3 bar absolut aktiviert. Ein Überströmventil oberhalb des Reaktors verhinderte im Störfall den unkontrollierten weiteren Anstieg des Anlagen- bzw. Reaktordrucks über 3,5 bar absolut. Daher konnten mittels Öffnen einer zusätzlichen Abgasleitung Schäden an der Versuchsanlage durch Überdruck verhindert werden. Zur Vermeidung von Übertemperaturen im beheizten Anlagenbereich wurde eine Heizungsabschaltung in der Anlagensteuerung implementiert, die bei Erreichen eines Toleranzwerts für Übertemperatur die Stromzufuhr der Heizungen sowie die Dosierung von Sauerstoff und des Kohlenwasserstoffs abschaltete und die Notspülung der Versuchsanlage mit Stickstoff als Reaktionsstopper auslöste.

3.3.2 Versuchsdurchführung

Der mit Katalysator befüllte Reaktor wurde vor dem Einbau in die Anlage separat einem Dichtigkeitstest mit Stickstoff bei 7 bar absolut unterzogen. Nach dessen Einbau erfolgte ein Dichtigkeitstest der gesamten Versuchsanlage mit Stickstoff bei 2,5 bar absolut.

Vor der Aufnahme eines Messpunkts wurden die Volumenströme von Isobutan bzw. Isobuten, Sauerstoff, Stickstoff und der Wasserdampfpartialdruck im Bypass eingestellt und die Versuchsanlage mit dem angestrebten Anlagendruck beaufschlagt. Nach Erreichen des stationären Zustands wurde die Anfangskonzentration über den Bypass mittels GC-Analyse bestimmt. Dazu wurden mindestens drei Proben aus dem Gasstrom analysiert und deren Ergebnis gemittelt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch durch den Reaktor auf die Katalysatorschüttung geleitet und die Reaktionstemperatur eingestellt. Nach Erreichen des stationären Zustands wurden wieder mindestens drei Proben in Folge im GC analysiert. Die Stoffmengenströme der einzelnen Spezies wurden aus dem Mittelwert der aus den Chromatogrammen erhaltenen Peakflächen berechnet, siehe Abschnitt 3.3.3. Zur Bestimmung der katalytischen Eigenschaften wurden zum einen die Temperatur zwischen 380 °C und 420 °C in 20 °C-Schritten und zum anderen die Edukt-Zusammensetzung gezielt variiert. Die betrachteten Reaktionsbedingungen für die partielle Oxidation von Isobutan bzw. den Vergleich von Isobutan und Isobuten sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Für die partielle Oxidation von Isobutan wurden Konzentrationen oberhalb der oberen Explosionsgrenze als günstig berichtet [9, 22, 24, 25, 70, 72, 80–84, 125–128]. In Anlehnung an Literaturwerte für günstige Isobutankonzentrationen für Mo-basierte Mischoxid-Katalysatoren [22, 24, 25, 84], wurde für die Versuchsreihe der partiellen Oxidation von Isobutan eine Konzentration von 21,5 Vol. – % betrachtet.

Im Gegensatz zur Oxidation von Isobutan wurden für Isobuten geringere Konzentrationen betrachtet. Der Grund dafür ist, dass für Isobuten geringere Konzentrationen als günstig für die Oxidation zu MAC berichtet werden [25, 26, 52, 70, 81, 84, 94, 96, 98, 104, 129–134]. Tabelle 3.3 zeigt die in der partiellen Oxidation von Isobuten betrachteten Reaktionsbedingungen.

In der Oxidation von Isobuten stellte die hohe Wärmefreisetzung der Reaktion ein echtes Problem dar, da es dadurch oft zum thermischen Runaway kam.

Tabelle 3.2: Reaktionsbedingungen für die partielle Oxidation von Isobutan bzw. den Vergleich von Isobutan und Isobuten.

Parameter	Einheit	Variationsbereich
Reaktionstemperatur T_R	$^{\circ}C$	380 / 400 / 420
Reaktordruck p_R	<i>bar</i>	1,5
Masse Katalysator m_{Kat}	<i>g</i>	1 bis 5
Volumenstrom (NTP) \dot{V}_{ges}	$mL_N \cdot min^{-1}$	50 bis 200
Kohlenwasserstoffkonzentration	<i>Vol. - %</i>	21,5
Eduktverhältnis O ₂ :Kohlenwasserstoff	–	2:1 / 1:1 / 0,4:1
Wasserdampfkonzentration	<i>Vol. - %</i>	35,5

Tabelle 3.3: Reaktionsbedingungen für die partielle Oxidation von Isobuten.

Parameter	Einheit	Variationsbereich
Reaktionstemperatur T_R	$^{\circ}C$	380 / 400 / 420
Reaktordruck p_R	<i>bar</i>	1,86
Masse Katalysator m_{Kat}	<i>g</i>	1 bis 5
Volumenstrom (NTP) \dot{V}_{ges}	$mL_N \cdot min^{-1}$	880 bis 1320
Isobutenkonzentration	<i>Vol. - %</i>	3 / 6,4 / 10
Eduktverhältnis O ₂ :Isobuten	–	3:1 / 2:1 / 1:1
Wasserdampfkonzentration	<i>Vol. - %</i>	9,7

Aufgrund dieser Problematik mussten viele Messpunkte verworfen werden. Deshalb sind in den Grafiken in Kapitel 6 nur relativ wenige Messpunkte dargestellt. Das Auftreten des thermischen Runaway wurde durch folgende Reaktionsparameter sogar begünstigt:

- Sauerstoffkonzentrationen größer 10 *Vol. - %* bei O₂:Isobuten $\geq 3:1$
- Heizraten über 10 $K \cdot h^{-1}$

- Reaktionstemperaturen höher als 420 °C. Diese konnten temporär auftreten, wenn es regelkreisbedingt zum sogenannten “Überschwingen“ der Reaktortemperatur kam.

3.3.3 Versuchsauswertung

Modifizierte Verweilzeit

Ein wichtiger Parameter für heterogen-katalysierte Reaktionen ist die modifizierte Verweilzeit τ_{mod} . Diese ergibt sich aus dem Quotienten von Katalysatormasse und Gesamtvolumenstrom am Reaktoreintritt bei Reaktionsbedingungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde τ_{mod} durch das systematische Verändern der Katalysatormasse und des Gesamtvolumenstroms variiert.

$$\tau_{mod} = \frac{m_{Kat}}{\dot{V}_{ein}(T_R, p_R)} \quad (3.1)$$

Mit: τ_{mod} : Modifizierte Verweilzeit, $[\tau_{mod}] = kg_{Kat} \cdot s \cdot m^{-3}$
 m_{Kat} : Masse des Katalysators, $[m_{Kat}] = kg$
 $\dot{V}_{ein}(T_R, p_R)$: Gesamtvolumenstrom am Reaktoreintritt bei Reaktionsbedingungen, $[\dot{V}_{ein}(T_R, p_R)] = m^3 \cdot s^{-1}$

Stoffmengenströme

Durch die Gaschromatographanalyse können die Stoffmengenströme der Edukte und Produkte bestimmt werden. Aus den Peakflächen werden absolute Werte für die Stoffmengenströme der verschiedenen Substanzen i berechnet. Dafür werden die jeweilige Fläche F_i auf die Fläche des internen Standards Cyclopropan und der jeweilige Stoffmengenstrom auf den bekannten Stoffmengenstrom von Cyclopropan bezogen (Gleichung 3.2). In Anhang A.4 sind weitere Informationen zum Gaschromatographen und der Analyse aufgeführt.

$$\frac{\dot{N}_i}{\dot{N}_{Cyclopropan}} = f_{i,Cyclopropan} \cdot \frac{F_i}{F_{Cyclopropan}} \quad (3.2)$$

Mit: \dot{N}_i : Stoffmengenstrom der Spezies i, $[\dot{N}_i] = \text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$
 $f_{i,\text{Cyclopropan}}$: Relativer Korrekturfaktor, $[f_{i,\text{Cyclopropan}}] = -$
 F_i : Peakfläche der Spezies i, $[F_i] = \text{pA} \cdot \text{s}$ (FID) bzw. $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ (WLD)

Anhand der austretenden und eintretenden Kohlenstoffströme wird die Kohlenstoffbilanz Ψ_C berechnet, wie in Gleichung 3.3 gezeigt. Dazu werden die Kohlenstoffströme über die im Infrarot-Analysator gemessene CO_2 -Konzentration des aus dem KNV austretenden Gasstroms ermittelt. Dabei ist es durch die Ventilschaltung möglich, den eintretenden Kohlenstoffstrom in der Ventilstellung "Bypass" und den austretenden Kohlenstoffstrom in der Ventilstellung "Reaktor" zu bestimmen. Die Verbrennung im KNV ist vollständig, sodass nach dem KNV kein CO detektiert wird. Die Kohlenstoffbilanz ist für $\Psi_C = 1$ exakt erfüllt, die mit einer Genauigkeit von 3 % erreicht wurde. Im Folgenden werden zur Vereinfachung Isobutan und Isobuten mit KWS abgekürzt.

$$\Psi_C = \frac{\sum_i \dot{N}_{i,\text{aus}} \cdot \alpha_i}{\dot{N}_{\text{KWS},\text{ein}} \cdot \alpha_{\text{KWS}}} \quad (3.3)$$

Mit: Ψ_C : Kohlenstoffbilanz, $[\Psi_C] = -$
 $\dot{N}_{i,\text{aus}}$: Stoffmengenstrom der austretenden Spezies i, $[\dot{N}_{i,\text{aus}}] = \text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$
 $\dot{N}_{\text{KWS},\text{ein}}$: Eintretender Isobutan- bzw. Isobuten-Stoffmengenstrom, $[\dot{N}_{\text{KWS},\text{ein}}] = \text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$
 α_i : Kohlenstoffzahl der Spezies i, $[\alpha_i] = -$
 α_{KWS} : Kohlenstoffzahl von Isobutan bzw. Isobuten, $[\alpha_i] = -$

Im Gaschromatographen konnten alle gebildeten Kohlenwasserstoff-Produktspezies und CO_2 detektiert werden. Da die Kohlenstoffbilanz in den herangezogenen Messungen erfüllt ist, ist gemäß Literatur-Angaben zum Produktspektrum zu vermuten, dass in der Reaktion auch CO gebildet wird. Somit muss die Kohlenstoffmenge, die nicht in den Kohlenwasserstoff-Produktspezies und CO_2 enthalten ist, CO sein. Daher wurde die durch Reaktion gebildete Menge an CO unter der Voraussetzung, dass keine Kohlenstoffablagerung auf dem Katalysator stattfindet, implizit gemäß Gleichung 3.4 bestimmt.

$$\dot{N}_{CO} = \dot{N}_{KWS,ein} \cdot \alpha_{KWS} - \sum_i \dot{N}_{i,aus} \cdot \alpha_i \quad (3.4)$$

- Mit: \dot{N}_{CO} : CO-Stoffmengenstrom, $[\dot{N}_{CO}] = mol \cdot min^{-1}$
 \dot{N}_{KWS} : Stoffmengenstrom von Isobutan bzw. Isobuten,
 $[\dot{N}_{KWS}] = mol \cdot min^{-1}$
 \dot{N}_i : Stoffmengenstrom der Spezies i, $[\dot{N}_i] = mol \cdot min^{-1}$
 α_{KWS} : Kohlenstoffzahl von Isobutan bzw. Isobuten, $[\alpha_i] = -$
 α_i : Kohlenstoffzahl der Spezies i, $[\alpha_i] = -$

Umsatz und Selektivität

Aus den mittels Gleichung 3.2 und 3.4 bestimmten Stoffmengenströmen können zum einen der Umsatz der Edukte Isobutan bzw. Isobuten und zum anderen die Selektivitäten der Produkte berechnet werden. Damit ergibt sich für den Umsatz die Gleichung 3.5.

$$X_{KWS} = \frac{\dot{N}_{KWS,ein} - \dot{N}_{KWS,aus}}{\dot{N}_{KWS,ein}} \quad (3.5)$$

- Mit: X_{KWS} : Isobutan- bzw. Isobutenumsatz, $[X_{KWS}] = -$
 \dot{N}_{KWS} : Stoffmengenstrom von Isobutan bzw. Isobuten,
 $[\dot{N}_{KWS}] = mol \cdot min^{-1}$
Indizes: *ein* = Reaktoreintritt; *aus* = Reaktoraustritt

Der Sauerstoffumsatz kann nur rechnerisch ermittelt werden, da es mit der verwendeten Analytik nicht möglich war die ein- und austretenden Stoffmengenströme an Sauerstoff zu detektieren. Der Sauerstoffumsatz wird aus dem Quotienten von dem in den Produktspezies enthaltenen Stoffmengenstrom an Sauerstoff und dem dosierten Stoffmengenstrom an Sauerstoff berechnet. Dazu werden die Produktstoffmengenströme mit der jeweiligen Sauerstoffzahl ξ_{O_2} multipliziert und summiert.

$$X_{O_2} = \frac{\sum_i \dot{N}_{i,aus} \cdot \xi_{i,O_2}}{\dot{N}_{O_2,ein}} \quad (3.6)$$

Der dosierte Stoffmengenstrom an Sauerstoff wird aus dem Sauerstoffvolumenstrom und dem Molvolumen V_M berechnet.

$$\dot{N}_{O_2,ein} = \frac{\dot{V}_{O_2,ein}(T_N, p_N)}{V_M} \quad (3.7)$$

Mit: X_{O_2} : Rechnerischer Sauerstoffumsatz, $[X_{O_2}] = -$
 $\dot{N}_{O_2,ein}$: Eintretender Sauerstoffstoffmengenstrom,
 $[\dot{N}_{O_2,ein}] = mol \cdot min^{-1}$
 $\dot{N}_{i,aus}$: Stoffmengenstrom der Produktspezies i, $[\dot{N}_{i,aus}] = mol \cdot min^{-1}$
 ξ_{i,O_2} : Sauerstoffzahl der Spezies i, $[\xi_{i,O_2}] = -$
 $\dot{V}_{O_2,ein}$: Eintretender Sauerstoffvolumenstrom bei Normbedingungen,
 $[\dot{V}_{O_2,ein}] = m^3 \cdot min^{-1}$
 V_M : Molvolumen = $22,413 m^3 \cdot mol^{-1}$, $[V_M] = m^3 \cdot mol^{-1}$

In der Oxidation von Isobutan bzw. Isobuten werden CO_x , MAC und Wasser als Hauptprodukte gebildet. Als Nebenprodukte werden MAA, Aceton und Essigsäure sowie Methan, Ethen, Propen, Acrolein und Acrylsäure in Spuren detektiert. Da Wasser nicht im GC gemessen werden kann, wird die Selektivität gemäß Gleichung 3.8 kohlenstoffnormiert definiert. Dazu werden sowohl Edukt- als auch Produktstoffmengenstrom mit der entsprechenden Kohlenstoffzahl α multipliziert:

$$R_{S_{P,KWS}} = \frac{\dot{N}_{P,aus} - \dot{N}_{P,ein}}{\dot{N}_{KWS,ein} - \dot{N}_{KWS,aus}} \cdot \frac{\alpha_P}{\alpha_{KWS}} \quad (3.8)$$

Mit: $R_{S_{P,KWS}}$: Reaktorselectivität (kohlenstoffnormiert) zu Produkt P
aus KWS, $[R_{S_{P,KWS}}] = -$
 \dot{N}_P : Stoffmengenstrom von Produkt P, $[\dot{N}_P] = mol \cdot min^{-1}$

- \dot{N}_{KWS} : Stoffmengenstrom von Isobutan bzw. Isobuten,
 $[\dot{N}_{KWS}] = \text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$
 α_P : Kohlenstoffzahl von Produkt P, $[\alpha_P] = -$
 α_{KWS} : Kohlenstoffzahl von Isobutan bzw. Isobuten, $[\alpha_{KWS}] = -$
 Indizes: *ein* = Reaktoreintritt; *aus* = Reaktoraustritt

Aufgrund der Massenerhaltung muss die Summe aller Selektivitäten ${}^R S_{P,KWS}$ den Wert 1 ergeben. Durch diese Schließbedingungen konnte der bestimmte Stoffmengenstrom an CO und damit die Kohlenstoffbilanz überprüft werden. Die sauerstoffnormierte Reaktorselektivität ergibt sich analog zur kohlenstoffnormierten Selektivität nach Gleichung 3.9. Dabei wird der Quotient aus der Menge an gebildeter Produktspezies und der abreagierten Stoffmenge von Sauerstoff gebildet und mit dem Quotienten der Anzahl an Sauerstoffatomen in der Produktspezies P (ξ_P) und im Sauerstoffmolekül ($\xi_{O_2} = 2$) multipliziert.

$${}^R S_{P,O_2} = \frac{\dot{N}_{P,aus} - \dot{N}_{P,ein}}{\dot{N}_{O_2,ein} - \dot{N}_{O_2,aus}} \cdot \frac{\xi_P}{\xi_{O_2}} \quad (3.9)$$

- Mit: ${}^R S_{P,O_2}$: Reaktorselektivität (sauerstoffnormiert) zu Produkt P aus O_2 ,
 $[{}^R S_{P,O_2}] = -$
 \dot{N}_P : Stoffmengenstrom von Produkt P, $[\dot{N}_P] = \text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$
 \dot{N}_{O_2} : Stoffmengenstrom von Sauerstoff, $[\dot{N}_{O_2}] = \text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$
 ξ_P : Sauerstoffzahl von Produkt P, $[\xi_P] = -$
 ξ_{O_2} : Sauerstoffzahl von Sauerstoff = 2, $[\xi_{O_2}] = -$
 Indizes: *ein* = Reaktoreintritt; *aus* = Reaktoraustritt

Aus dem Produkt von Umsatz X_{KWS} und kohlenstoffnormierter Selektivität ${}^R S_{P,KWS}$ wird die Ausbeute $Y_{P,KWS}$ für jede Produktspezies P berechnet. Sie gibt an, wie viel Produkt pro eingesetzter Eduktmenge gebildet wird.

$$Y_{P,KWS} = X_{KWS} \cdot {}^R S_{P,KWS} = \frac{\dot{N}_{P,aus} - \dot{N}_{P,ein}}{\dot{N}_{KWS,ein}} \quad (3.10)$$

- Mit: $Y_{P,KWS}$: Ausbeute an Produkt, $[Y_{P,KWS}] = -$
 X_{KWS} : Isobutan- bzw. Isobutenumsatz, $[X_{KWS}] = -$
 $^R S_{P,KWS}$: Reaktorselectivität (kohlenstoffnormiert) zu Produkt P aus KWS, $[^R S_{P,KWS}] = -$
 \dot{N}_P : Stoffmengenstrom von Produkt P, $[\dot{N}_P] = \text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$
 \dot{N}_{KWS} : Stoffmengenstrom von Isobutan bzw. Isobuten, $[\dot{N}_{i,0}] = \text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$
 Indizes: *ein* = Reaktoreintritt; *aus* = Reaktorausritt

Die Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) wird häufig angegeben, um verschiedene Katalysatoren zu vergleichen. Für einen kontinuierlich durchströmten Reaktor wird diese durch den Quotienten des Massenstroms an gebildetem Produkt $\dot{m}_{P,i}$ und dem Reaktionsvolumen V_R berechnet. Für den Vergleich von heterogen-katalysierten Reaktionen wird der gebildete Massenstrom an Produkt häufig auf die Katalysatormasse bezogen, wie in Gleichung 3.11 dargestellt.

$$RZA_P = \frac{\dot{m}_P}{m_{Kat}} \quad (3.11)$$

- Mit: RZA_P : Raum-Zeit-Ausbeute an Produkt P, $[RZA_P] = \text{kg}_P \cdot \text{kg}_{Kat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
 \dot{m}_P : Massenstrom von Produkt P, $[\dot{m}_P] = \text{kg}_P \cdot \text{h}^{-1}$
 m_{Kat} : Katalysatormasse, $[m_{Kat}] = \text{kg}$

Für den Vergleich der Aktivität des verwendeten M3-Katalysators mit berichteten Katalysatoren wird als Zeitmaß die Raumgeschwindigkeit Gas Hourly Space Velocity (GHSV) herangezogen. Die GHSV ist definiert als Quotient aus Gesamtvolumenstrom und Katalysatorvolumen, vergleiche Gleichung 3.12. Der Vergleich der RZA erfolgt durch die Auftragung über der Weight Hourly Space Velocity (WHSV). Die WHSV ergibt sich aus dem Quotienten von Edukt-Massenstrom und Katalysatormasse, siehe Gleichung 3.13.

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{ein}(T_N, P_N)}{V_{Kat}} \quad (3.12)$$

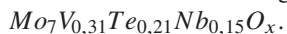
$$WHSV = \frac{\dot{m}_{KWS}}{m_{Kat}} \quad (3.13)$$

- Mit: $GHSV$: Volumenbezogene Raumgeschwindigkeit,
 $[GHSV] = L_N \cdot L_{Kat}^{-1} \cdot h^{-1}$
- $WHSV$: Massenbezogene Raumgeschwindigkeit,
 $[WHSV] = kg_{Isobuten} \cdot kg_{Kat}^{-1} \cdot h^{-1}$
- $\dot{V}_{ein}(T_N, p_N)$: Gesamtvolumenstrom am Reaktoreintritt bei Normbedingungen, $[\dot{V}_{ein}(T_N, p_N)] = L_N \cdot h^{-1}$
- V_{Kat} : Katalysatorvolumen, $[V_{Kat}] = L_{Kat}$
- \dot{m}_{KWS} : Massenstrom an Isobutan bzw. Isobuten,
 $[\dot{m}_{KWS}] = kg \cdot h^{-1}$
- m_{Kat} : Katalysatormasse, $[m_{Kat}] = kg$

4 Ergebnisse der Katalysator-Charakterisierung

4.1 Zusammensetzung und Kristallstruktur

Die genauen Metallanteile im kalzinierten Katalysator wurden durch ICP-OES Messungen bestimmt. Die durch ICP-OES-Analyse bestimmte mittlere Elementzusammensetzung des kalzinierten Katalysators ist:



Die kristalline Struktur des $Mo_7V_{0,31}Te_{0,21}Nb_{0,15}O_x$ -Mischoxids wurde mittels Röntgenbeugung untersucht. Das bestimmte Diffraktogramm ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Ein Datenbankabgleich lässt vermuten, dass das bestimmte Röntgen-Diffraktogramm ähnlich dem von orthorhombischem MoO_3 ist, allerdings können manche Peaks nicht MoO_3 zugeordnet werden. Des Weiteren sind im Intervall $10^\circ < 2\theta < 30^\circ$ die vier charakteristischen Peaks zu kleineren Beugungswinkeln 2θ verschoben. Die Verschiebung der Peaks sowie die zusätzlichen Peaks sind ein Indiz für die Substitution von Metallen im Kristallgitter und die Präsenz von einer oder mehreren weiteren kristallinen Phasen.

Durch eine Rietveld-Analyse wurde die Kristallstruktur untersucht. Dabei wird durch Variation der Raumgruppe des Kristallgitters und der Katalysator-Zusammensetzung das Beugungsmuster angenähert und so die Kristallstruktur, die Gitterkonstanten und Zusammensetzung der unbekannt kristallinen Phase bestimmt. Als Randbedingungen für die Rietveld-Analyse wurden neben dem gemessenen Beugungsmuster auch die Feststoffdichte sowie die in der ICP-OES-Analyse gemessene mittlere Elementzusammensetzung des Katalysators vorgegeben. Die gemessene Feststoffdichte des kalzinierten Katalysators beträgt $\rho_{Kat} = 4,549 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Das Ergebnis der Strukturverfeinerung durch die Rietveld-Analyse ist eine neuartige kristalline Phase mit orthorhombischer Grundstruktur mit der **Raumgruppe Pbnm #62** und substituierten Vanadium-,

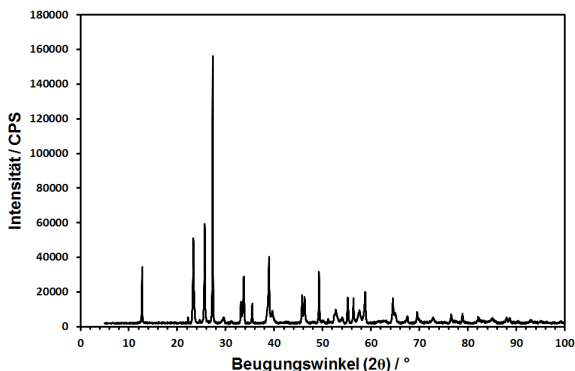


Abbildung 4.1: Röntgen-Diffraktogramm des $Mo_{0.7}V_{0.31}Te_{0.21}Nb_{0.15}O_x$ -Katalysators.

Niob- und Tellur-Ionen. Diese Substitution resultiert in der Verzerrung des Kristallgitters und der damit verbundenen Verschiebung der Peaks zu kleineren Beugungswinkeln im Röntgen-Diffraktogramm. Im Folgenden wird die neuartige kristalline Phase als „**M3**“ bezeichnet.

Die berechnete schematische Kristallstruktur der M3-Phase ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Rietveld-Analyse zeigt, dass die Metalle zwei verschiedene Koordinationsplätze besetzen. Diese sind in Abbildung 4.2 beispielhaft durch die Gitterpositionen *A* und *B* gekennzeichnet. Die Gitterposition *A* wird von Molybdän, Niob und Tellur besetzt und bezeichnet dabei Gitterplätze nahe denen des Molybdäns in der orthorhombischen MoO_3 -Grundstruktur. Zusätzlich besetzen Vanadium und Niob neue Oktaederpositionen, die von denen des Molybdäns im MoO_3 verschieden sind. Diese sind als Position *B* gekennzeichnet. Die Vanadium-Ionen besetzen ausschließlich die Gitterposition *B*. In der schematischen Darstellung der Elementarzelle in Abbildung 4.2 wird die Substitution durch Positionierung von mehreren Metallen auf einem Gitterplatz angezeigt, da mit dem verwendeten Softwarepaket die Metalle nicht anhand der bestimmten Besetzungsdichten differenziert werden können.

Die Besetzung der Metalle in der Elementarzelle entspricht einer statistischen Besetzungsdichte von $\Omega = 1,02$, die nur geringfügig von dem theoretischen Optimum von eins abweicht. Die resultierenden Gitterparameter der neuen kristallinen M3-Phase sind in Tabelle 4.1 gezeigt.

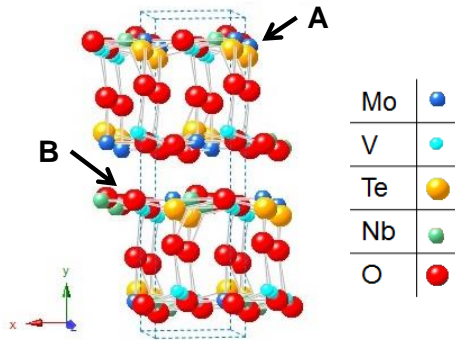


Abbildung 4.2: Mittels Rietveld-Analyse bestimmter, schematischer Aufbau der Elementarzelle der M3-Phase. Durch **A** und **B** sind beispielhaft die Substitutions-Positionen von Vanadium, Niob und möglicherweise Tellur gekennzeichnet.

Tabelle 4.1: Durch die Rietveld-Analyse bestimmte Gitterparameter und Volumen der Elementarzelle der neuen kristallinen M3-Phase im Vergleich zu den berichteten M1- und M2-Phasen.

Kristalline Phase	Raumgruppe	a / Å	b / Å	c / Å	V _{Zelle} / Å ³
Mo _{5,8} V _{0,12} Nb _{0,08} Te _{0,003} O _x	Pbnm #62	3,9634(2)	13,8860(7)	3,6960(2)	203,41(3)
M1-Phase	Pba2 #32	21,134(2)	26,658(2)	4,0146(3)	2261,8(5)
M2-Phase	Pmm2 #25	12,6294(6)	7,29156(30)	4,02010(7)	370,20(4)

Die zusätzlichen Peaks im Röntgendiffraktogramm konnten nicht durch Substitution erklärt werden und die gemessene Feststoffdichte des Katalysators wurde nicht erreicht. Daher wurde das Vorhandensein weiterer kristalliner Phasen überprüft. Zunächst wurde ein Datenbankabgleich mit den berichteten möglichen kristallinen Phasen durchgeführt [9, 22, 25, 81, 105, 135]. Aus dem Abgleich konnte gefolgert werden, dass nur die sogenannte M1- und/oder M2-Phase als mögliche weitere Phasen im Katalysator infrage kommen, da deren Beugungsmuster ähnlich zum Gemessenen sind und die Synthese der M1- und M2-Phase ähnlich zu der des M3-Katalysators ist.

Um die Präsenz der M1- und M2-Phase zu überprüfen, wurden als erster Schritt die jeweiligen Röntgen-Diffraktogramme mit dem des Mischoxids

$Mo_7V_{0,3}Te_{0,23}Nb_{0,215}O_x$ gegenübergestellt. In Abbildung 4.3 sind die Diffraktogramme des $Mo_7V_{0,3}Te_{0,23}Nb_{0,215}O_x$ -Mischoxids und der von Buttrey et al. [105] berichteten M1- und M2-Phasen dargestellt.

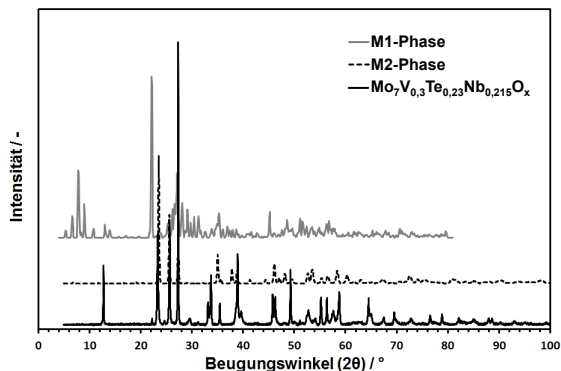


Abbildung 4.3: Vergleich der Röntgen-Diffraktogramme der M1- und M2-Phase nach [105] und des $Mo_7V_{0,3}Te_{0,23}Nb_{0,215}O_x$ -Mischoxids.

Aus dem Vergleich der Diffraktogramme kann gefolgert werden, dass das Vorliegen der M1-Phase ausgeschlossen werden kann, da die Diffraktogramme keine signifikanten Übereinstimmungen aufweisen. Für die M2-Phase kann durch den Abgleich keine eindeutige Aussage getroffen werden, da die Diffraktogramme nur vereinzelt übereinstimmende Peaks aufweisen. Um die Präsenz der M1- und M2-Phase zu überprüfen, wurden durch eine Rietveld-Analyse die vorliegenden Kristallstrukturen und kristallinen Phasen erneut bestimmt. Dazu wurde zusätzlich zu dem gemessenen Beugungsmuster, der Feststoffdichte sowie der mittleren Elementzusammensetzung das Vorliegen der M1- und/oder M2-Phase berücksichtigt. Durch die Berücksichtigung der M1-Phase in der Rietveld-Analyse konnte zum einen das gemessene Röntgendiffraktogramm nicht angepasst werden und zum anderen weder die experimentell bestimmte mittlere Elementzusammensetzung des Katalysators erreicht noch die Ladungsbilanz des Katalysators geschlossen werden. Somit kann die M1-Phase als mögliche weitere kristalline Phase im Katalysator ausgeschlossen werden. Unter Berücksichtigung der M2-Phase in der Rietveld-Analyse zeigte sich, dass das Röntgen-Diffraktogramm angepasst werden kann. Durch das

Superpositionsprinzip, unter Voraussetzung einer erfüllten Elementbilanz und ausgeglichener Ladungsbilanz, können die Massenanteile der vorliegenden kristallinen Phasen berechnet werden. Dabei ergab sich eine Mischung aus 92 Gew. – % M3-Phase und 8 Gew. – % M2-Phase. Die Zusammensetzung der neuen M3-Phase kann aus der gemessenen mittleren Zusammensetzung des Katalysators und der für die M2-Phase berichteten [105], berechnet werden. Damit ergibt sich für die neue kristalline Phase eine Zusammensetzung von $\text{Mo}_{5,8}\text{V}_{0,12}\text{Nb}_{0,08}(\text{Te}_{0,003})\text{O}_x$. Somit ist Tellur in der M2-Phase angereichert, wodurch die neue kristalline Phase nur Spuren von Tellur oder sogar keines enthält. Die aus der berechneten Zusammensetzung resultierende Feststoffdichte des Mischoxids ist um einen Fehler von 2,6 % erhöht und beträgt $\rho_{\text{Kat, RM}} = 4,671 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Als starker Anhaltspunkt für die Richtigkeit der Struktur- und Zusammensetzungsanalyse kann die Tatsache herangezogen werden, dass sowohl eine neutrale Ladungsbilanz als auch die Elementbilanz erfüllt sind. Das Vorliegen von reinem MoO_3 kann anhand der Randbedingung, dass beide Bilanzen erfüllt sein müssen, ausgeschlossen werden.

4.2 Oberfläche und Poren

Der kalzinierte Katalysator wurde, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, mittels Stickstoff-Physisorption bei 77 K untersucht. Die bestimmte Adsorptions- und Desorptionsisotherme ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Die spezifische Oberfläche A_{Spez} wurde gemäß der BET-Theorie berechnet [136] und beträgt für den Katalysator $A_{\text{Spez}} = 1,38 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Aus dem Verlauf der Isothermen kann eine erste Aussage über die Porosität bzw. die Art der Poren getroffen werden. In Anhang A.5 ist eine Übersicht der Verläufe der möglichen Adsorptions- und Desorptionsisothermen und deren Interpretation gezeigt. Der Verlauf der gemessenen Adsorptions- und Desorptionsisothermen entspricht Typ II der Abbildung A.3 im Anhang A.5. Daraus kann gefolgert werden, dass es sich bei dem betrachteten Mischoxid-Katalysator um einen unporösen oder makroporösen Festkörper handelt. In Abbildung 4.4 ist zu erkennen, dass die Adsorptions- und Desorptionsisotherme keine Hysterese ausbilden. Somit kann das Vorhandensein von Mesoporen im Katalysator ausgeschlossen werden. Des Weiteren kann anhand des Kurvenverlaufs angenommen werden, dass das Mikroporenvolumen zu vernachlässigen

ist. Der Grund dafür ist, dass keine ausgeprägte Schulter bzw. kein ausgeprägtes Plateau, wie Abbildung A.3 Typ I für einen mikroporösen Feststoff zeigt, zu erkennen ist. Zusätzlich wurde die Präsenz von Mikroporen durch die Methode von Dubinin und Astakhov und der numerischen Anpassung der Sorptionsdaten durch eine DFT-Methode (non-local density functional theory based models) überprüft. Anhang A.6 gibt weitere Informationen zur DFT-Analyse und zeigt die Berechnungswerte. Beide Methoden zeigen, dass das Mikroporenvolumen vernachlässigbar gering ist.

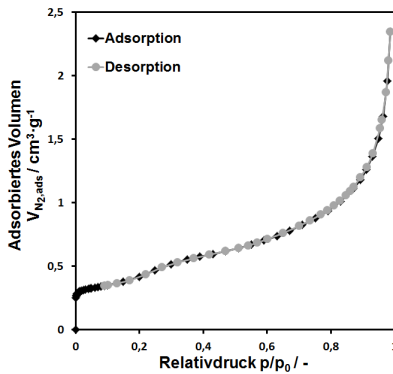


Abbildung 4.4: Adsorptions- und Desorptionsisotherme.

Mittels Quecksilberporosimetrie wurde das Vorhandensein von Meso- und Makroporen überprüft. In Abbildung 4.5 ist die bestimmte Porendurchmesser-Verteilung des Katalysators gezeigt. Es liegt eine bimodale Verteilung mit den Durchmessern von ca. $2 \mu\text{m}$ bzw. ca. $100 \mu\text{m}$ vor. Es kann gefolgert werden, dass der Katalysator keine Mesoporen aufweist, da keine differentielle Quecksilberintrusion im Durchmesserbereich für Mesoporen (2 nm und 50 nm) bestimmt wurde, vergleiche Anhang A.5.

Aufgrund der Größe der in der Quecksilberporosimetrie bestimmten Porendurchmesser, muss es sich um interkristalline Zwischenräume der Agglomerate handeln und nicht um intrakristalline Poren der Primärpartikeln. In Verbindung mit dem Fehlen von Mikro- und Mesoporen ist zu folgern, dass der M3-Katalysator aus kompakten Primärpartikeln aufgebaut ist. Die spezifische Oberfläche und Porenradialverteilung des agglomerierten M3-Katalysators

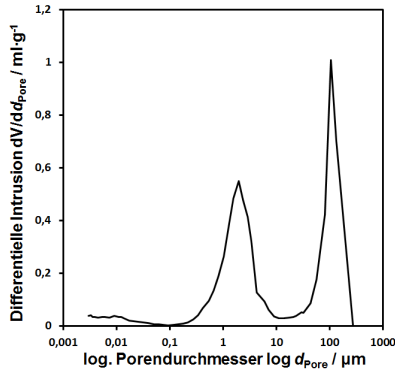


Abbildung 4.5: Porendurchmesserverteilung des kalzinierten Mischoxid-Katalysators.

hängen somit allein von der Kristallgrößenverteilung ab. Die durch Quecksilberporosimetrie bestimmte Porosität des verwendeten M3-Katalysators ist somit die Schüttporosität und beträgt $\epsilon = 78\%$.

4.3 Aussehen und Morphologie

Für ein besseres Verständnis der Gestalt des Katalysators zeigt Abbildung 4.6 ein Foto einer regellosen Katalysatorschüttung. Verwendet wurde dafür die Partikelgrößenfraktion von $315\ \mu\text{m}$ bis $500\ \mu\text{m}$. Durch die Kalzinierung verändert sich die Färbung des Feststoffes von gelbgrün des Vorläufers, vergleiche Abschnitt 3.1, zu einer hellen goldgelben Farbe des M3-Katalysators.



Abbildung 4.6: M3-Katalysator. Partikelfraktion $315\ \mu\text{m}$ bis $500\ \mu\text{m}$.

Für die Bestimmung der Morphologie der Katalysatorpartikeln wurden REM-Aufnahmen und Lasermikroskop-Aufnahmen angefertigt. Abbildung 4.7 zeigt exemplarische REM- und LSM-Aufnahmen von Katalysatorpartikeln vor der Reaktion. Wie in Abbildung 4.7 (a) zu erkennen ist sind die Partikeln unregelmäßig geformt und weisen eine heterogene Oberflächenstruktur auf. Die 35000-fache Vergrößerung des Katalysatorpartikels in Abbildung 4.7 (b) zeigt eine regellose Anordnung unterschiedlich großer und geformten Kristallite. Mit der LSM war es möglich, ein Oberflächenraster zu erstellen, vergleiche Abbildung 4.7 (c). Anhand des gezeigten Rasters wurde ein ortsaufgelöstes Höhenprofil eines Katalysatorpartikelausschnittes erstellt, siehe Abbildung 4.7 (d). Aus dem Höhenprofil resultiert eine mittlere Rauheit von $R_a = 4,2 \mu\text{m}$.

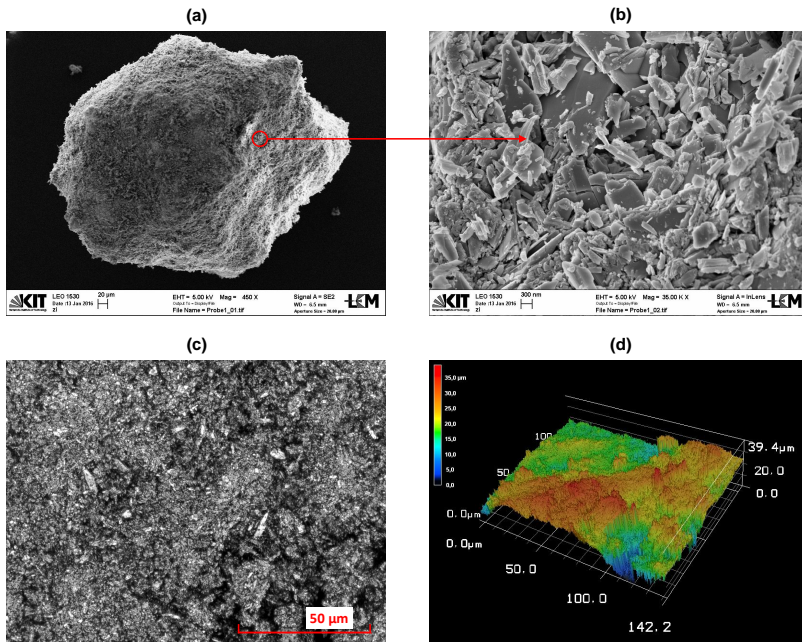


Abbildung 4.7: Rasterelektronenmikroskopische und lasermikroskopische Aufnahmen von Katalysatorpartikeln des frischen Katalysators. REM-Aufnahmen eines Katalysatorpartikels bei 450-facher Vergrößerung (a), Detailansicht von (a) bei 35000-facher Vergrößerung (b). Oberflächenraster durch LSM-Aufnahmen eines Katalysatorpartikels (c) mit entsprechendem Höhenprofil (d) bei 100-facher Vergrößerung.

5 Ergebnisse I: Partielle Oxidation von Isobutan

In diesem Kapitel werden ausschließlich die Ergebnisse der reaktionstechnischen Messungen an dem neuen Mischoxid-Katalysator M3 dargestellt. Diesen ging die Untersuchung von diversen anderen Katalysatorsystemen sowie von Mischoxid-Katalysatoren mit unterschiedlichen Zusammensetzungen voraus. Ein Teil dieser Vorarbeiten mit Fokus auf Mo-basierten Mischoxiden ist im Anhang A.8 beschrieben.

5.1 Blindaktivität und Stofftransporteinflüsse

Bevor die Messungen zur partiellen Oxidation durchgeführt wurden, wurde bei einer Reaktortemperatur von $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ überprüft, ob der mit SiC-Splitt gefüllte Reaktor bzw. der leere Reaktor die Abreaktion von Isobutan katalysiert. Der leere Reaktor zeigt eine vernachlässigbare katalytische Blindaktivität die durch den Einsatz von SiC vollständig vermieden werden kann. Damit kann das Reaktorsystem für die Oxidation von Isobutan als inert angesehen werden, womit es für die Oxidation von Isobutan geeignet ist.

Die Variation des Volumenstroms bei konstanter modifizierter Verweilzeit zeigte keine signifikante Variation der Messergebnisse. Somit kann eine äußere Stofftransportlimitierung für die partielle Oxidation von Isobutan ausgeschlossen werden.

5.2 Temperatureinfluss auf Isobutanumsatz und Produktverteilung

Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die partielle Oxidation von Isobutan im Temperaturintervall von $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird in diesem Abschnitt dargestellt. In den durchgeführten Messungen wurde axial eine isotherme Katalysatorschüttung erreicht; die maximale axiale Abweichung der Temperatur betrug $\Delta T_{axial,max} = 1\text{ K}$. Der Temperatureinfluss wurde für alle Edukt-Verhältnisse bestimmt, wird jedoch hier exemplarisch anhand des Edukt-Verhältnisses von Isobutan: O_2 : N_2 : $\text{H}_2\text{O} = 21,5:8,6:34,4:35,5\text{ Vol.} - \%$ gezeigt. In Abbildung 5.1 sind der Isobutanumsatz als Funktion der modifizierten Verweilzeit sowie die Selektivitäten zu MAC, MAA und CO_x als Funktion des Umsatzes dargestellt. Wie in Abbildung 5.1 (a) zu erkennen ist, liegt der erzielbare Isobutanumsatz bis zu einer Reaktionstemperatur von $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter 5 %. Dabei ist im Rahmen der Messgenauigkeit mit steigender Reaktionstemperatur keine signifikante Zunahme des Umsatzes zu erkennen. Durch die Temperaturerhöhung von $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird der Umsatz vor allem bei längeren modifizierten Verweilzeiten fast verdoppelt. Wie Abbildung 5.1 (b) und (d) zeigen, ändert sich die Selektivität zu MAC bzw. CO_x bei gleichem Isobutanumsatz mit steigender Temperatur. Dabei nimmt die Selektivität zu MAC mit steigender Temperatur zu, wobei mit zunehmender Selektivität zu MAC die Selektivität zu CO_x abnimmt. Somit sind erhöhte Temperaturen günstig für die Aktivierung von Isobutan sowie für die Bildung von MAC. MAA wird erst bei Temperaturen höher als $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Spuren gebildet, wie Abbildung 5.1 (c) zeigt. Daher kann keine Aussage über den Temperatureinfluss auf die Bildung von MAA getroffen werden. Jedoch ist zu vermuten, dass für die Bildung von MAA höhere Reaktionstemperaturen tendenziell günstig sind. Da mit steigender Temperatur sowohl der Umsatz als auch die Selektivität zu MAC zunehmen, folgt, dass auch die Ausbeute an MAC, die aus dem Produkt von Isobutanumsatz und Selektivität berechnet wird, mit der Temperatur zunimmt.

5.3 Einfluss der Sauerstoffkonzentration

Bei einem konstanten Isobutananteil von $21,5\text{ Vol.} - \%$ und verschiedenen Temperaturen wurde die Sauerstoffkonzentration variiert. Damit wurde unter-

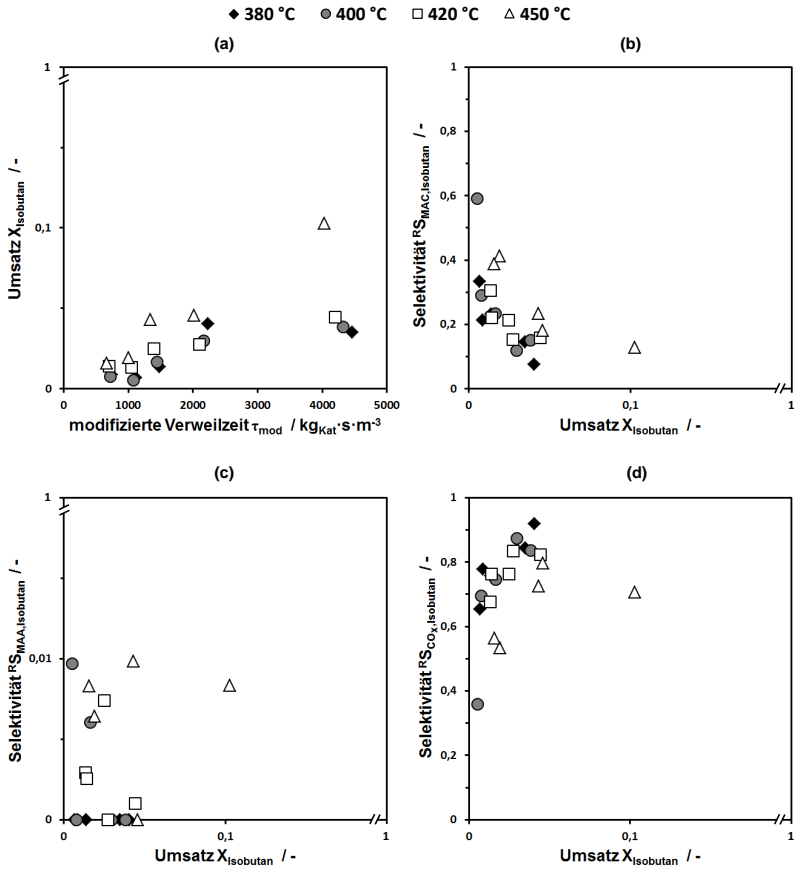


Abbildung 5.1: Einfluss der Reaktionstemperatur in der partiellen Oxidation von Isobutan. Umsatz als Funktion der modifizierten Verweilzeit (a), Selektivität zu MAC (b), MAA (c), CO_x (d) über dem Isobutanumsatz für $C_{\text{Isobutan}} = 21,5 \text{ Vol.} - \%$, $\text{CO}_2 = 8,6 \text{ Vol.} - \%$, $\text{CH}_2\text{O} = 35,5 \text{ Vol.} - \%$, Rest = N_2 .

sucht, ob durch das Verändern der Sauerstoffkonzentration die Bildung von MAC und MAA begünstigt und die Bildung von CO_x reduziert werden kann. Dabei wurden sowohl unter- als auch überstöchiometrische Eduktverhältnisse betrachtet; für die Bildung von MAC aus Isobutan beträgt das stöchiometrische Verhältnis O_2 :Isobutan = 1,5:1. Abbildung 5.2 zeigt exemplarisch die Auftragung der Selektivitäten zu MAC bzw. MAA über dem Isobutanumsatz für eine Reaktionstemperatur von $450\text{ }^\circ\text{C}$ und verschiedenen Eduktverhältnissen im Zulaufgemisch. Wie in Abbildung 5.2 (a) zu erkennen ist, werden für gleiche Isobutanumsätze höhere Selektivitäten zu MAC bei abnehmendem Eduktverhältnis erreicht. Daraus kann gefolgert werden, dass ein unterstöchiometrisches Eduktverhältnis günstig für die Bildung von MAC ist. Durch die Variation der Sauerstoffkonzentration wird die Bildung von MAA nicht beeinflusst, wie Abbildung 5.2 (b) zu entnehmen ist. Ferner ist festzuhalten, dass der M3-Katalysator nicht in der Lage ist die direkte Oxidation von Isobutan zu MAA zu katalysieren.

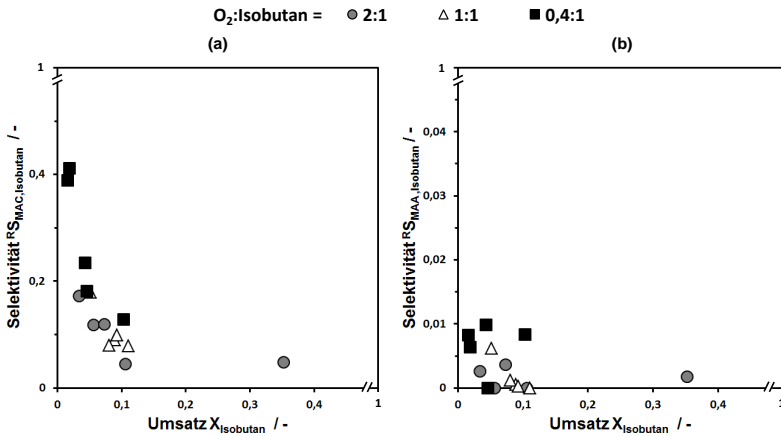


Abbildung 5.2: Einfluss der Sauerstoffkonzentration bei konstanter Isobutankonzentration von $C_{\text{Isobutan}} = 21,5 \text{ Vol. - \%}$ und $T_R = 450\text{ }^\circ\text{C}$. Selektivität zu MAC (a) und MAA (b) über dem Isobutanumsatz. Betrachtet wurden die Eduktverhältnisse O_2 :Isobutan = 2:1, 1:1, 0,4:1.

5.4 Vergleich der Aktivität in der partiellen Oxidation von Isobutan mit Isobuten

In den Messungen zum Temperatur- und Sauerstoffkonzentrationseinfluss wurde abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen Isobuten als weiteres Hauptprodukt detektiert.

Dies stimmt mit den Beobachtungen von Shishido überein; er berichtet die Dehydrierung von Isobutan zu Isobuten als ersten Reaktionsschritt in der Oxidation von Isobutan zu MAC an Mo-V-Sb-Mischoxid-Katalysatoren [113]. Somit ist zu vermuten, dass in der Abreaktion von Isobutan zu MAC und CO_x an dem neuen M3-Katalysator als erster Reaktionsschritt die Dehydrierung von Isobutan zu Isobuten erfolgt.

Im Folgenden soll durch den Vergleich der erzielbaren Ausbeuten überprüft werden, ob die Dehydrierung von Isobutan zu Isobuten der erste Reaktionsschritt ist und durch Verwenden von Isobuten höhere Ausbeuten erzielt werden können. Dafür wurde Isobutan im Eduktgas durch Isobuten ersetzt und bei gleichen Reaktionsbedingungen wie Isobutan getestet. In Abbildung 5.3 sind die erreichbaren Ausbeuten an MAC über dem Umsatz in der partiellen Oxidation von Isobutan und Isobuten dargestellt. Für den Vergleich wurden eine Kohlenwasserstoffkonzentration von 21,5 Vol. - % und eine Sauerstoffkonzentration von 8,6 Vol. - % betrachtet. Wie der Abbildung entnommen werden kann, ist der Katalysator in der Lage, sowohl Isobutan als auch Isobuten zu MAC zu oxidieren. Allerdings sind die Aktivität und Selektivität zu MAC in der partiellen Oxidation von Isobutan gering. Durch Ersetzen von Isobutan durch Isobuten können deutlich höhere Ausbeuten an MAC bei gleichem bzw. höherem Umsatz erzielt werden. Diese Steigerung der Ausbeute an MAC resultiert dabei sowohl aus einer höheren Reaktivität des Isobuten als auch aus einer verbesserten Selektivität zu MAC. Anhand dessen kann gefolgert werden, dass die Dehydrierung von Isobutan zu Isobuten auch an dem M3-Katalysator der erste Reaktionsschritt ist.

Daher wurde für die weiteren Untersuchungen Isobuten als Edukt für die partielle Oxidation zu MAC herangezogen, um die Oxidationseigenschaften des M3-Mischoxids eingehender zu untersuchen.

6 Ergebnisse II: Partielle Oxidation von Isobuten

6.1 Blindaktivität, Stofftransporteinflüsse und Produktverteilung

Aus der Literatur ist bekannt, dass in der Oxidation von Isobuten Konzentrationen kleiner als 15 Vol.-% und überstöchiometrisch vorliegender Sauerstoff günstig für die Bildung von Methacrolein und Methacrylsäure sind. Daher wurde die Isobutenkonzentration in den Messungen im Bereich zwischen 3 Vol.-% und 10 Vol.-% sowie die Sauerstoffkonzentration zwischen 3 Vol.-% und 20 Vol.-% variiert. Für die Oxidation von Isobuten zu MAC beträgt das stöchiometrische Eduktverhältnis Isobuten:O₂ = 1:1.

Vor den kinetischen Messungen zur partiellen Oxidation von Isobuten wurde bei einer Reaktortemperatur von 420 °C überprüft, ob das Reaktorsystem eine katalytische Blindaktivität aufweist. Es hat sich gezeigt, dass für Isobuten ebenfalls eine vernachlässigbare katalytische Blindaktivität vorliegt, die durch den Einsatz von SiC vollständig vermieden werden kann.

Die Überprüfung ob Stofftransportlimitierungen vorhanden sind erfolgte zweigeteilt um Bedingungen zu identifizieren um diese zu vermeiden. Bei konstanter modifizierter Verweilzeit wurde zum einen durch Verändern des Volumenstroms die Fluidgeschwindigkeit und zum anderen die spezifische Außenoberfläche durch verschiedene Partikeldurchmesser variiert. Die Überprüfung auf Stofftransporteinflüsse wurde bei der niedrigsten (380 °C) und höchsten (420 °C) Reaktortemperatur durchgeführt. Die verwendeten Reaktionsparameter sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die theoretische Abschätzung des äußeren Stofftransports zeigt Anhang A.12.3.

In Abbildung 6.1 (a) ist der erzielte Umsatz gegen den Volumenstrom aufgetragen. Aus der Abbildung ist zu folgern, dass ab einem Volumenstrom von $880 \text{ cm}_N^3 \cdot \text{min}^{-1}$ der Einfluss der Fluidgeschwindigkeit zu vernachlässigen ist,

da der erzielte Umsatz annähernd konstant ist. Daher wird für die reaktions-technischen Messungen ein minimaler Volumenstrom von $880 \text{ cm}_N^3 \cdot \text{min}^{-1}$ verwendet. Die Variation der spezifischen äußeren Oberfläche bewirkt ebenfalls keine signifikante Veränderung des Umsatzes, wodurch ein Wirksamwerden von Stofftransportlimitierungen ausgeschlossen werden kann, vergleiche Abbildung 6.1 (b).

Tabelle 6.1: Reaktionsbedingungen der Überprüfung ob Stofftransportlimitierungen vorliegen.

	Äußere Stofftransport-limitierung	Variation der Außenober-fläche
Reaktortemperatur T_R in $^{\circ}\text{C}$	380 / 420	
Reaktordruck p_R in bar	1,86	
Edukt-Konzentrationen in Vol. - % Isobuten; O_2 ; N_2 ; H_2O	6,4 ; 12,8 ; 71,1 ; 9,7	
Modifizierte Verweilzeit τ_{mod} in $\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$	133,7	
Partikelgrößenfraktion d_P in mm	$0,315 < d_P < 0,5$	$0,8 < d_{P,1} < 1$ $0,63 < d_{P,2} < 0,8$ $0,5 < d_{P,3} < 0,63$ $0,315 < d_{P,4} < 0,5$ $0,2 < d_{P,5} < 0,315$ $0,16 < d_{P,6} < 0,2$
Gesamtvolumenstrom \dot{V}_{ges} in $\text{ml}_N \cdot \text{min}^{-1}$	550 / 660 / 770 / 880 / 990 / 1100 / 1210 / 1320	880

Für die Produktverteilung in der Oxidation von Isobuten zeigt Abbildung 6.2 exemplarisch bei 380°C die Konzentrationsverläufe von Isobuten, CO_x , MAC und MAA über der modifizierten Verweilzeit. Dabei bilden die Fehlerbalken die Schwankungen der Messwerte ab und die Linien dienen als Trendlinien zur Veranschaulichung der gemessenen Verläufe. Aus diesen Konzentrationen wird gemäß Gleichung 3.5 und 3.8 der Umsatz bzw. die Selektivität zum Produkt P berechnet.

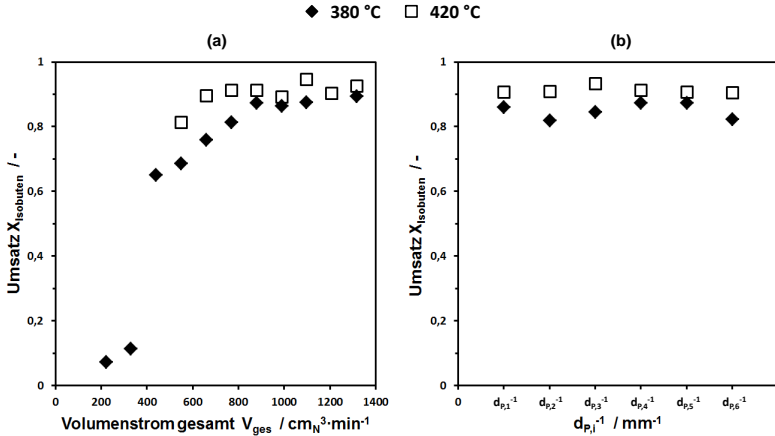


Abbildung 6.1: Überprüfung der Stofftransporteinflüsse bei $\tau_{mod} = 133,7 \text{ kg}_{Kat} \cdot s \cdot m^{-3}$. Äußerer Stofftransport (a), Variation der spezifischen Außenoberfläche (b) bei $\dot{V}_{ges} = 880 \text{ cm}_N^3 \cdot \text{min}^{-1}$. $C_{Isobuten} = 6,4 \text{ Vol.} - \%$, $C_{O_2} = 12,8 \text{ Vol.} - \%$, $C_{N_2} = 71,1 \text{ Vol.} - \%$, $C_{H_2O} = 9,7 \text{ Vol.} - \%$ bei $T_R = 380 \text{ }^\circ\text{C}$ und $420 \text{ }^\circ\text{C}$.

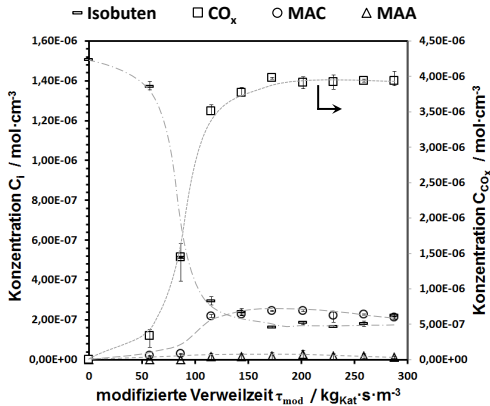


Abbildung 6.2: Exemplarische Darstellung der Konzentrationsverläufe der Produktspezies mit Schwankungsintervallen. $C_{Isobuten} = 6,4 \text{ Vol.} - \%$, $C_{O_2} = 12,8 \text{ Vol.} - \%$, $C_{N_2} = 71,1 \text{ Vol.} - \%$, $C_{H_2O} = 9,7 \text{ Vol.} - \%$ bei $T_R = 380 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p_R = 1,86 \text{ bar}$.

6.2 Katalysatordeaktivierung

Vor Beginn der Versuchsreihen zur Umsetzung von Isobuten wurde überprüft, ob der Katalysator während der Reaktion über einen längeren Zeitraum deaktiviert. Dazu wurde eine Katalysatorprobe für ca. 85 h mit $C_{Isobuten} = 6,4 \text{ Vol.}\%$, $C_{O_2} = 12,8 \text{ Vol.}\%$ und $C_{H_2O} = 9,7 \text{ Vol.}\%$ (Rest Stickstoff) belastet. Aus den GC-Analysen wurden der Isobutenumsatz und die Selektivitäten zu MAC, CO_x und MAA bestimmt und sind in Abbildung 6.3 über der Versuchsdauer aufgetragen. Nach einer Formierungsphase zu Beginn der Messreihe von ca. 1,8 h streuen der ermittelte Isobutenumsatz und die Selektivitäten zu MAC, CO_x und MAA jeweils um einen Mittelwert. Der Isobutenumsatz streut um $\pm 2 \%$ um den Mittelwert $\bar{X}_{Isobuten} = 92,2 \%$, die Selektivität zu MAC streut um $\pm 2 \%$ um den Mittelwert ${}^R\bar{S}_{MAC,Isobutan} = 16,3 \%$ und die Selektivität zu CO_x streut um $\pm 3 \%$ um den Mittelwert ${}^R\bar{S}_{MAA,Isobutan} = 77,4 \%$. Der Mittelwert der Selektivität zu MAA beträgt $\bar{X}_{MAA} = 1,6 \%$ um den die Messwerte um $\pm 1 \%$ schwanken. Diese Streuung ist in guter Übereinstimmung zu dem berechneten prozentualen Schwankungsintervall aus Abbildung 6.2. Daraus kann gefolgert werden, dass im betrachteten Zeitintervall von 85 h der Katalysators nicht deaktiviert. Die Abweichung der modifizierten Verweilzeit ist auf die Volumenzunahme bei höheren Reaktortemperaturen in der Standzeitmessung zurückzuführen.

In den durchgeführten Versuchsreihen wurde stichprobenartig die Einstellung der Standzeitmessung sowohl mit dem frischen Katalysator als auch mit unterschiedlich lange belastetem Katalysator wiederholt. Die bestimmten Umsätze und Selektivitäten liegen im Schwankungsbereich der Messungen zur Katalysatordeaktivierung und bestätigen somit deren Ergebnis. In Tabelle 6.2 sind die Mittelwerte der Standzeitmessung mit den Reproduktionsmessungen gegenübergestellt. Da die Messwerte innerhalb des Schwankungsbereichs der Standzeitmessung streuen, liegt keine Deaktivierung des Katalysators vor, unabhängig von der vorherigen Belastung.

Zusätzlich wurde der Ausbaukatalysator auf eine mögliche Kohlenstoffablagerung auf der Katalysatoroberfläche hin untersucht, jedoch bildete sich während der Reaktion keine derartige Ablagerung. Des Weiteren wurde in der Standzeitmessung keine Veränderung des Produktspektrums beobachtet. Die Formierungsphase resultiert aus den unterschiedlichen Atmosphären bei der Herstellung der Aktivkomponente und während der Reaktion. Alle Versuche wurden erst nach Abschluss der Formierungsphase gewertet.

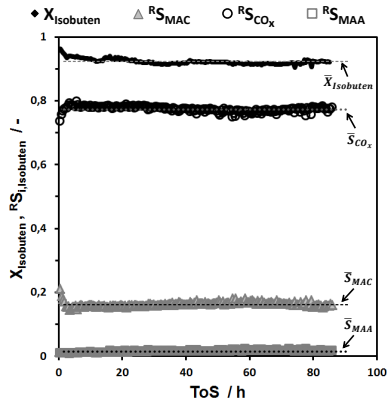


Abbildung 6.3: Isobutenumsatz und Selektivitäten zu MAC, CO_x und MAA über der Versuchsdauer. $C_{\text{Isobuten}} = 6,4 \text{ Vol.} - \%$, $\text{CO}_2 = 12,8 \text{ Vol.} - \%$, $\text{CN}_2 = 71,1 \text{ Vol.} - \%$, $\text{CH}_2\text{O} = 9,7 \text{ Vol.} - \%$ bei $T_R = 420 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_R = 1,86 \text{ bar}$ und $\tau_{\text{mod}} = 217,1 \text{ kgKat} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$. Als unterbrochene Linien sind die jeweiligen Mittelwerte dargestellt.

Tabelle 6.2: Vergleich des Mittelwertes aus der Standzeitmessung mit weiteren Messwerten anhand des bestimmten Umsatzes und der Selektivitäten zu MAC, CO_x und MAA. Für $T_R = 420 \text{ }^\circ\text{C}$ bei einer modifizierten Verweilzeit von $\tau_{\text{mod}} = 217,1 \text{ kgKat} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$

Messgröße in %	Mittelwert der Standzeitmessung 20.01.2015	Frischer Katalysator 19.11.2014	Nach 4 h Reaktionszeit 06.11.2015	Nach 35 h Reaktionszeit 09.11.2015
X_{Isobuten}	92,2	92,4	94,8	90,8
$R_{S_{\text{MAC,Isobuten}}}$	16,3	15,9	13,3	15,4
$R_{S_{\text{CO}_x,Isobuten}}$	77,4	75,9	77,0	78,5
$R_{S_{\text{MAA,Isobuten}}}$	1,6	0,8	0,9	1,1

6.3 Wirkungsweise des M3-Katalysators

Viele oxidische Oxidationskatalysatoren sind vom Mars-van Krevelen-Typ, d.h. sie übertragen Gittersauerstoff auf das organische Substrat und füllen die Gitterlücken mit Sauerstoff aus der Gasphase wieder auf. Diese Wirkungsweise lässt sich durch ein Experiment ohne Zufuhr von Gasphasensauerstoff nachweisen. Ein Mars-van Krevelen-Katalysator ist in der Lage, bis zu einem gewissen Grad durch Abgabe von Gittersauerstoff Oxygenate zu bilden. Das Ergebnis eines solchen Experiments mit dem M3-Katalysator ist in Abbildung 6.4 gezeigt. Das in den Messungen verwendete Eduktgas bestand aus 6,4 Vol. - % Isobuten und 93,6 Vol. - % Stickstoff. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, wird während 1,5 h Versuchsdauer Isobuten zu CO_x und MAC oxidiert. Da kein Sauerstoff im Eduktgas enthalten war, kann der für die Oxidation von Isobuten zu MAC und CO_x benötigte Sauerstoff nur aus dem Kristallgitter des Katalysators stammen womit der M3-Katalysator ein Mars-van Krevelen-Typ Katalysator ist.

Mit fortschreitender Versuchsdauer wird der verfügbare Sauerstoff aufgebraucht, wodurch weniger Isobuten umgesetzt wird. Dies führt dazu, dass die Isobutenkonzentration gegen die Eingangskonzentration strebt, während die Konzentrationen von MAC und CO_x abnehmen. Die in den Produkten gebundene Sauerstoffmenge beträgt 990 mmol, basierend auf den Messwerten aus Abbildung 6.4 nach einer Versuchsdauer von $T_{\text{OS}} = 5 \text{ h}$. Daraus ergibt sich eine Sauerstoffübertragung von 198 mol O_2 pro Kilogramm Katalysator.

Die Re-Oxidation des M3-Katalysators konnte nur qualitativ überprüft werden, da es nicht möglich war Sauerstoff quantitativ zu detektieren. Dazu wurde der Katalysator über Nacht mit synthetischer Luft als oxidierende Gasatmosphäre bei 400 °C durchströmt und im Anschluss erneut mit 6,4 Vol. - % Isobuten und 93,6 Vol. - % Stickstoff belastet. Abbildung 6.4 (b) zeigt den Vergleich der erzielten Konzentrationsverläufe der Reaktion mit frischem und re-oxidiertem Katalysator. Wie aus der Abbildung hervorgeht, werden nach der Re-Oxidation des Katalysators die mit frischem Katalysator erzielten Konzentrationsverläufe reproduziert. Daraus kann gefolgert werden, dass der M3-Katalysator mit Sauerstoff aus der Gasphase re-oxidiert werden kann.

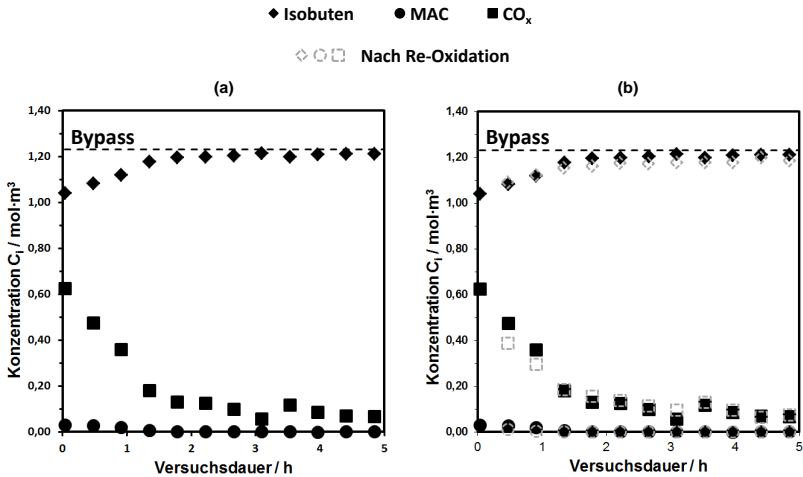


Abbildung 6.4: Abreaktion von Isobuten ohne Sauerstoffzufuhr, (a) frischer Katalysator und (b) Vergleich mit re-oxidiertem Katalysator (graue gestrichelte Symbole). $C_{Isobuten} = 6,4 \text{ Vol. - \%}$, $C_{N_2} = 93,6 \text{ Vol. - \%}$ bei $T_R = 420 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p_R = 1,86 \text{ bar}$. $\tau_{mod} = 271,4 \text{ kgKat} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$ bei $m_{Kat} = 5 \text{ g}$ und $\dot{V}_{ges} = 880 \text{ cm}_N^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Die Isobuten-Eingangskonzentration (Bypass) ist als gestrichelte Linie dargestellt.

6.4 Betriebsverhalten in der Oxidation von Isobuten

6.4.1 Temperatureinfluss

Dieser Abschnitt stellt den Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Isobutenumsatz und die Produktverteilung im Temperaturintervall von $380 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $420 \text{ }^\circ\text{C}$ dar. Es wurden auch niedrigere Reaktortemperaturen ($360 \text{ }^\circ\text{C}$ und $370 \text{ }^\circ\text{C}$) getestet, jedoch zündete die Reaktion bei diesen Temperaturen nicht. Erst ab einer Reaktortemperatur von $380 \text{ }^\circ\text{C}$ erfolgte die Zündung der Reaktion zuverlässig. Eine Reaktionsführung bei Temperaturen über $420 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde für alle betrachteten Isobutenkonzentrationen und Eduktverhältnisse getestet, jedoch konnte die Temperatur der Reaktionszone nicht konstant gehalten werden, da der verwendete integral betriebene Rohrreaktor nicht aktiv gekühlt

werden konnte und es zum thermischen Runaway, dem temperaturinduzierten Durchgehen der Reaktion, kam. Zudem erwies es sich während der Messungen als schwierig die Isothermie der Reaktionszone aufgrund der exothermen Reaktion ($\Delta T_{ad} \geq 250 \text{ K}$, basierend auf der gemessenen Produktverteilung) sicherzustellen, was zu einer zusätzlichen Streuung der Messwerte führte. Daher mussten viele Messpunkte verworfen werden, wodurch die Messdatenbasis für die Betrachtung des Betriebsverhaltens beschränkt ist. In den durchgeführten Messungen betrug die messbare maximale axiale Abweichung der Temperatur $\Delta T_{axial,max} = 2 \text{ K}$, womit die Katalysatorschüttung axial als isotherm betrachtet werden kann. Der Temperatureinfluss wurde in $20 \text{ }^\circ\text{C}$ -Schritten für alle Edukt-Verhältnisse bestimmt, wird jedoch hier anhand des Eduktgases mit $C_{Isobuten} = 6,4 \text{ Vol. - \%}$, $C_{O_2} = 12,8 \text{ Vol. - \%}$, $C_{N_2} = 71,1 \text{ Vol. - \%}$ und $C_{H_2O} = 9,7 \text{ Vol. - \%}$ exemplarisch gezeigt. In Anhang A.10.1 sind weitere Ergebnisse zum Temperatureinfluss in der partiellen Oxidation von Isobuten aufgeführt.

Abbildung 6.5 (a) zeigt den Isobutenumsatz über der modifizierten Verweilzeit für die betrachteten Reaktionstemperaturen. In der Abbildung ist die hohe Aktivität des M3-Katalysators zu erkennen, da bereits für sehr kurze Verweilzeiten hohe Isobutenumsätze erreicht werden. Allerdings wird Vollumsatz von Isobuten ($X_{Isobuten} = 1$) nicht erreicht, sondern der Isobutenumsatz verläuft für längere modifizierte Verweilzeiten annähernd konstant. Des Weiteren ist kein signifikanter Temperatureinfluss zu erkennen. Dies könnte zum einen darauf zurückzuführen sein, dass für alle Reaktionstemperaturen der dosierte Sauerstoff verbraucht ist. Dazu zeigt Abbildung 6.5 (b) den gemäß Gleichung 3.6 berechneten Sauerstoffumsatz. Da bei allen durchgeführten Messreihen vor Erreichen des Isobutenvollumsatzes der dosierte Sauerstoff aufgebraucht wurde und es mit der verwendeten Versuchsanlage nicht möglich war isotherme Reaktionsbedingungen bei höheren Sauerstoffkonzentrationen zu realisieren ist der Isobutenumsatz beschränkt. Zum anderen könnte das Fehlen eines signifikanten Temperatureinflusses die Folge von Überhitzung der Katalysatorpartikeln bzw. des Fluidfilms um den Katalysator sein. Die entsprechenden rechnerischen Betrachtungen sind in Anhang A.12.4 gezeigt.

Abbildung 6.6 zeigt die Selektivität zu MAC, CO_x und MAA als Funktion des Isobutenumsatzes. Wie zu erkennen ist, werden für alle Reaktortemperaturen ähnliche Selektivitäten erzielt, die sich um einen Isobutenumsatz von $X_{Isobuten} = 85 \text{ \%}$ häufen. Somit kann aus der Abbildung kein Temperatureinfluss auf die Produktbildung abgeleitet werden. Da weder für den Isobutenumsatz noch für die Produktbildung ein Temperatureinfluss bestimmt werden

konnte ist zu vermuten, dass Überhitzung vorliegt, wodurch der Umsatz und die Selektivität beeinflusst wird. Damit können die Messwerte lediglich zum aufzeigen möglicher Tendenzen herangezogen werden.

Abbildung 6.7 zeigt die MAC-Ausbeute über dem Isobutenumsatz. Da weder für den Isobutenumsatz noch für die Selektivität zu MAC ein Temperatureinfluss abzuleiten ist, werden bei allen Reaktortemperaturen annähernd gleiche MAC-Ausbeuten erzielt. Dabei stellt die Diagonale den Grenzfall dar, wenn die Selektivität zu MAC konstant eins beträgt, und soll als Orientierungshilfe dienen.

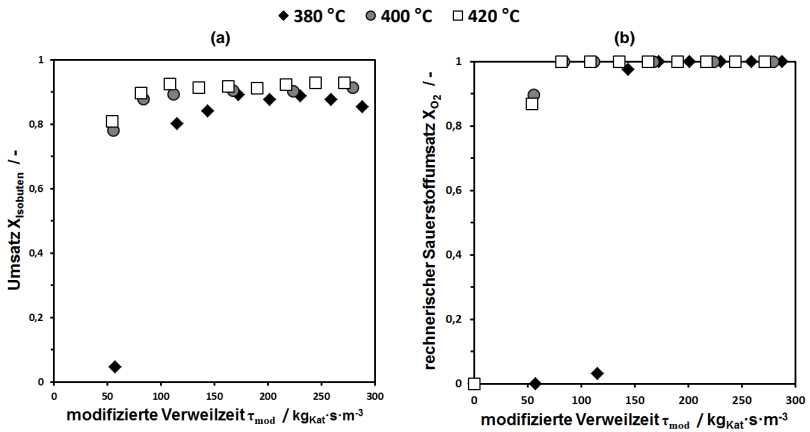


Abbildung 6.5: Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Isobutenumsatz (a) und den rechnerischen Sauerstoffumsatz (b) als Funktion der modifizierten Verweilzeit. $C_{\text{Isobuten}} = 6,4 \text{ Vol.} - \%$, $C_{\text{O}_2} = 12,8 \text{ Vol.} - \%$, $C_{\text{N}_2} = 71,1 \text{ Vol.} - \%$, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 9,7 \text{ Vol.} - \%$.

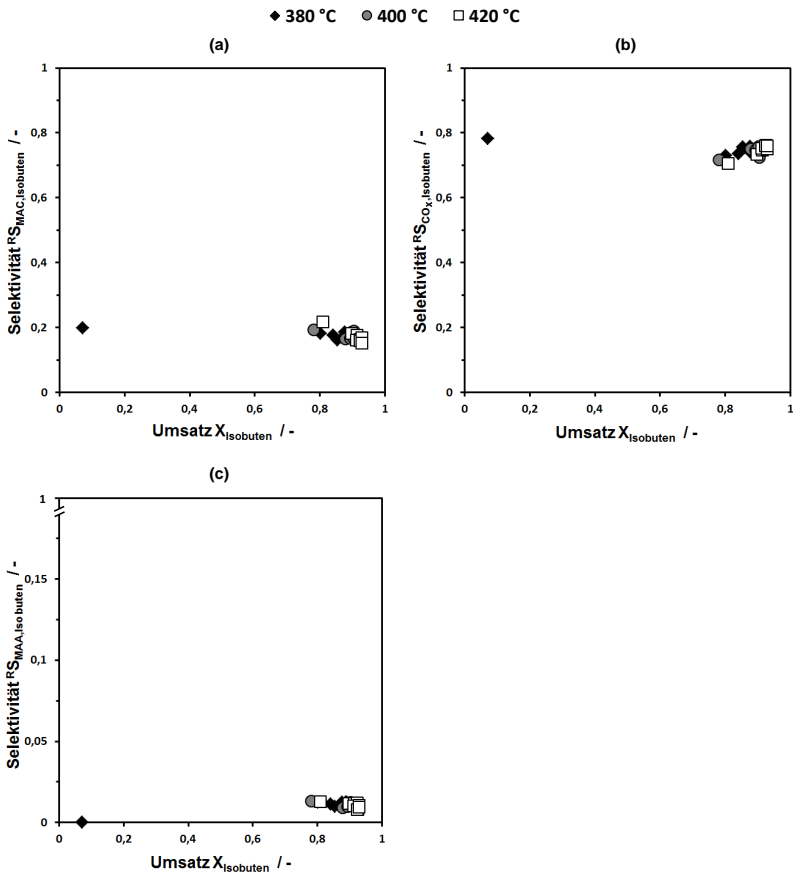


Abbildung 6.6: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Selektivität zu MAC (a), CO_x (b) und MAA (c) über dem Isobutenumsatz. $C_{Isobuten} = 6,4 \text{ Vol.} - \%$, $C_{O_2} = 12,8 \text{ Vol.} - \%$, $C_{N_2} = 71,1 \text{ Vol.} - \%$, $C_{H_2O} = 9,7 \text{ Vol.} - \%$.

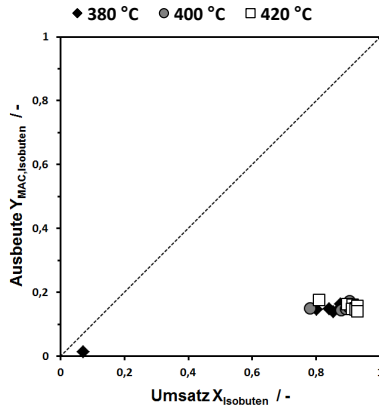


Abbildung 6.7: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die MAC-Ausbeute über dem Isobutenumsatz. $C_{Isobuten} = 6,4 \text{ Vol. - \%}$, $C_{O_2} = 12,8 \text{ Vol. - \%}$, $C_{N_2} = 71,1 \text{ Vol. - \%}$, $C_{H_2O} = 9,7 \text{ Vol. - \%}$. Die Diagonale stellt den Grenzfall ohne die Bildung von Neben- und Folgeprodukten dar ($R_{SMAC,Isobuten} = 1$) und soll als Orientierungshilfe dienen.

6.4.2 Einfluss der Sauerstoffkonzentration

Im Folgenden wird der Einfluss der Sauerstoff-Eingangskonzentration auf den Isobutenumsatz und die Selektivitäten zu den Produktspezies dargestellt. Da wie in Abschnitt 6.4.1 gezeigt aufgrund des verbrauchten Sauerstoffs bzw. der Überhitzung kein Temperatureinfluss bestimmt werden konnte, dienen die im Folgenden dargestellten Messwerte zum Einfluss der Sauerstoffkonzentration lediglich als mögliche Tendenzen. Für die Reaktion von Isobuten zu MAC ohne Neben- und Folgeprodukte beträgt das stöchiometrische Edukt-Verhältnis O_2 :Isobuten = 1:1. Durch die Bildung der Neben- und Folgeprodukte wird zusätzlicher Sauerstoff verbraucht. Daraus ergibt sich bei einem Isobutenumsatz von $X_{Isobuten} = 90 \%$ für die gemessene Produktverteilung die Stöchiometrie O_2 :Isobuten = 1,9:1. Um den Einfluss der Sauerstoffkonzentration darzustellen, sind im Folgenden der Isobutenumsatz sowie die Selektivitäten für eine Isobuten-Eingangskonzentration von $C_{Isobuten} = 6,4 \text{ Vol. - \%}$ bei einer Reaktionstemperatur von 420 °C für verschiedene Sauerstoff-Eingangskonzentrationen gezeigt. Anhang A.10.2 zeigt weitere Ergebnisse zur Variation der Sauerstoff-Eingangskonzentration.

Der Isobutenumsatz und der rechnerische Sauerstoffumsatz sind in Abbildung 6.8 über der modifizierten Verweilzeit für die verschiedenen Sauerstoffeingangskonzentrationen aufgetragen. In Abbildung 6.8 (a) ist zu erkennen, dass mit steigendem O_2 :Isobuten-Verhältnis der Isobutenumsatz zunimmt. Es wird nur für die höchste Sauerstoff-Eingangskonzentration von $C_{O_2, \text{ein}} = 19,2 \text{ Vol.} - \%$ annähernd Isobutenvollumsatz erreicht. Dabei liegt rechnerisch bei allen modifizierten Verweilzeiten Sauerstoffvollumsatz vor, vergleiche Abbildung 6.8 (b). Aus der Abbildung ist keine einheitliche Veränderung der Selektivitäten mit Variation der Sauerstoffkonzentration abzuleiten. Da die MAC-Ausbeute nach Gleichung 3.10 mit der kohlenstoffnormierten Selektivität berechnet wird, spiegelt sich dieses widersprüchliche Verhalten in den MAC-Ausbeuten wieder, vergleiche Abbildung 6.11. Im Rahmen dieser Arbeit konnte keine Erklärung gefunden werden, weshalb die kohlenstoffnormierte MAC-Selektivität dieses Verhalten zeigt.

Zusätzlich wurde die sauerstoffnormierte Selektivität zu MAC berechnet. Da in fast allen betrachteten Einstellungen Sauerstoff-Vollumsatz erreicht wird, bilden die Messpunkte der Selektivität zu MAC in der Auftragung über dem rechnerischen Sauerstoffumsatz eine Punktwolke bei Umsatz $X_{O_2} = 1$. Um die Lage der Messwerte zueinander besser ersichtlich zu machen, zeigt Abbildung 6.10 die Selektivität zu MAC (a) und CO_x (b) über der modifizierten Verweilzeit, für die Messwerte, bei denen Sauerstoffvollumsatz erreicht wurde. In der Abbildung ist zu erkennen, dass mit abnehmender Sauerstoff-Eingangskonzentration, tendenziell höhere MAC-Selektivitäten erreicht werden. Es ist zu vermuten, dass aufgrund der niedrigeren Sauerstoffkonzentration die Weiter-Oxidation zu CO_x reduziert werden kann. Festzuhalten ist, dass mit abnehmender Sauerstoffkonzentration die MAC-Selektivität tendenziell zunimmt, weshalb für die MAC-Bildung bei konstanter Isobuten-Eingangskonzentration die Sauerstoffkonzentration so gering wie möglich gewählt werden sollte.

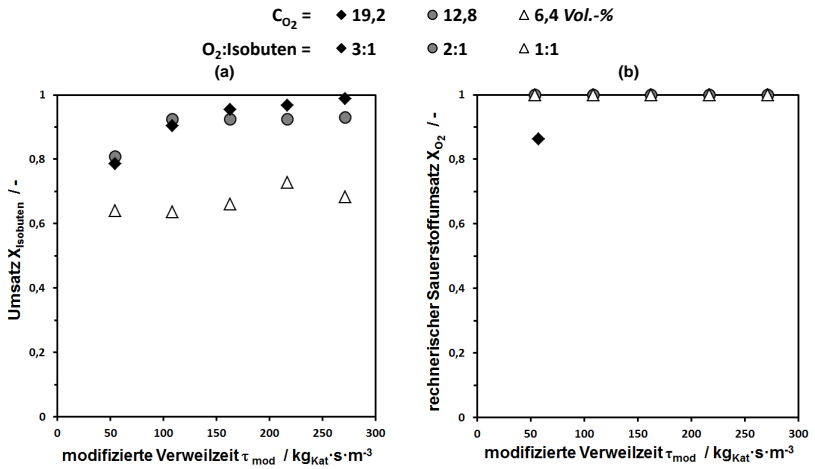


Abbildung 6.8: (a) Isobutenumsatz und (b) rechnerischer Sauerstoffumsatz als Funktion der modifizierten Verweilzeit für die Eduktverhältnisse $\text{O}_2:\text{Isobuten} = 1:1, 2:1, 3:1$ bei $C_{\text{Isobuten}} = 6,4 \text{ Vol.-%}$ und $T_R = 420 \text{ }^\circ\text{C}$.

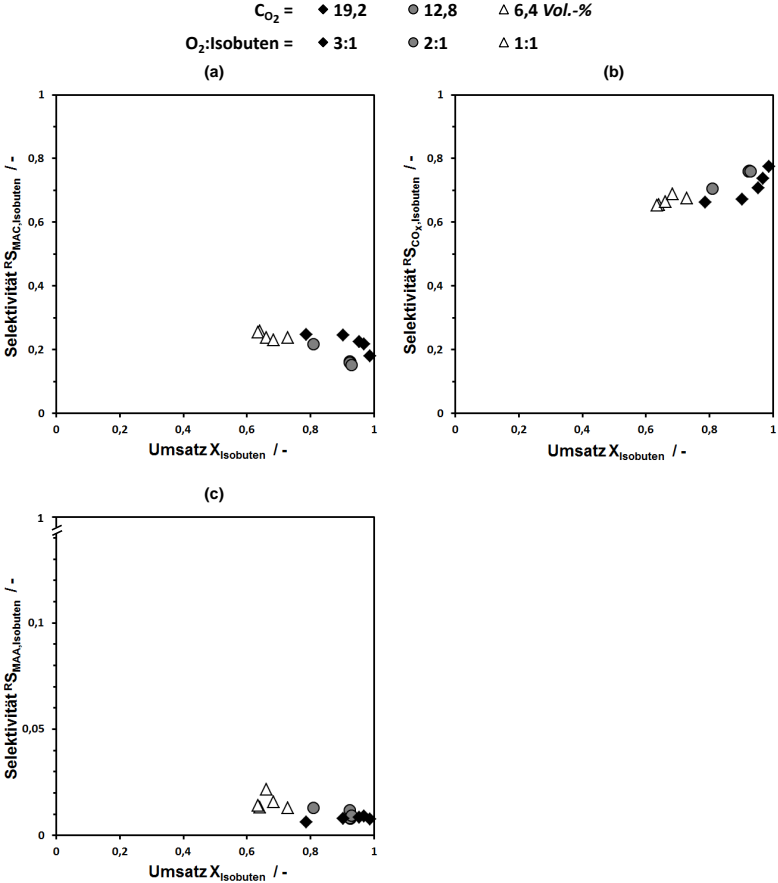


Abbildung 6.9: Kohlenstoffnormierte Selektivität zu MAC (a), CO_x (b) und MAA (c) über dem Isobutenumsatz. $C_{Isobuten} = 6,4 Vol. - \%$ bei $O_2:isobuten = 1:1, 2:1, 3:1$ und $T_R = 420 \text{ }^\circ C$.

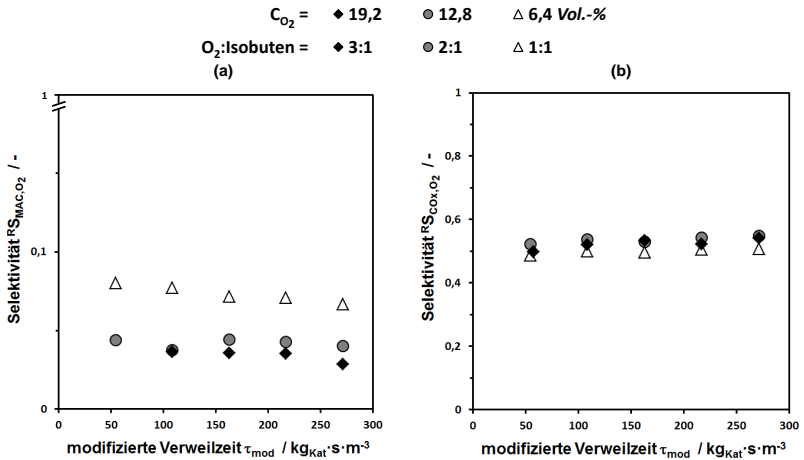


Abbildung 6.10: Sauerstoffnormierte Selektivität zu MAC (a) und CO_x (b) als Funktion der modifizierten Verweilzeit für $X_{O_2} = 1$. $C_{Isobuten} = 6,4 \text{ Vol.} - \%$ bei O_2 :Isobuten = 1:1, 2:1, 3:1 und $T_R = 420 \text{ }^\circ\text{C}$.

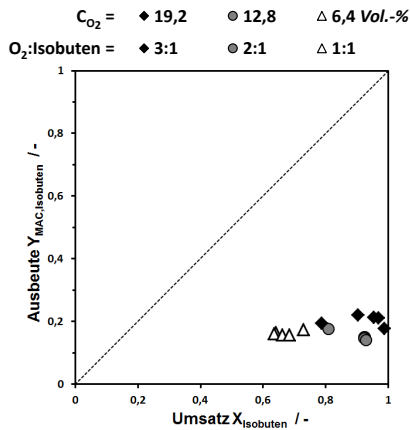


Abbildung 6.11: MAC-Ausbeute über dem Isobutenumsatz. $C_{Isobuten} = 6,4 \text{ Vol.} - \%$ bei O_2 :Isobuten = 1:1, 2:1, 3:1 und $T_R = 420 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Diagonale stellt den Grenzfall ohne die Bildung von Neben- und Folgeprodukten dar ($^R S_{MAC,Isobuten} = 1$) und soll als Orientierungshilfe dienen.

6.4.3 Einfluss der Isobutenkonzentration

Um den Einfluss der Isobutenkonzentration auf den Umsatz und die Produkt-Selektivitäten zu untersuchen, wird in diesem Abschnitt die Isobuten-Eingangskonzentration bei konstanter Sauerstoff-Eingangskonzentration variiert. Dazu sind für die Isobuten-Eingangskonzentrationen 3 Vol. - %, 6,4 Vol. - % und 10 Vol. - % die Umsätze und Produktselektivitäten bei einer konstanten Sauerstoff-Eingangskonzentration von 10 Vol. - % und 20 Vol. - % bei einer Reaktortemperatur $T_R = 420\text{ }^\circ\text{C}$ gezeigt. Weitere Ergebnisse der Versuchsreihen sind in Anhang A.10.3 gezeigt.

In Abbildung 6.12 (a) ist zu erkennen, dass abhängig von der Isobuten-Eingangskonzentration unterschiedliche Umsatzverläufe erhalten werden. Im betrachteten Bereich der modifizierten Verweilzeit ist kein einheitlicher Einfluss der Isobuten-Eingangskonzentration auf den Isobutenumsatz festzustellen. Da Überhitzung des Katalysators und des Fluidfilms direkt von der durch Reaktion freigesetzten Wärme abhängt, ist zu vermuten, dass die unterschiedlichen Umsatzverläufe bei Variation der Isobuten-Eingangskonzentration eine direkte Folge von Überhitzung sein können. Daher können anhand der dargestellten Ergebnisse nur mögliche Tendenzen des Isobutenkonzentration-Einflusses aufgezeigt werden.

Es konnte nur bei einer Isobuten-Eingangskonzentration von 3 Vol. - % und einem Eduktverhältnis von $\text{O}_2\text{:Isobuten} = 3,33\text{:}1$ ein rechnerischer Sauerstoffumsatz $X_{\text{O}_2} < 1$ erzielt werden, vergleiche Abbildung 6.12 (b). Wie zu erkennen ist, ergeben sich widersprüchliche Trends bei Variieren der Isobuten-Eingangskonzentration. Zunächst wird durch Reduktion der Isobutenkonzentration erwartungsgemäß der Isobutenumsatz gesteigert. Durch weiteres Verringern der Isobuten-Eingangskonzentration ist ein Rückgang des Isobutenumsatzes insbesondere bei kurzen modifizierten Verweilzeiten trotz Sauerstoffüberschuss zu beobachten. Um eine Vergleichsgrundlage zu schaffen wurden ergänzend Versuchsreihen bei einer konstanten Sauerstoff-Eingangskonzentration von 20 Vol. - % durchgeführt, die in Abbildung 6.13 dargestellt sind. An dieser Stelle sei vorweggenommen, dass dabei die Isobuten-Eingangskonzentration nicht auf 3 Vol. - % reduziert werden konnte, da die Überhitzung des Katalysators, verbunden mit dem thermischen Runaway des Reaktors, während der Messungen das Abbrechen der Messreihen erforderte. Des Weiteren war es nicht möglich die Isobuten-Eingangskonzentration weiter zu erhöhen ($C_{\text{Isobuten}} > 10\text{ Vol. - \%}$) und gleichzeitig einen sicheren

Anlagenbetrieb zu gewährleisten. Abbildung 6.13 zeigt den Isobutenumsatz über der modifizierten Verweilzeit für eine Sauerstoff-Eingangskonzentration von 20 Vol. - %. Aus der Abbildung geht hervor, dass für beide Isobutenkonzentrationen ein ähnlicher Umsatzverlauf erreicht wird. Durch den Vergleich von Abbildung 6.12 mit Abbildung 6.13 ergeben sich für die ähnlichen Eduktverhältnisse O_2 :Isobuten = 3,33:1 und 3,1:1, abhängig von der Sauerstoff-Eingangskonzentration, unterschiedliche Isobutenumsatzverläufe. Dies bestätigt die Eingangs-Vermutung, dass die unterschiedlichen Isobutenumsatzverläufe eine Folge der Überhitzung sind und somit keine Aussage über den Konzentrationseinfluss von Isobuten getroffen werden kann.

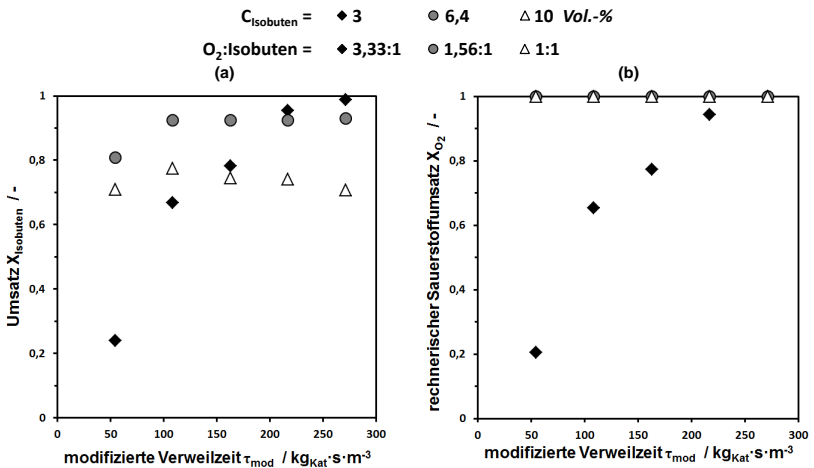


Abbildung 6.12: (a) Isobutenumsatz und (b) rechnerischer Sauerstoffumsatz als Funktion der modifizierten Verweilzeit. $C_{O_2} = 10 \text{ Vol. - \%}$ für die Isobutenkonzentrationen $C_{\text{Isobuten}} = 3, 6,4, 10 \text{ Vol. - \%}$ und $T_R = 420 \text{ }^\circ\text{C}$.

Abbildung 6.14 zeigt die Selektivitäten zu MAC, CO_x und MAA als Funktion des Isobutenumsatzes. Aus der Abbildung sind ähnliche Tendenzen wie bereits beim Sauerstoffeinfluss, Abbildung 6.9, zu erkennen. Es geht aus der Abbildung 6.14 (a) hervor, dass die Selektivität zu MAC zwar mit abnehmender Isobuten-Eingangskonzentration zunächst abnimmt und zu höheren Umsätzen verschoben wird, aber für die geringste Isobutenkonzentration im gesamten

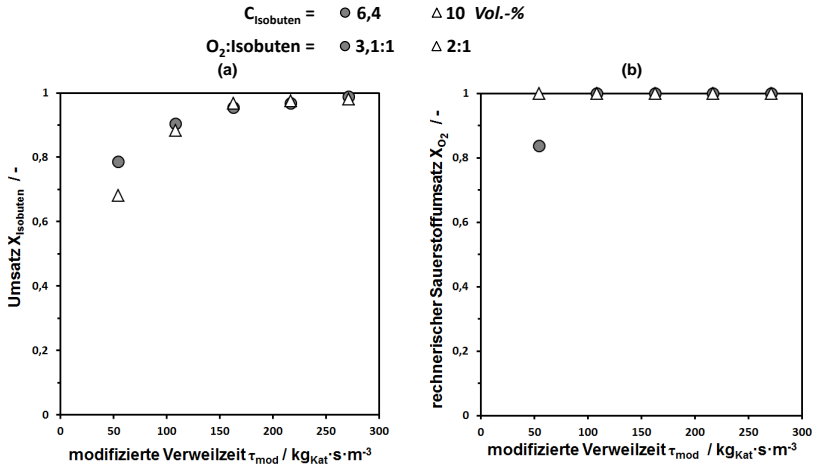


Abbildung 6.13: (a) Isobutenumsatz und (b) rechnerischer Sauerstoffumsatz als Funktion der modifizierten Verweilzeit. $C_{O_2} = 20 \text{ Vol.}\%$ für die Isobutenkonzentrationen $C_{\text{Isobuten}} = 6,4, 10 \text{ Vol.}\%$ und $T_R = 420 \text{ }^\circ\text{C}$.

Umsatzbereich die höchste Selektivität zu MAC erreicht wird. Weshalb die MAC-Selektivität bei $C_{\text{Isobuten}} = 6,4 \text{ Vol.}\%$ ($O_2:\text{Isobuten} = 1,56:1$) geringer ist als bei den anderen Isobutenkonzentrationen, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Es kann kein Trend abgeleitet werden wie die kohlenstoffnormierte MAC- und CO_x -Selektivität durch die Veränderung der Isobuten-Eingangskonzentration beeinflusst werden.

Abbildung 6.15 zeigt die Selektivität zu MAC und CO_2 über dem Isobutenumsatz für eine Sauerstoff-Eingangskonzentration von $20 \text{ Vol.}\%$ im Eduktgas. Wie aus dem Vergleich von Abbildung 6.15 (a) mit Abbildung 6.14 (a) zu erkennen ist, werden für ähnliche Eduktverhältnisse abweichende Selektivitätsverläufe erhalten. Da der Selektivitätsverlauf von der jeweiligen Isobuten-Eingangskonzentration abhängt, ist damit aus dem Verlauf der kohlenstoffnormierten Selektivitäten kein eindeutiger Einfluss der Isobuten-Eingangskonzentration ableitbar.

Um einen möglichen Einfluss der Isobuten-Eingangskonzentration auf die MAC- und CO_x -Bildung aufzuzeigen, wird, wie bereits in Abschnitt 6.4.2, die sauerstoffnormierte Selektivität zu MAC und CO_x über der modifizierten

Verweilzeit aufgetragen. In der Auftragung über dem Sauerstoffumsatz würden die Messwerte zu einer Punktwolke zusammenfallen, da in fast allen betrachteten Einstellungen Sauerstoff-Vollumsatz erreicht wird. In Abbildung 6.10 ist exemplarisch die sauerstoffnormierte Selektivität zu MAC (a) und CO_x (b) über der modifizierten Verweilzeit bei einer Sauerstoff-Eingangskonzentration von 10 Vol. - % gezeigt. Es sind nur die Werte für $C_{\text{Isobuten}} = 6,4 \text{ Vol. - \%}$ und 10 Vol. - % aufgetragen. Da für $C_{\text{Isobuten}} = 3 \text{ Vol. - \%}$ nur für die längste modifizierte Verweilzeit Sauerstoff-Vollumsatz erreicht wird, wird auf die Darstellung verzichtet, da aus der Lage eines Punktes keine Aussage getroffen werden kann. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, wird mit steigender Isobuten-Eingangskonzentration, tendenziell eine höhere MAC-Selektivität erreicht. Somit ist zu vermuten, dass für die MAC-Bildung bei konstanter Sauerstoff-Eingangskonzentration die Isobutenkonzentration so hoch wie möglich gewählt werden sollte. Dies bestätigt, die Messwerte zum Einfluss der Sauerstoffkonzentration.

Auf die Darstellung der MAC-Ausbeute als Funktion des Isobutenumsatzes wird an dieser Stelle verzichtet, da diese lediglich eine Wiederholung der widersprüchlichen Tendenzen der kohlenstoffnormierten Reaktorselectivität ist.

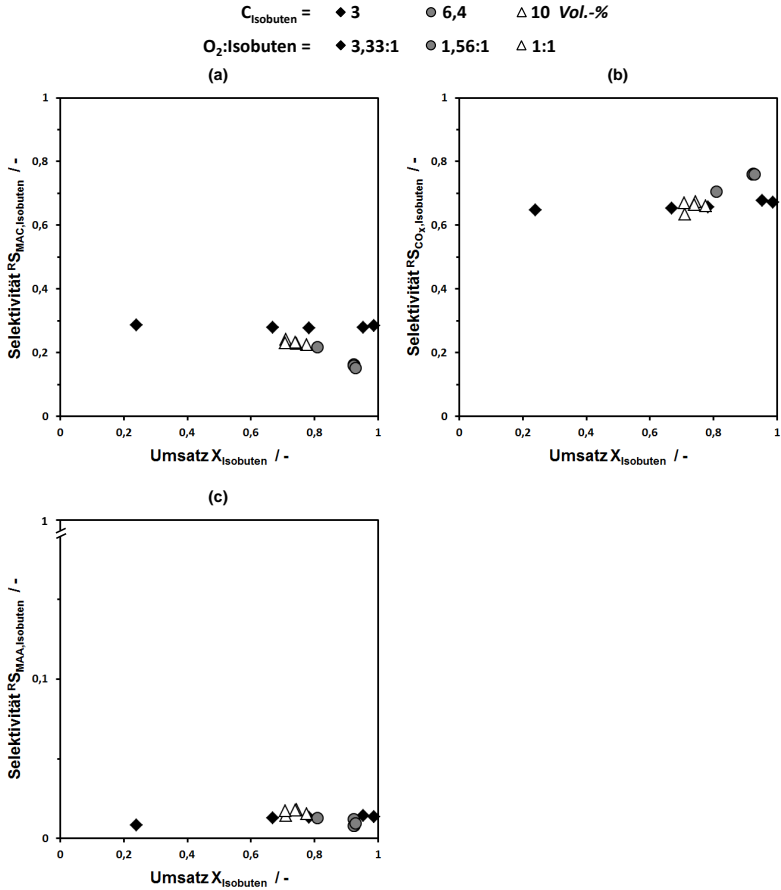


Abbildung 6.14: Selektivität zu MAC (a), CO_x (b) und MAA (c) über dem Isobutenumsatz für eine konstante Sauerstoff-Eingangskonzentration $C_{O_2} = 10 \text{ Vol. - \%}$ und den Isobutenkonzentrationen $C_{\text{Isobuten}} = 3, 6,4, 10 \text{ Vol. - \%}$ bei $T_R = 420 \text{ }^\circ\text{C}$.

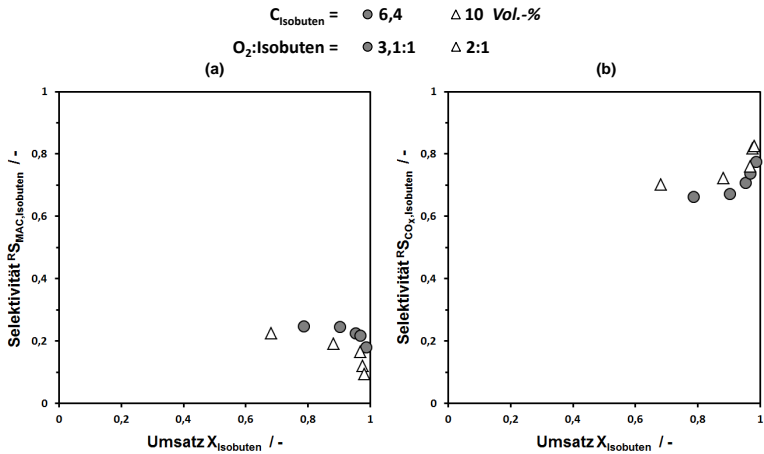


Abbildung 6.15: Selektivität zu MAC (a) und CO_x (b) über dem Isobutenumsatz. $C_{O_2} = 20 \text{ Vol.-%}$ für die Isobutenkonzentrationen $C_{\text{Isobuten}} = 3, 6,4, 10 \text{ Vol.-%}$ und $T_R = 420 \text{ }^\circ\text{C}$.

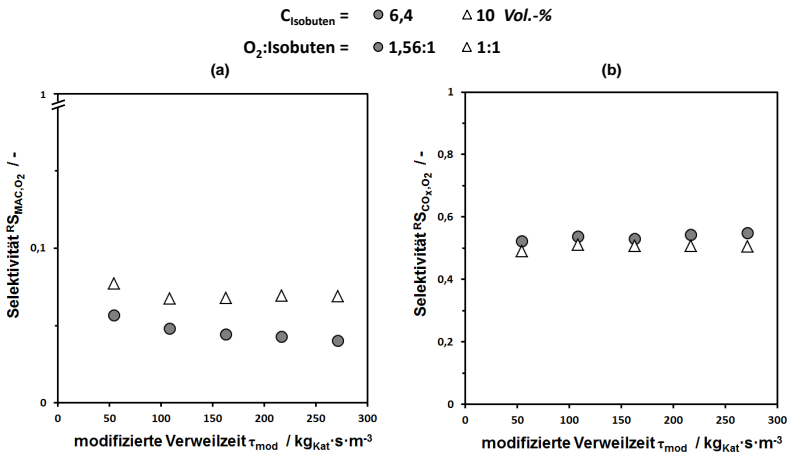


Abbildung 6.16: MAC-Selektivität (a) und CO_x -Selektivität (b) als Funktion der modifizierten Verweilzeit. $C_{O_2} = 10 \text{ Vol.-%}$ für die Isobutenkonzentrationen $C_{\text{Isobuten}} = 6,4$ und 10 Vol.-% bei $T_R = 420 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.4.4 Leistungsmerkmale des M3-Katalysators und Vergleich mit Literaturwerten

In den Abschnitten 6.4.1, 6.4.2 und 6.4.3 wurde gezeigt, dass der M3-Katalysator für die Direktoxidation von Isobuten zu MAC nicht geeignet ist. Der Katalysator weist im Vergleich zu den sogenannten M1- und M2-Phasen zwar eine höhere Aktivität in der Oxidation von Isobuten auf, ist dabei aber weniger selektiv. Um die Leistungsfähigkeit besser vergleichen zu können wird die RZA herangezogen. Anders als bei den Betrachtungen zuvor, dient in der Auftragung der RZA die WHSV als Zeitmaß. Die modifizierte Verweilzeit τ_{mod} , berechnet aus dem Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen, berücksichtigt die absolut dosierten Massenströme nicht und ist somit nur ein Maß für die Kontaktzeit des Reaktionsgemisches mit dem Katalysator. Als Maß für die zeitabhängige Belastung des Katalysators wird die WHSV herangezogen, da diese den dosierten Isobuten-Eduktmassenstrom mit der Katalysatormasse ins Verhältnis setzt. Die WHSV wird gemäß Gleichung 3.13 aus dem Quotienten von Isobuten-Massenstrom und Katalysatormasse berechnet. Durch die Auftragung der RZA über der WHSV wird der Vergleich der Leistungsfähigkeit unterschiedlicher Katalysatoren erleichtert. Die RZA an MAC ist in Abbildung 6.17 bei einer Reaktortemperatur von 420 °C über der WHSV aufgetragen. In Anhang A.11 sind die erzielbaren RZA an MAC bei 380 °C und 400 °C gezeigt. Der Vergleich mit Heteropolysäure-Katalysatoren ist nicht möglich, da zum einen nur wenige Arbeiten zur Oxidation von Isobuten berichtet werden und zum anderen unterscheiden sich die Reaktionsbedingungen der berichteten Arbeiten deutlich zu den hier betrachteten. Zum Beispiel in der Arbeit von Ai: die Isobuten-Eingangskonzentration beträgt ca. $C_{Isobuten} \approx 1 \text{ Vol.} - \%$, die WHSV ist über eine Größenordnung kleiner und es werden nur Reaktionstemperaturen unter 350 °C untersucht, da ab 350 °C die thermische Zersetzung der Heteropolysäure-Katalysatoren die katalytische Leistungsfähigkeit verfälscht, [137].

An dieser Stelle soll nochmal betont werden, dass im Fokus dieser Arbeit ein Katalysator-Material steht, dessen katalytische Leistungsfähigkeit aufgrund eines Berechnungsfehlers in der Auswertung überschätzt wurde. Für das Ziel MAC herzustellen, ist der eingesetzte M3-Katalysator aufgrund der geringen Selektivität zu MAC ungeeignet und wäre ohne den Berechnungsfehler bereits im Vorfeld verworfen worden.

López Nieto et al. [71] berichten eine Raum-Zeit-Ausbeute an MAC von ca. $0,5 \text{ kg}_{MAC} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kg}_{Kat}^{-1}$ bei $380 \text{ }^\circ\text{C}$ für M1/M2-Mischoxid-Katalysatoren und vergleichbarem Eduktgasgemisch. Bei gleicher Reaktionstemperatur können mit dem M3-Katalysator ebenfalls maximale RZA an MAC von ca. $0,5 \text{ kg}_{MAC} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kg}_{Kat}^{-1}$ erreicht werden. Bei höheren Reaktionstemperaturen und Anwenden einer größeren WHSV kann der Durchsatz und damit die MAC-RZA zwar auf ca. $1,2 \text{ kg}_{MAC} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kg}_{Kat}^{-1}$ bei $420 \text{ }^\circ\text{C}$ gesteigert werden, wie in der Abbildung 6.17 zu erkennen ist, aber das Hauptprodukt ist CO_x mit einer RZA von ca. $6 \text{ kg}_{MAC} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kg}_{Kat}^{-1}$. Somit stellt der M3-Katalysator keine technische Alternative zu den bestehenden Katalysatorsystemen dar um MAC herzustellen, da der Großteil des Isobutens zu CO_x umgesetzt wird.

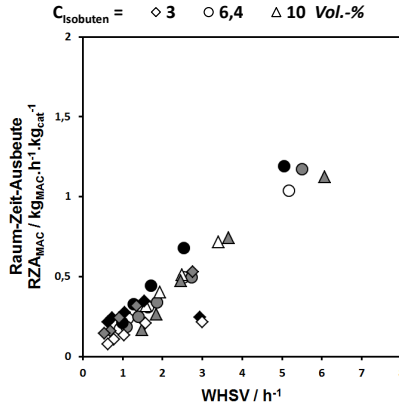


Abbildung 6.17: RZA an MAC über der WHSV bei $T_R = 420 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Färbung der Symbole kennzeichnet das Eduktverhältnis O_2 :Isobuten = 1:1 (weiß), 2:1 (grau), 3:1 (schwarz).

7 Zusammenfassung

Methacrolein und Methacrylsäure sind in der chemischen Industrie wichtige Ausgangsmaterialien für Polymethylmethacrylat, das vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in Acrylgläsern, Beschichtungsmitteln und Hightechanwendungen als Additive oder in der Elektrotechnik findet. In diesem Zusammenhang ist Methacrylsäure, das Edukt für Methylmethacrylat, als zentrale Verbindung einzuordnen. Methacrylsäure sowie ihre Ester werden industriell hauptsächlich direkt über den Acetoncyanhydrin-Prozess synthetisiert. Durch die Veränderung der Rohstoffbasis in der chemischen Industrie stellen sich immer neue Herausforderungen an die Prozesse durch die Rohstoffkosten und deren Verfügbarkeit. Neben der Prozessoptimierung rückte die Suche nach alternativen Synthesewegen immer mehr in den Fokus der Forschung. Die BASF entwickelte eine Aufbausynthese, basierend auf Ethen, in dem Methacrolein als Zwischenprodukt in einer heterogen katalysierten Gasphasenreaktion zu Methacrylsäure oxidiert wird. Eine weitere Alternative ist die katalytische Direktoxidation von C_4 -Kohlenwasserstoffen zu Methacrolein und insbesondere Methacrylsäure. Der Vorteil der Direktsynthese von Methacrolein bzw. Methacrylsäure, basierend auf C_4 -Kohlenwasserstoffen, ist, dass keine Ketenaufbauschritte benötigt werden, da Edukt und Produkt dieselbe Anzahl an Kohlenstoffatomen und einen ähnlichen Molekülaufbau aufweisen. Für die Direktsynthese werden verschiedene Katalysatoren und Reaktionsbedingungen berichtet. Dabei gilt die Direktoxidation zu Methacrolein bzw. Methacrylsäure aus Isobutan als besonders interessant. Allerdings weist Isobutan eine geringe Reaktivität auf, weshalb eine geringe Produktivität die industrielle Anwendung des Prozesses beeinträchtigt. Des Weiteren weisen die hierfür als aktiv und selektiv berichteten Heteropolysäure-Katalysatoren eine geringe thermische Stabilität auf und zersetzen sich bei Reaktionstemperaturen, die für die Aktivierung des Alkans benötigt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Mo-V-Te-Nb-Mischoxid in der Oxidation von Isobutan und Isobuten untersucht, da diese Mischoxide als geeignete Alternativen zu den Heteropolysäuren berichtet werden. Aus der Literatur ist

bekannt, dass diese Katalysatoren aktiv und selektiv in der Oxidation von C₃-Kohlenwasserstoffen zu Acrolein und Acrylsäure sind und eine höhere thermische Stabilität als Heteropolysäuren besitzen. Dabei werden die katalytischen Eigenschaften durch die Kristallstruktur des Mischoxids und die Reaktionsbedingungen beeinflusst.

An dieser Stelle soll hervorgehoben werden, dass aufgrund eines Berechnungsfehlers in der Auswertung die katalytische Leistungsfähigkeit des Katalysatormaterials überschätzt wurde und somit im Fokus dieser Arbeit ein Katalysator steht, der keine technische Verbesserung zu dem bislang besten bekannten Mo-basierten Katalysator mit der Bezeichnung M1 darstellt.

Der Berechnungsfehler konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht festgestellt werden, da die Kohlenstoff-Bilanz, permanent überwacht durch ein IR-Spektrometer, immer geschlossen war. Darauf aufbauend wurde die Menge an CO berechnet, da aus Literaturangaben angenommen werden musste, dass in der Reaktion CO als Produkt gebildet wird. Da die Kohlenstoff-Bilanz in allen Messungen erfüllt war, musste die Kohlenstoffmenge die nicht in den durch den Gaschromatographen gemessenen Kohlenwasserstoff-Produktspezies bzw. CO₂ gebunden war, CO sein. Da die Stoff-Bilanz um die gesamte Versuchsanlage erfüllt war, zog sich somit der Berechnungsfehler vollständig durch die Untersuchung der Oxidation von Isobuten. Wäre die geringe Selektivität zu MAC bzw. MAA zuvor entdeckt worden, wäre der Katalysator natürlich verworfen worden.

Mittels Hydrothermal-Synthese wurde das verwendete Mo-V-Te-Nb-Mischoxid mit der nominalen Zusammensetzung $Mo_7V_{0,3}Te_{0,23}Nb_{0,215}O_x$ hergestellt und in ruhender Luft bei 600 °C kalziniert. Die Katalysatorpartikeln sind unporös und besitzen daher eine sehr geringe spezifische Oberfläche von $1,38 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Das Mischoxid weist von der Literatur abweichende Kristallphasen auf. In der Literatur werden die sogenannten M1- und M2-Phasen als gewünschte Phasen für die partielle Direktoxidation berichtet. Das im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Mischoxid weist ebenfalls eine Mischung zweier Phasen auf: 8 Gew. - % der sogenannten M2-Phase und 92 Gew. - % einer neuen kristallinen Phase, die als M3-Phase bezeichnet wurde. Die Zusammensetzung der M3-Phase wurde zu $Mo_{5,8}V_{0,12}Nb_{0,08}Te_{0,003}O_x$ bestimmt. Das führt zu dem Schluss, dass Tellur in der M2-Phase angereichert ist. Abschließend konnte nicht geklärt werden, ob Tellur in der M3-Phase nur in Spuren oder überhaupt nicht enthalten ist. Die Struktur der neuen Kristallphase ist orthorhombisch und aus der **Raumgruppe Pbnm #62** mit substituierten Vanadium-, Niob- und möglicherweise Tellur-Ionen aufgebaut.

Das kalzinierte $Mo_7V_{0,3}Te_{0,23}Nb_{0,215}O_x$ -Mischoxid, bezeichnet als M3-Katalysator, wurde in der Direktoxidation von Isobutan und Isobuten eingehender untersucht. Im Fokus stand dabei günstige Reaktionsbedingungen für die Bildung von Methacrolein und Methacrylsäure zu identifizieren, da bislang nur wenige Arbeiten, die den Einfluss der Reaktionsbedingungen untersuchen, veröffentlicht wurden. Die in Vorversuchen als geeignet identifizierte Zusammensetzung wurde zunächst in der Oxidation von Isobutan getestet. Dabei wurde die Isobutankonzentration gemäß Literaturerkenntnissen zu 21,5 Vol. - % festgelegt und die Reaktionstemperatur zwischen 380 °C und 450 °C sowie die Sauerstoff-Eingangskonzentration zwischen 8,6 Vol. - % und 43 Vol. - % variiert. Die wichtigsten Ergebnisse werden im Folgenden zusammengefasst. In der Oxidation von Isobutan wurde die Abhängigkeit der Aktivität und Selektivität von der Reaktionstemperatur und der Sauerstoffkonzentration untersucht. Dafür wurden isotherme Messungen an dem M3-Katalysator durchgeführt. Dabei wurden die Verbrennungsprodukte CO und CO₂ sowie Methacrolein und Isobuten als Hauptprodukte gebildet. Als Nebenprodukte wurden Methacrylsäure sowie Methan, Ethen, Propen, Aceton, Acrolein, Essigsäure und Acrylsäure in Spuren detektiert. Die gewonnenen experimentellen Daten zeigen, dass höhere Reaktionstemperaturen die Aktivität steigern. Als besonders günstig wurden in den Messungen Temperaturen über 420 °C identifiziert, um hohe Ausbeuten an Methacrolein zu erzielen. Des Weiteren konnte durch unterstöchiometrisches Dosieren von Sauerstoff die Selektivität zu Methacrolein gesteigert werden. Trotz hoher Temperaturen war aufgrund des unterstöchiometrischen Sauerstoffs der Isobutanumsatz limitiert und erreichte das Maximum bei 15 %. Vergleichsexperimente mit Isobuten als Edukt wurden durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Dehydrierung von Isobutan zu Isobuten den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt darstellt, da in den Messungen Isobuten als weiteres Hauptprodukt detektiert wurde. Zunächst wurden Versuche bei gleicher Feedzusammensetzung wie in den Messungen mit Isobutan durchgeführt, jedoch mit Isobuten als Edukt. Messreihen im Temperaturintervall von 380 °C bis 450 °C zeigten, dass auch in der Oxidation von Isobuten hohe Temperaturen günstig für die Reaktionsführung sind. Durch den Einsatz von Isobuten konnte bei gleicher Reaktionstemperatur die Methacrolein-Ausbeute signifikant gesteigert werden. Bei Reaktionstemperaturen ab 420 °C stieg die Methacrolein-Ausbeute auf das Achtfache. Dabei ist die erhöhte Ausbeute auf einen höheren Umsatz sowie eine gesteigerte Selektivität zu Methacrolein bei gleicher modifizierte Verweilzeit und Temperaturen über 420 °C zurückzuführen.

In der partiellen Oxidation von Isobuten mussten aufgrund der höheren Reaktivität im Vergleich zu Isobutan Strömungsbedingungen identifiziert werden, bei denen eine Stofftransportlimitierung ausgeschlossen werden kann. Ferner ist aus der Literatur bekannt, dass in der Oxidation von Isobuten Konzentrationen kleiner als 15 Vol. - % und überstöchiometrisch vorliegender Sauerstoff günstig für die Bildung von Methacrolein und Methacrylsäure sind. Daher wurde die Isobutenkonzentration in den Messungen reduziert und im Bereich zwischen 3 Vol. - % und 10 Vol. - % sowie die Sauerstoffkonzentration zwischen 3 Vol. - % und 20 Vol. - % variiert. Mit den optimierten Strömungsbedingungen und Feedzusammensetzungen wurden isotherme Messungen im Temperaturbereich von 380 °C bis 420 °C durchgeführt. In verschiedenen Messreihen zur partiellen Oxidation von Isobuten wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur, der Sauerstoff- sowie der Isobutenkonzentration auf die Aktivität und Selektivität bestimmt. Das Ziel dieser Versuchsreihen war es, günstige Reaktionsbedingungen für die MAC-Synthese zu identifizieren.

In der partiellen Oxidation von Isobuten wurden die Verbrennungsprodukte CO und CO₂ sowie Methacrolein als Hauptprodukte und Methacrylsäure sowie Aceton und Essigsäure als Nebenprodukte gebildet. Des Weiteren wurden in Spuren Methan, Ethen, Propen, Acrolein und Acrylsäure detektiert. Es konnte kein Temperatureinfluss auf die Oxidation von Isobuten bestimmt werden, da zum einen der dosierte Sauerstoff bereits bei kurzen modifizierten Verweilzeiten vollständig aufgebraucht war, wodurch für die betrachteten Reaktionstemperaturen ähnliche Isobutenumsätze erzielt wurden. Zum anderen muss angenommen werden, dass die erhaltenen Umsätze durch Überhitzung der Katalysatorpartikeln und des Fluidfilms beeinflusst sind. Es ist weiter anzunehmen, dass durch die Überhitzung kein Einfluss der Temperatur auf die Selektivitäten zu erkennen war. Die dargestellten Messwerte können damit lediglich zum aufzeigen möglicher Tendenzen herangezogen werden.

Durch Erhöhen der Sauerstoffkonzentration bei konstanter Isobuten-Eingangskonzentration und Reaktionstemperatur wird bei gleicher modifizierter Verweilzeit erwartungsgemäß ein höherer Isobutenumsatz erreicht. Die kohlenstoffnormierten Selektivitätsverläufe zeigten keinen einheitlichen Trend bei Variation der Sauerstoff-Eingangskonzentration. Es ist zu vermuten, dass dies eine Folge der Überhitzung ist. Aus der Auftragung der sauerstoffnormierten Selektivität über der modifizierten Verweilzeit bei gleichem Sauerstoffumsatz zeigte sich, dass für eine verbesserte MAC-Bildung bei konstanter Isobutenkonzentration die Sauerstoffkonzentration tendenziell so gering wie möglich gewählt werden sollte.

Das Erhöhen der Isobuten-Eingangskonzentration bei konstanter Sauerstoffkonzentration und Reaktionstemperatur zeigt widersprüchlichen Einfluss auf den Isobutenumsatz-Verlauf und die Selektivitätsverläufe (kohlenstoffnormiert), abhängig von der vorliegenden absoluten Isobuten- und Sauerstoffkonzentration. Da Überhitzung des Katalysators und des Fluidfilms direkt von der durch Reaktion freigesetzten Wärme abhängt, ist zu vermuten, dass die unterschiedlichen Umsatz- und Selektivitätsverläufe bei Variation der Isobuten-Eingangskonzentration eine direkte Folge von Überhitzung sein können. Die Auftragung der sauerstoffnormierten Selektivitäten zeigt, dass eine möglichst hohe Isobutenkonzentration bei konstanter Sauerstoffkonzentration günstig für die MAC-Bildung ist. Dies bestätigt den Trend aus den Messungen zum Sauerstoffkonzentrationseinfluss.

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass der M3-Katalysator zwei wesentliche Strukturmerkmale aufweist: Zum einen ist es ein unporöser Feststoff und besitzt daher eine sehr kleine spezifische Oberfläche und zum anderen ist dieser aus zwei kristallinen Phasen aufgebaut. Dabei ist der Hauptbestandteil eine neue kristalline Phase (M3) mit der Zusammensetzung $\text{Mo}_{5,8}\text{V}_{0,12}\text{Nb}_{0,08}\text{Te}_{0,003}\text{O}_x$. Diese ist orthorhombisch und durch die Raumgruppe Pbnm #62 mit substituierten Vanadium-, Niob- und möglicherweise Tellur-Ionen gekennzeichnet. Die hohe Aktivität in Verbindung mit der geringen spezifischen Oberfläche führt zu Stofftransportlimitierung und Überhitzung bis hin zum thermischen Runaway in der Oxidation von Isobuten. Dem Auftreten von äußerer Stofftransportlimitierung wurde durch die Wahl geeigneter Strömungsbedingungen bzw. ausreichend hohe Raumgeschwindigkeiten entgegengewirkt.

Der M3-Katalysator besitzt zwar eine höhere Aktivität weist aber eine deutlich geringere Selektivität zu den Zielprodukten, im Vergleich zu dem M1/M2-Katalysatoren, auf. Aus den sauerstoffnormierten MAC-Selektivitätsverläufen wurden als mögliche günstige Reaktionsbedingungen eine geringe Sauerstoffkonzentration bei gleichzeitig hoher Isobutenkonzentration abgeleitet. Diese Reaktionsbedingungen können jedoch nur als Tendenzen angesehen werden, da die Messdaten beeinflusst sind durch Sauerstoffvolumsatz, der bereits bei kurzen modifizierten Verweilzeiten vorliegt und der rechnerisch vorliegenden Überhitzung des Katalysators und Films. Zusätzlich erschwert die Gefahr des thermischen Runaways die Prozessführung, weshalb die Messdatenbasis dieser Arbeit beschränkt ist. Daraus ergeben sich widersprüchliche Trends der koh-

lenstoffnormierten Selektivitätsverläufe, die eine eingehendere Bewertung des M3-Katalysators unmöglich machen. Der Vergleich der Raum-Zeit-Ausbeute mit Literaturwerten zeigt, dass bei 380 °C zwar ähnliche Werte erzielt werden, aber es wird mit dem M3-Katalysator deutlich mehr CO_x gebildet als MAC und/oder MAA. Daher führen die experimentellen Daten zu dem Schluss, dass der M3-Katalysator für die katalysierte Direktoxidation von Isobuten zu Methacrolein ungeeignet ist.

8 Summary

In the production of polymethylmethacrylate, methacrolein and methacrylic acid are important starting materials in the chemical industry. Polymethylmethacrylate is versatilely employed in acrylic glazes, coatings and high-tech applications as additives or in electrical engineering. Methacrylic acid, which is used as raw material for methyl methacrylate, is to be classified as the central compound in this context. The acetone cyanohydrin process is the major industrial process for the direct production of methacrylic acid and its derivatives. Due to the change in raw material basis for the chemical industry the processes have to cope with new challenges by the costs as well as the availability of the starting compounds. In addition to the process optimization, the search for alternative synthesis routes was increasingly brought into focus of research. BASF developed a synthesis route based on ethene where the intermediate methacrolein is heterogeneously oxidized to methacrylic acid in a gaseous phase reaction. Another alternative is the catalytic direct oxidation of C₄-hydrocarbons to methacrolein and in particular methacrylic acid. The advantage of the direct synthesis of methacrolein and methacrylic acid based on C₄-hydrocarbons is that the raw material and the desired product exhibit the same number of carbon atoms and a similar molecular structure. This simplifies the process because no carbon insertion steps are required. For the direct synthesis various catalysts and reaction conditions are reported among which the direct oxidation of isobutane to methacrolein or methacrylic acid, respectively, are the most interesting. However, isobutane exhibits a low reactivity resulting in low productivity which hinders the industrial application of the process. Furthermore, heteropolyacid catalysts reported as being active and selective feature a low thermal stability and decompose at reaction conditions required for the activation of alkanes.

In the present study, a Mo-V-Te-Nb mixed oxide was investigated in the oxidation of isobutane and isobutene because these mixed oxides are reported as suitable alternatives to heteropolyacids. Literature reports the Mo-V-Te-Nb mixed oxides as active and selective in the oxidation of C₃-hydrocarbons to

acrolein and acrylic acid and exhibit a higher thermal stability as the heteropolyacids. The catalytic properties are influenced by the structural features of the mixed oxide and the reaction conditions.

At this point, it should be emphasized that the catalytic performance of the catalyst was overvalued due to an arithmetic error in the evaluation. So the focus of this work is a catalyst which does not represent any technological progress to the best known Mo-based catalyst named M1.

The arithmetic error couldn't be detected within this work because the carbon balance permanently checked by an online IR analyzer was always fulfilled. According to literature it has to be assumed that CO is formed in the reaction. So the amount of formed CO was calculated based on the fulfilled carbon balance because the amount of carbon which was not contained in the hydrocarbon products and CO₂ detected by the gas chromatograph, has to be CO. Hence the arithmetic error persists in the complete testing to the oxidation of isobutene. If the low selectivity to methacrolein and methacrylic acid respectively had been discovered at an earlier stage, the catalyst had been discarded.

The employed Mo-V-Te-Nb mixed oxide with the nominal composition $Mo_7V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.215}O_x$ was synthesized by a hydrothermal method and calcined in static air at 600 °C. The catalyst particles are non-porous and got a very low specific surface of $1.38 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The mixed oxide contains crystal phases deviating from reported M1- and M2-phases desired for the partial direct oxidation. The synthesized mixed oxide comprises two distinct phases as well: 8 wt.-% of the so-called M2-phase and 92 wt.-% of a novel crystal phase, which was called M3-phase. As composition of the M3-phase the formula $Mo_{5.8}V_{0.12}Nb_{0.08}Te_{0.003}O_x$ was determined. This leads to the conclusion that tellurium is enriched in the M2-phase. It was not possible to finally reveal if the M3-phase contains tellurium just in traces or not at all. The structure of the M3-phase is orthorhombic and has the **space-group Pbnm #62** with substituted vanadium, niobium and possibly tellurium ions.

The calcined $Mo_7V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.215}O_x$ mixed oxide was investigated in more detail in the oxidation of isobutane and isobutene focusing the identification of proper reaction conditions for the formation of methacrolein and methacrylic acid because up to now only few studies are reported addressing the influence of reaction conditions. At first the suitable catalyst composition identified by the preliminary tests was employed in the oxidation of isobutane. The isobutane concentration of 21.5 Vol.-% was employed according to the literature and the reaction temperature was varied between 380 °C and 450 °C and the

oxygen concentration was varied between 8.6 *Vol. - %* and 43 *Vol. - %*. In the following, the most significant results are summarized.

In isothermal experiments of the oxidation of isobutane, the dependence of activity and selectivity on the reaction temperature and the oxygen concentration was examined. As the main products the combustion species CO and CO₂ as well as methacrolein and isobutene were detected. As byproduct methacrylic acid and, in traces, methane, ethene, propene, acetone, acrolein, acetic acid as well as acrylic acid were formed. The experimental data show that activity increases with rising the reaction temperature. Temperatures above 420 °C were found to be particularly favorable to reach high yields of methacrolein. Furthermore, the selectivity to methacrolein was raised by dosing substoichiometric oxygen. Despite high temperatures the conversion of isobutane was limited by the substoichiometric oxygen amount and reached its maximum at 15 %. Comparison measurements with isobutene as starting material were carried out to check if the dehydration of isobutane is the rate determining step because isobutene was detected as a main product.

As a start the same feed composition substituting isobutane by isobutene was examined as in the measurements before. Measurements in the temperature range between 380 °C and 450 °C show that higher temperatures are beneficial for reaction control of the oxidation of isobutene as well. Using isobutene as starting material significantly increased the yield of methacrolein at constant reaction temperature. At reaction temperatures above 420 °C, the yield of methacrolein increased to eightfold. The enhanced yield is based on a higher conversion and a raised selectivity to methacrolein at constant modified residence time and temperatures above 420 °C.

For the partial oxidation of isobutene, flow conditions had to be determined at which transport limitations can be avoided due to the higher reactivity compared to isobutane. Further it is known from literature that isobutene concentrations less than 15 *Vol. - %* and hyperstoichiometric oxygen supply are beneficial for the formation of methacrolein and methacrylic acid in the oxidation of isobutene. So the isobutene concentration was reduced in the measurements. There, the isobutene concentration was altered between 3 *Vol. - %* and 10 *Vol. - %* as well as the oxygen concentration between 3 *Vol. - %* and 20 *Vol. - %*. Isothermal measurements were carried out in the temperature range between 380 °C and 420 °C with optimized flow conditions and feed compositions. The influence on the activity and selectivity of the reaction temperature, the oxygen as well as the isobutene concentration were figured out in different test

series addressing the partial oxidation of isobutene. The aim of these tests was to identify proper reaction conditions for the methacrolein synthesis.

In the partial oxidation of isobutene, the combustion species CO and CO₂ as well as methacrolein were detected as main products. The formed byproducts were methacrylic acid, acetone and acetic acid. Furthermore, methane, ethene, propene, acrolein and acrylic acid were formed in traces. The measurements showed no influence of the reaction temperature on the oxidation of isobutene. Possible reasons therefore are on the one hand that the dosed oxygen is consumed even at short residence times whereby similar isobutene conversions were reached for each temperature. On the other hand it has to be assumed that overheating of the catalyst particles as well as the fluid film influences the conversion data. Additionally it has to be assumed that no temperature dependency of the selectivity could be determined because of the overheating of the catalyst. So the depicted data is only useable for identification of possible tendencies.

As expected a higher isobutene conversion at the same modified residence time is reached by enhancing the concentration of oxygen at constant isobutene starting concentration and reaction temperature. The carbon normalized selectivities showed no uniform dependency on varying the oxygen concentration. It has to be assumed that this is caused by overheating. It was found by depicting the oxygen normalized selectivities vs. the modified residence time for equal oxygen conversion that the oxygen concentration should tend to be as low as possible at constant isobutene concentration to improve the formation of methacrolein.

Contrary influences on the isobutene conversion and carbon normalized selectivities resulted by increasing the isobutene starting concentration at constant oxygen concentration and reaction temperature. Thereby it seemed the influence was dependent on the absolute isobutene and oxygen concentrations. As overheating of the catalyst particles and fluid film are directly affected by the reaction heat it has to be assumed that the different influence of varying the isobutene concentration are a result of overheating. It was found by evaluating the oxygen normalized selectivity that the isobutene concentration should be as high as possible to improve the methacrolein formation. This confirms the tendency figured out in the measurements addressing the influence of the oxygen concentration.

All in all the experimental data show that the M3 catalyst possesses two significant structural features: On the one hand it is a non-porous solid and thus exhibits a very low specific surface and on the other hand it consists of two

crystal phases. Therein the major part is a novel crystal phase (M3) with the composition $\text{Mo}_{5.8}\text{V}_{0.12}\text{Nb}_{0.08}\text{Te}_{0.003}\text{O}_x$ which is orthorhombic and exhibits the space-group Pbnm #62 with substituted vanadium, niobium and possibly tellurium ions. The high activity in combination with the low specific surface causes transport limitation and overheating up to thermal runaway in the oxidation of isobutene. Outer transport limitation could be avoided by ensuring proper flow conditions and sufficient high space velocities.

In comparison to the M1/M2 catalysts, the M3 catalyst exhibits a higher activity but suffers from significant lower selectivities to the target products. As possible proper reaction conditions a low oxygen concentration and high isobutene concentration were identified by the oxygen normalized selectivities. This reaction conditions represent tendencies because the data is influenced by consumption of oxygen even at short residence times and overheating of the catalyst particles and fluid film exist on a calculatory point of view. Furthermore the risk of thermal runaway hindered the process control which resulted in the limited measure data of this work. A deeper evaluation of the M3 catalyst is impossible due to the resulting trend of the carbon normalized selectivities. The comparison of the space-time-yield with literature data shows that at $380\text{ }^\circ\text{C}$ similar values were reached, but significantly more CO_x is produced than methacrolein and/or methacrylic acid. Concluding the experimental data show that the M3 catalyst is not suitable for the catalytic direct oxidation of isobutene to methacrolein.

9 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

Symbol	Bedeutung
ACH	Acetoncyanhydrin
Al	Aluminium
BET	Brunauer-Emmet-Teller
Bi	Bismut
C	Kohlenstoff
Ce	Cer
CeO ₂	Cerdioxid
Co	Koblat
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CO _x	Mischung aus CO und CO ₂
CPS	Counts per Second
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
eff	Effektiv
el.	Elektrisch
Fe	Eisen
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph

Symbol	Bedeutung
<i>Gew.</i> – %	Gewichtsprozent
H ₂ O	Wasser
He	Helium
HR	Heizrate
i-C ₄ H ₁₀	Isobutan
i-C ₄ H ₈	Isobuten
ICP	Inductively Coupled Plasma
IR	Infrarot-Spektrometer
K	Kalium
KNV	Katalytischer Nachverbrenner
KWS	Kohlenwasserstoff (Isobutan/Isobuten)
LEL	Untere Explosionsgrenze
LSM	Laser-Mikroskopie
MAA	Methacrylsäure
MAC	Methacrolein
max	Maximal
MFC	Massendurchflussregler
Mg	Magnesium
MMA	Methylmethacrylat
Mn	Mangan
Mo	Molybdän
MvK	Mars-van Krevelen
N / N ₂	Stickstoff
N ₂ O ₄	Distickstofftetroxid
Nb	Niob
Ni	Nickel
NTP	Normbedingungen
O ₂	Sauerstoff
O _x	Mischoxid
OES	Optische-Emissions-Spektroskopie

Symbol	Bedeutung
PFR	Plug-Flow-Reactor
PI	Pressure-Indication
PIC	Pressure-Indication-Control
REM	Rasterelektronenmikroskop
RM	Rietveld-Analyse
RMR	Relative Molar Response
Sb	Antimon
Si	Silicium
SiC	Siliciumcarbid
SiO ₂	Siliciumdioxid
Te	Tellur
Ti	Titan
TiO ₂	Titandioxid (Anatas)
TI	Temperature-Indication
TIC	Temperature-Indication-Control
UEL	Obere Explosionsgrenze
V	Vanadium
<i>Vol.</i> – %	Volumenprozent
W	Wolfram
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Lateinische Buchstaben und Formelzeichen

Symbol	Einheit	Bedeutung
a	Å	Kantenlänge der Elementarzelle
A_{Spez}	$m^2 \cdot g^{-1}$	Massenspezifische Gesamtoberfläche
$A_{Reaktor}$	m^2	Reaktorquerschnitt
b	Å	Kantenlänge der Elementarzelle
$B(T)$	$m^3 \cdot mol^{-1}$	Erster Virial-Koeffizient

Symbol	Einheit	Bedeutung
$B^{(0)}, B^{(1)}$	-	Erster und Zweiter Tsonopoulos Koeffizient
Bo	-	Bodenstein-Zahl
c	Å	Kantenlänge der Elementarzelle
c	$^{\circ}C^{-1}$	Regressionskonstante
C_i	$mol \cdot m^{-3}$	Konzentration der Spezies i
$C_{Isobuten, bulk}$	$mol \cdot m^{-3}$	Isobutenkonzentration im Kernvolumen
$C_{Isobuten, S}$	$mol \cdot m^{-3}$	Konzentration an der Katalysatoroberfläche
C_{LEL}	Vol. - %	Kohlenwasserstoffkonzentration (LEL)
C_{UEL}	Vol. - %	Kohlenwasserstoffkonzentration (UEL)
dP	m	Partikeldurchmesser
$d_{Reaktor}$	m	Reaktordurchmesser
D_{12}	$m^2 \cdot s^{-1}$	Binärer Diffusionskoeffizient
D_{ax}	$m^2 \cdot s^{-1}$	Axialer Dispersionskoeffizient
E_A	$kJ \cdot mol^{-1}$	Aktivierungsenergie
F_i	-	Peakfläche der Komponente i
$f_i, Cyclopropan$	-	Relativer Korrekturfaktor
$f_i, Pentan$	-	Relativer Korrekturfaktor (Zwischenstandard)
GHSV	$L_N \cdot L_{Kat}^{-1} \cdot h^{-1}$	Gas-Hourly-Space-Velocity
ΔH_C	$kJ \cdot mol^{-1}$	Standard-Verbrennungsenthalpie
ΔH_r	$kJ \cdot mol^{-1}$	Reaktionsenthalpie
j_m	-	Empirischer Stoffübergangskoeffizient
k_m	$m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$	Massenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient
$k_{m, LB}$	$m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$	Massenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient nach [98]
l_i	m	Länge
l_{char}	m	Charakteristische Länge
m_{Kat}	g	Katalysatormasse
$\dot{m}_{E, Isobuten}$	$kg \cdot h^{-1}$	Edukt-Massenstrom an Isobuten
$\dot{m}_{P, i}$	$kg \cdot h^{-1}$	Produkt-Massenstrom der Spezies i
\tilde{M}_i	$g \cdot mol^{-1}$	Molekulargewicht der Spezies i
n	-	Reaktionsordnung
n_i	mol	Stoffmenge der Spezies i
\dot{N}_i	$mol \cdot min^{-1}$	Stoffmengenstrom von Spezies i

Symbol	Einheit	Bedeutung
\dot{N}_{KWS}	$mol \cdot min^{-1}$	Stoffmengenstrom von Isobutan bzw. Isobuten
\dot{N}_P	$mol \cdot min^{-1}$	Stoffmengenstrom von Produkt P
$\frac{p}{p_0}$	-	Relativdruck
p_c	Pa	Kritischer Druck
p_R	bar	Reaktor- bzw. Reaktionsdruck
Pe_{ax}	-	Axiale Péclet-Zahl
q_i	-	Absoluter Korrekturfaktor der Komponente i
R	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	Universelle Gaskonstante
r_{eff}	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$	Volumenbezogene effektive Reaktionsgeschwindigkeit
Re / Re_P	-	Reynolds-Zahl bzw. Re am Katalysatorpartikel
RZA	$kg_{Produkt} \cdot kg_{Kat}^{-1} \cdot h^{-1}$	Raum-Zeit-Ausbeute
$R_{SP,KWS}$	-	Reaktorselektivität zu Produkt P aus KWS
S_V	m^{-1}	Volumenspezifische Katalysatoroberfläche
Sc	-	Schmidt-Zahl
Sh	-	Sherwood-Zahl
T	$^{\circ}C$	Temperatur
ΔT_{ad}	K	Adiabate Temperaturänderung
ΔT_{axial}	K	Axialer Temperaturgradient
T_0	$^{\circ}C$	Referenztemperatur
T_{bulk}	K	Temperatur in der Kernphase
T_c	K	Kritische Temperatur
T_r	K	Reduzierte Temperatur
T_R	$^{\circ}C$	Reaktor- bzw. Reaktionstemperatur
\bar{u}	$m \cdot s^{-1}$	Mittlere Strömungsgeschwindigkeit
V_{Kat}	l	Katalysatorvolumen
V_M	$m^3 \cdot mol^{-1}$	Molvolumen
V_{Zelle}	3	Elementarzellenvolumen
$\dot{V}_{ein}(T_R, p_R)$	$m^3 \cdot s^{-1}$	Gesamtvolumenstrom am Reaktoreintritt bei Reaktionsbedingungen

Symbol	Einheit	Bedeutung
$\dot{V}_{ein}(p_N, T_N)$	$L_N \cdot h^{-1}$	Gesamtvolumenstrom am Reaktoreintritt bei Normbedingungen
\dot{V}_i	$ml_N \cdot min^{-1}$	Volumenstrom des Gases i
WHSV	$kg_{Isobuten} \cdot kg_{Kat}^{-1} \cdot h^{-1}$	Weight-Hourly-Space-Velocity
\bar{X}_{KWS}	-	Isobutan- bzw. Isobutenumsatz
$Y_{P, KWS}$	-	Ausbeute an Produkt P
Z	-	Kompressibilitätsfaktor

Griechische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bedeutung
α	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	Wärmeübergangskoeffizient
α_i	-	Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül von Spezies i
α_{KWS}	-	Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül von Isobutan bzw. Isobuten
α_P	-	Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül von Produkt P
β	-	Prater-Zahl
β_G	$m \cdot s^{-a}$	Stoffübergangskoeffizient
γ	-	Arrhenius-Zahl
ϵ	%	Porosität
θ	°	Beugungswinkel
λ	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit
λ_S	nm	Wellenlänge
μ	$g \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$	Dynamische Viskosität des Fluids
$\nu_{i,j}$	-	Stöchiometrischer Koeffizient
ν_f	$m^2 \cdot s^{-1}$	Kinematische Viskosität des Fluids
ν_i	-	Diffusionsvolumen der Komponente i
ξ_i	-	Sauerstoffzahl von Spezies i
ρ	$kg \cdot m^{-3}$	Dichte des Fluids
ρ_{Kat}	$kg \cdot m^{-3}$	Feststoffdichte des Katalysators
$\rho_{S,Kat}$	$kg \cdot m^{-3}$	Schüttdichte des Katalysators
τ_{mod}	$kg_{Kat} \cdot s \cdot m^{-3}$	Modifizierte Verweilzeit
Ψ_C	-	Kohlenstoffbilanz
ω	-	Azentrischer Faktor
Ω	-	Statistische Besetzungsdichte

Literaturverzeichnis

- [1] M. Moukwa, *Methyl-methacrylate shortage - Facing the new reality*, Chemical World (2010), 12:50–52.
- [2] Lucite International, *Taking a closer look at the MMA market*, FreeFlow (2007), 4–5.
- [3] M. Fournier, A. Di Capua und J.-L. Dubois, *Fine analysis of by-products of the selective oxidation of isobutane into methacrolein and methacrylic acid over Mo-V-P catalyst*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (2007), 263:62–69.
- [4] H.J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [5] D. Arntz, A. Fischer, M. Höpp, S. Jacobi, J. Sauer, T. Ohara, T. Sato, N. Shimizu und H. Schwind, *Acrolein and Methacrolein*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [6] W. Bauer, *Methacrylic Acid and Derivatives*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [7] S. Kendell und T. Brown, *Detailed product and kinetic analysis for the low-pressure selective oxidation of isobutane over phosphomolybdic acid*, Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis (2010), 99:251–268.
- [8] T. Cai, Z. Fang, Q. Deng und Z. Peng, *Selective oxidation of isobutane over $NH_4CsFePVMoAs$ heteropolycompound catalysts*, Journal of Natural Gas Chemistry (2005), 14:54–60.
- [9] H. Wan, X. Sun, X. Yi, W. Hua, H. Jin und W. Weng, *Selective oxidation of isobutane to methacrolein over MoVTe mixed oxide supported on SBA-3 and SiO_2* , Fuel Processing Technology (2011), 92:1662–1669.
- [10] S. Jiang, Q. Deng, T. Cai, Z. Peng und Z. Fang, *Selective oxidation of isobutane over $H_xFe_{0.12}Mo_{11}VPA_{0.3}O_y$ heteropoly compound catalyst*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (2005), 229:165–170.

- [11] G.-P. Schindler, C. Knapp, T. Ui und K. Nagai, *Enhancing the productivity of isobutane selective oxidation over a Mo-V-P-As-Cs-Cu-O heteropoly acid catalyst*, Topics in Catalysis (2003), 22:117–121.
- [12] F. Cavani, R. Mezzogori, A. Pigamo, F. Trifirò und E. Etienne, *Main aspects of the selective oxidation of isobutane to methacrylic acid catalyzed by Keggin-type polyoxometalates*, Catalysis Today (2001), 71:97–110.
- [13] F. Cavani, R. Mezzogori, A. Pigamo und F. Trifirò, *Synthesis of methacrylic acid by selective oxidation of isobutane, catalysed by Keggin-type polyoxometalates: relationship between catalytic performance, reaction conditions and chemical-physical features of the catalyst*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Series IIC - Chemistry (2000), 3:523–531.
- [14] S. Berndt, K.J. Müller-Engel, G.P. Schindler, F. Rosowski und J. Petzold, *Method for producing methacrylic acid from isobutane*, US 6933407 (2005), BASF AG.
- [15] K. Nagai, Y. Nagaoka, H. Sato und M. Ohsu, *Process for producing methacrylic acid and methacrolein by catalytic oxidation of isobutane*, EP 0418657 (1991), Sumitomo Chemical Company.
- [16] S. Yamamatsu und T. Yamaguchi, *Process for producing methacrylic acid and methacrolein*, EP 0425666 (1991), Asahi Kasai Kogyo Kabushiki Kaisha.
- [17] E. Bielmeyer, T. Haerberle, H.J. Siegert und W. Gruber, *Katalytische Oxidation von Isobutan zu Methacrylsäure und Methacrolein*, EP 0600333 (1994), Röhm GmbH.
- [18] H. Krieger und S.L. Kirch, *Process for the production of (meth)acrylic acid by the catalytic vapour phase oxidation of isobutane or propane*, EP 0010902 (1980), Rohm and Haas Company.
- [19] F. Trifirò und F. Cavani, *Some innovative aspects in the production of monomers via catalyzed oxidation processes*, Applied Catalysis A: General (1992), 88:115–135.
- [20] S.A. Schunk und N. Brem, *Routes to Methacrylic Acid via Partial Oxidation*, in: Nanostructured Catalysts: Selective Oxidations (R. Schlögl und C. Hess, Hrsg.), RSC Publishing, Cambridge, 2011, 169–189.
- [21] S.H. Tan, K.F. Yee und A.R. Mohamed, *A review on the evolution of ethyl tert-butyl ether (ETBE) and its future prospects?*, Renewable and Sustainable Energy Reviews (2013), 22:604–620.

- [22] Q. Kan, J. Guan, S. Jing, S. Wu, H. Xu und Z. Wang, *Selective oxidation of isobutane over Mo-V-Te mixed oxide catalysts with different tellurium contents*, Reaction Kinetics Catalysis Letters (2007), 90:27–33.
- [23] P. Jacobs, S. Paul, R. Janssens, J. Denayer und G. Baron, *Optimization of MoVSb oxide catalyst for partial oxidation of isobutane by combinatorial approaches*, Journal of Combinatorial Chemistry (2005), 7:407–413.
- [24] Q. Kan, J. Guan, H. Wang, K. Song, C. Xu und Z. Wang, *Selective oxidation of isobutane over hydrothermally synthesized Mo-V-Te-Sb-O mixed oxide catalysts*, Catalysis Communications (2009), 10:1437–1440.
- [25] Q. Kan, J. Guan, K. Song, H. Xu, Z. Wang, Y. Ma und F. Shang, *Oxidation of isobutane and isobutene to methacrolein over hydrothermally synthesized Mo-V-Te-O mixed oxide catalysts*, Catalysis Communications (2009), 10:528–532.
- [26] Q. Kan, J. Guan, S. Wu, H. Wang, S. Jing, G. Wang und K. Zhen, *Synthesis and characterization of MoVTeCeO catalysts and their catalytic performance for selective oxidation of isobutane and isobutylene*, Journal of Catalysis (2007), 251:354–362.
- [27] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, K.-O. Hinrichsen, H. Hoffmann, U. Onken, R. Palkovits und A. Renken, *Technische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [28] G. Roberti und G. Sartori, *Spezifität und Selektivität von Katalysatoren*, in: Handbuch der Katalyse, 6. Band, Springer-Verlag, Wien, 1943, 198–233.
- [29] G.A. Olah und Á. Molnár, *Hydrocarbon Chemistry*, 2nd Edition, Wiley-Interscience, Hoboken, 2003.
- [30] F. Trifirò, G. Busca, F. Cavani, E. Etienne, E. Finocchio, A. Galli und G. Selleri, *Reactivity of Keggin-type heteropolycompounds in the oxidation of isobutane to methacrolein and methacrylic acid: Reaction mechanism*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (1996), 114:343–359.
- [31] A.J.J. Straathof, B.N.M. van Leeuwen, A.M. van der Wulp, I. Duijnste und A.J.A. van Maris, *Fermentative production of isobutene*, Applied Microbiology and Biotechnology (2012), 93:1377–1387.
- [32] Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, *Methacrolein*, Kurzfassung Toxikologische Bewertungen (1995), 12:1–4.

- [33] K. Palmer, *Riechstoffe*, DE 60014639 (2005), Quest International B.V..
- [34] E. Frankland und B.F. Duppa, *Untersuchungen über Säuren aus der Acrylsäure-Reihe*, *Annalen der Chemie und Pharmacie* (1865), 136:1–31.
- [35] K. Nagai, *New developments in the production of methyl methacrylate*, *Applied Catalysis A: General* (2001), 221:367–377.
- [36] P. Bassler, G. Dümbgen, G. Fouquet, R. Krabetz, F. Merger, F. Nees und H. Vogel, *Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure*, DE 3508702 (1986), BASF AG.
- [37] G. Duembgen, U. Hammon, R. Krabetz, M. Schwarzmann, F. Thiessen und H. Vogel, *Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure durch Oxidation von Methacrolein*, EP 0376117 (1990), BASF AG.
- [38] T. Shiraishi, H. Ichihashi, T. Shirafuji und E. Niihama, *Oxidkatalysator und seine Verwendung zur Herstellung von Methacrylsäure durch Oxidation von Methacrolein in der Gasphase mit Sauerstoff oder freien Sauerstoff enthaltenden Gasen*, DE 2517148 (1975), Sumitomo Chemical Co., Ltd..
- [39] S. Berndt, K.J. Müller-Engel, G.P. Schindler, F. Rosowski und J. Petzold, *Method for producing methacrolein from isobutane*, US 2004/0171887 (2004), BASF AG.
- [40] S. Berndt, K. Müller-Engel, G.P. Schindler, F. Rosowski und J. Petzold, *Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure aus iso-Butan*, DE 10219685 (2003), BASF AG.
- [41] S. Berndt, K. Müller-Engel, G.P. Schindler, F. Rosowski und J. Petzold, *Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure aus iso-Butan*, DE 10219686 (2003), BASF AG.
- [42] S. Khoobiar, *Conversion of isobutane to methacrolein*, US Re. 32082 (1986), The Halcon SD Group Inc..
- [43] L.D. Tschopp und T.D. Funkhouser, *Production of isobutylene*, US 3711569 (1973), Petro-Tex Chemical Corporation.
- [44] J.L. Brockwell, M.A. Young, W.G. Etzkorn, B.K. Warren und J.M. Maher, *Process for the oxidation of alkanes*, US 6492548 (2002), Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation.
- [45] J.M. Maher, B.K. Warren, W.G. Etzkorn, J.L. Brockwell und M.A. Young, *Processes for the oxidation of alkanes*, EP 0938463 (1999), Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation.

- [46] S. Khoobiar, *Conversion of isobutane to methacrolein*, US 4535188 (1985), The Halcon SD Group Inc..
- [47] S. Khoobiar, *Conversion of alkanes to unsaturated aldehydes*, US 4532365 (1985), The Halcon SD Group Inc..
- [48] S. Khoobiar, *Conversion of isobutane to methacrolein*, US 4413147 (1983), The Halcon SD Group Inc..
- [49] T. Proll, O. Machhammer, G.P. Schindler und K.J. Müller-Engel, *Method for producing partial oxidation products and/or partial ammoxidation products of at least one olefinic hydrocarbon*, US 7348443 (2008), BASF AG.
- [50] G.P. Schindler, O. Machhammer, K.J. Müller-Engel, C. Hechler, J. Petzold, C. Adami und K. Harth, *Verfahren zur Herstellung von wenigstens einem partiellen Oxidations- und/oder Ammoxidationsprodukt eines Kohlenwasserstoffs*, DE 10316039 (2004), BASF AG.
- [51] G.P. Schindler, O. Machhammer, K.J. Müller-Engel, C. Hechler, J. Petzold, C. Adami und K. Harth, *Preparation of at least one partial oxidation and/or ammoxidation product of a hydrocarbon*, US 7910766 (2011), BASF AG.
- [52] H. Martan, U. Wegerle, W. Ruppel, L. Riekert, D. Becker und M. Kotter, *Preparation of acrolein or methacrolein by catalytic gas-phase oxidation of propene or isobutene*, US 5144091 (1992), BASF AG.
- [53] G.E. Woodward und R.W. Hein, *Process for producing methacrylic acid*, US 3562320 (1971), Escambia Chemical Corporation.
- [54] R.W. Hein und G.E. Woodward, *Process for producing methacrylic acid*, CA 818569 (1969), Escambia Chemical Corporation, Dow Chemical Co..
- [55] W.F. Newell, L.H. Sutherland und C.I. Tewksbury, *Process for producing methacrylic acid and/or esters*, CA 628493 (1961), Escambia Chemical Corporation, Dow Chemical Co..
- [56] I. Matsuura, *Method for preparing methacrolein and method for preparing a catalyst for use in the preparation of methacrolein*, US 5245083 (1993), Mitsui Toatsu Chemicals Inc..
- [57] I. Matsuura, *Method for preparing methacrolein*, US 5138100 (1992), Mitsui Toatsu Chemicals Inc..

- [58] T. Honda, T. Nagayama, N. Horiuchi, J. Kitagawa, K. Kawahara und M. Murakami, *Method for preparing acrolein or methacrolein*, US 5144090 (1992), Mitsui Toatsu Chemicals Inc..
- [59] M. Kuragano, K. Iwasaki, T. Isobe, I. Fukada, M. Koshibe, Y. Sezaki, H. Segawa und K. Yoguchi, *Process for quenching reaction product gas containing methacrylic acid and method of treating quenched liquid*, EP 0297788 (1989), Mitsui Toatsu Chemicals Inc..
- [60] R.K. Grasselli und H.F. Hardman, *Process for the manufacture of acrylonitrile and methacrylonitrile*, US 4767878 (1988), The Standard Oil Company.
- [61] R.K. Grasselli, A.F. Miller und H.F. Hardman, *Catalyst useful for the manufacture of acrylonitrile and methacrylonitrile*, US 4156660 (1979), The Standard Oil Company.
- [62] C. Pappas und W.G. Shaw, *Process and catalyst for propylene ammoxidation to acrylonitrile*, US 5235088 (1993), The Standard Oil Company.
- [63] R.K. Grasselli, D.D. Suresh und H.F. Hardman, *Production of unsaturated nitriles*, US 4327037 (1982), The Standard Oil Company.
- [64] R.K. Grasselli, D.D. Suresh und A.F. Miller, *Coproduction of acrylonitrile and acrylic acid*, US 3907859 (1975), The Standard Oil Company.
- [65] N. Harris, D. Naden und W.L. Wood, *Catalytic oxidation of alkanes to aldehydes, acids, anhydrides and alkenes*, GB 1340891 (1973), Power Gas Limited.
- [66] T. Ushikubo, H. Nakamura, Y. Koyasu und S. Wajiki, *Method for producing an unsaturated carboxylic acid*, EP 0608838 (1994), Mitsubishi Kasei Corporation.
- [67] I. Matsuura und Y. Aoki, *Method of preparing methacrolein and/or methacrylic acid*, US 5329043 (1994), Nippon Shokubai Co..
- [68] F. Borgmeier, H. Hibst, A. Tenten, W. Mattmann und O. Machhammer, *Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure oder Methacrylsäure durch Gasphasenoxidation von Propan oder Isobutan*, DE 10117357 (2002), BASF AG.
- [69] O. Machhammer, S. Crone, F. Borgmeier, K.J. Mueller-Engel, C. Adami und A. Diefenbacher, *Heterogeneously catalyzed partial direct oxidation of propane and/or isobutane*, US 8338640 (2012), BASF AG.

- [70] Q. Kan, J. Guan, H. Xu, S. Jing, S. Wua, Y. Maa und Y. Shao, *Selective oxidation of isobutane and isobutene over vanadium phosphorus oxides*, Catalysis Communications (2008), 10:276–280.
- [71] J.M. López Nieto, B. Solsona, P. Concepción, F. Ivars, A. Dejoz und M.I. Vázquez, *Reaction products and pathways in the selective oxidation of C₂-C₄ alkanes on MoVTeNb mixed oxide catalysts*, Catalysis Today (2010), 157:291–296.
- [72] Y. Takita, Y. Obana, K. Eto, M. Ito, Q. Xia, H. Nishiguchi und T. Ishihara, *Selective oxidation of isobutane to methacrolein by the combined oxide catalysts, Ni₂P₂O₇ for oxidative dehydrogenation of alkanes and Bi-Mo-Oxide*, Journal of the Japan Petroleum Institute (2002), 45 (6):375–381.
- [73] N. Ballarini, F. Cavani, H. Degrand, E. Etienne, A. Pigamo, F. Trifirò und J.L. Dubois, *The Oxidation of Isobutane to Methacrylic Acid: An Alternative Technology for MMA Production*, in: Methods and Reagents for Green Chemistry - An Introduction (P. Tundo, A. Perosa und F. Zecchini, Hrsg.), Wiley-Interscience, Hoboken, 2007, 265–279.
- [74] A. Trunschke, *Propane-Selective Oxidation to Acrylic Acid*, in: Nanostructured Catalysts: Selective Oxidations (R. Schlögl und C. Hess, Hrsg.), RSC Publishing, Cambridge, 2011, 56–95.
- [75] T. Shiraishi, S. Kishiwada, S. Shimizu, S. Honmaru, H. Ichihashi und Y. Nagaoka, *Catalytic process for the preparation of methacrolein*, US 3928462 (1975), Sumitomo Chemical Company.
- [76] S. Umemura, K. Ohdan, K. Suzuki und T. Hisayuki, *Catalytic oxidation of isobutylene*, US 4171328 (1979), Ube Industries Ltd..
- [77] S. Nakamura, H. Ichihashi, Y. Nagaoka und K. Nagai, *Production of methacrolein*, US 4306088 (1981), Sumitomo Chemical Company.
- [78] S. Paul, F. Jing, B. Katryniok, F. Dumeignil und E. Bordes-Richard, *Catalytic selective oxidation of isobutane to methacrylic acid on supported (NH₄)₃HPMo₁₁VO₄₀ catalysts*, Journal of Catalysis (2014), 309:121–135.
- [79] L. Jalowiecki-Duhamel, A. Monnier, Y. Barbaux und G. Hecquet, *Oxidation of isobutane on a heteropolycompound hydrogen reservoir*, Catalysis Today (1996), 32:237–241.
- [80] V. Cortés Corberán, M.J. Jia, R.X. Valenzuela, P. Amorós, D. Beltrán-Porter, J. El-Haskouri und M.D. Marcos, *Direct oxidation of isobutane*

- to methacrolein over V-MCM-41 catalysts*, Catalysis Today (2004), 91-92:43–47.
- [81] Q. Kan, J. Guan, C. Xu, Z. Wang, Y. Yang, B. Liu, F. Shang und Y. Shao, *Selective oxidation of isobutane and isobutene to methacrolein over Te-Mo mixed oxide catalysts*, Catalysis Letters (2008), 124:428–433.
- [82] P.A. Jacobs, J.S. Paul, P.W. Weiss und W.F. Maier, *Combinatorial discovery of new catalysts for the selective oxidation of isobutane*, Applied Catalysis A: General (2004), 265:185–193.
- [83] V. Cortés Corberán, L.J. Huerta, P. Amorós und D. Beltrán-Porter, *Selective oxidative activation of isobutane on a novel vanadium-substituted bimodal mesoporous oxide V-UVM-7*, Catalysis Today (2006), 117:180–186.
- [84] Y. Iwasawa, T. Inoue und K. Asakura, *Catalytic behavior of Pt/SbO_x for selective oxidation of i-C₄H₁₀ and i-C₄H₈ in stationary and nonstationary conditions*, Journal of Catalysis (1997), 171:184–190.
- [85] K. Nagai, G.P. Schindler und T. Ui, *Kinetics of isobutane selective oxidation over Mo-V-P-As-Cs-Cu-O heteropoly acid catalyst*, Applied Catalysis A: General (2001), 206:183–195.
- [86] J.L. Callahan, R.W. Froeman und F. Veatch, *Verfahren zur Herstellung von Acrolein bzw. Methacrolein*, DE 1129150 (1962), The Standard Oil Company.
- [87] W. Gruber, *Method of producing acrolein and methacrolein*, US 3423329 (1969), Rohm & Haas GmbH.
- [88] T. Shiraishi, S. Kishiwada, S. Shimizu, S. Honmaru, H. Ichihashi und Y. Nagaoka, *Improvements in or relating to the production of methacrolein*, GB 1351646 (1974), Sumitomo Chemical Company Ltd..
- [89] E. Koberstein, T. Lüssling, E. Noll, H. Suchsland und W. Weigert, *Katalysator für die Oxidation von Alkenen*, DE 2049583 (1972), Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt.
- [90] S. Khoobiar, *Process for the preparation of acrolein and methacrolein*, US 4230640 (1980), Halcon International Inc..
- [91] N. Saito, T. Satake, R. Aoki und I. Nagai, *Catalyst for manufacturing methacrolein*, EP 0102641 (1984), Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co..

- [92] M. Oh-Kita und Y. Taniguchi, *Preparation of catalysts for producing methacrolein and methacrylic acid*, EP 0420048 (1991), Mitsubishi Rayon Co..
- [93] N. Horiuchi, M. Murakami, T. Nagayama, J. Kitagawa und K. Kawahara, *Method for preparing acrolein or methacrolein*, EP 0460932 (1991), Mitsui Toatsu Chemicals Inc..
- [94] A. Tenten, H. Neumann und H. Exner, *Multimetalloxidmassen*, DE 4407020 (1994), BASF AG.
- [95] H.G. Lintz und S. Breiter, *Partial oxidation of isobutene to methacrolein on Bi-W/Fe-Co-Mo-K catalysts*, Chemical Engineering Science (1995), 50:785–791.
- [96] G.J. Hutchings, N. Song, C. Rhodes, J.K. Bartley, S.H. Taylor und D. Chadwick, *Oxidation of isobutene to methacrolein using bismuth molybdate catalysts: Comparison of operation in periodic and continuous feed mode*, Journal of Catalysis (2005), 236:282–291.
- [97] G. Geipel, V. Hennige, E. Nun und C. Weckbecker, *Keramisches Formteil zur Steuerung der Edukt-Dichten*, DE 102006058129 (2008), Evonik Degussa GmbH.
- [98] H.G. Lintz und S. Breiter, *Partial oxidation of isobutene to methacrolein on Bi-W/Fe-Co-Mo-K catalysts*, Catalysis Letters (1994), 24:343–348.
- [99] J. Petzoldt, K.J. Müller-Engel und S. Unverricht, *Verfahren zur Herstellung von ringförmigen Vollkatalysatoren*, DE 10344149 (2004), BASF AG.
- [100] D.J. Hucknall, *Selective Oxidation of Hydrocarbons*, Academic Press, London, 1974.
- [101] M. Oh-Kita, Y. Taniguchi, M. Kato und M. Kabayashi, *Preparation of catalysts for producing methacrolein and methacrylic acid*, EP 0223877 (1987), Mitsubishi Rayon Co..
- [102] M. Devillers, L. Moens, P. Ruiz und B. Delmon, *Evaluation of the role played by bismuth molybdates in Bi₂Sn₂O₇-MoO₃ catalysts used for partial oxidation of isobutene to methacrolein*, Applied Catalysis A: General (1999), 180:299–315.
- [103] Y. Shikakura, F. Sakai und H. Shimizu, *Production of methacrolein and oxidation catalyst used therefor*, US 4012449 (1977), Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha.

- [104] K. Wada, A. Iwamoto, Y. Seo, A. Sudo, F. Sakai, K. Shiraishi und H. Miki, *Catalyst and process for producing unsaturated aldehyde and unsaturated acid*, EP 0807465 (1997), Nippon Kayaku Co. Ltd..
- [105] D.J. Buttrey, P. DeSanto, R.K. Grasselli, C.G. Lugmair, A.F. Volpe, B.H. Toby und T. Vogt, *Structural aspects of the M1 and M2 phases in MoVNbTeO propane ammoxidation catalysts*, *Zeitschrift für Kristallographie* (2004), 219:152–165.
- [106] R.K. Grasselli, A. Andersson und J. Holmberg, *Catalytic behaviour of M1, M2 and M1/M2 physical mixtures of the Mo-V-Nb-Te-oxide system in propane and propene ammoxidation*, *Applied Catalysis A: General* (2004), 270:121–134.
- [107] D.J. Buttrey, P. DeSanto, R.K. Grasselli, C.G. Lugmair, A.F. Volpe, B.H. Toby und T. Vogt, *Structural characterization of the orthorhombic phase M1 in MoVNbTeO propane ammoxidation catalyst*, *Topics in Catalysis* (2003), 23:23–38.
- [108] R.K. Grasselli, D.J. Buttrey, P. DeSanto, J.D. Burrington, C.G. Lugmair, A.F. Volpe und T. Weingand, *Active centers in Mo-V-Nb-Te-O_x (amm)oxidation catalysts*, *Catalysis Today* (2004), 91-92:251–258.
- [109] R.K. Grasselli, J.D. Burrington, D.J. Buttrey, P. DeSanto, C.G. Lugmair, A.F. Volpe und T. Weingand, *Multifunctionality of active centers in (amm)oxidation catalysts: from Bi-Mo-O_x to Mo-V-Nb-(Te,Sb)-O_x*, *Topics in Catalysis* (2003), 23:5–22.
- [110] J.M.M. Millet, H. Roussel, A. Pigamo, J.L. Dubois und J.C. Dumas, *Characterization of tellurium in MoVTeNbO catalysts for propane oxidation or ammoxidation*, *Applied Catalysis A: General* (2002), 232:77–92.
- [111] H. Murayama, D. Vitry, W. Ueda, G. Fuchs, M. Anne und J.L. Dubois, *Structure characterization of orthorhombic phase in MoVTeNbO catalyst by powder X-ray diffraction and XANES*, *Applied Catalysis A: General* (2007), 318:137–142.
- [112] D.J. Buttrey, W.D. Pryz, D.A. Blom, N.R. Shiju, V.V. Guliants und T. Vogt, *The effect of Nb or Ta substitution into the M1 phase of the MoV(Nb,Ta)TeO selective oxidation catalyst*, *Catalysis Today* (2009), 142:320–328.

- [113] T. Shishido, A. Inoue, T. Konishi, I. Matsuura und K. Takehira, *Oxidation of isobutane over Mo-V-Sb mixed oxide catalyst*, Catalysis Letters (2000), 68:215–221.
- [114] W. Ueda, D. Vitry und T. Katou, *Crystalline Mo-V-O based complex oxides as selective oxidation catalysts of propane*, Catalysis Today (2005), 99:43–49.
- [115] T. Ushikubo, *Activation of propane and butanes over niobium- and tantalum-based oxide catalysts*, Catalysis Today (2003), 78:79–84.
- [116] T. Ushikubo, *Recent topics of research and development of catalysis by niobium and tantalum oxides*, Catalysis Today (2000), 57:331–338.
- [117] A. Brückner, D. Herein, U. Bentrup, M. Kant, S. Kolf, U. Dingerdissen und H. Zanthoff, *EPR/UV-vis/Raman and XRD studies of Mo-V polyoxometallates during calcination and selective oxidation of isobutane - The problem of active sites*, in: Proceedings of the 2nd International Congress on Operando Spectroscopy - Fundamental and Technical Aspects of Spectroscopy of Catalysts under Working Conditions, Toledo (Spanien), 2006.
- [118] U. Bentrup, A. Brückner, M. Kant, S. Kolf, U. Dingerdissen, S. Jansen, D. Maschmeyer, H. Sieger und H.W. Zanthoff, *Selective Oxidation of i-Butane and i-Butene to Methacrolein and Methacrylic Acid over Keggin-type Polyoxometalate and MoVTeNbO_x Catalysts: A Comparative Catalytic and in situ-Spectroscopy Study*, in: DGMK-Tagungsbericht 2005-2, Proceedings of the DGMK-Conference “Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources“, Mailand (Italien), 2005, 115–122.
- [119] J.M.M. Millet, B. Deniau, S. Loridant, N. Christin und J.L. Dubois, *Effect of several cationic substitutions in the M1 active phase of the MoVTeNbO catalysts used for the oxidation of propane to acrylic acid*, Journal of Catalysis (2008), 260:30–36.
- [120] A. Costine und B.K. Hodnett, *Factors limiting selectivity in C3 and C4 amm(oxidation) reactions*, Applied Catalysis A: General (2005), 290:9–16.
- [121] P. Ruiz, D. Vande Putte, S. Hoornaerts, F.C. Thyryon und B. Delmon, *Proposal of a new kinetic model based on the remote control mechanism to fit experimental data during the selective oxidation of isobutene to*

- methacrolein on biphasic catalysts*, *Catalysis Today* (1996), 32:255–263.
- [122] S. Hoornaerts, D. Vande Putte, F.C. Thyron, P. Ruiz und B. Delmon, *Modification of kinetic parameters by action of oxygen spillover in selective oxidation of isobutene to methacrolein*, *Catalysis Today* (1997), 33:139–150.
- [123] R.W. Cheary und A. Coelho, *A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting*, *Journal of Applied Crystallography* (1992), 25:109–121.
- [124] Bruker AXS, *Bruker AXS TOPAS V4.2. General profile and structure analysis software for powder diffraction data, User's Manual*, Bruker AXS, Karlsruhe (Germany), 2008.
- [125] Y. Takita, K. Kikutani, C. Xia, H. Takami und K. Nagaoka, *Oxidation of isobutane over complex oxides containing V, Nb, Ta und Mo under aerobic and anaerobic reaction conditions*, *Applied Catalysis A: General* (2005), 283:209–216.
- [126] Y. Takita, K. Sano, K. Kurosaki, N. Kawata, H. Nishiguchi, M. Ito und T. Ishihara, *Oxidative dehydrogenation of iso-butane to iso-butene I. Metal phosphate catalysts*, *Applied Catalysis A: General* (1998), 167:49–56.
- [127] Y. Takita, Q. Xia, Y. Obana, H. Nishiguchi, M. Ito und T. Ishihara, *Oxidation of isobutane over complex oxides containing V and $Mg_2V_2O_7$ catalysts partially substituted by transition metal ions*, *Journal of the Japan Petroleum Institute* (2003), 46 (2):87–92.
- [128] V. Cortés Corberán, M.J. Jia, J. El-Haskouri, R.X. Valenzuela, D. Beltrán-Porter und P. Amorós, *Oxidative dehydrogenation of isobutane over Co-MCM-41 catalysts*, *Catalysis Today* (2004), 91-92:127–130.
- [129] S. Breiter, *Synergismus von oxidischen Katalysatorkomponenten bei der partiellen Oxidation von Isobuten zu Methacrolein*, Dissertation Universität Karlsruhe (TH), 1995.
- [130] R. Krabetz, H. Engelbach, P. Palm, H. Spahn und W. Herrmann, *Verfahren zur Herstellung von Schalenkatalysatoren*, EP 0015569 (1980), BASF AG.
- [131] T. Abe, M. Manabe, K. Deguchi, H. Uhara und Y. Aoki, *Method for production of methacrylic acid*, EP 0351167 (1990), Sumitomo Chemical Company.

- [132] S. Watanabe, H. Yoshioka und J. Izumi, *Process for the preparation of supported catalyst for synthesis of methacrolein and methacrylic acid*, EP 0799642 (1997), Mitsubishi Rayon Co. Ltd..
- [133] D. Arntz, G. Prescher und J. Heilos, *Verfahren zur Herstellung von Acrolein bzw. Methacrolein durch katalytische Oxidation von Propylen bzw. Isobutylen oder tertiär-Butanol in sauerstoffhaltigen Gasgemischen*, EP 0068193 (1983), Degussa AG.
- [134] H. Onodera, S. Ohno, I. Kurimoto und Y. Aoki, *Process for producing methacrolein and methacrylic acid*, EP 0608917 (1994), Nippon Shokubai Co. Ltd..
- [135] Z. Yu, W. Zheng, W. Xu, P. Zhang, H. Fu und Y. Zhang, *Crystalline structure of mixed metal oxide catalysts for propane selective oxidation to acrylic acid*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China (2011), 21:405–411.
- [136] S. Brunauer, P.H. Emmet und E. Teller, *Adsorption of gases in multi-molecular layers*, Journal of the American Chemical Society (1938), 60:309–319.
- [137] M. Ai, *Partial oxidation of isobutene to methacrylic acid on V_2O_5 - P_2O_5 catalysts*, Bulletin of the Chemical Society of Japan (1988), 61:2949–2953.
- [138] M.M. Dubinin und V.A. Astakhov, *Description of adsorption equilibria of vapors on zeolites over wide ranges of temperature and pressure*, Advances in Chemistry (1971), 102:69–85.
- [139] R.G. Ackmann, *Fundamental groups in the response of flame ionization detectors to oxygenated aliphatic hydrocarbons*, Journal of Gaschromatographie 2 (1964), 173–179.
- [140] K.S.W. Sing, A.V. Neimark und M. Thommes, *Characterization of Solid Catalysts*, in: Handbook of Heterogeneous Catalysis (G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth und J. Weitkamp, Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, 2008, 721–726.
- [141] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol und T. Siemieniewska, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*, Pure and Applied Chemistry (1985), 57:603–619.

- [142] E. Brandes und W. Möller, *Sicherheitstechnische Kenngrößen - Brennbare Flüssigkeiten und Gase*, Fachverlag NW in der Carl Schünemann Verlag GmbH, Bremen, 2008.
- [143] B. Vanderstraeten, D. Tuerlinckx, J. Berghmans, S. Vliegen, E. Van't Oost und B. Smit, *Experimental study of the pressure and temperature dependence on the upper flammability limit of methane/air mixtures*, Journal of Hazardous Materials (1997), 56:237–246.
- [144] F. Van den Schoor und F. Verplaetsen, *The upper explosion limit of lower alkanes and alkenes in air at elevated pressures and temperatures*, Journal of Hazardous Materials (2006), 128:1–9.
- [145] M.G. Zabetakis, S. Lambiris und G.S. Scott, *Flame temperatures of limit mixtures*, Proceedings of the Combustion Institute (1958), 7:484–487.
- [146] M.G. Zabetakis, *Flammability characteristics of combustible gases and vapors*, U.S. Bureau of Mines (1965), Bulletin 627:14–216.
- [147] M.J. Burgess und R.V. Wheeler, *The lower limit of inflammation of mixtures of the paraffin hydrocarbons with air*, Journal of the Chemical Society (1911), 99:2013–2030.
- [148] C.K. Law, *Combustion Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [149] A.G. White, *Limits for the propagation of flame in inflammable gas-air mixtures, Part III. The effect of temperature on the limits*, Journal of the Chemical Society (1925), Transactions 127:672–684.
- [150] Q. Zhang, X. Wan und S.L. Shen, *Theoretical estimation of the lower flammability limit of fuel-air mixtures at elevated temperatures and pressures*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries (2015), 36:13–19.
- [151] A.G. White, *Limits for the propagation of flame in inflammable gas-air mixtures, Part I. Mixtures of air and one gas at the ordinary temperature and pressure*, Journal of the Chemical Society (1924), Transactions 125:2387–2396.
- [152] Air Liquide, *Sicherheitsdatenblatt - Isobutan*, <http://produkte.airliquide.de/gasekatalog/sdb//075-DE-DE-Isobutan.pdf> (abgerufen am 07. Januar 2017).
- [153] Air Liquide, *Sicherheitsdatenblatt - Isobuten*, <http://produkte.airliquide.de/gasekatalog/sdb//076-DE-DE-Isobuten.pdf> (abgerufen am 07. Januar 2017).

- [154] Air Liquide, *Sicherheitsdatenblatt - n-Butan*, http://produkte.airliquide.de/gasekatalog/sdb//014-DE-DE-n_Butan.pdf (abgerufen am 07. Januar 2017).
- [155] Air Liquide, *Sicherheitsdatenblatt - Buten-1*, http://produkte.airliquide.de/gasekatalog/sdb//017-DE-DE-Buten_1.pdf (abgerufen am 07. Januar 2017).
- [156] Air Liquide, *Sicherheitsdatenblatt - Propan*, <http://produkte.airliquide.de/gasekatalog/sdb//104-DE-DE-Propan.pdf> (abgerufen am 07. Januar 2017).
- [157] Air Liquide, *Sicherheitsdatenblatt - Propen*, <http://produkte.airliquide.de/gasekatalog/sdb//105-DE-DE-Propen.pdf> (abgerufen am 07. Januar 2017).
- [158] National Institute of Standards and Technology, *Nist chemistry webbook*, <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (abgerufen am 07. Januar 2017).
- [159] Y. Iwasawa, T. Inoue, K. Asakura, W. Li und S. Ted Oyama, *The interaction of Pt and SbO_x in the selective oxidation of isobutylene to methacrolein*, *Applied Catalysis A: General* (1997), 165:183–197.
- [160] M. Muhammed, Y. Zhang und S. Andersson, *Nanophase catalytic oxides: I. Synthesis of doped cerium oxides as oxygen storage promoters*, *Applied Catalysis B: Environmental* (1995), 6:325–337.
- [161] T. Liu, Z. Wang, W. Zeng, S. Tsukimoto, M. Saito und Y. Ikuhara, *Oxygen adsorption on anatase TiO₂ (101) and (001) surfaces from first principles*, *Materials Transactions* (2010), 51:171–175.
- [162] O. Machhammer, S. Crone, F. Borgmeier, K.J. Müller-Engel, C. Adami und A. Diefenbacher, *Verfahren der heterogen katalysierten partiellen direkten Oxidation von Propan und/oder iso-Butan zu Acrylsäure und/oder Methacrylsäure*, EP 1615870 (2008), BASF SE.
- [163] F. Borgmeier, H. Hibst, A. Tenten, W. Mattmann und O. Machhammer, *Method for the production of acrylic acid or methacrylic acid by gas phase oxidation of propane or isobutane*, US 2004/0092768 (2004), BASF AG.
- [164] O. Machhammer, S. Crone, F. Borgmeier, K.J. Mueller-Engel, C. Adami und A. Diefenbacher, *Verfahren der heterogen katalysierten partiellen direkten Oxidation von Propan und/oder iso-Butan*, DE 10316465 (2004), BASF AG.

- [165] C.Y. Wen und L.T. Fan, *Models for flow systems and chemical reactors*, in: Chemical processing and engineering (L.F. Albright, R.N. Maddox und J.J. McKetta, Hrsg.), Vol. 3, Marcel Dekker Inc., New York, 1975.
- [166] E.N. Fuller, P.D. Schettler und J.C. Giddings, *A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients*, Industrial and Engineering Chemistry (1966), 58:19–27.
- [167] B.E. Poling, G.H. Thomson, D.G. Friend, R.L. Rowley und W.V. Wilding, *Physical and Chemical Data*, in: Perry's Chemical Engineerings' Handbook, 8th edition, 2–1 – 2–517, McGraw Hill, New York, 2007.
- [168] D.E. Mears, *Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors*, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development (1971), 10:541–547.
- [169] O.A. Houghen, *Engineering aspects of solid catalysts*, Industrial & Engineering Chemistry (1961), 53:509–528.
- [170] F. Yoshida, D. Ramaswami und O.A. Houghen, *Temperatures and partial pressures at the surfaces of catalyst particles*, American Institute of Chemical Engineers (AIChE) (1962), 8:5–11.
- [171] J.F. Shackelford und W. Alexander, *CRC Materials Science and Engineering Handbook*, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, 2001.
- [172] P.T.B. Shaffer, *Handbook of High-Temperature Materials - No.1 Materials Index*, Plenum Press, New York, 1964.
- [173] E.A. Brandes und G.B. Brook, *Smithells Metals Reference Book*, 7th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.
- [174] J.F. Li, R. Zhang, T.R. Wei, B.P. Zhang, K. Wang und D. Ichigozaki, *Low thermal conductivity of Bi₂Mo₂O₉ ceramics*, Journal of Alloys and Compounds (2015), 646:298–302.

A Anhang

A.1 Fließbild der Versuchsanlage

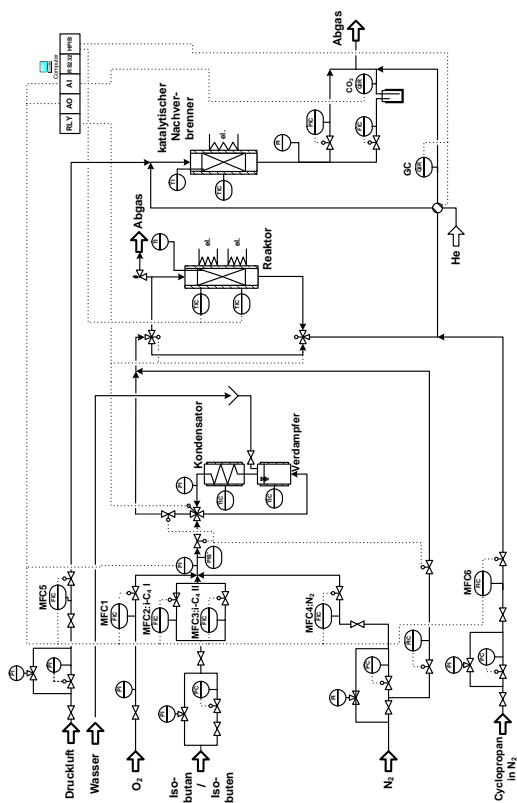


Abbildung A.1: Verfahrensfließbild der Versuchsanlage. Massendurchflussregler (MFC), Gaschromatograph (GC), Infrarot-Spektrometer (IR).

A.2 Reinheiten der verwendeten Chemikalien und Gase

Tabelle A.1: Reinheiten der verwendeten Chemikalien für die Katalysator-Synthese.

Substanz	Reinheit	Hersteller
Ammoniumheptamolybdat Tetrahydrat	> 99 %	Alfa Aesar
Ammoniummetavanadat	> 99 %	Merck
Ammoniumniobatoxalat	> 99,994 %	Sigma-Aldrich
Tellursäure	> 98 %	Sigma-Aldrich
Cernitrat	> 99,9 %	Alfa Aesar
Titandioxid (Anatas)	> 99,6 %	Alfa Aesar
Antimonoxid	> 99 %	Fluka
Natriumpyrophosphat	> 95 %	Aldrich
Nickelnitrat Hexahydrat	> 98 %	VWR

Tabelle A.2: Reinheiten der verwendeten Gase.

Gas	Reinheit	Hersteller
Isobutan	> 99,5 %	basi
Isobuten	> 99,9 %	basi
Sauerstoff	> 99,95 %	Air Liquide
Stickstoff	> 99,999 %	Air Liquide
3 Vol. - % Cyclopropan in Stickstoff	> 99,9 %	Air Liquide

A.3 Zusätzliche Informationen zu den Charakterisierungsmethoden

Röntgendiffraktometrie kombiniert mit Rietveld-Analyse

Das verwendete Diffraktometer (Bruker D8 Advance) ist ausgestattet mit einem Lynxeye[®] positionssensitiven Detektor und Cu $K\alpha_{1,2}$ Strahlungsquelle. Die Messungen wurden mit einer Wellenlänge von $\lambda_S = 0,15418 \text{ nm}$ im 2θ -Bereich zwischen 5° und 115° mit einer 2θ -Schrittweite von $0,011^\circ$ durchgeführt. In Kombination mit dem positionssensitiven Detektor ergab dies eine Gesamtdauer der Messschritte von 420 Sekunden. Für die Durchführung der Rietveld-Analyse wurde das Softwarepaket TOPAS 4.2[®] von Bruker verwendet [123, 124].

Pyknometrie

Mit einem Pyknometer (Micromeritics AccuPyc 1330) wurde die Feststoffdichte des Katalysators bestimmt. Als Verdrängungsfluid wurde Helium verwendet.

Tieftemperatur-Stickstoff-Adsorption

Die Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Stickstoff wurden in einem ASAP 2010 von Micromeritics[®] bei 77 K aufgenommen. Die Bestimmung der Mikroporen erfolgte durch Aufgabe von definierten Gas-Pulsen und einer Equillibrationszeit von 20 s im Relativdruckbereich von $0,001 < \frac{p}{p_0} < 0,01$. Dazu wurden die Katalysatorproben vor der Messung auf 350° C über Nacht aufgeheizt und im Vakuum getrocknet, um adsorbiertes Wasser und andere Gase zu entfernen. Die Auswertung des Mikroporenvolumens erfolgte nach der Methode von Dubinin und Astakhov [138]. Aus der Adsorptionsisotherme kann mittels BET-Methode die spezifische Oberfläche bestimmt werden [136].

Quecksilberporosimetrie

Die Porosität des Katalysators wurde mit einem AutoPore III (Micromeritics[®]) bestimmt. Dabei wird ausgenutzt, dass Quecksilber die meisten Materialien nicht benetzt und erst durch Erhöhen des Drucks in die Poren des Probenkörpers eindringt. Es können so Porendurchmesser zwischen 3 nm und ca. $300 \mu\text{m}$ erfasst werden. Zwischen dem Druck und dem Porenradius besteht ein reziproker Zusammenhang. Aus dem Volumen des in die Poren eingedrungenen Quecksilbers kann in Abhängigkeit des aufgetragenen Drucks eine Porenradienverteilung bestimmt werden.

Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen der Katalysatorpartikel wurden im Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) des KIT durchgeführt. Zum Erstellen der REM-Aufnahmen wurde ein LEO 1530 der Firma ZEISS verwendet.

Lasermikroskopische Aufnahmen

Die Bestimmung der Oberflächenbeschaffenheit der Katalysatorpartikeln erfolgte durch Laser-Mikroskopie (LSM) am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) des KIT.

A.4 Gaschromatographie

Die Analyse der gasförmigen, organischen Produkte und Edukte erfolgt mittels Gaschromatographie. Dazu wird ein Gaschromatograph (GC) des Typs 6890 von Hewlett Packard verwendet. Durch den Einsatz eines pneumatisch betriebenen Probennahmeventils (Sechsportventil, Valco, SSA6UWE) kann dem Gastrom direkt eine Probe entnommen werden. Das Probenvolumen wird dann mit Helium als Trägergasstrom in den Injektor des GC überführt. Durch eine Kapillarsäule (V&W CP-Sil 5 CB for Formaldehyde, 60 m x 320 μm x 8 μm) werden die in der Probe enthaltenen Spezies getrennt und im Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) bzw. Flammenionisationsdetektor (FID) nach einer stoffspezifischen Retentionszeit analysiert. Die Gerätedaten im Einzelnen sind in Tabelle A.3 aufgeführt. Während der Analyse wird der Kapillarsäule ein Temperaturprofil aufgeprägt. Das Temperaturprofil ist in Abbildung A.2 dargestellt.

Tabelle A.3: Spezifikationen des GC 6890 Hewlett Packard und der Detektoren.

Bezeichnung	Wert	Einheit
Injektor		
$T_{Injektor}$	280	$^{\circ}C$
$p_{Injektor}$	2,340	<i>bar</i>
Split-Ratio	10:1	-
Säulenfluss	5	$ml \cdot min^{-1}$
WLD		
T_{WLD}	250	$^{\circ}C$
Referenzfluss	10	$ml \cdot min^{-1}$
FID		
T_{FID}	320	$^{\circ}C$
\dot{V}_{H_2}	30	$ml \cdot min^{-1}$
$\dot{V}_{Syn.Luft}$	300	$ml \cdot min^{-1}$
\dot{V}_{N_2}	30	$ml \cdot min^{-1}$

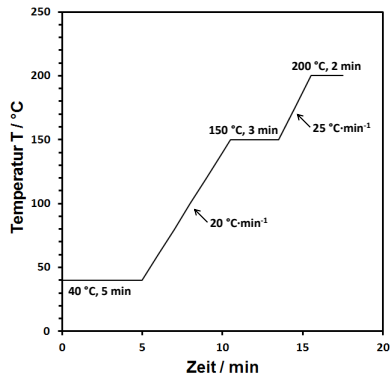


Abbildung A.2: Temperaturprofil der Gaschromatographie.

Aus dem zeitlichen Verlauf der Detektorsignale des FID bzw. WLD ergeben sich Chromatogramme. Durch die Software Chemstation® können die einzelnen Peakflächen in den Chromatogrammen bestimmt werden. Die so erhaltenen Flächen F_i sind proportional zur Stoffmenge der detektierten Komponenten n_i , siehe Gleichung A.1.

$$F_i \propto q_i \cdot n_i \quad (\text{A.1})$$

Mit: F_i : Peakfläche der Komponente i , $[F_i] = Pa \cdot s$ (FID) / $\mu V \cdot s$ (WLD)
 q_i : Absoluter Korrekturfaktor der Komponente i , $[q_i] = Pa \cdot s \cdot mol^{-1} / \mu V \cdot s \cdot mol^{-1}$
 n_i : Stoffmenge der Komponente i , $[n_i] = mol$

Der relative Korrekturfaktor $f_{i,Cyclopropan}$, bezogen auf Cyclopropan, wird aus dem absoluten Korrekturfaktor q_i gemäß Gleichung A.2 bestimmt. Durch Kalibrierung wurden die Retentionszeiten und Korrekturfaktoren der im GC detektierten Reaktionsspezies bestimmt. Tabelle A.4 zeigt hierzu die entsprechende Übersicht.

$$f_{i,Cyclopropan} = \frac{q_{Cyclopropan}}{q_i} \quad (\text{A.2})$$

Mit: $f_{i,Cyclopropan}$: Relativer Korrekturfaktor der Komponente i ,
 $[f_{i,Cyclopropan}] = -$
 q_i : Absoluter Korrekturfaktor der Komponente,
 $[q_i] = Pa \cdot s \cdot mol^{-1} / \mu V \cdot s \cdot mol^{-1}$

Daraus ergibt sich der in Gleichung 3.2 dargestellte Zusammenhang der Peakflächen und der Stoffströme. Für die Kalibrierung der gasförmigen Reaktanten wurden unterschiedliche Volumenströme der Spezies i bei konstantem Volumenstrom an Cyclopropan in Stickstoff eingestellt und im GC analysiert. Aus der Auftragung des Stoffmengenverhältnisses $\frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{Cyclopropan}}$ über dem Peakflächenverhältnis $\frac{A_i}{A_{Cyclopropan}}$ konnte durch die Steigung der Ausgleichsgeraden der relative Korrekturfaktor $f_{i,Cyclopropan}$ bestimmt werden. Die bei Raumtemperatur flüssig vorliegenden Reaktanten wurden über Pentan

als Zwischenstandard kalibriert. Die Korrekturfaktoren sind in Tabelle A.4 aufgelistet. Dazu wurden unterschiedliche Lösungen mit definierten Mengen der zu kalibrierenden Spezies bei konstanter Menge von Pentan in Ethanol bzw. Aceton als Lösemittel hergestellt. Von diesen Lösungen wurde jeweils ca. 0,1 μl direkt in den Injektor des GC eingespritzt und analysiert. Aus der Auftragung des Stoffmengenverhältnisses $\frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{Pentan}}$ über dem Peakflächenverhältnis $\frac{A_i}{A_{Pentan}}$ konnte der relative Korrekturfaktor $f_{i,Pentan}$ bestimmt werden. Nach der Methode von Ackmann [139] kann dieser in $f_{i,Cyclopropan}$ umgerechnet werden. Dabei ergibt sich das Verhältnis der absoluten Korrekturfaktoren aus dem Verhältnis der sogenannten relativen molekularen Anzeigeempfindlichkeiten $\frac{RMR_{Cyclopropan}}{RMR_{Pentan}}$. Somit können nach Gleichung A.3 die relativen Korrekturfaktoren umgerechnet werden.

$$\begin{aligned}
 f_{i,Cyclopropan} &= \frac{q_{Pentan}}{q_i} \cdot \frac{q_{Cyclopropan}}{q_{Pentan}} \\
 &= \frac{q_{Pentan}}{q_i} \cdot \frac{RMR_{Cyclopropan}}{RMR_{Pentan}} \\
 &= f_{i,Pentan} \cdot \frac{1}{1,62}
 \end{aligned}
 \tag{A.3}$$

Mit: $f_{i,Cyclopropan}$: Relativer Korrekturfaktor der Komponente i,

$[f_{i,Cyclopropan}] = -$

q_i : Absoluter Korrekturfaktor der Komponente,

$[q_i] = Pa \cdot s \cdot mol^{-1} / \mu V \cdot s \cdot mol^{-1}$

RMR_i : Relative molekulare Anzeigeempfindlichkeit,

$[RMR_i] = -$

$f_{i,Pentan}$: Relativer Korrekturfaktor, bezogen auf den

Zwischenstandard, $[f_{i,Pentan}] = -$

Tabelle A.4: Korrekturfaktoren.

Korrekturfaktor	FID	WLD
$f_{Methan,Cyclopropan}$	3,9852	-
$f_{Ethan,Cyclopropan}$	2,1995	-
$f_{Ethen,Cyclopropan}$	2,1737	-
$f_{Propan,Cyclopropan}$	1,3312	-
$f_{Propen,Cyclopropan}$	1,4875	-
$f_{Isobutan,Cyclopropan}$	1,1055	-
$f_{Isobuten,Cyclopropan}$	0,9896	-
$f_{Aceton,Cyclopropan}$	1,4550	-
$f_{Essigsäure,Cyclopropan}$	2,9267	-
$f_{MAC,Cyclopropan}$	0,9607	-
$f_{MAA,Cyclopropan}$	0,9329	-
$f_{Acrolein,Cyclopropan}$	1,6333	-
$f_{Acrylsäure,Cyclopropan}$	1,3022	-
$f_{CO_2,Cyclopropan}$	-	59,0923

A.5 Ergänzende Informationen zur N₂-Adsorption

Die Physisorption ist ein allgemeines Grenzflächenphänomen, das eintritt, sobald ein Gas mit einem Feststoffkatalysator in Kontakt kommt. Dabei hängt die adsorbierte Stoffmenge von der Temperatur, dem Gleichgewichtsdruck und den Eigenschaften der Gas-Feststoff-Paarung ab. Die Adsorptionsisotherme wird geläufig als Graphik dargestellt. Dafür wird die adsorbierte Menge als Funktion des Relativdrucks für eine bekannte, konstante Temperatur aufgetragen. Der Relativdruck ergibt sich aus dem Quotienten des Drucks und des Sattdampfdrucks im Gleichgewichtszustand. Als erster Ansatz für die Interpretation der Isothermen werden deren Gestalt und unter Umständen ausgebildete

Hysteresen herangezogen [140]. Von IUPAC wurde für die Interpretation der Physisorptionsisothermen auch eine Unterteilung der Porendurchmesser vorgeschlagen [141]:

- Poren mit einem Porendurchmesser größer als 50 nm werden als Makroporen bezeichnet.
- Poren mit einem Porendurchmesser zwischen 2 nm und 50 nm werden als Mesoporen bezeichnet.
- Poren mit einem Porendurchmesser kleiner als 2 nm werden als Mikroporen bezeichnet.

Die von IUPAC vorgeschlagene Klassifizierung [141] der Physisorptionsisothermen und der dazugehörigen Hysteresen ist in Abbildung A.3 dargestellt. Im Folgenden werden die verschiedenen Typen der Adsorptionsisothermen beschrieben.

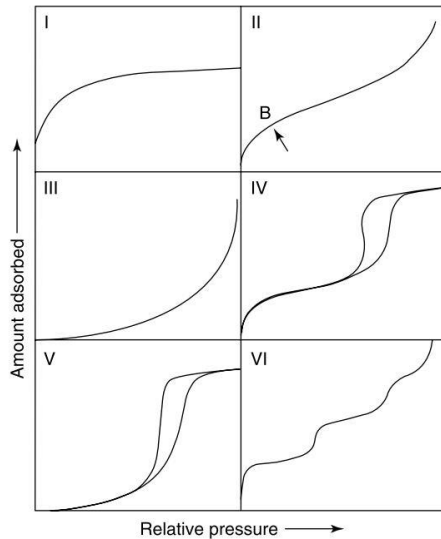


Abbildung A.3: Die verschiedenen Adsorptions- und Desorptionsisothermentypen nach [140].

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, werden sechs verschiedene Physisorptionsisothermen unterschieden:

- **Typ I** ist typisch für mikroporöse Feststoffe. Dabei wird die adsorbierte Menge hauptsächlich durch das zugängliche Mikroporen-Volumen beschränkt anstatt durch die innere Oberfläche. Die Höhe des Plateaus ist ein Maß für die adsorbierte Gasmenge. Ist das Plateau nur schwach ausgeprägt, ist die Mehrschicht-Adsorption nur auf der sehr kleinen externen Oberfläche möglich [140, 141].
- **Typ II** ergibt sich für unporöse oder makroporöse Festkörper. Der Verlauf resultiert aus der unbeschränkten Monolagen-Multilagen-Adsorption des Gases bis zu hohen Reaktivdrücken. Dabei wird Punkt B oft als Indiz für die Vervollständigung der Monolage und die beginnende Mehrschicht-Adsorption herangezogen [140, 141].
- **Typ III** zeichnet sich durch einen konvexen Verlauf aus, weshalb kein Punkt B identifiziert werden kann [141]. In diesen Fällen sind die Wechselwirkungen zwischen Feststoff und adsorbiertem Gas schwach. Dies führt dazu, dass die adsorbierten Moleküle nur an bevorzugten Stellen adsorbieren [140].
- **Typ IV** zeigt den typischen Verlauf für einen mesoporösen Feststoff. Charakteristisch für einen mesoporösen Feststoff ist die sich ausbildende Hysterese zwischen der Adsorptions- und Desorptionsisotherme. Der Grund für die Hysterese ist die eintretende Kapillarkondensation [140, 141].
- **Typ V** ist ähnlich zu Typ III und Typ IV. Aufgrund schwacher Wechselwirkungen zwischen Feststoff und adsorbierendem Gas ergibt sich zwar ein konvexer Verlauf, aber der Feststoff ist mesoporös, weshalb sich eine Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionsisothermen ausbildet [141].
- **Typ VI** stellt die schrittweise Mehrlagen-Adsorptionsisotherme für einen einheitlichen, unporösen Feststoff dar. Dabei hängt die Schrittschärfe von der Gas-Feststoffpaarung und der Temperatur ab. Die „Stufenhöhe“ ist ein Maß für die jeweilige Schichtkapazität [140, 141].

A.6 Ergänzende Angaben zur DFT-Analyse

In der DFT-Analyse wurde ein sogenannter Monte-Carlo-Fit durchgeführt, um anhand der Stickstoff-Sorptionsmesswerte die Porendurchmesserverteilung zu berechnen. In Abbildung A.4 sind die Messwerte der N_2 -Physisorption und die bestimmten Wertepaare des adsorbierten Volumens und Relativdrucks dargestellt. Die Anpassung wurde mit dem DFT-Kernel: N_2 at 77 K on silica für zylindrische und kugelförmige Poren und non-local density functional theory adsorption branch model bestimmt. Die Porengeometrie hatte dabei keinen Einfluss auf die Anpassung und die daraus berechnete Gesamtoberfläche und das Porenvolumen. Der Fehler der Anpassung beträgt 1,771 %. Abbildung A.5 zeigt die Gegenüberstellung der Messwerte der Referenzprobe und die in der DFT-Analyse angepassten Werte für die Adsorption und Desorption. In Tabelle A.5 ist die abgeleitete Porendurchmesserverteilung aufgeführt. Das bestimmte Porenvolumen beträgt $0,0011 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Die Gesamtoberfläche beträgt $1,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

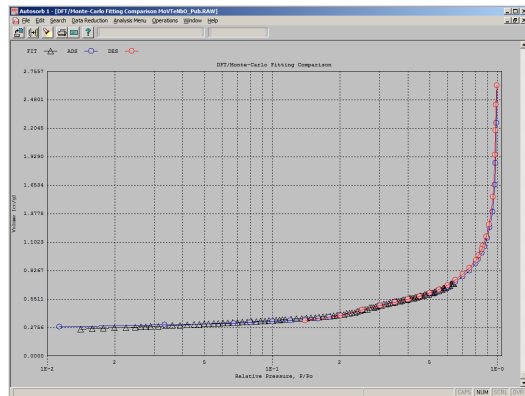


Abbildung A.4: Screenshot des Monte-Carlo-Fits der DFT-Analyse. Es sind die Messwerte und die im Fit berechneten Werte abgebildet.

Tabelle A.5: Auflistung der Stützstellen der Porendurchmesserverteilung, die durch den Monte-Carlo-Fit der DFT-Analyse bestimmt wurden.

Pore Width / Å	Cumul. Pore Volume / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Cumul. Surface Area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$dV(w) /$ $\text{cm}^3 \cdot \text{Å}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	$dS(w) /$ $\text{m}^2 \cdot \text{Å}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$
15,64	1,38274E-04	5,87444E-01	9,60652E-06	2,45691E-02
16,31	1,38274E-04	5,87444E-01	0,00000E+00	0,00000E+00
16,97	1,38274E-04	5,87444E-01	0,00000E+00	0,00000E+00
17,80	1,38274E-04	5,87444E-01	0,00000E+00	0,00000E+00
18,68	1,38274E-04	5,87444E-01	0,00000E+00	0,00000E+00
19,48	1,38274E-04	5,87444E-01	0,00000E+00	0,00000E+00
20,27	1,38274E-04	5,87444E-01	0,00000E+00	0,00000E+00
21,07	1,38274E-04	5,87444E-01	0,00000E+00	0,00000E+00
21,86	1,38274E-04	5,87444E-01	0,00000E+00	0,00000E+00
22,66	1,38274E-04	5,87444E-01	0,00000E+00	0,00000E+00
23,45	1,38274E-04	5,87444E-01	0,00000E+00	0,00000E+00
24,25	1,38274E-04	5,87444E-01	0,00000E+00	0,00000E+00
25,04	1,38274E-04	5,87444E-01	0,00000E+00	0,00000E+00
25,83	1,38274E-04	5,87444E-01	0,00000E+00	0,00000E+00
27,03	1,38274E-04	5,87444E-01	0,00000E+00	0,00000E+00
28,22	1,38274E-04	5,87444E-01	0,00000E+00	0,00000E+00
29,41	1,38274E-04	5,87444E-01	0,00000E+00	0,00000E+00
30,60	1,64983E-04	6,22358E-01	2,24449E-05	2,93397E-02
31,79	2,21960E-04	6,94050E-01	4,78802E-05	6,02455E-02
32,98	2,82682E-04	7,67697E-01	5,10267E-05	6,18880E-02
34,18	3,46812E-04	8,42747E-01	5,34417E-05	6,25415E-02
35,37	4,14365E-04	9,19142E-01	5,67667E-05	6,41976E-02
36,56	4,71484E-04	9,81636E-01	4,79994E-05	5,25157E-02
37,75	5,18570E-04	1,03153E+00	3,95681E-05	4,19265E-02
39,34	5,61222E-04	1,07490E+00	2,68251E-05	2,72752E-02

Pore Width / Å	Cumul. Pore Volume / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Cumul. Surface Area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$dV(w) / \text{cm}^3 \cdot \text{Å}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	$dS(w) / \text{m}^2 \cdot \text{Å}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$
40,93	6,00305E-04	1,11309E+00	2,45808E-05	2,40222E-02
42,52	6,35928E-04	1,14660E+00	2,24041E-05	2,10763E-02
44,11	6,68640E-04	1,17627E+00	2,05737E-05	1,86567E-02
45,70	6,97289E-04	1,20134E+00	1,80179E-05	1,57706E-02
47,28	7,27887E-04	1,22723E+00	1,93664E-05	1,63844E-02
48,87	7,64636E-04	1,25731E+00	2,31121E-05	1,89173E-02
50,86	8,05790E-04	1,28967E+00	2,06803E-05	1,62644E-02
52,85	8,50562E-04	1,32356E+00	2,24987E-05	1,70284E-02
54,83	8,95126E-04	1,35607E+00	2,25070E-05	1,64194E-02
56,82	9,43280E-04	1,38997E+00	2,41980E-05	1,70348E-02
58,80	9,97828E-04	1,42708E+00	2,75498E-05	1,87414E-02
60,79	1,05777E-03	1,46652E+00	3,01237E-05	1,98215E-02

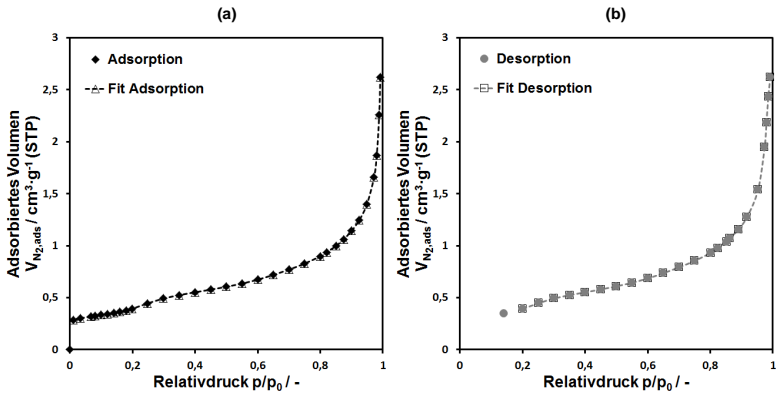


Abbildung A.5: Referenzmessung zur Tieftemperatur-Stickstoff-Adsorption mit Anpassung durch die DFT-Analyse für (a) Adsorptions- und (b) Desorptionsisotherme von Stickstoff.

A.7 Abschätzung der Explosionsgrenzen bei Reaktionsbedingungen

Die Oxidationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen sind immer mit entsprechenden Explosionsgrenzen verknüpft. Da viele Prozesse bei erhöhten Temperaturen und Drucken durchgeführt werden, ist die Kenntnis der Explosions- bzw. Zündgrenzen der Reaktanten bei Prozessbedingungen essenziell für einen sicheren Anlagenbetrieb. Die Explosionsgrenzen beschreiben einen Konzentrationsbereich eines Gemischs aus Kohlenwasserstoffen und einem Oxidationsmittel, meistens Luft, in dem das Gemisch gezündet werden kann. Dabei wird zwischen der unteren (LEL, kohlenwasserstoffarmen bzw. mageren) und oberen (UEL, kohlenwasserstoffreichen bzw. fetten) Explosionsgrenze unterschieden. Außerhalb der Explosionsgrenzen genügt die durch Wärmefreisetzung der Reaktion erreichte Verbrennungstemperatur sowie die Radikalkonzentration nicht, um das Gasgemisch zu zünden.

Die Explosionsgrenzen sind für viele Kohlenwasserstoffe bei Standardbedingungen ermittelt und den jeweiligen Sicherheitsdatenblättern zu entnehmen. Allerdings sind diese sowohl von der Temperatur als auch vom Druck abhängig. Nach [142] ist es anhand der bisher ermittelten Datensätze nicht möglich, einen allgemeingültigen Zusammenhang des Druckeinflusses auf die Explosionsgrenzen abzuleiten. Daher müssen für erhöhte Drücke die Explosionsgrenzen experimentell bestimmt werden. Bislang berichten nur wenige Literaturstellen über die Explosionsgrenzen von Gasen bei Variation der Temperatur und des Drucks [143, 144]. Jedoch sind die berichteten Ergebnisse nach Vanderstraeten [143] manchmal widersprüchlich. Für die Abschätzung der Explosionsgrenzen existieren derzeit nur Berechnungsformen, die den Temperatureinfluss bei atmosphärischem Druck berücksichtigen. Daher wird der Druckeinfluss auf die Explosionsgrenzen anhand von Literaturwerten abgeschätzt.

Die Explosionsgrenzen eines Kohlenwasserstoff-Luft-Gemischs bei erhöhten Temperaturen und atmosphärischem Druck können durch das modifizierte Burgess-Wheeler-Gesetz abgeschätzt werden [145, 146]. Es basiert auf den Feststellungen von Burgess und Wheeler, dass bei Standardbedingungen für verschiedene Kohlenwasserstoff-Luft-Mischungen das Produkt der Volumenkonzentration des Kohlenwasserstoffs der LEL und der bei der Verbrennung eines Mols des Kohlenwasserstoffs frei werdenden Wärme annähernd konstant ist [147, 148]. Weiterhin stellte White fest, dass für Gasgemische deren Zusammensetzung genau der Explosionsgrenze entspricht, die adiabate Flam-

mentemperatur als konstant angenommen werden kann [149]. Mit diesen Annahmen und der Voraussetzung, dass die Zündgrenze keinen Einfluss auf die adiabate Zündtemperatur besitzt, modifizierte Zabetakis das Burgess-Wheeler-Gesetz [145, 146]. Damit kann die untere Explosionsgrenze bei erhöhten Temperaturen gemäß Gleichung A.4 berechnet werden.

$$C_{LEL} = C_{LEL,25^{\circ}C} - \frac{0,75}{\Delta H_C} \cdot (T - 25^{\circ}C) \quad (A.4)$$

Für die obere Explosionsgrenze ergibt sich nach Zabetakis [146] analog Gleichung A.5.

$$C_{UEL} = C_{UEL,25^{\circ}C} + \frac{0,75}{\Delta H_C} \cdot (T - 25^{\circ}C) \quad (A.5)$$

- Mit: C_{LEL} : Kohlenwasserstoffkonzentration der unteren Explosionsgrenze, $[C_{LEL}] = Vol. - \%$
 $C_{LEL,25^{\circ}C}$: Kohlenwasserstoffkonzentration der unteren Explosionsgrenze bei $25^{\circ}C$, $[C_{LEL,25^{\circ}C}] = Vol. - \%$
 C_{UEL} : Kohlenwasserstoffkonzentration der oberen Explosionsgrenze, $[C_{UEL}] = Vol. - \%$
 $C_{UEL,25^{\circ}C}$: Kohlenwasserstoffkonzentration der oberen Explosionsgrenze bei $25^{\circ}C$, $[C_{UEL,25^{\circ}C}] = Vol. - \%$
 ΔH_C : Verbrennungsenthalpie, $[\Delta H_C] = kcal \cdot mol^{-1}$
 T : Temperatur, $[T] = ^{\circ}C$

Van den Schoor fand in seinen Betrachtungen der Temperaturabhängigkeit der oberen Explosionsgrenze von C_2 - bis C_4 -Kohlenwasserstoffen bei verschiedenen Ausgangsdrücken einen geringfügig vom modifizierten Burgess-Wheeler-Gesetz abweichenden Zusammenhang [144], vergleiche Gleichung A.6.

$$C_{UEL}(T) = C_{UEL}(T_0) \cdot \left[1 + c \cdot \frac{T - T_0}{100} \right] \quad (A.6)$$

Mit: $C_{UEL}(T)$:	Kohlenwasserstoffkonzentration der oberen Explosionsgrenze bei Temperatur T , $[C_{UEL}(T)] = Vol. - \%$
c :	Konstante aus der Minimierung der Fehlerquadrate, $[c] = ^\circ C^{-1}$
T :	Temperatur, $[T] = ^\circ C$
T_0 :	Referenztemperatur, $T_0 = 20^\circ C$

Der Druckeinfluss auf die untere und obere Explosionsgrenze ist unterschiedlich. Nach [150] weist die untere Explosionsgrenze keine Druckabhängigkeit bei moderaten Drucken bis 10 bar bzw. nach [142] bis 5 bar auf.

Die Druckabhängigkeit der oberen Explosionsgrenze wird anhand von Literaturwerten abgeschätzt. Da für die Berechnung der oberen Explosionsgrenzen von Isobutan bzw. Isobuten keine Literaturwerte verfügbar waren, wurde die obere Explosionsgrenze anhand von Literaturwerten für n-Butan bei 3 bar nach van den Schoor [144] abgeschätzt. Die Abschätzung der Explosionsgrenzen von Isobuten erfolgte anhand der Feststellung von White, dass homologe Kohlenwasserstoffe ein ähnliches Verhalten aufweisen [151]. Da bei 1 bar der Konzentrationsquotient an der Explosionsgrenze für Propen und Propan annähernd dem von n-Buten und n-Butan entspricht, wurde auf Basis des Quotienten aus Propen und Propan bei 3 bar ein Proportionalitätsfaktor bestimmt. Mit diesem wird die Explosionsgrenze für n-Buten bei 3 bar nach Gleichung A.7 abgeschätzt.

$$\frac{C_{UEL,Propen,3\ bar}}{C_{UEL,Propan,3\ bar}} \approx \frac{C_{UEL,n-Buten,3\ bar}}{C_{UEL,n-Butan,3\ bar}} = 1,021 \quad (A.7)$$

Mit: $C_{UEL,i}$:	Konzentration von Spezies i der oberen Explosionsgrenze $[C_{UEL,i}] = Vol. - \%$
--------------------	--

Für die Berechnung der Explosionsgrenzen bei Reaktionsbedingungen werden die in den Sicherheitsdatenblättern angegebenen Explosionsgrenzen als Startwerte herangezogen [152–157]. Die Verbrennungsenthalpie wird anhand der Standardbildungsenthalpien nach [158] abgeschätzt und beträgt für Isobutan $\Delta H_{C,Isobutan} = -2870,15\ kJ \cdot mol^{-1}$ ($\hat{=}$ $-685,52\ kcal \cdot mol^{-1}$). Für Isobuten ergibt sich entsprechend $\Delta H_{C,Isobuten} = -2700,62\ kJ \cdot mol^{-1}$

($\hat{=}$ $-645,03 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Mit Gleichung A.4 bzw. A.6 wird die Temperaturabhängigkeit der unteren bzw. oberen Explosionsgrenze berechnet. Aus den so ermittelten Explosionsgrenzen für eine erhöhte Temperatur bei 1 *bar* und 3 *bar* wurde durch lineare Interpolation die Explosionsgrenze bei Reaktionsdruck beziffert.

Explosionsgrenzen von Isobutan

Abbildung A.6 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Explosionsgrenzen für Isobutan bei Reaktionsdruck. Die abgeschätzten Explosionsgrenzen bei Reaktionsbedingungen sind in Tabelle A.6 für Isobutan aufgelistet. Die geringste Isobutankonzentration in den durchgeführten Messungen beträgt 21,5 Vol.-% und liegt damit oberhalb der oberen Explosionsgrenze. Somit liegt als Reaktionsmischung kein zündfähiges Gasgemisch vor.

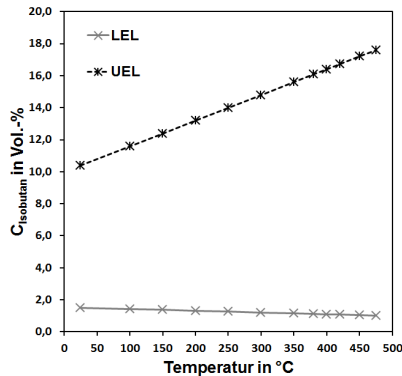


Abbildung A.6: Explosionsgrenzen von Isobutan als Funktion der Temperatur bei Reaktionsdruck.

Tabelle A.6: Abgeschätzte Explosionsgrenzen von Isobutan bei Reaktionsbedingungen.

Temperatur in °C	LEL in Vol. - %	UEL in Vol. - %
380	1,112	14,884
400	1,090	15,159
420	1,068	15,435
450	1,035	15,848

Explosionsgrenzen von Isobuten

Für Isobuten ist die Temperaturabhängigkeit der Explosionsgrenzen in Abbildung A.7 für Reaktionsdruck dargestellt. Die für die Reaktionsbedingungen abgeschätzten Explosionsgrenzen sind in Tabelle A.7 aufgelistet. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die in den Messungen betrachteten Isobutenkonzentrationen zwischen 3 Vol. - % und 10 Vol. - % ein zündfähiges Gemisch darstellen. Daher sind bestimmte apparative Einrichtungen und Betriebsweisen der Versuchsanlage notwendig, wie in Kapitel 3 aufgeführt.

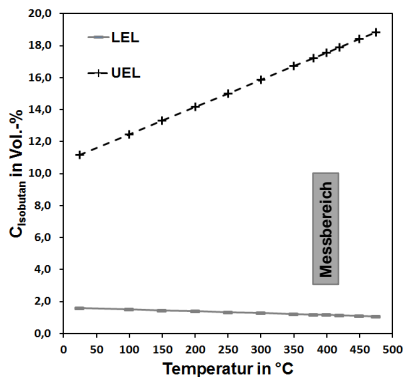


Abbildung A.7: Explosionsgrenzen von Isobuten als Funktion der Temperatur bei Reaktionsdruck. Der graue Bereich kennzeichnet die betrachteten Reaktionsbedingungen.

Tabelle A.7: Abgeschätzte Explosionsgrenzen von Isobutan bei Reaktionsbedingungen.

Temperatur in °C	LEL in Vol. - %	UEL in Vol. - %
380	1,212	16,740
400	1,190	17,073
420	1,168	17,405
450	1,135	17,905

A.8 Explorative Untersuchungen zur partiellen Oxidation von Isobutan

Bevor die Versuchsreihe zur partiellen Oxidation von Isobutan durchgeführt werden konnte, musste ein geeigneter Katalysator ermittelt werden. Es wurden die in Tabelle 2.1 aufgeführten Katalysatoren untersucht, aber die katalytischen Eigenschaften konnten nicht reproduziert werden. In der Literatur werden zwar diese verschiedenen Katalysatortypen als geeignet beschrieben, aber unter diesen nehmen Mischoxid-Katalysatoren, basierend auf Mo-V-Te, eine besondere Stellung ein [25]. Neben Mo-V-Te Mischoxid-Katalysatoren wurden des Weiteren ein Sb-Mischoxid [84, 159], Nickelpyrophosphat [126] und fluoriertes SiO₂ getestet. Die Messungen mit Sb-Mischoxid, Nickelpyrophosphat sowie fluoriertem SiO₂ zeigten, dass diese für die partielle Oxidation von Isobutan zu MAC und/oder MAA ungeeignet sind. Im Fall des Sb-Mischoxids und Nickelpyrophosphats konnten die berichteten Umsätze und Selektivitäten nicht erreicht werden.

Als Basis der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchsreihen wurde daher ein Mo-V-Te Mischoxid-Katalysator herangezogen. Es wurde ein $MoV_{0,3}Te_{0,23}O_x$ Katalysator gemäß [22] hergestellt und getestet. Hohe Reaktionstemperaturen und ein leicht unterstöchiometrisches Zulaufgemisch erwiesen sich als günstig für die Bildung von MAC aus Isobutan. Somit konnte für 450 °C, ein leicht unterstöchiometrisches Zulaufgemisch und annähernd gleicher GHSV eine MAC-Ausbeute von 2,3 % (kohlenstoffnormiert; $S_{MAC} = 13$ % bei $X_{Isobutan} = 18$ %) erzielt werden. Diese Werte liegen zwar knapp unterhalb der Literaturwerte, entsprechen aber deren Größenordnung [22]. Im Gegensatz zu den Literaturangaben wurde jedoch kein MAA

detektiert. Da dies kein zufriedenstellendes Ergebnis war, wurde versucht, durch Modifikation des $MoV_{0,3}Te_{0,23}O_x$ -Katalysators die Aktivität und Selektivität zu steigern.

Zunächst wurde versucht, durch das Einbringen von CeO_2 und TiO_2 (Anatas), in Anlehnung an [26], die Aktivität und Selektivität zu erhöhen. Dabei sollte eine bessere Verfügbarkeit von Sauerstoff in der Oxidationsreaktion gewährleistet werden, da CeO_2 und TiO_2 als vermeintliche Sauerstoffmediatoren gelten [160, 161]. Der Zusatz von CeO_2 bewirkte nicht die berichtete Steigerung der Aktivität und Selektivität, weshalb es für die weiteren Versuchsreihen nicht als Katalysatorbestandteil betrachtet wurde. TiO_2 in der Anatas-Konfiguration steigerte leicht die Aktivität, jedoch wurde die Bildung von MAC und MAA nicht zusätzlich begünstigt. Da die Produktbildung mit TiO_2 (Anatas) nicht verbessert werden konnte, wurde es ebenfalls nicht als Katalysatorbestandteil in den weiteren Versuchsreihen berücksichtigt.

Nach [81] ist Molybdän die Schlüsselkomponente im Katalysator für die Aktivierung von Isobutan. Daher wurde versucht, durch Steigern der Molybdänmenge im Katalysator die Aktivität und Selektivität zu verbessern. In Abbildung A.8 sind exemplarisch für die Katalysator-Zusammensetzungen $Mo_1V_{0,3}Te_{0,23}O_x$ (freie Symbole) und $Mo_7V_{0,3}Te_{0,23}O_x$ (graue Symbole), bei einer Reaktionstemperatur von $450\text{ }^\circ\text{C}$ die Ausbeuten an MAC bzw. MAA über dem Umsatz aufgetragen. Im Folgenden wird sich aus Gründen der Übersichtlichkeit auf diese zwei Zusammensetzungen beschränkt, da mit $Mo_7V_{0,3}Te_{0,23}O_x$ die höchste Ausbeute an MAC bzw. MAA erzielt werden konnte. Eine weitere Erhöhung der Molybdänmenge wurde getestet, jedoch wurde in diesen Messungen kein MAC bzw. MAA mehr detektiert. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, nimmt die Ausbeute bei gleichem Umsatz mit der Molybdänmenge im Katalysator zu. Des Weiteren wird die maximal erreichbare Ausbeute mit höherer Molybdänmenge im Katalysator ebenfalls gesteigert. Durch die erhöhte Molybdänmenge im Katalysator werden bei gleicher Reaktionstemperatur höhere Umsätze erreicht. Die höchsten Ausbeuten an MAC werden für die Reaktionstemperaturen $420\text{ }^\circ\text{C}$ und $450\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. MAA wird im gesamten betrachteten Temperaturbereich mit dem $Mo_7V_{0,3}Te_{0,23}O_x$ -Katalysator als Produkt detektiert. Somit wirken sich eine höhere Molybdänmenge im Katalysator und hohe Reaktionstemperaturen positiv auf die Aktivität und Selektivität zu MAC bzw. MAA aus.

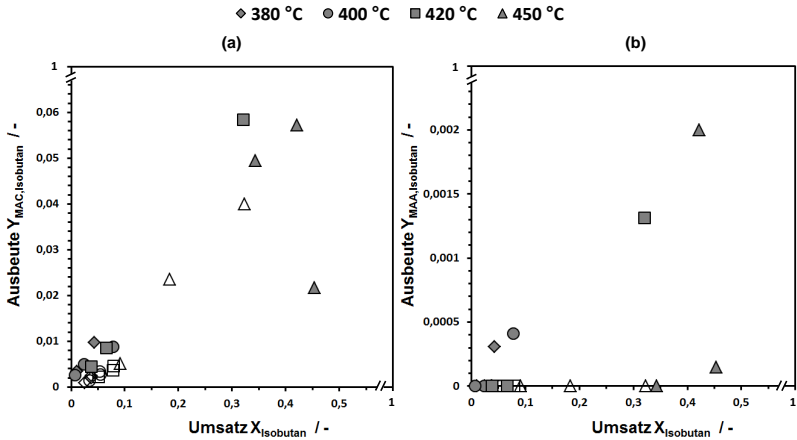


Abbildung A.8: Ausbeute an MAC (a) bzw. an MAA (b) über dem Isobutanumsatz bei Variation der Molybdänmenge im Katalysator. Weiße Symbole: $Mo_1V_{0,3}Te_{0,23}O_x$; graue Symbole: $Mo_7V_{0,3}Te_{0,23}O_x$. Eduktgas: Isobutan: O_2 : N_2 : H_2O = 40:60:0:0 Vol.-%.

In der Patentliteratur wird für die Mo-V-Te basierten Mischoxid-Katalysatoren oft auch Niob als wichtiger Bestandteil berichtet [68, 69, 162–164]. Es wurde untersucht, ob durch den Zusatz von Niob zu dem $Mo_7V_{0,3}Te_{0,23}O_x$ Mischoxid-Katalysator die Ausbeute an MAC und MAA gesteigert werden kann. Abbildung A.9 zeigt dazu exemplarisch für eine Reaktionstemperatur von 420 °C die Ausbeute über der modifizierten Verweilzeit für den $Mo_7V_{0,3}Te_{0,23}O_x$ Mischoxid-Katalysator sowie für drei Katalysator-Variationen, die als weiteren Bestandteil Niob enthalten. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, kann für die mittlere betrachtete Niob-Menge im Katalysator mit der Zusammensetzung $Mo_7V_{0,3}Te_{0,23}Nb_{0,215}O_x$ die höchste Ausbeute bei gleicher modifizierter Verweilzeit erzielt werden. Dabei ist der Anstieg der Ausbeute auf einen höheren Umsatz und eine verbesserte Selektivität zurückzuführen. Wird die Niob-Menge weiter erhöht, nimmt die Ausbeute an MAC bzw. MAA ab. Somit kann gefolgert werden, dass die Katalysator-Zusammensetzung mit mittlerer Niob-Menge $Mo_7V_{0,3}Te_{0,23}Nb_{0,215}O_x$ günstig für die Bildung von MAC und MAA ist.

Deshalb wird im Rahmen dieser Arbeit ein Mo-V-Te-Nb-Mischoxid mit im Vergleich zur Literatur erhöhter Molybdän- und Niob-Menge als Katalysator mit der nominalen Zusammensetzung $Mo_7V_{0,3}Te_{0,23}Nb_{0,215}O_x$ verwendet.

Des Weiteren hat sich gezeigt, dass die Präsenz von Wasserdampf im Eduktgas sich positiv auf die Selektivität zu MAC und MAA auswirkt. Daher wurde in den weiteren Versuchsreihen Wasserdampf dosiert, siehe Kapitel 5. Dabei beträgt die Wasserdampfkonzentration 35,5 Vol.-%, das der maximal möglichen Wasserdampfkonzentration entspricht, die mit der verwendeten Versuchsanlage dosiert werden kann.

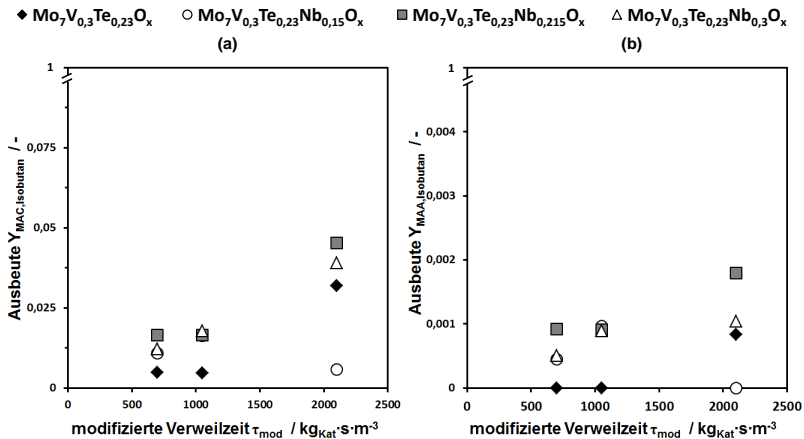
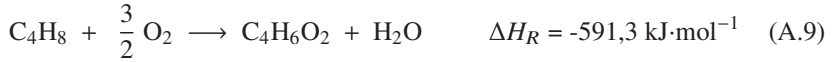


Abbildung A.9: Ausbeute an MAC (a) bzw. an MAA (b) über der modifizierten Verweilzeit für vier Variationen der Niobmenge im Katalysator. $T_R = 420\text{ }^\circ\text{C}$; Eduktgas: Isobutan: O_2 : N_2 : $\text{H}_2\text{O} = 33,3:66,7:0:0\text{ Vol.}\text{-}\%$.

A.9 Reaktionsenthalpie

Die Berechnung der Reaktionsenthalpie erfolgte durch Kombinieren der Enthalpien der Teilreaktionen für die Haupt- und Nebenprodukte. Dabei wurden die Oxidationsreaktionen von Isobuten zu MAC und MAA sowie die Totaloxidationen von Isobuten zu CO_2 als Extremfall berücksichtigt. Daraus ergaben sich die in den Gleichungen A.8 bis A.10 dargestellten Standard-Reaktionsenthalpien. Mit diesen wurde der Wertebereich der Reaktionsenthalpie bei Reaktionsbedingung abgeschätzt. Anhand der Selektivitätswerte der Produktverteilung ergab sich für die Reaktionsenthalpie der Wertebereich von $-425\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < \Delta H_R < -310\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei Reaktionsbedingung.



A.10 Ergänzende Ergebnisse zur partiellen Oxidation von Isobuten

A.10.1 Ergänzende Ergebnisse zum Einfluss der Reaktortemperatur

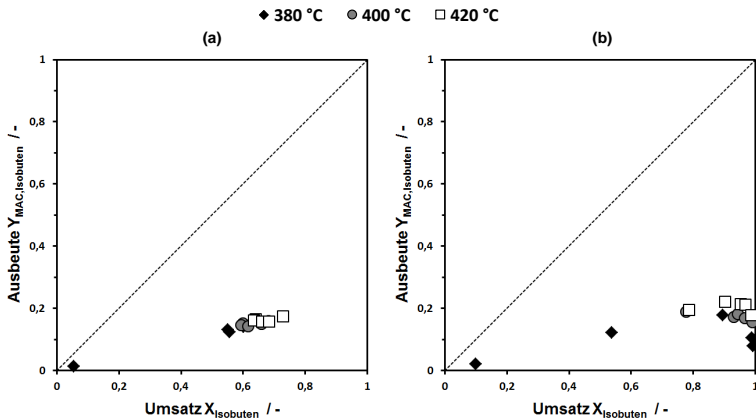


Abbildung A.11: Auftragung der MAC-Ausbeute über dem Isobutenumsatz. Eduktverhältnis Isobuten: O_2 : N_2 : H_2O = 6,4:6,4:77,5:9,7 Vol. - % (a) und 6,4:19,2:64,7:9,7 Vol. - % (b). Die Diagonale stellt den Grenzfall ohne die Bildung von Neben- und Folgeprodukten dar ($R_{S_{MAC,Isobuten}}^R = 1$) und soll als Orientierungshilfe dienen.

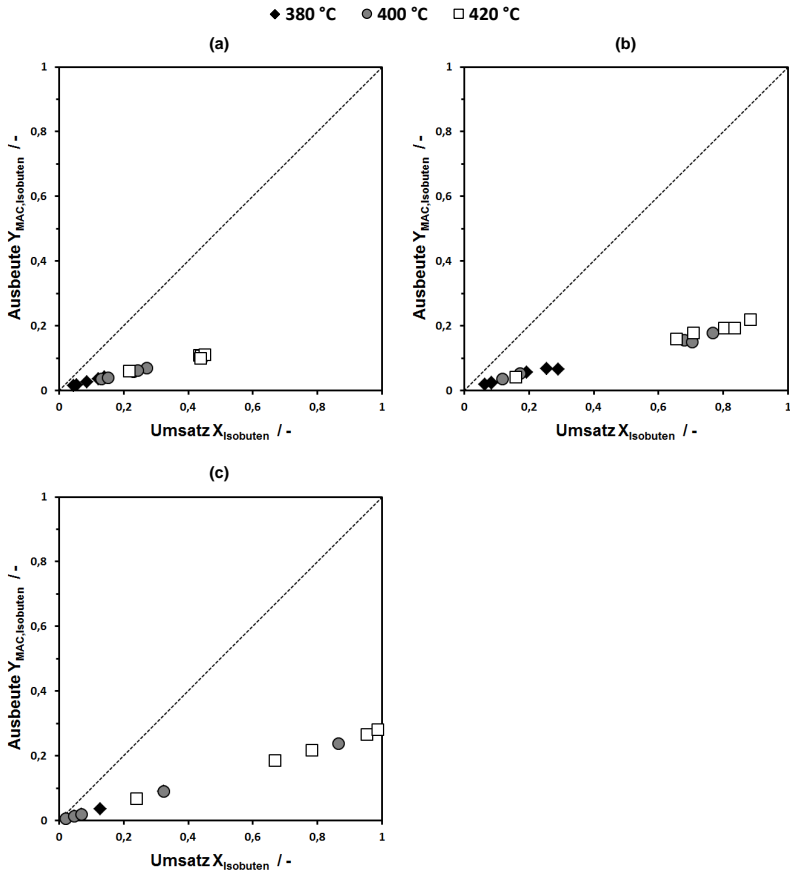


Abbildung A.10: Auftragung der MAC-Ausbeute über dem Isobutenumsatz. Eduktverhältnis Isobuten:O₂:N₂:H₂O = 3:3:84,3:9,7 Vol. - % (a), 3:6:81,3:9,7 Vol. - % (b) und 3:9:78,3:9,7 Vol. - % (c). Die Diagonale stellt den Grenzfall ohne die Bildung von Neben- und Folgeprodukten dar ($R_{SMAC,Isobuten} = 1$) und soll als Orientierungshilfe dienen.

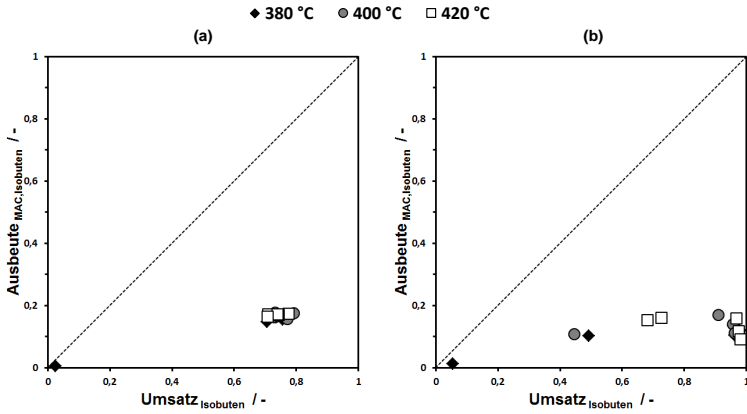


Abbildung A.12: Auftragung der MAC-Ausbeute über dem Isobutenumsatz. Eduktverhältnis Isobuten:O₂:N₂:H₂O = 10:10:70,3:9,7 Vol.-% (a) und 10:20:60,3:9,7 Vol.-% (b). Die Diagonale stellt den Grenzfall ohne die Bildung von Neben- und Folgeprodukten dar ($^R S_{MAC,Isobuten} = 1$) und soll als Orientierungshilfe dienen.

A.10.2 Ergänzende Ergebnisse zum Einfluss der Sauerstoffkonzentration

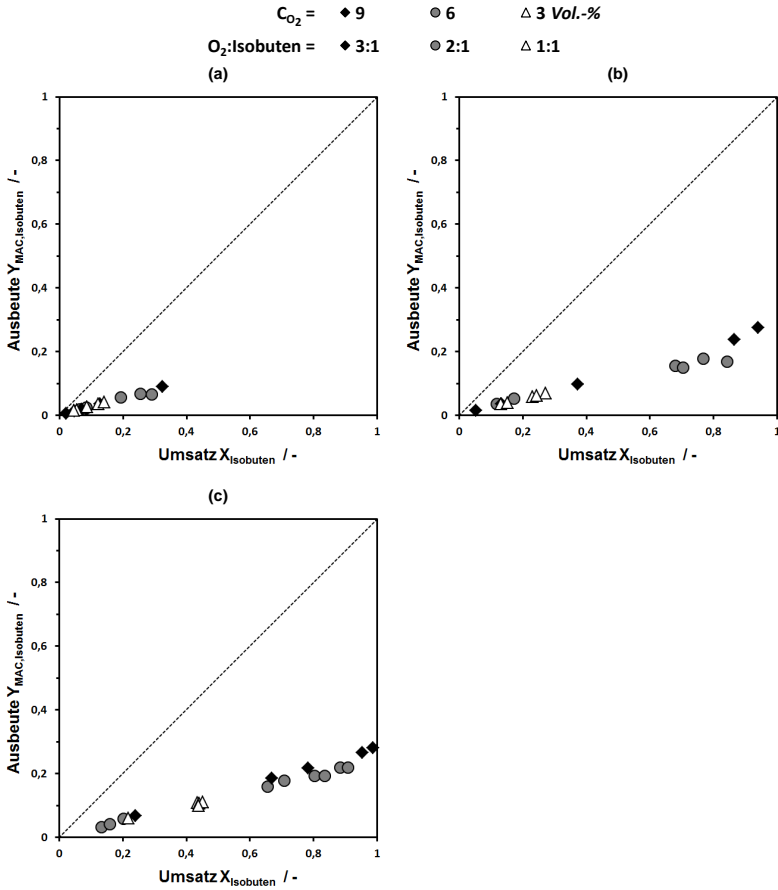


Abbildung A.13: MAC-Ausbeute über dem Isobutenumsatz für $O_2:\text{Isobuten} = 1:1, 2:1, 3:1$ bei $T_R = 380^\circ C$ (a), $400^\circ C$ (b) und $420^\circ C$ (c) und $C_{Isobuten} = 3 \text{ Vol.-%}$. Die Diagonale stellt den Grenzfall ohne die Bildung von Neben- und Folgeprodukten dar ($R_{SMAC,Isobuten} = 1$) und soll als Orientierungshilfe dienen.

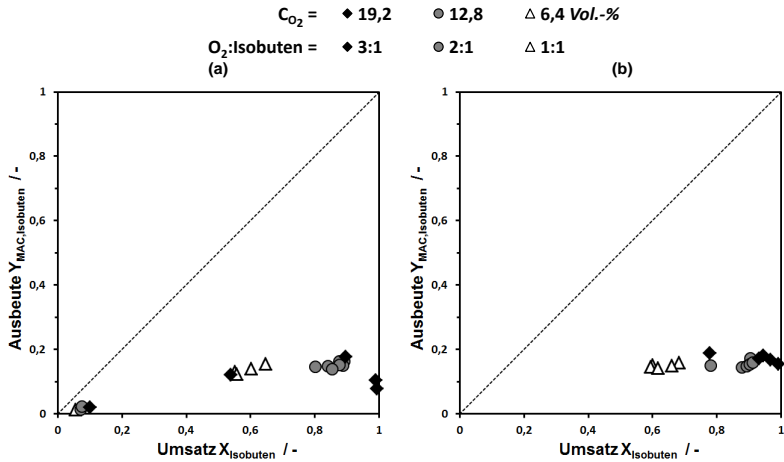


Abbildung A.14: MAC-Ausbeute über dem Isobutenumsatz für $O_2:isobuten = 1:1, 2:1, 3:1$ bei $T_R = 380\text{ }^\circ\text{C}$ (a) und $400\text{ }^\circ\text{C}$ (b) und $C_{Isobuten} = 6,4\text{ Vol. - \%}$. Die Diagonale stellt den Grenzfall ohne die Bildung von Neben- und Folgeprodukten dar ($R_{MAC,Isobuten} = 1$) und soll als Orientierungshilfe dienen.

In Abbildung A.15 ist die MAC-Ausbeute für eine Isobutenkonzentration von 10 Vol. - \% für die Eduktverhältnisse $O_2:isobuten = 1:1$ und $2:1$ bei den betrachteten Reaktortemperaturen gezeigt. Für das Eduktverhältnis $O_2:isobuten = 3:1$ war es nicht möglich, isotherme Bedingungen zu realisieren, wodurch es zum thermischen Runaway kam und die Messungen abgebrochen werden mussten.

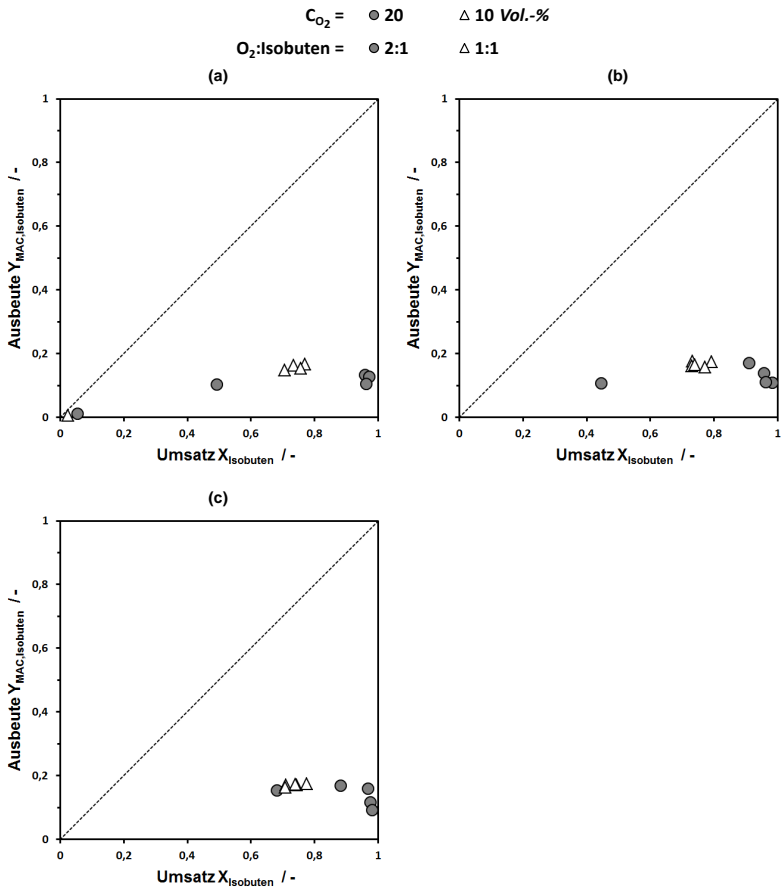


Abbildung A.15: MAC-Ausbeute über dem Isobutenumsatz für $O_2:\text{isobuten} = 1:1, 2:1, 3:1$ bei $T_R = 380^\circ C$ (a), $400^\circ C$ (b) und $420^\circ C$ (c) und $C_{\text{isobuten}} = 10 \text{ Vol.-%}$. Die Diagonale stellt den Grenzfall ohne die Bildung von Neben- und Folgeprodukten dar ($R_{SMAC, \text{isobuten}} = 1$) und soll als Orientierungshilfe dienen.

A.10.3 Ergänzende Ergebnisse zum Einfluss der Isobutenkonzentration

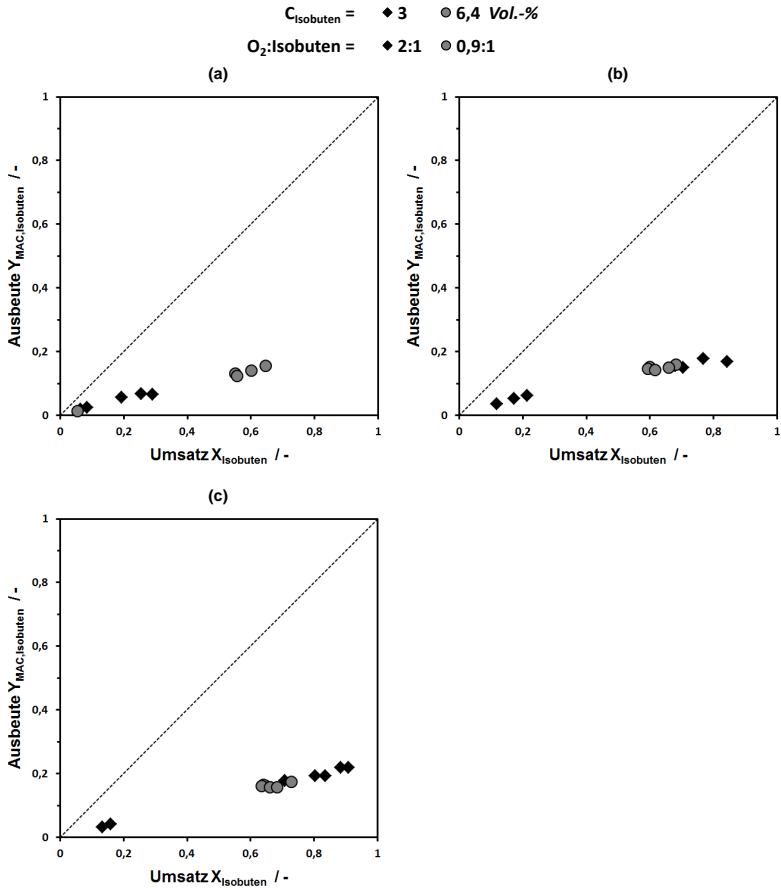


Abbildung A.16: MAC-Ausbeute über dem Isobutenumsatz für eine konstante Sauerstoff-Eingangskonzentration $C_{O_2} = 6 \text{ Vol.-%}$ für $C_{Isobuten} = 3, 6,4 \text{ Vol.-%}$ bei $T_R = 380^\circ C$ (a), $400^\circ C$ (b) und $420^\circ C$ (c). Die Diagonale stellt den Grenzfall ohne die Bildung von Neben- und Folgeprodukten dar ($R_{MAC,Isobuten} = 1$) und soll als Orientierungshilfe dienen.

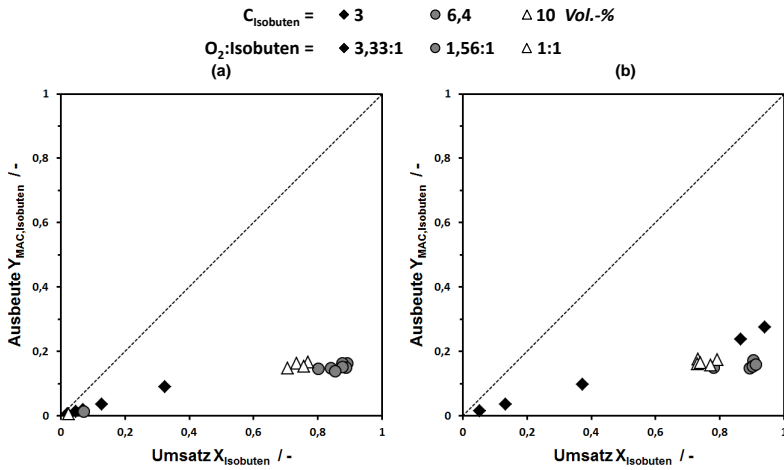


Abbildung A.17: MAC-Ausbeute über dem Isobutenumsatz für eine konstante Sauerstoff-Eingangskonzentration $C_{O_2} = 10 \text{ Vol.-%}$ für $C_{\text{Isobuten}} = 3, 6,4, 10 \text{ Vol.-%}$ bei $T_R = 380 \text{ °C}$ (a) und 400 °C (b). Die Diagonale stellt den Grenzfall ohne die Bildung von Neben- und Folgeprodukten dar ($R_{SMAC, \text{Isobuten}} = 1$) und soll als Orientierungshilfe dienen.

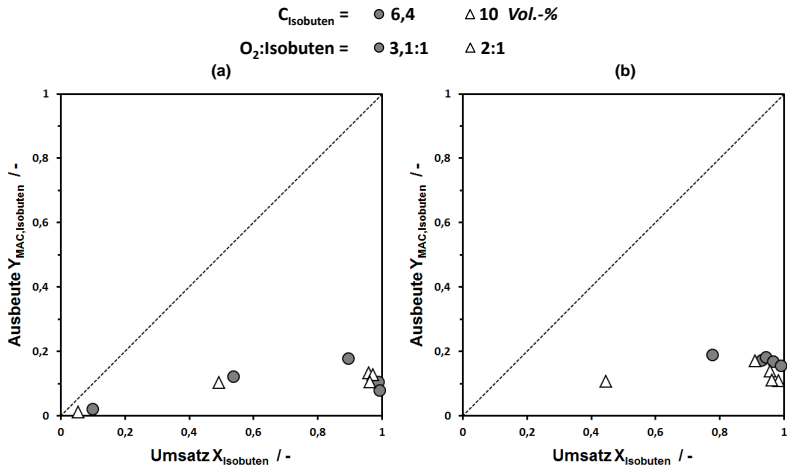


Abbildung A.18: MAC-Ausbeute über dem Isobutenumsatz für eine konstante Sauerstoff-Eingangskonzentration $C_{O_2} = 20 \text{ Vol.-%}$ für $C_{\text{Isobuten}} = 6,4, 10 \text{ Vol.-%}$ bei $T_R = 380 \text{ }^\circ\text{C}$ (a) und $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (b). Die Diagonale stellt den Grenzfall ohne die Bildung von Neben- und Folgeprodukten dar ($R_{S_{MAC,Isobuten}} = 1$) und soll als Orientierungshilfe dienen.

A.11 Weitere Ergebnisse zur Raum-Zeit-Ausbeute

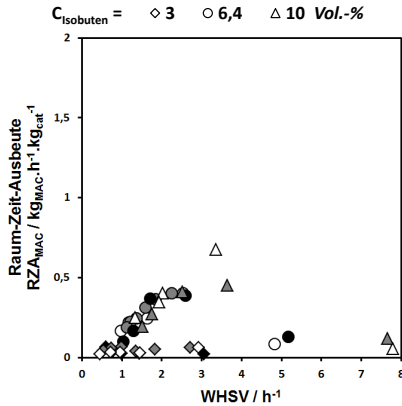


Abbildung A.19: RZA an MAC über der WHSV bei einer Reaktortemperatur von 380 °C. Die unterschiedlichen Färbungen der Symbole stellen das O₂:Isobuten-Verhältnis dar: O₂:Isobuten = 1:1 (weiß) / 2:1 (grau) / 3:1 (schwarz).

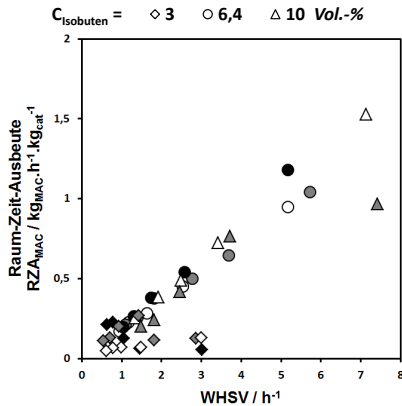


Abbildung A.20: RZA an MAC über der WHSV bei einer Reaktortemperatur von 400 °C. Die unterschiedlichen Färbungen der Symbole stellen das O₂:Isobuten-Verhältnis dar: O₂:Isobuten = 1:1 (weiß) / 2:1 (grau) / 3:1 (schwarz).

A.12 Theoretische Betrachtungen

A.12.1 Abschätzung der Bodenstein-Zahl

Für die Durchführung und die Auswertung der Messreihen wurde ein ideales Kolbenströmungsprofil angenommen. Um diese Annahme zu überprüfen, wird die Bodenstein-Zahl Bo herangezogen. Die dimensionslose Bodenstein-Zahl beschreibt das Verhältnis aus konvektivem zu diffusivem Stofftransport. Damit kann anhand der Bodenstein-Zahl abgeschätzt werden, ob die axiale Rückvermischung innerhalb des Systems vernachlässigt werden kann. Nach [27] ist sie definiert, wie in Gleichung A.11 dargestellt. Jedoch berücksichtigt die Bodenstein-Zahl keine Effekte, die durch die Reaktion verursacht werden. Wenn der Wert der Bodenstein-Zahl größer 100 ist, kann ideale Kolbenströmung angenommen und davon ausgegangen werden, dass die axiale Rückvermischung aufgrund von Konzentrationsgradienten gegenüber dem Einfluss der Strömung vernachlässigt werden kann.

$$Bo = \frac{\bar{u} \cdot l_{char}}{D_{ax}} \quad (\text{A.11})$$

Mit: Bo : Bodensteinzahl, $[Bo] = -$
 \bar{u} : Mittlere Leerrohr-Strömungsgeschwindigkeit, $[\bar{u}] = m \cdot s^{-1}$
 l_{char} : Charakteristische Länge, $[l_{char}] = m$
 D_{ax} : Axialer Dispersionskoeffizient, $[D_{ax}] = m^2 \cdot s^{-1}$

Aus dem Quotienten des eintretenden Volumenstroms bei Reaktionsbedingungen $\dot{V}_{ein}(T_R, p_R)$ und dem Reaktorquerschnitt $A_{Reaktor}$ berechnet sich nach Gleichung A.12 die mittlere Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} des Fluids im Leerrohr.

$$\bar{u} = \frac{\dot{V}_{ein}(T_R, p_R)}{A_{Reaktor}} \quad (\text{A.12})$$

Mit: \bar{u} : Strömungsgeschwindigkeit in der Schüttung, $[\bar{u}] = m \cdot s^{-1}$
 $\dot{V}_{ein}(T_R, p_R)$: Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen,
 $[\dot{V}_{ein}(T_R, p_R)] = m^3 \cdot s^{-1}$
 $A_{Reaktor}$: Reaktorquerschnitt, $[A_{Reaktor}] = m^2$

Aus Gleichung A.11 ergibt sich für den axialen Dispersionskoeffizient Gleichung A.13.

$$D_{ax} = \frac{d_P \cdot \bar{u}}{Pe_{ax}} \quad (\text{A.13})$$

Mit: D_{ax} : Axialer Dispersionskoeffizient, $[D_{ax}] = m^2 \cdot s^{-1}$
 d_P : Partikeldurchmesser, $[d_P] = m$
 \bar{u} : Strömungsgeschwindigkeit in der Schüttung, $[\bar{u}] = m \cdot s^{-1}$
 Pe_{ax} : Axiale Péclet-Zahl, $[Pe_{ax}] = -$

Nach [165] wird die axiale Péclet-Zahl durch die in Gleichung A.14 dargestellte Beziehung abgeschätzt. Sie ist dabei eine Funktion des Strömungszustands, der durch die partikelbezogene Reynolds-Zahl und die Schmidt-Zahl wiedergegeben wird. Die auf den Partikel bezogene Reynolds-Zahl ergibt sich nach Gleichung A.15, die Schmidt-Zahl nach Gleichung A.16. Sie berechnet sich aus dem Verhältnis der Viskosität und dem binären Diffusionskoeffizienten.

$$\frac{1}{Pe_{ax}} = \frac{0,3}{Re_P \cdot Sc} + \frac{0,5}{1 + \frac{3,8}{Re_P \cdot Sc}} \quad (\text{A.14})$$

$$Re_P = \frac{\bar{u} \cdot d_P}{\nu_f} \quad (\text{A.15})$$

$$Sc = \frac{\nu_f}{D_{12}} \quad (\text{A.16})$$

Mit: Pe_{ax} : Axiale Péclet-Zahl, $[Pe_{ax}] = -$
 Re_P : Reynolds-Zahl am Katalysatorpartikel, $[Re_P] = -$
 Sc : Schmidt-Zahl, $[Sc] = -$
 d_P : Partikeldurchmesser, $[d_P] = m$
 \bar{u} : Strömungsgeschwindigkeit im Leerrohr, $[\bar{u}] = m \cdot s^{-1}$
 ν_f : Kinematische Viskosität des Fluids, $[\nu_f] = m^2 \cdot s^{-1}$
 D_{12} : Binärer Diffusionskoeffizient, $[D_{12}] = m^2 \cdot s^{-1}$

Der Diffusionskoeffizient wird anhand des binären Diffusionskoeffizienten D_{12} abgeschätzt. Dafür werden unterschiedliche binäre Kombinationen der Reaktionsspezies betrachtet und hinsichtlich der Bodenstein-Zahl analysiert. Der binäre Diffusionskoeffizient D_{12} wird nach Fuller [166] für niedrige Drücke nach Gleichung A.17 berechnet.

$$D_{12} = \frac{10^{-3} \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^{1,75} \cdot \left(\frac{\tilde{M}_1 + \tilde{M}_2}{\tilde{M}_1 \cdot \tilde{M}_2}\right)^{0,5} \cdot 1,013}{\frac{p}{\text{bar}} \cdot ((\sum v_1)^{\frac{1}{3}} + (\sum v_2)^{\frac{1}{3}})^2} \cdot \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (\text{A.17})$$

- Mit: D_{12} : Binärer Diffusionskoeffizient bei niedrigem Druck, $[D_{12}] = \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 T_R : Reaktortemperatur, $[T_R] = K$
 \tilde{M}_i : Molekulargewicht der Komponente i, $[\tilde{M}_i] = \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 p_R : Reaktordruck, $[p_R] = \text{bar}$
 v_i : Diffusionsvolumen der Komponente i, $[v_i] = -$

Die kinematische Viskosität kann gemäß Gleichung A.18 aus der dynamischen Viskosität berechnet werden. Die dynamische Viskosität von reinem Isobuten, Sauerstoff sowie Stickstoff wird nach der Methode von Yoon-Thodos berechnet. Die dynamische Viskosität ist nach [167] durch den in Gleichung A.19 gegebenen Zusammenhang definiert.

$$\nu_f = \frac{\mu}{\rho} \quad (\text{A.18})$$

$$\frac{\mu}{\text{Pa} \cdot \text{s}} = \frac{46,1 \cdot T_r^{0,618} - 20,4 \cdot \exp(-0,449 \cdot T_r) + 19,4 \cdot \exp(-4,058 \cdot T_r) + 1}{2,173424 \cdot 10^{11} \cdot \left(\frac{T_c}{K}\right)^{\frac{1}{6}} \cdot \left(\frac{\tilde{M}_i}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}\right)^{-1} \cdot \left(\frac{p_c}{\text{Pa}}\right)^{\frac{2}{3}}} \quad (\text{A.19})$$

- Mit: ν_f : Kinematische Viskosität des Fluids, $[\nu_f] = \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 μ : Dynamische Viskosität des Fluids, $[\mu] = \text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 ρ : Dichte des Fluids, $[\rho] = \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

- T_r : Reduzierte Temperatur = $T_R \cdot T_c^{-1}$, $[T_r] = -$
 T_c : Kritische Temperatur, $[T_c] = K$
 \tilde{M}_i : Molekulargewicht der Komponente i, $[\tilde{M}_i] = g \cdot mol^{-1}$
 p_c : Kritischer Druck, $[p_c] = Pa$

Die Dichte von Isobuten, Sauerstoff sowie Stickstoff bei Reaktionsbedingungen wurde anhand von Virialgleichungen berechnet, siehe Gleichung A.20. Zur Vereinfachung wurden diese nach dem ersten Virialkoeffizienten abgebrochen. Die Virialkoeffizienten wurden durch die Methode nach Tsonopolous für unpolare organische Substanzen abgeschätzt. Nach [167] ergeben sich die Gleichungen A.21 bis A.23.

$$Z = \frac{p \cdot V_M}{R \cdot T_R} = 1 + \frac{B(T)}{V_M} \quad (A.20)$$

$$\frac{B(T) \cdot p_c}{R \cdot T_c} = B^{(0)} + \omega \cdot B^{(1)} \quad (A.21)$$

$$B^{(0)} = 0,1445 - \frac{0,33}{T_r} - \frac{0,1385}{T_r^2} - \frac{0,0121}{T_r^3} - \frac{0,000607}{T_r^8} \quad (A.22)$$

$$B^{(1)} = 0,0637 + \frac{0,331}{T_r^2} - \frac{0,423}{T_r^3} - \frac{0,008}{T_r^8} \quad (A.23)$$

- Mit: Z : Kompressibilitätsfaktor, $[Z] = -$
 p : Reaktordruck, $[p] = Pa$
 V_M : Molvolumen, $[V_M] = m^3 \cdot mol^{-1}$
 R : Universelle Gaskonstante = $8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$,
 $[R] = J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
 T_R : Reaktortemperatur, $[T_R] = K$
 $B(T)$: Erster Virialkoeffizient, $[B(T)] = m^3 \cdot mol^{-1}$
 p_c : Kritischer Druck, $[p_c] = Pa$
 T_c : Kritische Temperatur, $[T_c] = K$

- $B^{(0)}$: Erster Tsonopoulos-Koeffizient, $[B^{(0)}] = -$
 $B^{(1)}$: Zweiter Tsonopoulos-Koeffizient, $[B^{(1)}] = -$
 ω : Azentrischer Faktor, $[\omega] = -$
 T_r : Reduzierte Temperatur = $T_R \cdot T_C^{-1}$, $[T_r] = -$

Die Molmassen, kritischen Temperaturen und Drücke, Diffusionsvolumina und der azentrische Faktor von Isobuten, Sauerstoff und Stickstoff sowie die berechnete kinematische Viskosität sind in Tabelle A.8 gezeigt.

Tabelle A.8: Stoffdaten für die Berechnung der Dichten.

Substanz	$\tilde{M}_i / g \cdot mol^{-1}$	T_c / K	p_c / Pa	v_i	$\omega / -$	$\nu_f / cm^2 \cdot s^{-1}$
Isobuten	56,1	417,9	$4 \cdot 10^6$	81,84	0,1948	0,661
Sauerstoff	32	154,58	$5,2 \cdot 10^6$	16,6	0,02	1,938
Stickstoff	28,02	126,2	$3,39 \cdot 10^6$	17,9	0,037	1,768

Die Bodenstein-Zahl wurde für alle möglichen binären Gemische ermittelt und soll anhand des ungünstigsten Falls dargestellt werden. In Tabelle A.9 sind die entsprechenden Zwischenwerte und Ergebnisse aufgeführt. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, wird für den betrachteten ungünstigsten Fall eine Bodenstein-Zahl $Bo = 340 > 100$ erreicht. Somit ist die Annahme eines idealen Kolbenströmungsprofils gerechtfertigt.

Tabelle A.9: Berechnete Werte und Ergebnisse der Abschätzung zur Bodenstein-Zahl.

Größe	Wert	Einheit
T_R	653,15	K
p_R	1,86	bar
\dot{V}_{NTP}	880	$cm^3 \cdot min^{-1}$
A_R	$1,885 \cdot 10^{-4}$	m^2
v_f	1,46	$m^2 \cdot s^{-1}$
d_P	$1 \cdot 10^{-3}$	m
l	0,17	m
$\dot{V}(T_R, p_R)$	$1,146 \cdot 10^{-3}$	$m^3 \cdot s^{-1}$
\bar{u}	0,101	$m \cdot s^{-1}$
D_{12}	$2,14 \cdot 10^{-5}$	$m^2 \cdot s^{-1}$
Re_P	2493	-
Sc	6,829	-
Pe_{ax}	2,003	-
D_{ax}	30,4	$cm^2 \cdot s^{-1}$
Bo	340,5	-

A.12.2 Abschätzung des Mears-Kriteriums

Neben den Konzentrationsgradienten durch konvektiven und diffusiven Stofftransport im Reaktor verursacht die Reaktion ebenfalls Konzentrationsgradienten. Ob der Konzentrationsgradient durch Reaktion zu berücksichtigen ist, wird durch das Mears-Kriterium [168] abgeschätzt. Ist die in Gleichung A.24 gezeigte Bedingung erfüllt, so kann die axiale Dispersion durch Reaktion ausgeschlossen werden.

$$\frac{l_{Bett}}{d_P} \geq \frac{20 \cdot n}{Pe_{ax}} \cdot \ln \frac{1}{1 - X_{Isobuten}} \quad (A.24)$$

Mit: l_{Bett} : Länge des Katalysatorbetts, $[l_{Bett}] = m$
 d_P : Partikeldurchmesser, $[d_P] = m$

- n : Reaktionsordnung; Annahme $n = 1$, $[n] = -$
 Pe_{ax} : Axiale Péclet-Zahl, $[Pe_{ax}] = -$
 $X_{Isobuten}$: Isobutenumsatz, $[X_{Isobuten}] = -$

Für die Abschätzung wird der maximal erreichte Isobutenumsatz herangezogen. Tabelle A.10 zeigt eine Aufstellung der betrachteten Größen. Damit ergibt sich mit der Annahme einer Reaktion erster Ordnung für die linke Seite der Gleichung A.24 100 und für die rechte Seite 46. Somit kann ein Konzentrationsgradient, verursacht durch die Reaktion, ausgeschlossen werden.

Tabelle A.10: Auflistung der Daten und Ergebnisse zur Berechnung des Mears-Kriteriums.

Größe	Wert	Einheit
T_R	693,15	K
p_R	1,86	bar
\dot{V}_{NTP}	880	$ml_N \cdot min^{-1}$
$O_2 : Isobuten : N_2 : H_2O$	12,8:6,4:71,1:9,7	$Vol. - \%$
d_P	0,0005	m
l_{Bett}	0,05	m
$X_{Isobuten,max}$	0,99	-
n (Annahme)	1	-
Pe_{ax}	2,003	-
$\frac{l_{Bett}}{d_P}$	100	-
$\frac{20 \cdot n}{Pe_{ax}} \cdot \ln \frac{1}{1 - X_{Isobuten}}$	46	-

A.12.3 Abschätzung des äußeren Stofftransports

Im Folgenden soll der äußere Stofftransport in Ergänzung zu den Messungen theoretisch betrachtet werden. Zur Abschätzung des äußeren Stofftransports wird das Filmmodell herangezogen. Das Modell linearisiert das Konzentrationsgefälle innerhalb einer angenommenen Grenzschicht (Film) um einen Katalysatorpartikel. Eine weitere Vereinfachung in diesem Modell ist die Annahme, dass außerhalb des Films keine Konzentrationsgradienten bestehen. Im stationären Zustand wird angenommen, dass der Transport der Reaktionspezies i an die Katalysatoroberfläche gleich schnell ist wie deren Abreaktion

(Annahme 1. Ordnung) an der Katalysatoroberfläche. Damit ergibt sich der in Gleichung A.25 gezeigte Zusammenhang. Durch Umstellen der Gleichung ergibt sich Gleichung A.26 und damit ein Zusammenhang des dimensionslosen Konzentrationsgradienten und dem durch Reaktion bestimmten Term. Sofern der Konzentrationsgradient zwischen Gasphase und Katalysatoroberfläche deutlich kleiner als die Konzentration in der Kerngasphase ist, nimmt der Quotient $\frac{C_{Isobuten,bulk} - C_{Isobuten,S}}{C_{Isobuten,bulk}}$ auf der linken Seite in Gleichung A.26 Werte nahe null an. Somit kann ein Einfluss des äußeren Stofftransports vernachlässigt werden.

$$k_m \cdot \rho_{s,Kat} \cdot C_{Isobuten,S} = \beta_G \cdot S_V \cdot (C_{Isobuten,bulk} - C_{Isobuten,S}) \quad (A.25)$$

$$\frac{C_{Isobuten,bulk} - C_{Isobuten,S}}{C_{Isobuten,S}} = \frac{\Delta C_{Isobuten}}{C_{Isobuten,S}} = \frac{1}{\beta_G} \cdot \frac{\rho_{s,Kat}}{S_V} \cdot k_m \quad (A.26)$$

Mit: k_m : Massenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient,
 $[k_m] = m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$
 $\rho_{s,Kat}$: Schüttdichte des Katalysators, $[\rho_{s,Kat}] = kg \cdot m^{-3}$
 $C_{Isobuten,S}$: Isobutenkonzentration an der Katalysatoroberfläche,
 $[C_{Isobuten,S}] = mol \cdot m^{-3}$
 $C_{Isobuten,bulk}$: Isobutenkonzentration im Kernvolumen,
 $[C_{Isobuten,bulk}] = mol \cdot m^{-3}$
 β_G : Stoffübergangskoeffizient, $[\beta_G] = m \cdot s^{-1}$
 S_V : Volumenspezifische Katalysatoroberfläche, $[S_V] = m^{-1}$

Die volumenspezifische Katalysatoroberfläche S_V ergibt sich für kugelförmig angenommene Katalysatorpartikeln aus Gleichung A.27

$$S_V = \frac{6}{d_P} \quad (A.27)$$

Mit: S_V : Volumenspezifische Katalysatoroberfläche, $[S_V] = m^{-1}$
 d_P : Partikeldurchmesser, $[d_P] = m$

Der Stoffübergangskoeffizient β_G ergibt sich aus der Sherwood-Zahl gemäß Gleichung A.28. Nach Bearns et al. [27] kann die Sherwood-Zahl aus den empirischen Stoffübergangskoeffizienten, der Reynolds- und der Schmidt-Zahl berechnet werden, siehe Gleichung A.29. Dabei wird nach Bearns et al. der empirische Stoffübergangskoeffizient j_m gemäß Houghen [169] und Yoshida et al. [170], wie in Gleichung A.30 gezeigt, berechnet.

$$\beta_G = Sh \cdot D_{12} \cdot S_V \quad (\text{A.28})$$

$$j_m = \frac{Sh}{Re_P \cdot Sc^{\frac{1}{3}}} \quad (\text{A.29})$$

$$j_m = 0,983 \cdot Re_P^{-0,41} \quad \text{für } Re_P > 190 \quad (\text{A.30})$$

- Mit: β_G : Stoffübergangskoeffizient, $[\beta_G] = m \cdot s^{-1}$
 Sh : Sherwood-Zahl, $[Sh] = -$
 D_{12} : Binärer Diffusionskoeffizient, $[D_{12}] = m^2 \cdot s^{-1}$
 S_V : Volumenspezifische Katalysatoroberfläche, $[S_V] = m^{-1}$
 j_m : Empirischer Stoffübergangskoeffizient, $[j_m] = -$
 Re_P : Reynolds-Zahl am Katalysatorpartikel, $[Re_P] = -$
 Sc : Schmidt-Zahl, $[Sc] = -$

Die Reynolds-Zahl am Katalysatorpartikel wird nach Gleichung A.15, die Schmidt-Zahl nach Gleichung A.16 und die kinematische Viskosität nach Gleichung A.18 ermittelt. Für die Berechnung wird k_m anhand von Literaturwerten für Bismut-Molybdat-Katalysatoren abgeschätzt. Der massenbezogene Geschwindigkeitskoeffizient beträgt nach Lintz [98] $k_{m, LB} = 1,86 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Um einen extremen ungünstigen Fall abzubilden, wird für die Abschätzung des äußeren Stofftransports angenommen, dass $k_m = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ beträgt (ca. Faktor 1000 größer). Die Ergebnisse für den experimentell bestimmten, minimalen Volumenstrom $\dot{V} = 880 \text{ ml}_N \cdot \text{min}^{-1}$ sind in Tabelle A.11 aufgeführt. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, wird für den Quotienten $\frac{C_{Isobuten, bulk} - C_{Isobuten, S}}{C_{Isobuten, bulk}} \approx 0,01$ bestimmt. Dadurch kann ein Einfluss des

äußeren Stofftransports ausgeschlossen werden, das die experimentellen Ergebnisse bestätigt.

Tabelle A.11: Berechnete Werte und Ergebnisse der Abschätzung zum äußeren Stofftransport.

Größe	Wert	Einheit
T_R	653,15	K
p_R	1,86	bar
d_P	0,5	mm
S_V	12000	m^{-1}
D_{12}	$2,14 \cdot 10^{-5}$	$m^2 \cdot s^{-1}$
ν_f	1,46	$m^2 \cdot s^{-1}$
$\rho_{s,Katt}$	5,87	$g \cdot cm^{-3}$
k_m	1	$m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$
Sc	6,829	-
Re_P	2266	-
j_m	0,041	-
Sh	177,9	-
β_G	45,8	$m \cdot s^{-1}$
$\frac{\Delta C_{Isobuten}}{C_{Isobuten,bulk}}$	$1,07 \cdot 10^{-2}$	-

A.12.4 Abschätzung der Isothermie der Katalysatorpartikeln und der Filmüberhitzung

Im folgenden Abschnitt werden anhand des Wertebereichs der Reaktionsenthalpie und der daraus berechneten adiabaten Temperaturänderung, die Prater- und Arrhenius-Zahl sowie das Mears-Kriterium für isotherme Katalysatorpartikeln und für isothermen Fluidfilm um den Katalysator abgeschätzt. Unter Berücksichtigung der in den einzelnen Messungen detektierten Produktverteilungen wurde die Reaktionsenthalpie berechnet. Abhängig von den Edukt- und Produktzusammensetzungen werden für die Reaktionsenthalpie ΔH_R Werte zwischen -425 und $-310 \text{ kJ} \cdot \text{mol}_{Isobuten}^{-1}$ bestimmt. Daraus ergibt sich je nach Isobuten-Eingangskonzentration und erzieltm Isobutenumsatz eine adiabate Temperaturänderung von $250 < \Delta T_{ad} < 720 \text{ K}$.

Für die Berechnung des Mears-Kriteriums für isotherme Katalysatorpartikeln nach [168] wurde die Wärmeleitfähigkeit anhand einer Literaturrecherche [158, 171–174] abgeschätzt, da diese für den verwendeten Katalysator unbekannt ist. Die Größenordnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit des Katalysators beträgt $0,1 < \lambda_{eff} < 10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Für die Berechnungen wird zunächst angenommen, dass keine Gradienten im Film vorherrschen. Das heißt, die Konzentration an der Katalysatoroberfläche ist gleich der Gasphasen-Konzentration $C_{Isobuten,bulk}$. Des Weiteren wird angenommen, dass die Temperatur an der Oberfläche des Katalysatorpartikels gleich der Fluid-Temperatur T_{bulk} (die gemessen/eingestellt wurde) ist. Daraus ergeben sich gemäß Gleichung A.31 Prater-Zahlen β von $0,4 < \beta < 1,2$. Zudem kann die Prater-Zahl auch gemäß Gleichung A.32 bestimmt werden. Um dieselbe Größenordnung wie in Gleichung A.31 zu erhalten, ergibt sich $\lambda_{eff} \approx 0,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Mit einer effektiven Wärmeleitfähigkeit von $\lambda_{eff} \approx 1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ergibt sich nach Gleichung A.32 eine Prater-Zahl zwischen 0,3 und 1, abhängig von der Eduktkonzentration und Reaktionstemperatur. Da $\beta > 0$ ist die Temperatur der Katalysatorpartikeln größer als die Temperatur in der Kernphase T_{bulk} . Die Katalysatorpartikeln sind überhitzt.

Die Arrhenius-Zahl wird nach Gleichung A.33 berechnet. Da die Aktivierungsenergie unbekannt ist, wird die Arrhenius-Zahl im Bereich zwischen $50 < E_A < 200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet, wie gezeigt in Tabelle A.12.

$$\beta \equiv \frac{(\Delta T_{ad})_{max}}{T_{bulk}} \quad (\text{A.31})$$

$$\beta = \frac{C_{bulk} \cdot (-\Delta H_r) \cdot D_{eff}}{\lambda_{eff} \cdot T_{bulk}} \quad (\text{A.32})$$

$$\gamma \equiv \frac{E_A}{\mathbf{R} \cdot T_{bulk}} \quad (\text{A.33})$$

Mit: β : Prater-Zahl, $[\beta] = -$
 $(\Delta T_{ad})_{max}$: Maximale adiabate Temperaturänderung,
 $[(\Delta T_{ad})_{max}] = K$
 T_{bulk} : Fluid-Temperatur in der Kernphase, $[T_{bulk}] = K$

- C_{bulk} : Konzentration in der Kernphase, $[C_{bulk}] = mol \cdot m^{-3}$
 ΔH_r : Reaktionsenthalpie, $[\Delta H_r] = kJ \cdot mol^{-1}$
 D_{eff} : Effektiver Diffusionskoeffizient, $[D_{eff}] = m^2 \cdot s^{-1}$
 λ_{eff} : Effektive Wärmeleitfähigkeit, $[\lambda_{eff}] = W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
 γ : Arrhenius-Zahl, $[\gamma] = -$
 E_A : Aktivierungsenergie, $[E_A] = kJ \cdot mol^{-1}$
 R : Universelle Gaskonstante = $8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$,
 $[R] = J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

Tabelle A.12: Berechnete Arrhenius-Zahl für verschiedene Aktivierungsenergien für die Reaktortemperaturen 380 °C, 400 °C und 420 °C.

$T_{bulk} / ^\circ C$	380	400	420
T_{bulk} / K	653,15	673,15	693,15
$E_A / kJ \cdot mol^{-1}$	γ_{380}	γ_{400}	γ_{420}
50	9,208	8,934	8,676
75	13,811	13,401	13,014
100	18,415	17,868	17,353
125	23,019	22,335	21,691
150	27,623	26,802	26,029
175	32,227	31,629	30,367
200	36,830	35,736	34,705

Mit den bestimmten Arrhenius-Zahlen für $\lambda_{eff} = 0,1 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ wird, abhängig von der Fluid-Temperatur, das Produkt $|\gamma \cdot \beta|$ bestimmt. Die berechneten Werte sind in Tabelle A.13 aufgelistet. Nach Mears [168] ergibt sich für den isothermen Betrieb der Katalysatorpartikel das in Gleichung A.34 dargestellte Kriterium. Wie Tabelle A.13 zu entnehmen ist, kann unter Annahme einer reaktionstechnisch sinnvollen Reaktionsordnung bei einer effektiven Wärmeleitfähigkeit von $\lambda_{eff} = 0,1 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ kein isothermer Zustand der Katalysatorpartikeln gewährleistet werden.

Tabelle A.13: Berechnetes Produkt $|\gamma \cdot \beta|$ für verschiedene Aktivierungsenergien für die betrachteten Reaktortemperaturen 380 °C, 400 °C und 420 °C für eine angenommene effektive Wärmeleitfähigkeit von $\lambda_{eff} = 0,1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

$T_{bulk} / ^\circ\text{C}$	380	400	420
T_{bulk} / K	653,15	673,15	693,15
$E_A / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$ \gamma_{380} \cdot \beta $	$ \gamma_{400} \cdot \beta $	$ \gamma_{420} \cdot \beta $
50	9,483	9,201	8,936
75	14,225	13,802	13,404
100	18,966	18,403	17,872
125	23,708	23,003	22,340
150	28,449	27,604	26,807
175	33,191	32,205	31,275
200	37,932	36,805	35,743

$$|\gamma \cdot \beta| < 0,05 \cdot n \quad (\text{A.34})$$

Mit: γ : Arrhenius-Zahl, $[\gamma] = -$
 β : Prater-Zahl, $[\beta] = -$
 n : Reaktionsordnung, $[n] = -$

Es kann gefolgert werden, dass eine höhere effektive Wärmeleitfähigkeit günstig für die Reaktionsführung ist. Durch disperseres Einbringen des Katalysators in den Reaktor (z.B. durch Beschichtung eines porösen Trägers) könnte die effektive Wärmeleitfähigkeit verbessert und damit der isotherme Zustand der Katalysatorpartikeln erreicht werden. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass durch die Porosität, aufgrund von Diffusionsvorgängen in den Poren, die Isothermie der Partikeln zusätzlich beeinträchtigt werden kann. Rechnerisch sollte eine effektive Wärmeleitfähigkeit von mindestens $\lambda_{eff,min} \approx 20 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ sichergestellt werden, um isotherme Bedingungen der Katalysatorpartikeln für reaktionstechnisch sinnvolle Reaktionsordnungen und Aktivierungsenergien zu gewährleisten. Mit dieser minimalen effektiven Wärmeleitfähigkeit ergibt sich eine Prater-Zahl von $0,001 < \beta < 0,005$. Die Arrhenius-Zahl ist von der

Wärmeleitfähigkeit unabhängig und wie in Tabelle A.33 aufgelistet. Tabelle A.14 zeigt das sich ergebende neue Produkt $|\gamma \cdot \beta|$.

Tabelle A.14: Berechnetes Produkt $|\gamma \cdot \beta|$ für verschiedene Aktivierungsenergien für die betrachteten Reaktortemperaturen 380 °C, 400 °C und 420 °C für eine angenommene effektive Wärmeleitfähigkeit von $\lambda_{eff} = 20 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

$T_{bulk} / ^\circ\text{C}$	380	400	420
T_{bulk} / K	653,15	673,15	693,15
$E_A / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$ \gamma_{380} \cdot \beta $	$ \gamma_{400} \cdot \beta $	$ \gamma_{420} \cdot \beta $
50	0,014	0,013	0,013
75	0,021	0,020	0,019
100	0,028	0,027	0,026
125	0,035	0,034	0,033
150	0,042	0,040	0,039
175	0,049	0,047	0,046
200	0,056	0,054	0,052

Neben der Überhitzung der Katalysatorpartikeln kann auch der Fluidfilm um den Katalysator überhitzen. Das heißt, dass im Fluidfilm ein Temperaturgradient auftritt. Um dies rechnerisch zu überprüfen wird das Mears-Kriterium für isothermen Film herangezogen [168], vergleiche Gleichung A.35.

$$\frac{(-\Delta H_r) \cdot r_{eff} \cdot \frac{d_p}{2}}{\alpha \cdot T_{bulk}} < 0,15 \cdot \frac{\mathbf{R} \cdot T_{bulk}}{E_A} = \frac{0,15}{\gamma} \quad (\text{A.35})$$

Mit: ΔH_r : Reaktionsenthalpie, $[\Delta H_r] = \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

r_{eff} : Volumenbezogene effektive Reaktionsgeschwindigkeit,

$$[r_{eff}] = \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

d_p : Partikeldurchmesser, $[d_p] = \text{m}$

α : Wärmeübergangskoeffizient, $[\alpha] = \text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$

T_{bulk} : Fluid-Temperatur in der Kernphase, $[T_{bulk}] = \text{K}$

\mathbf{R} : Universelle Gaskonstante, $[\mathbf{R}] = \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

E_A : Aktivierungsenergie, $[E_A] = kJ \cdot mol^{-1}$
 γ : Arrhenius-Zahl, $[\gamma] = -$

Für die Berechnung der effektiven volumenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} wird der von Lintz und Breiter [98] berichtete massenbezogene Geschwindigkeitskoeffizient $k_{m,LB}$ bei einer Reaktionstemperatur von $400^\circ C$ herangezogen. Dieser wird mit der Katalysatorschüttdichte $\rho_{s,Kat} = 5,87 g \cdot cm^{-3}$ multipliziert um den volumenbezogenen Geschwindigkeitskoeffizienten zu berechnen.

$$r_{eff} = k_{m,LB} \cdot \rho_{s,Kat} \cdot C_{Isobuten,ein} \quad (A.36)$$

Mit: r_{eff} : Volumenbezogene effektive Reaktionsgeschwindigkeit, $[r_{eff}] = mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
 $k_{m,LB}$: Massenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient nach Lintz und Breiter [98], $[k_{m,LB}] = m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$
 $\rho_{s,Kat}$: Schüttdichte des Katalysators $[\rho_{s,Kat}] = g \cdot cm^{-3}$
 $C_{Isobuten,ein}$: Isobuten-Eingangskonzentration, $[C_{Isobuten,ein}] = mol \cdot m^{-3}$

Da der Wärmeübergangskoeffizient α unbekannt ist kann das Mears-Kriterium nur abgeschätzt werden. Dafür wird der ungünstigste Fall der Ungleichung betrachtet: zum einen wird die Arrhenius-Zahl so groß wie möglich gewählt, vergleiche Tabelle A.33, womit die rechte Seite ihren kleinsten Wert annimmt. Zum anderen wird die maximale in den Untersuchungen erhaltene Reaktionsenthalpie und die höchste Isobuten-Eingangskonzentration herangezogen. Der Wärmeübergangskoeffizient α wird so klein wie möglich angenommen. Typischerweise beträgt die Größenordnung des Wärmeübergangskoeffizienten α für zweiphasige Gas-Feststoff-Systeme $2 < \alpha < 25 W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$.

In Tabelle A.15 sind die berechneten Werte aufgelistet. Wie der Tabelle zu entnehmen ist wird die Ungleichung A.35 nicht erfüllt, womit für den betrachteten ungünstigen Fall Filmüberhitzung vorliegt. Durch die Überhitzung ist zu vermuten, dass in den Messungen deren typische Folgen die Messwerte beeinflussen, z.B. Veränderung der Selektivität, Zersetzung von Reaktanten, Zündungen von Explosionen bzw. durchgehen der Reaktion.

Tabelle A.15: Berechnete Werte zur Abschätzung der Filmüberhitzung für $T_R = 400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Größe	Wert	Einheit
T_{bulk}	400	$^\circ\text{C}$
T_{bulk}	673,15	K
ΔH_r	-425	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
k_m	0,001	$\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$\rho_{s,Kat}$	5,87	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
$C_{Isobuten,ein}$	4,03	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
r_{eff}	23,7	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
d_P	0,0005	m
α	2	-
γ	35,736	-
$\frac{(-\Delta H_r) \cdot r_{eff} \cdot \frac{d_P}{2}}{\alpha \cdot T_{bulk}}$	1,866	-
$\frac{0,15}{\gamma}$	0,004	-



Oxidation von Isobutan und Isobuten zu
Methacrolein an einem neuen Mo-basierten Mischoxid-Katalysator

ISBN 978-3-7315-0892-2



9 783731 508922 >