

Partielle Oxidation von C₄-Kohlenwasserstoffen zur Darstellung von Maleinsäureanhydrid und Furan

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)
der Fakultät für Chemieingenieurwesen der
Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Andre Quast
aus Helmstedt

Tag des Kolloquiums: 14. Juli 1999
Referent: Prof. Dr. H.-G. Lintz
Korreferent: Prof. Dr. H. Martin

Dank

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1994 bis 1999 am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH).

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Hans-Günther Lintz für die Überlassung des Themas, für die stets wohlwollende Unterstützung, seine konstruktive Kritik und seine ständige Bereitschaft zur Diskussion.

Herrn Prof. Dr. Holger Martin danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats und die gleichermaßen zügige wie kritische Durchsicht des Manuskripts.

Bei Frau Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki bedanke ich mich für die Ermöglichung der Fertigstellung der Arbeit.

Mein Dank gilt außerdem den Herren Dipl.-Ing. Markus Kögel, Dipl.-Ing. Ulrich Kürten, Dipl.-Ing. Martin Seipenbusch, Dipl.-Ing. Andreas Binder, Dipl.-Ing. Andreas Bormann sowie Frau Dipl.-Ing. Aurélie Alemany, die im Rahmen ihrer Diplom- und Seminararbeiten wichtige Beiträge geliefert haben.

Schließlich möchte ich mich herzlich bei allen Mitarbeitern am Institut für Chemische Verfahrenstechnik für die hilfreiche und kollegiale Zusammenarbeit bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Die Edukte und Produkte	5
2.1	Butadien.....	5
2.2	Butan und Butene	6
2.3	Maleinsäureanhydrid	8
2.4	Tetrahydrofuran	10
3	Messungen der Reaktionskinetik	16
3.1	Beschreibung der Zapfstellenapparatur	16
3.2	Versuchsauswertung	19
3.3	Katalysatoren und Versuchsbedingungen.....	23
4	Modellrechnung	26
4.1	Reaktionsnetze.....	26
4.2	Geschwindigkeitsgleichungen.....	30
4.3	Anpassungsrechnung.....	31
4.4	Katalysatorkenngrößen.....	35
5	Ergebnisse	38
5.1	Reaktionskinetische Messungen an Vanadylpyrophosphat	38
5.1.1	Butan.....	38
5.1.2	Butene.....	40
5.1.3	Raffinat II.....	42
5.1.4	Butadien	45
5.2	Reaktionskinetische Messungen an Bi ₂ Mo- (Bi,W-) Mischoxiden.....	48
5.2.1	α -, β -, γ - und α/γ -Bismutmolybdat	48
5.2.2	Variation der Eduktkonzentrationen (α/γ -Bismutmolybdat).....	51
5.2.3	β -Bismutmolybdat/ α -Sb ₂ O ₄	53
5.2.4	FeCoMo/ BiW und BiW	56
5.3	Modellrechnung.....	57
5.3.1	Reaktionspfade.....	58
5.3.2	Reaktionsordnung.....	60

6	Diskussion	65
6.1	Modellrechnung.....	65
6.2	Die partielle Oxidation von Butadien zu Furan.....	74
6.3	Die partielle Oxidation am Vanadylpyrophosphat mit Zielprodukt MSA.....	84
7	Zusammenfassung	91
8	Anhang	94
8.1	Herstellung der Katalysatoren	94
8.2	Gasanalyse.....	97
8.3	Berechnung des Gleichgewichts der Butenisomere	100
8.4	Abschätzung der Transporteinflüsse.....	101
8.5	Abschätzung der Bodensteinzahl.....	110
8.6	Versuchsapparaturen	111
8.7	Ergänzende Einzelheiten zum Hauptteil.....	114
8.8	Symbolverzeichnis.....	117
9	Literaturverzeichnis	120

1 Einleitung

Seit dem verstärkten Aufkommen der Petrochemie in den 50er Jahren verliert das Acetylen als Grundstoff der industriellen organischen Chemie ständig an Bedeutung. Beispielsweise werden heute Vinylchlorid, Acrylsäure und Chloropren – früher typische Produkte der Acetylenchemie - in Neuanlagen ausschließlich auf Basis von Olefinen produziert [1]. Zwar stellt das Acetylen eine sehr reaktive Ausgangssubstanz für chemische Synthesen dar, auf der anderen Seite ist jedoch seine Herstellung ineffizient und teuer. Hinzu kommen der Nachteil der hohen Explosionsgefahr und die damit verbundene Problematik des Transports und umweltrechtlicher Beschränkungen [2].

Während der Wechsel von Acetylen- auf Olefinbasis für viele bedeutende Zwischenprodukte der chemischen Industrie praktisch abgeschlossen ist, fehlen für andere Produkte bis heute konkurrenzfähige Verfahren bzw. befinden sich im Entwicklungsstadium. So wurde 1,4-Butandiol noch 1992 in den USA zu 85 % nach dem Reppe-Verfahren von 1929 ausgehend von Acetylen und Formaldehyd produziert [1]. Butandiol kann nahezu quantitativ über eine Wasserabspaltung zu Tetrahydrofuran (THF), seinem wichtigsten Folgeprodukt, umgesetzt werden. Zu Reppe-Synthese von Butandiol existieren heute aber alternative Prozesse, die zunehmende Anwendung finden. Gemäß [3] lassen sich Butandiol und Tetra-

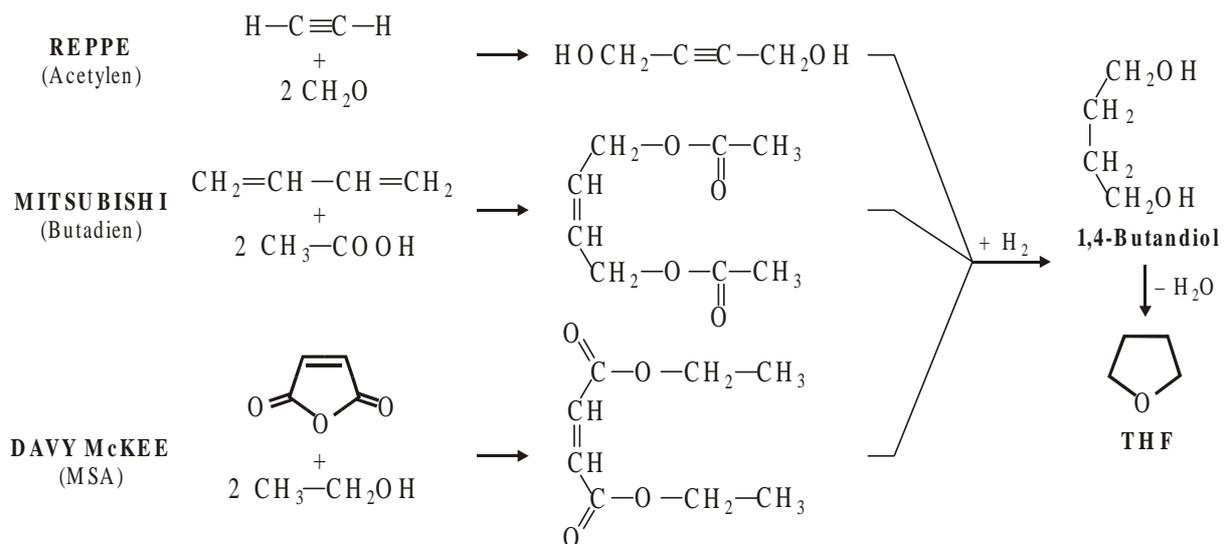
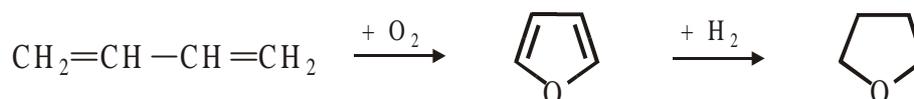


Abb. 1-1: Prinzipielle Reaktionsschritte zur Butandiol/Tetrahydrofuran-Synthese nach verschiedenen Prozessen

hydrofuran nach den neuen Verfahren wirtschaftlicher herstellen. Günstig wird die *Mitsubishi*-Route bewertet, bei der Butadien zunächst mit Essigsäure zu 1,4-Diacetoxy-2-buten reagiert (Abb. 1-1), das im Anschluß wahlweise überwiegend zu Butandiol oder Tetrahydrofuran hydriert werden kann. Hinsichtlich der Bewertung der neuen Prozesse findet man allerdings widersprüchliche Angaben. Nach [2] erscheint das auf Maleinsäureanhydrid (MSA) basierende *Davy-McKee*-Verfahren vielversprechender. MSA kann in verschiedenen Varianten hydriert werden. Bei *Davy-McKee* wird MSA zunächst mit Ethanol zu Diethylmaleat verestert.

Deutlich einfacher wäre der Verfahrensschritt der Hydrierung, wenn anstelle von MSA Furan zur Verfügung stünde. Die Hydrierung von Furan wird bereits im THF-Verfahren von *Quaker Oats* durchgeführt; das dort verwendete Furan stammt jedoch nicht aus der Petrochemie.

Die Bildung kleinerer Mengen Furan aus petrochemischen Einsatzstoffen wurde bereits im Rahmen von Forschungsarbeiten beobachtet, die in erster Linie die MSA-Darstellung untersuchten [4, 5]. Edukt war in diesen Fällen das Butadien, somit würden die folgenden Reaktionsschritte resultieren:



Allerdings blieben die Furanausbeuten stets weit hinter denen des Maleinsäureanhydrids zurück. Die partielle Oxidation von Butadien mit ausdrücklichem Zielprodukt Furan stand bislang nicht im Mittelpunkt der Forschung.

Daraus ergibt sich der erste Teil der Aufgabenstellung dieser Arbeit: Die partielle Oxidation von Butadien soll an verschiedenen Katalysatoren mit dem Ziel durchgeführt werden, eine möglichst selektive Umwandlung zu Furan zu erreichen.

Die Darstellung von Furan aus C₄-Kohlenwasserstoffen ist in zweifacher Weise mit der Darstellung von MSA verknüpft: Zum einen können beide Substanzen als Zwischenprodukt der THF-Synthese betrachtet werden, zum anderen entstehen Furan und MSA oft nebeneinander. So wurde in [6] von einer ungewöhnlich hohen Furanausbeute berichtet, die an einem Vanadylpyrophosphat (VPO) erhalten wurde; VPO-Katalysatoren finden mit der Herstellung von MSA aus Butan bereits industrielle Anwendung, sie eignen sich auch für die selektive Oxidation anderer C₄-Kohlenwasserstoffe.

Im zweiten Teil dieser Arbeit soll daher untersucht werden, wie sich am VPO-Katalysator der Einsatz verschiedener Edukte auf die Selektivität zum Wertprodukt MSA auswirkt. Geeignete Edukte sind hier neben n-Butan und Butadien auch die n-Butene.

Zwar kann im Fall der Reaktion am VPO-Katalysator auf einige Literaturdaten zurückgegriffen werden, eine saubere Einordnung der Ergebnisse relativ zueinander ist jedoch nur dann möglich, wenn die Ergebnisse unter weitgehend identischen Bedingungen erhalten wurden. Als Fehlerquellen beeinträchtigter Vergleichbarkeit sind vor allem Unterschiede beim verwendeten Reaktor und Katalysator, der trotz gleicher Zusammensetzung sehr verschiedene Eigenschaften aufweisen kann, zu nennen. Aber auch die Weise der Versuchsführung und -auswertung erschwert oft den Vergleich.

Diese Problematik leitet auf den dritten Teil der Aufgabenstellung über. Zur Bewertung des Meßergebnisses einer partiellen Oxidation, bei der das gewünschte Wertprodukt zu meist selbst in einer Folgereaktion weiter oxidiert wird, ist die im Bilanzraum Reaktor ermittelte Selektivität bez. der Wertproduktbildung stark abhängig vom Eduktumsatz. Daher muß zunächst eine gewisse Anzahl von Meßpunkten bei verschiedenen Umsätzen aber konstanten Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Frischgaszusammensetzung) vorliegen. Mit Hilfe einer modellhaften mathematischen Beschreibung können im Anschluß aus der Schar der Meßpunkte Kenngrößen extrahiert werden, die das Meßergebnis quantitativ wiedergeben und Vergleiche zu anderen Messungen ermöglichen.

Diese Arbeit soll in diesem Zusammenhang auch die Frage beantworten, wie detailliert ein solches Modell zu sein hat. Variabel ist neben dem Reaktionsnetz selbst, das die Edukte mit Zwischenprodukten und Endprodukten über verschiedene Pfade verbindet, der mathematische Ansatz für die einzelnen Geschwindigkeitsgleichungen.

Darüber hinaus stellt sich bei guter Übereinstimmung von Modellrechnung und Meßwerten die Frage, ob und in welchem Maß es zulässig ist, daraus Schlußfolgerungen hinsichtlich der Elementarkinetik zu ziehen.

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst die wirtschaftliche Bedeutung und die industriellen Herstellungsverfahren der relevanten Substanzen beschrieben. Nach Erläuterung der experimentellen Durchführung und Vorstellung der verwendeten Katalysatoren wird im 4. Kapitel dargelegt, wie die Kinetik der Umsetzung eines Kohlenwasserstoffs mit Sauerstoff mit Hilfe eines mathematischen Modells beschrieben werden kann. Dabei wird in einem Vorgriff auf Versuchsergebnisse gezeigt, wie die im reagierenden System (Bilanzraum Reaktor) vorliegenden Reaktanten durch Einzelreaktionen miteinander verknüpft sind. Nach Vorstellung der für diese Einzelreaktionen möglichen Geschwindigkeitsgleichungen wird das Vorgehen zur Bestimmung der kinetischen Koeffizienten durch Anpassungsrechnungen erläutert und die Einführung von Katalysatorkenngrößen beschrieben,

die die Eignung der verschiedenen Kontakte charakterisieren und den Vergleich deren Wirksamkeit ermöglichen.

Bei der Darstellung der Ergebnisse wird zwischen den reaktionskinetischen Messungen an Vanadylpyrophosphat- und Bismutmolybdat-Katalysatoren sowie den Modellrechnungen unterschieden.

In der abschließenden Diskussion wird zunächst die Frage nach Gültigkeit und Grenzen der verschiedenen Modellvorstellungen und Reaktionsnetze behandelt. Anschließend werden, unter Auswertung dieser Modellrechnungen, die an den beiden Katalysatorsystemen Vanadylpyrophosphat und Bismutmolybdate erhaltenen Ergebnisse kritisch betrachtet und in den Rahmen der aus der Literatur zu entnehmenden Kenntnisse gestellt. Dabei wird zum einen die eingangs gestellte Frage beantwortet, inwieweit der Darstellung von Furan aus Butadien durch partielle Oxidation möglich ist, und zum anderen die Möglichkeiten diskutiert, die sich aus den Messungen zur Synthese von Maleinsäureanhydrid ergeben.

2 Die Edukte und Produkte

In diesem Kapitel werden die industrielle Bedeutung und die wichtigsten Herstellungsverfahren der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Substanzen erläutert. Die Übersicht beschränkt sich auf Informationen, die vor dem Hintergrund der Reaktionsfolge $C_4H_n \rightarrow$ *ZWISCHENPRODUKTE* \rightarrow *TETRAHYDROFURAN (THF)* interessant erscheinen.

Furan selbst besitzt zwar einige Bedeutung als Zwischenstufe für die Weiterverarbeitung zu Thiophen und Pyrrol sowie als Spezialchemikalie in der Pharmazie und Agrarchemie, wirtschaftlich wichtigste Anwendung ist aber die Hydrierung zu THF, welche praktisch verlustfrei [3] durchgeführt werden kann. Daher werden im weiteren die Daten für THF anstatt Furan aufgeführt.

2.1 Butadien

Die Butadienproduktion betrug 1996 in Westeuropa, USA und Japan $4,7 \cdot 10^6$ t [1]. Die Nachfrage an Butadien wird vorrangig von der Kautschukindustrie (Abb. 2-1) bestimmt, die wiederum von der Konjunktur der Automobilindustrie (Reifen) abhängt [7]. Das Butadien wird nahezu vollständig zu Kautschuk und Kunststoffen polymerisiert. Hexamethyldiamin (HMDA) wird für die Herstellung von *Nylon* benötigt.

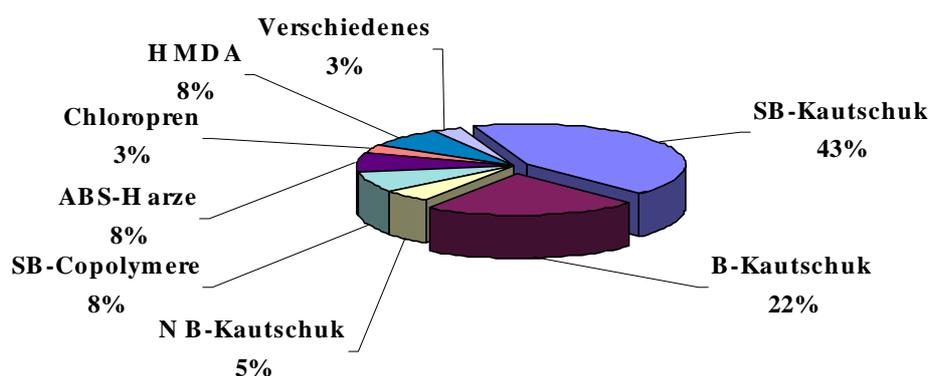
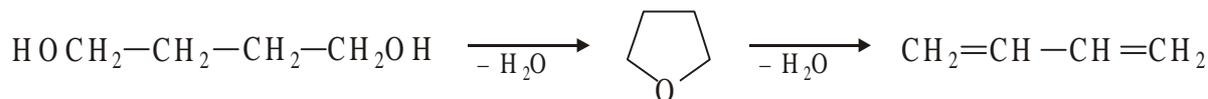


Abb.: 2-1: Verwendung von Butadien in Westeuropa (Gesamtverbrauch 1996: $1,63 \cdot 10^6$ t; A : Acrylnitril, B: Butadien, N: Nitril, S: Styrol, HMDA : Hexamethyldiamin) [7]

Ein klassisches Verfahren zur Herstellung von Butadien [8] ist die zweifache Wasserabspaltung von Butandiol, die ehemals innerhalb des Reppe-Prozesses (s.u., Kap. 2.4) durch-

geführt wurde:



Die grundlegende Veränderung in der chemischen Industrie seit den 50er Jahren haben diese Route nicht nur absolut unwirtschaftlich werden lassen, sondern sogar deren Umkehrung, die ja bereits industrielle Anwendung findet und die Gegenstand dieser Arbeit ist, attraktiv und profitabel gemacht.

Butadien wird heute überwiegend aus der C₄-Fraktion von Ethenanlagen gewonnen, die dort als Nebenprodukt anfällt. Die Dampfspaltung von Naphta ergibt neben den Zielprodukten Ethen und Propen bei der heute meist angewendeten hohen Crackschärfe etwa 9 % C₄-Kohlenwasserstoffe mit einem Butadienanteil von knapp 50 %. Bezogen auf 100 kg Ethen können etwa 15 kg Butadien gewonnen werden [1].

Der konsequente Ausbau der Ethenkapazitäten hat Ende der 80er Jahre zu einem Überangebot von Butadien geführt. Dies hatte zunächst zur Folge, daß der C₄-Schnitt nicht mehr aufgearbeitet, sondern in die Dampfspaltanlage zurückgeführt wurde. Anfang der 90er Jahre erwies sich jedoch eine selektive Hydrierung des C₄-Schnitts unter vollständiger Umsetzung des Butadiens als die bessere Variante. So lassen sich zum einen die Wertprodukte i-Buten und 1-Buten leichter isolieren, zum anderen erbringt der Rest der C₄-Fraktion, der nun zu wesentlich höherem Anteil paraffinisch ist, im Cracker deutlich bessere Ethenausbeuten bei gleichzeitiger Umgehung schwerwiegender Verkokungsprobleme [7].

In [9] wird dargelegt, daß die Wirtschaftlichkeit einer Ethenanlage heute von der Behandlung der C₄-Fraktion mitgeprägt wird. Der erzielbare Gewinn pro Zeiteinheit wird um beinahe 10 % gesteigert, wenn die C₄-Fraktion komplett aufgearbeitet statt in den Cracker zurückgeführt wird.

Wie sich die Marktsituation von Butadien entwickeln wird, ist unklar. Auf der einen Seite werden die Ethenkapazitäten weiter ausgebaut, auf der anderen Seite kommen in Europa zukünftig – wie in den USA – wohl vermehrt tiefer siedende Kohlenwasserstoffe (Ethan, Propan, Butan) zum Einsatz, bei deren Dampfspaltung der C₄-Anteil deutlich geringer ausfällt [1, 7, 9]. Zur Zeit besteht eher ein Überangebot, in jedem Fall bleibt Butadien zumindest mittelfristig ein kostengünstiges Edukt für Synthesen höherwertiger Produkte.

2.2 Butan und Butene

N-Butan hebt sich als petrochemischer Grundstoff und Energieträger mit einer Produktion von 70·10⁶ t (weltweit, 1995) deutlich von den ungesättigten C₄-Kohlenwasserstoffen

ab. Der Preis von Flüssiggas (C_3 und C_4) liegt in der Nähe des Rohölpreises. Butan ist in manchen Erdgasen zu größerem Anteil enthalten, auch Rohöl enthält je nach Qualität etwa 1 % n-Butan. Darüber hinaus fällt Butan in nennenswerten Mengen bei verschiedenen Raffinerieprozessen an (Fluid Catalytic Cracking, Hydro Cracking, Catalytic Reforming). Das Verhältnis der Butanprovenienz aus Erdgas- und Rohölverarbeitung beträgt etwa 2 zu 1 [10, 11].

Alle Butene (einschließlich i-Buten) stellen wertvolle Ausgangsprodukte für technische Synthesen dar. Über die Hälfte der Produktion von $26 \cdot 10^6$ t (1992; Westeuropa, USA und Japan) wird zu klopfesten Treibstoffzusätzen (Alkylatbenzin und MTBE im Fall von i-Buten) weiterverarbeitet [1].

Butene werden heute im wesentlichen aus den C_4 -Schnitten der verschiedenen Crackverfahren von Butan, Naphta oder Gasöl gewonnen. An erster Stelle ist hier – wie im Fall von Butadien – die Dampfspaltung zu nennen (Abb. 2-2).

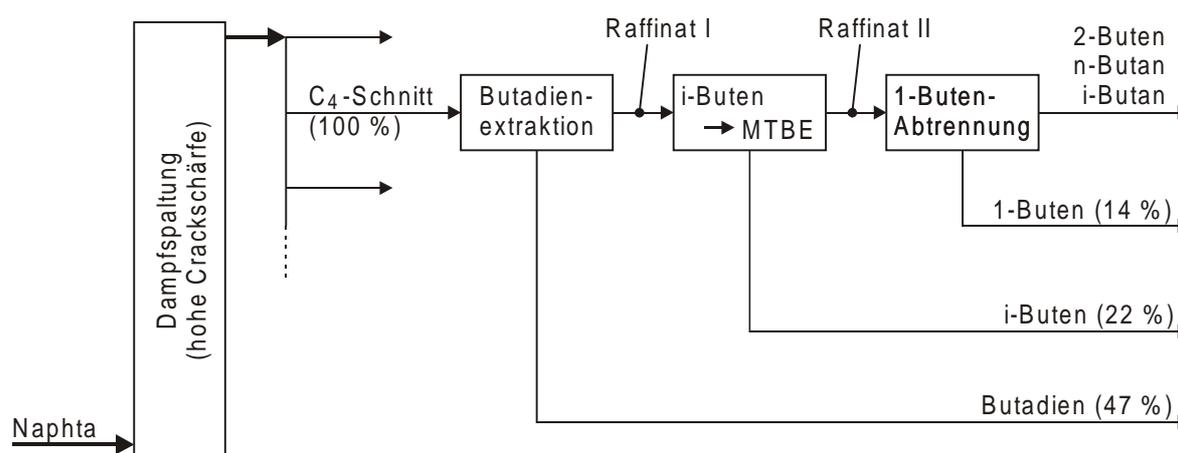


Abb.: 2-2: Der C_4 -Schnitt aus der Dampfspaltung von Naphta [8, 9] (MTBE: Methyl-tertiär-butyl-ether)

Weitere industrielle Bedeutung als „Reinprodukt“ kommt im Gegensatz zum 2-Buten dem 1-Buten zu. 1996 betrug der Bedarf in Westeuropa 115 000 t bei langfristig prognostizierter Steigerung von 4 – 5 % (weltweit 9 % nach [12]) pro Jahr [7]. An Standorten, an denen der 1-Buten-Bedarf nicht mehr aus dem C_4 -Schnitt gedeckt werden kann, kommt vermehrt die selektive Dimerisierung von Ethen zum Einsatz (Alphabutol-Prozess). 1-Buten wird überwiegend (ca. 80 %) für die Herstellung von LLDPE (Linear Low Density PolyEthylen) benötigt, in dem es als Copolymerisat zu 10 %-Gew. enthalten ist. Weitere Verwendungen

von 1-Buten sind die direkte Polymerisierung zu Polybutylen sowie der Zusatz zu HDPE (High Density PolyEthylen) [12]. Die Marktsituation hat dazu geführt, daß 1-Buten derzeit deutlich teurer gehandelt wird als Butadien [9], obgleich seine Produktionskosten unter denen von Butadien liegen [7].

Die Produktionskosten für die verschiedenen olefinischen C₄-Kohlenwasserstoffe aus dem C₄-Schnitt werden von den aufwendigen Trennverfahren geprägt. Eine destillative Aufarbeitung ist auf Grund der dicht beieinander liegenden Siedepunkte und der Bildung verschiedener Azeotrope nicht möglich.

Die Abtrennung von i-Buten aus dem Raffinat I (Abb. 2-2) wird daher über eine selektive Umsetzung des reaktiveren i-Butens (meist: i-Buten + Methanol → MTBE) bewerkstelligt. Für die Wertschöpfung aus dem Raffinat II sind zahlreiche Varianten denkbar [9]; auch hier kann man mit geeigneten Reaktionen die Butene selektiv reagieren lassen, n-Butan und i-Butan gehen dabei als Inertkomponenten durch den Reaktor. Das Raffinat II stellt ein wesentlich günstigeres Ausgangsmaterial dar als die reinen C₄-Olefine.

2.3 Maleinsäureanhydrid

1995 wurden 552 000 t MSA in Westeuropa, USA und Japan hergestellt. Die Verwendung schlüsselte sich für Westeuropa nach Abb. 2-3 auf [1]. Weltweit fließen gut 50 % der MSA-Produktion in die Kunststoffindustrie (Polyesterharze, Lacke), allerdings mit nach Region unterschiedlicher Gewichtung. In Japan wird gegenwärtig gut die Hälfte der MSA-Produktion - mit steigender Tendenz - den Verwendungszwecken der Rubrik „Verschiedenes“ zugeführt.

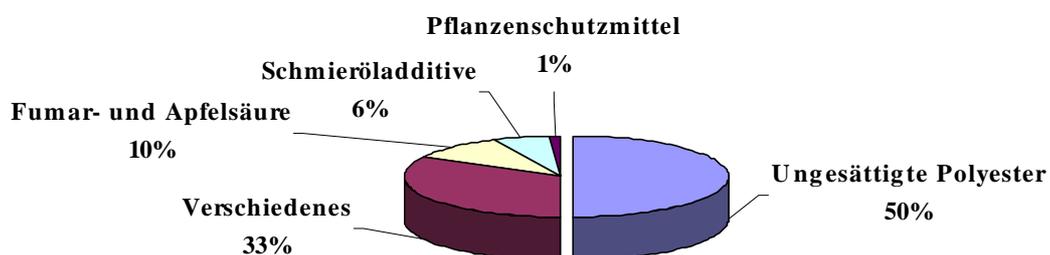


Abb.: 2-3: Verwendung von MSA in Westeuropa [1]

Daran ist bereits der verstärkte Einsatz moderner Verfahren zur Darstellung von Substanzen wie γ -Butyrolacton, Butandiol und THF abzulesen, welche lange ausschließlich über den Reppe-Prozeß synthetisiert wurden. Wirtschaftlich attraktiv ist die Hydrierung von

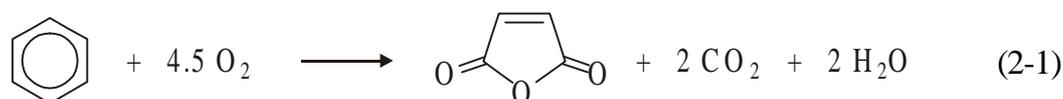
MSA erst durch den Preisverfall für diese Substanz [13] geworden, der Ende der 80er Jahre einsetzte und der letztlich auf die fortschreitende Umstellung der Produktion auf C₄-Verfahren (n-Butan) zurückzuführen ist.

Verfahren zur Darstellung von MSA

Während Anfang der 60er Jahre die globale MSA-Herstellkapazität allein auf Benzol basierte, betrug dieser Anteil 1991 nur noch 36 %. MSA wird heute überwiegend aus der Oxidation von n-Butan gewonnen. Gelegentlich kommen auch ungesättigte C₄-Kohlenwasserstoffe, d. h. 1-Buten und 2-Buten, zum Einsatz. Eine weitere, technisch genutzte Quelle ist die Isolierung des Maleinsäureanhydrids, das bei der Oxidation von Naphthalin und o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid als Nebenprodukt anfällt [1].

MSA über die Oxidation von Benzol

Die Oxidation von Benzol wird an einem Katalysator auf Basis der Oxide V₂O₅ und MoO₃ bei Temperaturen zwischen 360 und 450 °C und einem Druck von 2 – 5 bar durchgeführt. Die Edukte Benzol und Luft werden in einem Verhältnis gemischt, das die untere Explosionsgrenze nicht überschreitet. Die Reaktion verläuft zunächst über die Bildung von Zwischenprodukten, insgesamt findet die folgende Bruttoreaktion statt:

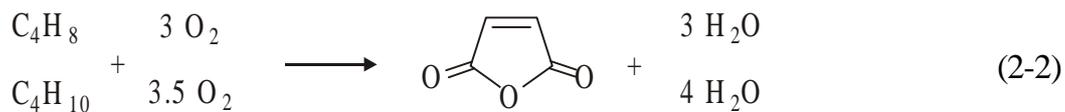


Aus der Stöchiometrie kann abgelesen werden, daß die auf Kohlenstoff bezogene Selektivität zu MSA nicht größer als zwei Drittel werden kann, da aus einem Benzol-Molekül mit sechs C-Atomen nur ein MSA-Molekül mit vier C-Atomen entsteht. Tatsächlich ist die Selektivität noch deutlich geringer, denn etwa ein Viertel des eingesetzten Benzols reagiert nicht nach Gl. 2-1 sondern wird totaloxidiert. Dadurch wird zusätzlich zur stark exothermen Hauptreaktion weitere Wärme frei. Die klassischen Benzol-Verfahren setzen einen Rohrbündelreaktor ein, bei dem die Wärme über eine Austauschflüssigkeit (Salzschmelze) abgeführt wird.

MSA über die Oxidation von n-Butan und n-Butenen

Bereits 1962 wurde die Oxidation von Butenen mit Zielprodukt MSA erstmals industriell durchgeführt. Es zeigte sich jedoch, daß der neue Prozeß unter den Randbedingungen jener Zeit nicht konkurrenzfähig war. Erst der ansteigende Preis des Benzols relativ zu dem der C₄-Kohlenwasserstoffe sowie die Einführung strikter Benzol-Emissionsgrenzen in den USA haben das Interesse wieder auf die C₄-Kohlenwasserstoffe gelenkt [14]. Im Zuge ver-

stärkter Forschungsarbeiten in den 70er Jahren [15] wurden die VPO-Katalysatoren entdeckt, an denen die Umsetzung zu MSA mit guter Selektivität gelingt. Die erreichbaren Ausbeuten betragen generell bis ca. 60 %, wobei die Werte bei der Reaktion der Butene etwas tiefer liegen. Neben der erwünschten Reaktion nach Gl. 2-2 finden also andere Umwandlungen statt, die sich im Fall der Butanoxidation auf die Bildung von CO und CO₂ beschränken. Im Fall der Oxidation der n-Butene werden dagegen zahlreiche weitere Nebenprodukte wie Furan, Acetaldehyd, Methacrolein, Acrylsäure u. a. beobachtet [16].



Die Reaktionsbedingungen sind ähnlich denen des Benzolprozesses: 350 – 450 °C bei geringem Druck (2 – 3 bar). Auch hier wird die Mischung der Eduktgase so eingestellt, daß die untere Explosionsgrenze (1.8 % Kohlenwasserstoff in Luft) nicht überschritten wird. Für die Reaktion der Butene ist hinsichtlich der Selektivität eine noch magerere Eduktmischung von unter 1 % Kohlenwasserstoff günstig [17, 18].

Neben Rohrbündelreaktoren werden zunehmend Wirbelschichtreaktoren eingesetzt. Obwohl jene die Präparation eines speziellen, abriebfesten Katalysators erfordern und den Nachteil einer gewissen Rückvermischung mit sich bringen, ergeben sich insgesamt offenbar Kostenvorteile [3]. Die Vorteile der Wirbelschicht liegen in einer besonders gleichmäßigen Temperaturverteilung, geringen Investitionskosten und der inhärenten Sicherheit gegenüber Explosionen [19]. Letztgenanntes ermöglicht die Einstellung höherer Kohlenwasserstoffkonzentrationen, wodurch die Raumzeit-Ausbeute gesteigert werden kann.

2.4 Tetrahydrofuran

Die weltweite Produktion von THF betrug 1995 166 000 t [20], wovon zur Zeit etwa 70 % für die Weiterverarbeitung zu Polytetramethylenglykol HO–[(CH₂)₄–O]_n–H, auch als Poly-THF bezeichnet, eingesetzt werden (Abb. 2-4).

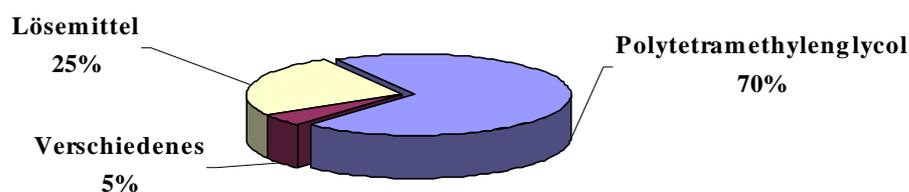


Abb.: 2-4: Verwendung von THF weltweit [1]

Der Bedarf an Poly-THF wird sich den Erwartungen nach innerhalb der nächsten zehn Jahre verdoppeln. Aus Poly-THF werden Spandexfasern wie beispielsweise *Lyra* (DuPont) hergestellt. Auch bei der Produktion von elastischen Kunststoffen auf Basis von Polyurethanen und Polyestern [21] findet Poly-THF breite Verwendung. Weiterhin ist THF ein wichtiges technisches Lösemittel, vor allem für Hochpolymere wie PVC und verschiedene Kautschuksorten.

Verfahren zur Darstellung von THF

Die Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran und 1,4-Butandiol sind eng miteinander verflochten und können daher nicht getrennt voneinander betrachtet werden. Häufig entsteht primär Butandiol, das in Gegenwart von Säuren unter Wasserabspaltung vollständig in THF überführt werden kann. Auch die Umkehrung dieser Reaktion – die Hydrolyse von THF – ist prinzipiell durchführbar und findet gelegentlich Erwähnung. In der Regel ist aber nur die Darstellung von THF aus Butandiol von wirtschaftlichem Interesse, sie stellt gegenwärtig sogar die vorrangige Verwendung für Butandiol dar. So wurden 1995 42 % der globalen Butandiolproduktion zu THF dehydratisiert [20].

THF und Butandiol werden - wie in der Einleitung angesprochen - heute noch überwiegend nach dem Reppe-Verfahren produziert. Zunehmend kommen jedoch alternative Verfahren zum Einsatz. Ob sich eines dieser neuen Verfahren gegenüber den anderen durchzusetzen vermag ist derzeit nicht abzusehen. Häufig ist der Verbund der Stoffkreisläufe vor Ort entscheidend für die Verfahrensauswahl, d. h. je nach Standort kann ein anderes Verfahren das wirtschaftlichere sein. Ein auf Butadien basierendes Verfahren bietet sich beispielsweise an Standorten an, wo auf Grund des Ausbaus der Ethenproduktionskapazitäten ein Überangebot von Butadien entstanden ist.

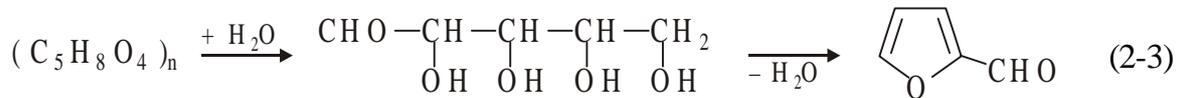
Auch können wichtige Zwischen- bzw. Nebenprodukte, die innerhalb der verschiedenen Prozesse entweder zwangsweise anfallen oder aber gezielt hergestellt werden können, die Entscheidung für ein bestimmtes Verfahren maßgeblich beeinflussen. Als Beispiele für technisch interessante Nebenprodukte seien hier 1,4-Butandiol (Reppe) sowie γ -Butyrolacton (*Davy-McKee*) genannt.

Aus Pentosan

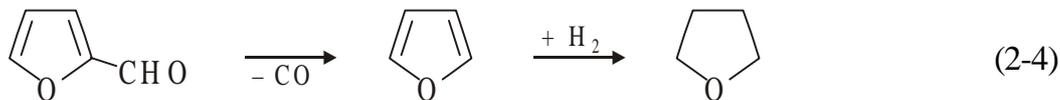
Die älteste Technologie zur Herstellung von THF basiert auf „nachwachsenden Rohstoffen“, sie geht auf eine Entwicklung von *Quaker Oats* Anfang der 20er Jahre zurück. Das Verfahren wird heute noch angewendet, *Quaker Oats* selbst produziert in den USA etwa 10000 t THF pro Jahr [21].

Pentosanhaltige Abfallprodukte der Landwirtschaft, wie Haferhülsen, Bagasse u. a., werden im ersten Schritt mit einer starken Mineralsäure (z. B. Schwefelsäure) versetzt. Bei ca.

150 °C und 4 bar wird das Polysaccharid Pentosan zur Pentose hydrolysiert, welche anschließend unter Abspaltung von drei Wassermolekülen zu Fufural dehydratisiert wird:



Die Decarbonylierung zu Furan läuft bei 400 °C an einem Katalysator aus $ZnCr_2O_2/MnCr_2O_2$ ab, wobei eine Ausbeute von 95 % erreicht wird. Im letzten Verfahrensschritt wird Furan praktisch quantitativ zu THF hydriert [3, 22].



Aus Acetylen

Seit der ersten technischen Anwendung des von Reppe (*IG Farben*) entwickelten Verfahrens im Jahr 1929 werden Butandiol und THF überwiegend auf diesem Wege hergestellt. Acetylen wird zunächst in wässriger Formaldehydlösung (10 – 30 %) bei 100 – 110 °C und 5 – 20 bar an Kupferacetylid zu 1,4-Butindiol umgesetzt:



Die Selektivität der Reaktion nach Gl. 2-5 beträgt 80 %. Im zweiten Reaktionsschritt, der Hydrierung des Butindiols (Gl. 2-6), wird eine Selektivität von 95 % erreicht. Die Hydrierung wird bei hohem Druck zwischen 200 und 300 bar und einer Temperatur von 200 °C an Nickel-Katalysatoren durchgeführt.



Die Hydrierung nach Gl. 2-6 kann auch partiell, d. h. nur bis zum 1,4-Butendiol, durchgeführt werden. 1,4-Butendiol besitzt als Zwischenprodukt zur Darstellung von Insektiziden und Vitaminen einige industrielle Bedeutung (weltweite Produktion ca. 5000 t/a) [23].

Aus Propen

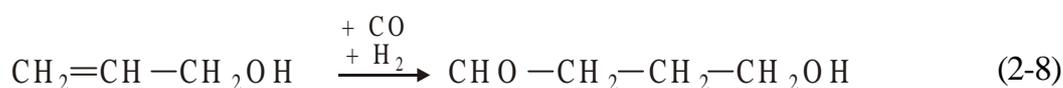
Der eigentliche Ausgangsstoff für das von *Kuraray* und *Daicel* entwickelten Verfahren zur Herstellung von Butandiol ist der Allylkohol. Jener kann nach Verfahren von *Bayer* oder

Hochst durch partielle Oxidation von Propen mit einer Selektivität von 90 % gemäß Gl. 2-7 gewonnen werden:



Gl. 2-7 gibt nur die Bruttogleichung wieder. Im einzelnen wird Propen zuerst mit Essigsäure an Palladium-Katalysatoren zu Allylacetat umgesetzt, dessen anschließende Verseifung an sauren Katalysator den gewünschten Allylalkohol ergibt.

Die Hydroformylierung von Allylalkohol liefert zunächst 4-Hydroxybutanal (Gl. 2-8). Als Nebenprodukt fällt 3-Hydroxy-2-methyl-propanal an.



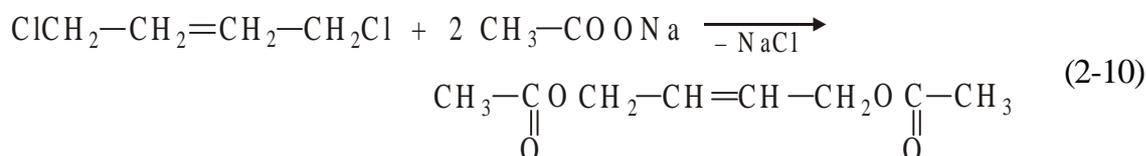
In einem weiteren Reaktionsschritt wird 4-Hydroxybutanal schließlich zu Butandiol hydriert. Die Firma *Amoco* betreibt in den USA eine Anlage mit 34 000 t/a. Der Allylalkohol stammt dort allerdings aus der Isomerisierung von Propylenoxid.

Aus Butadien über 1,4-Dichlorbuten

Die radikalische Gasphasenchlorierung von Butadien (Gl. 2-9) liefert ein Isomerengemisch aus 40 % 1,4- und 60 % 1,2-Dichlorbuten. Bei der Herstellung von Chloropren ist nur das 1,2-Produkt erwünscht, da aus jenem unter Abspaltung von Salzsäure das Chloropren entsteht. Das 1,4-Produkt kann entweder über eine Isomerisierungsreaktion in das 1,2-Dichlorbuten überführt, oder aber abgetrennt und zur Darstellung von THF/ Butandiol genutzt werden.



Nach einem von *Toyo Soda* entwickelten Prozeß wird 1,4-Dichlorbuten bei 110 °C mit Natriumacetat zu 1,4-Diacetoxybuten umgesetzt (Gl. 2-10). Die Hydrierung letztgenannter Verbindung ergibt Butandiol und Essigsäure [8].

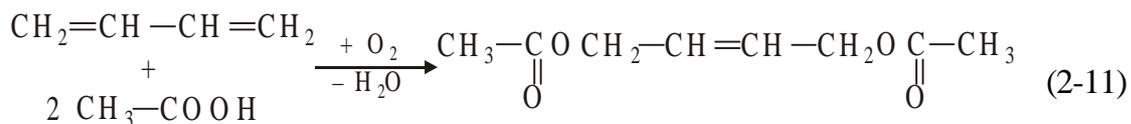


Bei vollständigem Umsatz von 1,4-Dichlorbuten erreicht die Selektivität bez. Butandiol über 90 %. Eine direkte Hydrolyse des Dichlorbutens würde die verstärkte Bildung von Nebenprodukten mit sich bringen. *Toyo Soda* produziert nach diesem Verfahren im Verbund mit der Chloroprenherstellung jährlich insgesamt 10000 t THF und Butandiol [1].

Aus Butadien über 1,4-Diacetoxybuten

Auch das *Mitsubishi*-Verfahren [24] verläuft über die Zwischenstufe des 1,4-Diacetoxybutens, welches hier allerdings direkt aus Butadien und Essigsäure gebildet wird. Die Reaktion (Gl. 2-11) wird bei 70 °C und 70 bar an einem Palladium-Katalysator in der Flüssigphase durchgeführt.

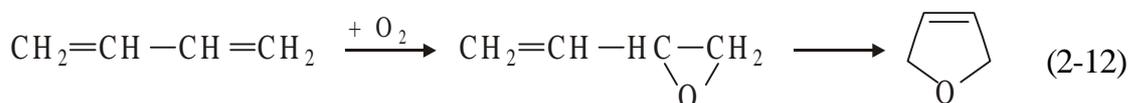
Die Hydrierung wird zweistufig durchgeführt. Das nach dem ersten Schritt erhaltene 1,4-Diacetoxybutan kann je nach Bedingungen der zweiten Stufe zu Butandiol oder direkt zu THF hydrolysiert werden. Das Mengenverhältnis der beiden Substanzen zueinander ist frei einstellbar. Die Selektivität zu den Wertprodukten beträgt ausgehend von Butadien etwa 80 %.



Mitsubishi hat in Japan eine Herstellkapazität von 40 000 t/a installiert, weitere Anlagen im asiatischen Raum sind geplant [25].

Aus Butadien über 1,2-Epoxybuten

Butadien reagiert mit Luft an einem Silber-Katalysator zu 3,4-Epoxybuten. In einer thermischen Umlagerung bildet sich 2,5-Dihydrofuran (Gl. 2-12), welches schließlich zu THF hydriert wird [23].



Neben der Decarbonylierung und anschließender Hydrierung von Furfural (Gl. 2-4) ist dies der zweite Prozeß, bei dem primär nur THF entsteht.

Eastman plant in den USA den Bau einer Anlage mit einer Jahreskapazität von 140 000 t [1].

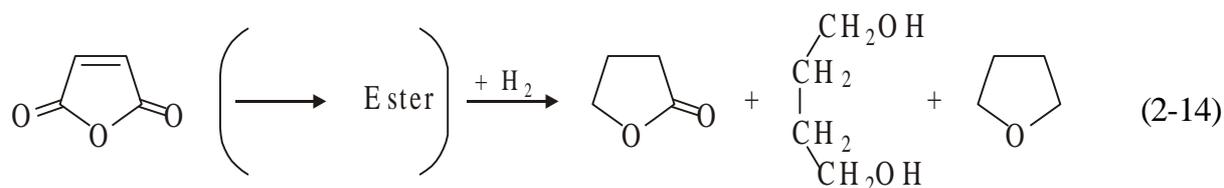
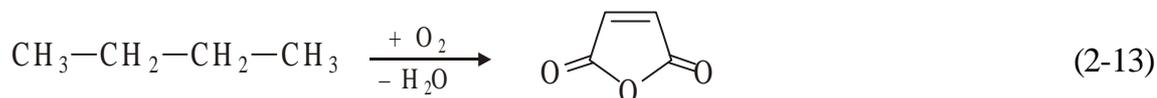
Aus Butan/ Buten

Die Darstellung von THF/ Butandiol aus Butan bzw. Buten kann in zwei eigenständige technische Prozesse unterteilt werden:

- die partielle Oxidation des Kohlenwasserstoffs zu MSA (Gl. 2-13, vgl. Kap. 2.3)
- die Hydrierung von MSA zu THF/ Butandiol (Gl. 2-14).

Allerdings wurde gemeinsam von *BP* und *Lurgi* eine Neuentwicklung vorgestellt, die die beiden Reaktionsschritte zu einem Verfahren vereint. Das „Geminox“-Verfahren soll dabei durch Einsparung mehrerer Verfahrensschritte (z. B. direkte Hydrierung von MSA zu Butandiol) bei Verwendung verbesserter Katalysatoren deutlich kostengünstiger produzieren [26]. Eine Anlage mit einer Kapazität von 60 000 t Butandiol pro Jahr wird zur Zeit in den USA gebaut.

Im allgemeinen kann die Hydrierung von MSA in der Flüssig- oder Gasphase, direkt oder über eine Veresterung durchgeführt werden. Patentübersichten hierzu sind in [27, 28] zu finden.



Nach dem in der Einleitung angesprochenen *Davy-McKæ*-Verfahren [2] wird MSA zunächst in der Flüssigphase mit Ethanol zweistufig zu Diethylmaleat (vgl. Abb. 1-1) verestert. Während die Veresterung zum Monoester unmittelbar abläuft wird für die Umsetzung zum Diester ein saurer Katalysator benötigt. Temperatur und Druck betragen bis 180 °C und 15 bar, die Verwendung einer festen Säure bringt gegenüber der homogenen Katalyse verfahrenstechnische Vorteile.

Die Gasphasenhydrierung von Diethylmaleat wird an CuCrO_2 bei 150 – 200 °C und 25 – 70 bar durchgeführt [27]. Nach der schnellen und vollständigen Hydrierung zu Diethylsuccinat entstehen nacheinander γ -Butyrolacton, Butandiol und nach Wasserabspaltung THF (Gl. 2-14). Zwischen γ -Butyrolacton und Butandiol stellt sich ein chemisches Gleichgewicht ein. γ -Butyrolacton stellt ebenfalls ein Wertprodukt dar (weltweiter Verbrauch 1995: 73 000 t [20]), wird aber im Rahmen dieses Prozesses nach der Abtrennung wieder der Hydrierung zugeführt. Insgesamt werden über alle Stufen nur sehr geringe Mengen an Nebenprodukten gebildet.

Eine Anlage mit 20 000 t Jahreskapazität wird in Südkorea betrieben [21].

3 Messungen der Reaktionskinetik

Das bei partiellen Oxidationen entstehende Wertprodukt ist in der Regel ein Zwischenprodukt, d. h. es reagiert zu unerwünschten Substanzen weiter. Seine Konzentration durchschreitet ein Maximum, das bei einem bestimmten Eduktumsatz erreicht wird. Es wurde daher eine Versuchsapparatur verwendet, welche die Aufnahme von Meßpunkten über einen weiten Umsatzbereich ermöglicht.

Die Kenntnis des genauen Verlaufs der Reaktorselectivität bez. der Wertproduktbildung in Abhängigkeit des Umsatzes ist darüber hinaus eine wichtige Information für die Verfahrensauslegung. Beispielsweise bietet sich bei sehr instabilen Wertprodukten, die aber zu Beginn der Reaktion mit hoher Selectivität gebildet werden, eine Betriebsweise mit relativ kurzen Verweilzeiten unter Rückführung des nicht umgesetzten Edukts an.

Auch die Ermittlung kinetischer Koeffizienten, die auf einer Modellrechnung basieren, erfordert eine ausreichende Anzahl von Meßwerten zu verschiedenen Verweilzeiten der Reaktanten am Katalysator. Die kinetischen Koeffizienten erlauben ihrerseits eine übersichtliche Bewertung des Experiments anhand von Kenngrößen sowie die Vorausberechnung verfahrenstechnischer Varianten, wie die eines „strukturierten“ Reaktors [29].

3.1 Beschreibung der Zapfstellenapparatur

Die zentrale Einheit der Apparatur (Abb. 3-1, Verfahrensfließbild s. Anhang S. 113) bildet der 1.5 m lange Rohrreaktor, über dessen Länge 13 Bohrungen verteilt sind. Durch diese Bohrungen ragen 13 Thermoelemente, die zur Temperaturmessung und -regelung dienen, in das Reaktorinnere bzw. in die Katalysatorschüttung hinein. An sieben Bohrungen kann außerdem ein Teilgasstrom aus dem Reaktor abgezogen werden – daher die Bezeichnung „Zapfstellenapparatur“. Die Zapfstellen werden innerhalb der Meßroutine in zeitlichen Abständen aufeinanderfolgend von einem Multipositionsventil (MPV) angewählt, und der abgezogene Teil der Reaktionsgase ($< 10\%$ des Hauptstromes) wird durch beheizte Kapillaren der Analytik zugeführt. Sofern die Ordnung der ablaufenden chemischen Reaktion größer null ist, wird pro Längeneinheit im vorderen Teil des Reaktors wesentlich mehr umgesetzt als im hinteren. Daher sind die Bohrungen gemäß Tab. 3-1 in ungleichen Abständen über die Länge angeordnet.

Das Edelstahlrohr besitzt einen Innendurchmesser von lediglich 15 mm, so daß keine signifikanten Temperaturunterschiede über dem Querschnitt auftreten. In axialer Richtung

Die Dosierung des Frischgasstromes, der sich zunächst aus Luft, Stickstoff und einem C₄-Kohlenwasserstoff zusammensetzt, erfolgt mit Hilfe thermischer Massendurchflußregler. Der Luft-Stickstoffstrom kann wahlweise durch eine Hintereinanderschaltung von Wasser-sättiger und Kondensator geleitet werden, um ihn mit Wasser zu beladen. Die Wasserbeladung ergibt sich aus der eingestellten Kondensatortemperatur, der Dampfdruckkurve des Wassers [30] und dem Anlagendruck, der direkt hinter dem Kondensator gemessen wird.

In der Vorheizzone, welche aus einem Edelstahlrohr mit Inertmaterialschüttung (Steatitkugeln) besteht, werden die Gasströme vermischt und auf Reaktortemperatur geheizt. Danach gelangt das Reaktantengemisch in den Reaktor. Die Katalysatorschüttung beginnt unmittelbar hinter der ersten Zapfstelle, so daß an Zapfstelle eins die Frischgaszusammensetzung analysiert wird. Hinter der Zapfstelle sieben endet die Katalysatorschüttung. Das Reaktantengemisch gelangt nun, nachdem es mit zusätzlicher Verbrennungsluft verdünnt wurde, in den Nachverbrennungsreaktor. In diesem befindet sich ein Katalysator mit Perovskitstruktur (La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃), der bei einer Betriebstemperatur von 350 °C den im Gasstrom enthaltenen Kohlenstoff vollständig zu CO₂ oxidiert [31]. Schließlich strömt das Gas durch einen Druckregler, der den Druck am Reaktoreingang auf 1.30 bar hält.

Das an einer Zapfstelle entnommene Analysengas strömt durch das Multipositionsventil, durch ein Probenschleifenventil, einen Abscheider, eine Kühlfalle bei -10°C (NaCl/ Eis) und zwei Kühlfällen bei -78°C (Trockeneis), ehe es in IR-Meßgeräte für CO und CO₂ und in einen nach dem magnetomechanischen Prinzip arbeitenden O₂-Analysator gelangt. Die Kondensation der organischen Reaktionsprodukte in den Kühlfällen verhindert eine Abscheidung dieser Stoffe in den Meßgeräten. Die Ventile und die Leitungen bis zum Abscheider sowie die Verbindung vom Probenschleifenventil zum Gaschromatographen (GC) sind dagegen auf 200 °C beheizt, damit die Kondensation von Reaktionsprodukten vor der GC-Analyse vermieden wird. Der GC ist mit Kapillarsäule und Flammenionisationsdetektor ausgerüstet.

Die Steuerung der voll automatisierten Versuchsanlage übernimmt ein Kleinrechner. Dieser zeichnet jede Minute einen Meßwert der CO-, CO₂- und O₂-Konzentrationen im Analysengasstrom auf. Wenn im Verlauf der letzten 15 Minuten keine Konzentrationsänderungen festgestellt wurden, gibt der Rechner ein Startsignal an den Gaschromatographen, worauf der Inhalt der Probenschleife eingespült wird. In diesem Moment werden die CO-, CO₂- und O₂-Meßwerte gespeichert. Unmittelbar darauf wird das Multipositionsventil geschaltet, wodurch der Analysengasstrom an der nächsten Zapfstelle abgezogen wird. Wenn das Ergebnis der Analyse des Gaschromatographen vorliegt, wird es vom Integrator an den Rechner übermittelt und ebenfalls gespeichert.

3.2 Versuchsauswertung

Definitionsgrößen

Die chemische Umsetzung wird im offenen Reaktionssystem mit Hilfe integraler Größen beschrieben [32]. Für den stationären Zustand erhält man mit Hilfe einer Stoffmengenbilanz vom Reaktoreingang bis zu einer Zapfstelle (Abb. 3-2) alle relevanten Größen.

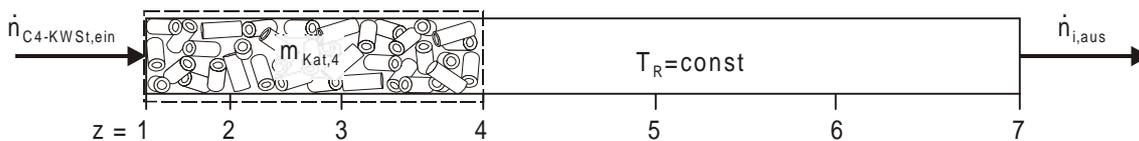


Abb. 3-2: Bilanzraum Zapfstellenreaktor, exemplarisch von Reaktoreingang bis Zapfstelle 4

Die Messungen wurden an unterschiedlichen Katalysatorfestbetten durchgeführt. Je nach Ausformung des Katalysatorkorns und nach Beimengung an Inertmaterial ergaben sich verschiedene Katalysatoreinwaagen. Durch die Definition einer modifizierten Verweilzeit, in die die eingebrachte Katalysatormasse eingeht, wird der Einfluß unterschiedlicher Einwaagen kompensiert:

$$t_{m,z} = \frac{m_{Kat,z}}{\dot{V}} \quad (3-1)$$

Der Index z symbolisiert eine beliebige Zapfstelle. Der Volumenstrom kann unter den herrschenden isothermen und isobaren Bedingungen auf Grund der geringen Stoffmengenänderung durch die Reaktion sowie der starken Verdünnung der Reaktionsgase als konstant angesehen werden.

Als relatives Konzentrationsmaß wurden normierte Konzentrationen gebildet, die im Fall der Produkte den Ausbeuten entsprechen:

$$Y_{i,z} = \frac{\epsilon_i}{4} \cdot \frac{\dot{n}_{i,z}}{\dot{n}_{C4kwst,ein}} = \frac{\epsilon_i}{4} \cdot \frac{c_{i,z}}{c_{C4kwst,ein}} \quad (3-2)$$

Das Verhältnis der Stoffmengenströme kann wegen des konstanten Volumenstroms durch das Verhältnis der Konzentrationen ersetzt werden. In Gl. 3-2 steht ϵ_i für die Anzahl der Kohlenstoffatome in der jeweiligen Spezies i . Der Index i repräsentiert häufiger auch Produktgruppen einiger Komponenten, deren einzelne Betrachtung nicht von Interesse ist. Aus Gl. 3-2 wird dann:

$$Y_{i,z} = \frac{1}{4} \cdot \frac{\sum_{j=1}^n (\varepsilon_j \cdot \dot{n}_{j,z})}{\dot{n}_{C4kwst,ein}} \quad (3-3)$$

Die Differenz aus dem in den Reaktor eintretenden Stoffmengenstrom und dem an einer Zapfstelle z noch übrigen Stoffmengenstrom des C₄-Kohlenwasserstoff definiert im Verhältnis zum eintretenden Stoffmengenstrom den Umsatz:

$$U_{C4kwst,z} = U_z = \frac{\dot{n}_{C4kwst,ein} - \dot{n}_{C4kwst,z}}{\dot{n}_{C4kwst,ein}} = 1 - Y_{C4kwst,z} \quad (3-4)$$

Der Umsatz kann auch einfach als Differenz aus eins und der normierten Konzentration formuliert werden.

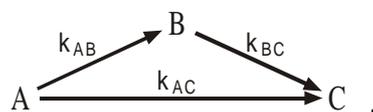
Die Produktverteilung wird mit Hilfe der Reaktorselectivitäten beschrieben. Ausgehend von der Definition unter Verwendung der Stoffmengenströme erhält man eine einfache Formulierung bei Benutzung der Gl. 3-2 - 3-4.

$${}^R S_{i,z} = \frac{\varepsilon_i}{4} \cdot \frac{\dot{n}_{i,z}}{\dot{n}_{C4kwst,ein} - \dot{n}_{C4kwst,z}} = \frac{Y_{i,z}}{U_z} \quad (3-5)$$

Die Verhältnisse der oben verwendeten Stoffmengenströme können unter Einbeziehung der relativen Empfindlichkeiten durch die Peakflächen der gaschromatographischen Analyse ersetzt werden. Im Fall von CO und CO₂ liegen von der IR-Analyse bereits Konzentrationswerte vor. Weitere Einzelheiten zur Ableitung aus den Meßgrößen finden sich in Anhang 8.2.

Die Bilanzräume Reaktor, Katalysatorkorn und Aktivkomponente

Die im Bilanzraum Reaktor erhaltenen Meßwerte können von Effekten des Stofftransports überlagert sein. Die Messungen der Reaktionskinetik zielen jedoch auf die Ermittlung der Geschwindigkeit der chemischen Reaktion allein ab, da nur solche Meßergebnisse eine eindeutige Beurteilung des eingesetzten Katalysatormaterials erlauben. Es muß daher geprüft werden, ob der Vorgang des Transports der einzelnen Spezies aus dem Kern der Gasphase an den Ort der chemischen Umwandlung die Beobachtungsgrößen beeinflusst. Man unterscheidet in diesem Zusammenhang die drei ineinander verschachtelten Bilanzräume „Reaktor“, „Katalysatorkorn“ und „Aktivkomponente“ [33] (Abb. 3-3). Anhand des einfachen Dreiecksschemas aus zwei Parallel- und einer Folgereaktion



unter Verwendung von Geschwindigkeitsgleichungen 1. Ordnung ($r_{ij}=k_{ij}\cdot c_i$) legten Riekert und Kotter dar [32, 33, 34], wie Stofftransport und chemische Reaktion zusammenwirken und wie sich dieses Zusammenwirken auf die Selektivität zum metastabilen (Wert)produkt B niederschlägt.

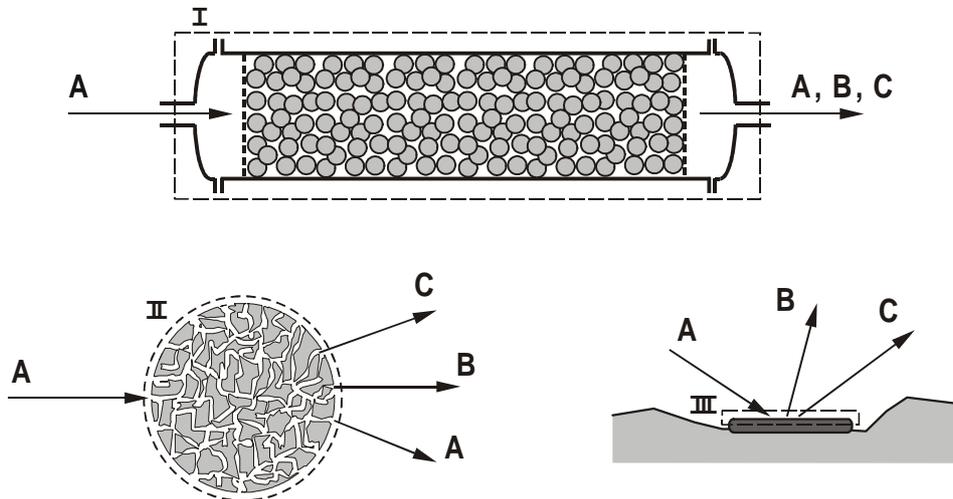


Abb. 3-3: Die Bilanzräume Reaktor (I), Katalysatorkorn (II), und Aktivkomponente (III) mit Bilanzraumgrenzen

Im betrachteten Beispiel wird die maximale Selektivität zum Zwischenprodukt B in dem größten Bilanzraum unmittelbar nach dem Reaktoreingang gemessen. Dieser Wert, der mittels Extrapolation der Reaktorselectivität auf Umsatz gleich null aus den Meßdaten bestimmt werden kann, entspricht der Kornselectivität, sofern der Konzentrationsgradient zwischen Kern der Gasphase und Kornoberfläche im Verhältnis zur Konzentration im Kern klein bleibt (kein Einfluß des „äußeren Stofftransports“).

Im Bilanzraum Korn wird dann die maximale Selektivität zu B beobachtet, wenn die Zeitkonstante für die Diffusion deutlich kleiner ist als jene für die Reaktion. In dem Fall diffundiert die gesamte Menge der gebildeten Substanz B aus dem Porengefüge heraus, bevor ein Teil davon zu C weiterreagieren könnte. Die Kornselectivität entspricht jetzt der intrinsischen Selektivität, welche für den kleinsten Bilanzraum (aktive Oberfläche) definiert ist.

Die intrinsische Selektivität, die somit den oberen Grenzwert der Selektivität zu B für den Bilanzraum Reaktor darstellt, ist nur noch abhängig von den Reaktionsbedingungen Temperatur, Druck und Gasphasenzusammensetzung sowie vom Aktivmaterial selbst, hinsichtlich:

- der chemischen Zusammensetzung,
- der Zusammensetzung bez. der Kristallphasen,

- der Beschaffenheit der exponierten Oberfläche.

Die Selektivität kann jeweils analog zur Reaktorselectivität (Gl. 3-5) definiert werden. Die intrinsische Selektivität zu B läßt sich auch direkt aus den (intrinsischen) Geschwindigkeitskonstanten der chemischen Reaktionen ableiten:

$${}^i S_B = \frac{k_{AB}}{k_{AB} + k_{BC}} \quad (3-6)$$

Ein Maß für das Verhältnis der Zeitkonstanten von Diffusion und Reaktion ist die Thiele-Zahl. Für das hier betrachtete Dreiecksschema erhält man für den eindimensionalen Fall (d. h. das poröse Korn besitzt die Geometrie einer ebenen Platte der Dicke $2 \cdot L$):

$$\varphi = \sqrt{\frac{\tau_D}{\tau_R}} = L \cdot \sqrt{\frac{k_{AB} + k_{AC}}{D_{eff}}} \quad (3-7)$$

Darin sind D_{eff} der effektive Diffusionskoeffizient im Porenraum des Katalysatorkorns und die k_{ij} die auf das Reaktionsvolumen bezogenen Geschwindigkeitskonstanten.

Die Selektivität in den Bilanzräumen Reaktor und Korn ist abhängig vom Fortschreiten der Folgereaktion $B \rightarrow C$. Diese Abhängigkeit wird mit dem Stabilitätsparameter quantifiziert:

$${}^i \lambda_B = \frac{k_{AB}}{k_{BC}} \quad (3-8)$$

Mit diesen Größen lassen sich formelmäßige Zusammenhänge zwischen den Selektivitäten in den Bilanzräumen Reaktor, Korn und Aktivkomponente herstellen (s. Anhang S. 116, Gl. 8-32 - 8-34).

Die Selektivität des Bilanzraumes Korn ist stark von der Thiele-Zahl abhängig, wenn die Zeitkonstanten für Diffusion und Reaktion größenordnungsmäßig gleich sind. Für Thiele-Zahlen etwa größer fünf strebt die Kornselectivität einem endlichen Wert entgegen, der deutlich kleiner ist als der intrinsische, für Thiele-Zahlen kleiner eins nähert sich ihr Wert dem intrinsischen an. Für die Reaktorselectivität zum Wertprodukt B als Funktion des Umsatzes hat das die in Abb. 3-4 beispielhaft für ${}^i S_B = 0.80$ und ${}^i \lambda_B = 10$ dargestellte Konsequenz.

Kleinere Werte des intrinsischen Stabilitätsparameters verschieben den unteren Grenzfall ($\varphi \rightarrow \infty$) weiter nach unten und machen die Meßwerte somit insgesamt sensibler für Stofftransporteinflüsse. Die Darstellung in Abb. 3-4 gilt unter der Voraussetzung, daß kein Effekt des Stofftransports außerhalb der Katalysatorkorns die Meßwerte verändert. Ein Einfluß des äußeren Stofftransports kann die Reaktorselectivität weiter absinken lassen, im Grenzfall bis auf null.

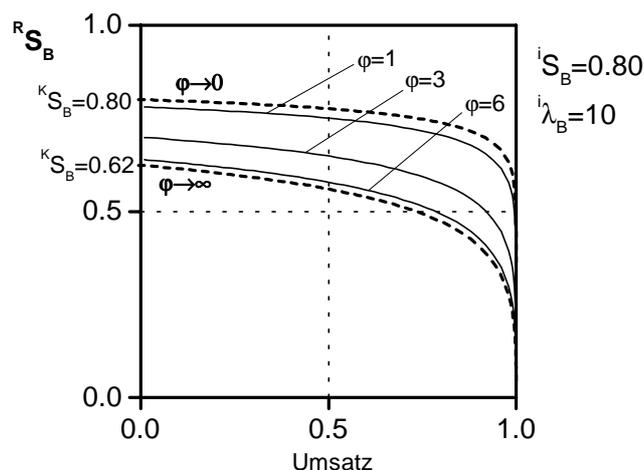


Abb. 3-4: Reaktorselektivität zum Wertprodukt B über dem Umsatz für verschiedene Thiele-Zahlen bei vorgegebenen intrinsischen Werten

3.3 Katalysatoren und Versuchsbedingungen

Bei den Messungen kamen die in Tab. 3-2 aufgeführten Katalysatoren zum Einsatz. Die β -Phase des Bismutmolybdates, das α - Sb_2O_4 , das FeCoMo-Oxid sowie die Mischungen aus diesen Substanzen wurden selbst präpariert (s. Anhang 8.1), während die übrigen Katalysatoren von einem industriellen Partner zur Verfügung gestellt wurden.

In den meisten Fällen konnte mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie eine eindeutige Phasenzusammensetzung ermittelt werden. Im Fall von VPO-S und AgV-1 zeigten instationäre Meßwerte eine Instabilität der oxidischen Phasen unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen an. Im Fall des FeCoMo-Oxids sind nur die Hauptkomponenten identifiziert.

Die Stabilisierung der Phasen V_2O_4 und $Ag_{0.37}V_2O_5$ gelang mit einer Absenkung des Sauerstoffanteils im Frischgas auf 2 bzw. 4 %.

Die Formierung der aktiven VPO-Phase wurde ausgehend vom Vorläufer $VOHPO_4 \cdot 0.5 H_2O$ im Reaktor durchgeführt, indem zu Beginn über das Katalysatorbett 2.5 Stunden lang bei 420 °C ein Gemisch aus 90 % Stickstoff und 10 % H_2O geleitet wurde. Nach Absenkung der Temperatur auf 400 °C erfolgte die Umschaltung auf die Reaktionsgasmischung von 1 % Butan und (zunächst) 1 % H_2O in Luft, wobei die Butankonzentration schrittweise erhöht wurde, um eine Überhitzung der vorderen Katalysatorschüttung zu vermeiden.

Der Schalenkatalysator VPO-S basiert auf derselben Vorläuferphase, jene wurde hier jedoch 16 Stunden in Luft bei 550 °C kalziniert.

Tab. 3-2: Verwendete Katalysatoren

Bezeichnung	Form	Stöchiometrie (ohne Sauerstoff)	identifizierte Phasen	eingesetzte Edukte
VPO	Tablette	$V_1P_{1.05}$	$(VO)_2P_2O_7$ (Vanadylpyro- phosphat)	Butan, 1-Buten, 2-Buten, Raffinat II, Butadien
VPO-S	Schale ¹⁾	$V_1P_{1.05}$	β -VOPO ₄ + $(VO)_2P_2O_7$	Butan, 1-Buten, 2-Buten, Butadien
V ₂ O ₄	Schale ¹⁾		V ₂ O ₄	Butadien
AgV-1	Schale ¹⁾	Ag _{0.05} V ₂		Butadien
AgV-2	Schale ¹⁾	Ag _{0.37} V ₂	Ag _{0.37} V ₂ O ₅	Butadien
AgV-3	Schale ¹⁾	Ag ₁ V ₁	AgVO ₃	Butadien
α -BiMo	Extrudat	Bi ₂ Mo ₃	Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂ (α -Phase)	Butadien
β -BiMo	Extrudat	Bi ₂ Mo ₂	Bi ₂ Mo ₂ O ₉ (β -Phase)	Butadien, i-Buten ²⁾
γ -BiMo	Extrudat	Bi ₂ Mo ₁	Bi ₂ MoO ₃ (γ -Phase)	Butadien
α/γ -BiMo ³⁾	Extrudat	50 Gew.-% α -BiMo	α - + γ -Phase	Butadien
Sb/ BiMo	Extrudat	25, 50, 75 Gew.-% β -BiMo	β -BiMo + α -Sb ₂ O ₄	Butadien, i-Buten ²⁾
Sb ₂ O ₄	Extrudat		α -Sb ₂ O ₄	Butadien, i-Buten ²⁾
BiW	Extrudat	Bi ₂ W ₂	Bi ₂ W ₂ O ₉ + WO ₃	Butadien, i-Buten
FeCoMo/ BiW	Extrudat	65 Gew.-% BiW + Fe _{0.35} Co ₆ Mo ₁₂ K _{0.5}	FeCoMo: CoMoO ₄ + MoO ₃	Butadien, i-Buten
Heteropoly- säure ⁴⁾	Schale ¹⁾	CsH ₂ PMo ₁₂	CsH ₂ PMo ₁₂ O ₄₀	Butadien

¹⁾dünne Schale auf Steatitkugeln ($d_{\text{Kugel}} = 2 \text{ mm}$)²⁾i-Buten nur in Vergleichstest³⁾getrennte Herstellung mit anschließender Vermischung der Phasen⁴⁾nur Vergleichswert in Abb. 6-5, Kap. 6.2

Der Reaktor wurde wegen der stark verschiedenen Umsetzungsgeschwindigkeiten abhängig von Katalysator und Edukt mit unterschiedlichen Mengen an Katalysator gefüllt; in allen Fällen wurde die Schüttung aber mit inerten Steatitkugeln ($d = 2 - 3 \text{ mm}$) verdünnt.

Im Fall hoher Aktivität wurde so ein besseres Temperaturprofil im Reaktor (\rightarrow Isothermie), im Fall der größeren Formkörper (Extrudate) eine homogenere Schüttung (\rightarrow Pfropfströmung) erreicht. Die Messungen wurden innerhalb der folgenden Versuchsbedingungen durchgeführt:

- Reaktorvordruck $p_R = 1.30 \text{ bar}$
- Reaktortemperatur $T_R = 280 \text{ .. } 440 \text{ }^\circ\text{C}$
- eingesetzte Katalysatormasse $m_{\text{Kat}} = 15 \text{ .. } 480 \text{ g}$
- Gesamtdurchfluß (NTP) $\dot{V}_{\text{ges.}} = 10 \text{ .. } 120 \text{ cm}^3/\text{s}$
- Eingangsmolenbruch C_4 $x_{\text{C}_4} = 0.6 \text{ .. } 5 \text{ \%}$
- Eingangsmolenbruch O_2 $x_{\text{O}_2} = 2 \text{ .. } 20 \text{ \%}$
- Eingangsmolenbruch H_2O $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ .. } 45 \text{ \%}$

Für die detaillierteren Untersuchungen am VPO-Katalysator und an den Bismutmolybdaten gelten die folgenden, typischen Betriebsparameter (VPO | BiMo):

- $T_R = 380 \text{ | } 420 \text{ }^\circ\text{C}$
- $m_{\text{Kat}} \approx 70 \text{ | } 400 \text{ g}$
- $x_{\text{C}_4} \approx 0.8 \text{ | } 2 \text{ \%}$
- $x_{\text{O}_2} = 20 \text{ | } 7 \text{ \%}$
- $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ | } 10 \text{ \%}$

Nach der Einstellung der gewünschten Versuchsbedingungen begann die Messung jeweils bei Zapfstelle 1 mit der Analyse des Frischgases. Darauf wurden die weiteren Zapfstellen nacheinander angewählt, wobei an jeder Zapfstelle zweimal analysiert wurde. Die Analyse (GC) an einer Zapfstelle fand erst dann statt, wenn die kontinuierlich arbeitenden Analytoren für CO , CO_2 und O_2 innerhalb der letzten 15 Minuten konstante Werte ausgaben. Nach einem kompletten Durchlauf von Zapfstelle 1 bis 7 erfolgte mindestens ein weiterer Durchgang, die vollständige Messung dauerte insgesamt etwa 24 Stunden. Auf diese Weise konnten auch im größeren Zeitmaßstab die Stationarität der Meßwerte und somit die Stabilität der Katalysatorphase kontrolliert werden.

4 Modellrechnung

In diesem Kapitel wird dargelegt, wie die Kinetik der Oxidation eines Kohlenwasserstoffs mit Hilfe eines mathematischen Modells beschrieben werden kann. Der betrachtete Bilanzraum ist hierbei der Reaktor, d. h. das Modell kann ohne umfangreiche Zusatzinformationen keine mechanistischen Einzelheiten der chemischen Umwandlung enthalten.

4.1 Reaktionsnetze

In der Regel entstehen bei partiellen Oxidationen neben dem Wertprodukt ein oder mehrere Nebenprodukte. Diese Nebenprodukte können in Parallelreaktionen aus dem Edukt oder aber in Folgereaktionen aus zuvor entstandenen Substanzen gebildet werden. Es ergibt sich ein Netz aus verschiedenen Reaktionspfaden.

Für die Zielsetzung ist es nicht interessant, die Nebenprodukte in der mathematischen Beschreibung einzeln zu betrachten. Es empfiehlt sich daher alle Nebenprodukte in zwei Gruppen zusammenzufassen: Zwischenprodukte und Endprodukte. Unter „Endprodukte“ sind alle diejenigen Spezies zu verstehen, welche unter den herrschenden Bedingungen nicht weiter umgesetzt werden, wozu in jedem Fall CO_2 gehört.

Die Unterscheidung dieser beiden Nebenproduktgruppen ist sinnvoll, da so das Reaktionsgeschehen insgesamt genauer beschrieben wird. Sofern das Wertprodukt auch aus einem Nebenprodukt entsteht, ist diese Unterscheidung darüber hinaus eine notwendige Voraussetzung für eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Modellrechnung und Meßwerten. Im Hinblick auf das Wertprodukt muß ebenso unterschieden werden, ob es ein Folgeprodukt ist oder ob es direkt aus dem Edukt hervorgeht.

Bei der hier zu Grunde gelegten globalen Betrachtungsweise (Bilanzraum „Reaktor“) [34] steht die Bezeichnung „Folgeprodukt“ für eine Spezies, die aus einer zuvor entstandenen *und* in die freie Gasphase desorbierten Substanz gebildet wurde. Spezies, die nur auf der Katalysatoroberfläche existieren, haben in diesem Zusammenhang keine Bedeutung.

Im folgenden werden die für diese Arbeit relevanten Reaktionsnetze für die verschiedenen Fälle abgeleitet. Dafür werden die gemessenen Produktverteilungen in einem Vorgriff auf die in Kap. 5 zusammengestellten Ergebnisse herangezogen. Es muß darauf geachtet werden, daß keine „überflüssigen“ Reaktionspfade in das Netz eingebaut werden. Ein überbestimmtes Reaktionsnetz kann mit verschiedenen Werten der Modellparametern zu einem gleich guten Anpassungsergebnis führen, die Aussagekraft der Parameter geht dann verlo-

ren. Unter Umständen muß sogar auf die Aufnahme eines Reaktionsschrittes, der aller Wahrscheinlichkeit nach tatsächlich abläuft, verzichtet werden.

Partielle Oxidation von Butan an VPO

Der linke Teil von Abb. 4-1 zeigt qualitativ die Produktverteilung als Funktion des Umsatzes bei der Oxidation von n-Butan an VPO-Katalysatoren.

Die dargestellten Reaktorselektivitäten laufen für Umsatz gegen null jeweils auf Werte größer null zu, woraus abzuleiten ist, daß alle Produkte in parallelen Reaktionen aus dem Edukt entstehen. Die mit dem Umsatz abnehmenden Werte für MSA und Nebenprodukte (NP) führen auf ein rautenförmiges Reaktionsnetz (rechter Teil von Abb. 4-1), das sich unter Vernachlässigung der geringen Nebenproduktbildung auf ein einfaches Dreieckschema reduzieren läßt.

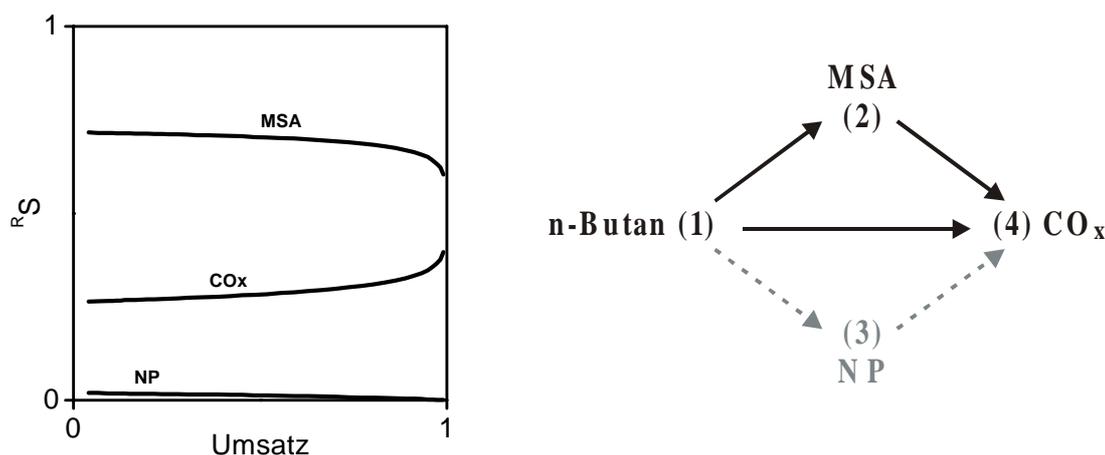


Abb. 4-1: Qualitativer Verlauf der Reaktorselektivitäten über dem Umsatz, und resultierendes Reaktionsnetz für die partielle Oxidation von n-Butan an VPO

Partielle Oxidation von 1- bzw. 2-Buten und Butadien an VPO

Die ungesättigten C₄-Kohlenwasserstoffe zeigen ein im Vergleich zu n-Butan grundsätzlich verschiedenes Reaktionsverhalten. Zwischen den einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Butadien (Abb. 4-2, 4-3) wird dagegen kein prinzipieller sondern lediglich ein quantitativer Unterschied beobachtet. Das Reaktionsverhalten der beiden einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe 1-Buten und 2-Buten unterscheidet sich nur um Nuancen.

In Abb. 4-2 ist zu erkennen, daß für kleinen Umsatz die Reaktorselektivitäten bez. aller betrachteten Spezies wiederum auf Werte größer null zulaufen. Folglich sind im Netz drei vom Edukt ausgehende Parallelreaktionen eingezeichnet. Während die Selektivitätswerte

bez. der Nebenprodukte mit dem Umsatz fallen, nehmen die bez. der Endprodukte CO_x sowie des Wertprodukts MSA zu. In das Reaktionsnetz übersetzt ergibt dieser Sachverhalt die beiden parallelen Folgereaktionen $3 \rightarrow 2$ und $3 \rightarrow 4$. Da selbst bei einem Umsatz nahe eins die Werte für MSA nicht fallen, kann der Reaktionspfad $2 \rightarrow 4$ gestrichen werden, so daß auch MSA als Endprodukt betrachtet wird. Diese Beobachtung wirkt auf den ersten Blick widersprüchlich, denn die Messungen der Butanumsetzung hatten eine klar erkennbare Weiterreaktion von MSA belegt (gleicher Katalysator, ähnliche Reaktionsbedingungen). Die Ursache hierfür ist die stark unterschiedliche Reaktivität von Butan und Butenen; gegenüber der hohen Umsetzungsgeschwindigkeit der ungesättigten Edukte kann die Folgereaktion von MSA vernachlässigt werden.

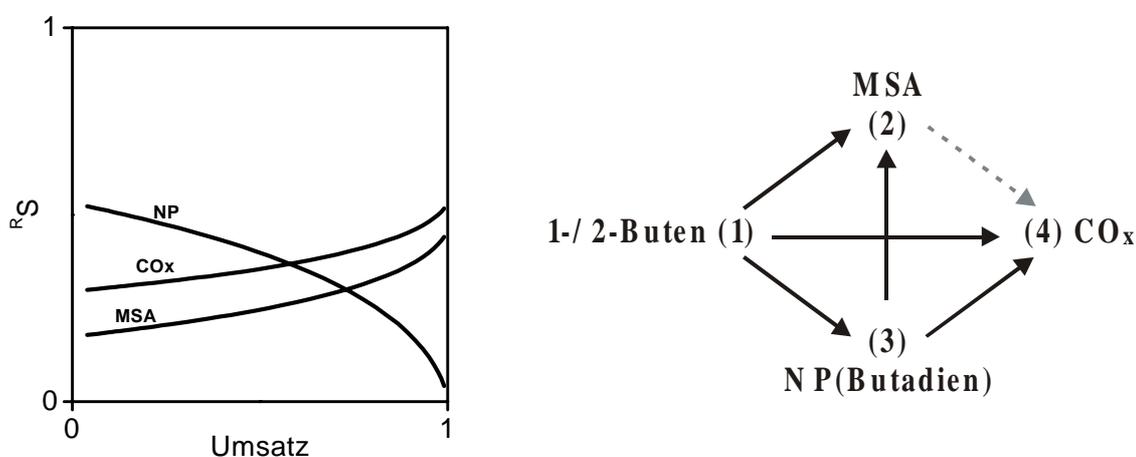


Abb. 4-2: Qualitativer Verlauf der Reaktorselectivitäten über dem Umsatz, und resultierendes Reaktionsnetz für die partielle Oxidation von 1- und 2-Buten an VPO

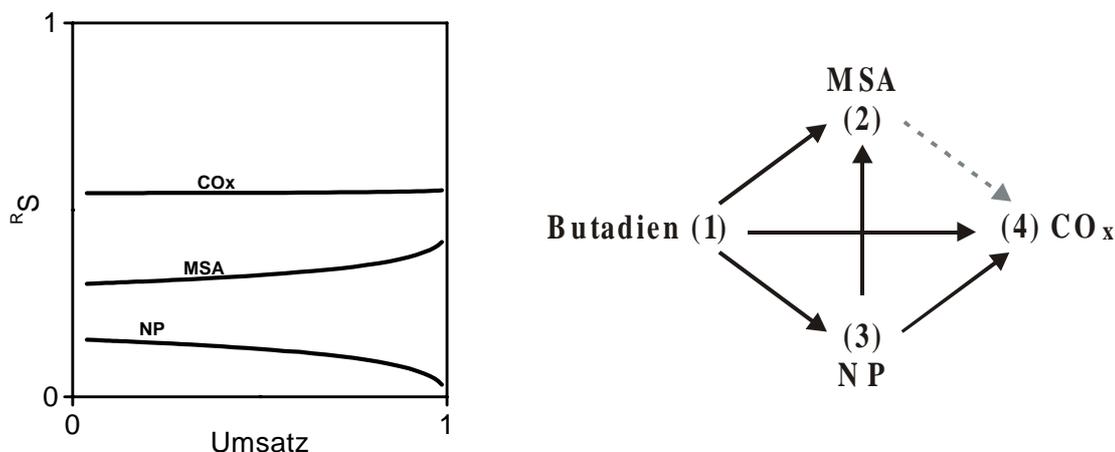


Abb. 4-3: Qualitativer Verlauf der Reaktorselectivitäten über dem Umsatz, und resultierendes Reaktionsnetz für die partielle Oxidation von Butadien an VPO

Bei der Reaktion der Butene besteht die Gruppe der Nebenprodukte zu großem Anteil aus Butadien, wird das Butadien selbst als Edukt eingesetzt, dann zeigt sich die in Abb. 4-3 dargestellte, veränderte Produktverteilung.

Der wesentliche Unterschied liegt in der Gewichtung der einzelnen Reaktionspfade, den vom Edukt ausgehenden Parallelreaktionen $1 \rightarrow 2$ und $1 \rightarrow 4$ kommt hier deutlich höhere Bedeutung zu.

Partielle Oxidation von Butadien an Bismutmolybdaten

Die in Abb. 4-4 eingetragenen Reaktorselectivitäten bez. der Bildung von Furan, Nebenprodukten und CO_x an Bismutmolybdaten verlangen abermals die Berücksichtigung von drei Parallelreaktionen ausgehend vom Edukt (Werte größer null für kleinen Umsatz). Der qualitativ identische Kurvenverlauf der Furan- und Nebenproduktselectivität zieht eine gleichartige Behandlung innerhalb des Reaktionsnetzes nach sich: Furan und Nebenprodukte reagieren in den Folgereaktionen $2 \rightarrow 4$ und $3 \rightarrow 4$ zum Endprodukt CO_x weiter.

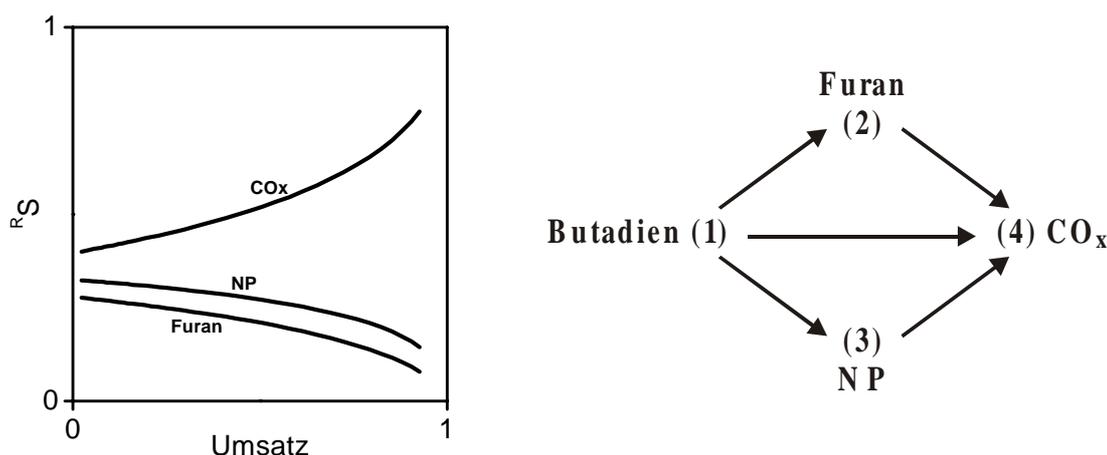


Abb. 4-4: Qualitativer Verlauf der Reaktorselectivitäten über dem Umsatz, und resultierendes Reaktionsnetz für die partielle Oxidation von Butadien an Bismutmolybdaten

Partielle Oxidation von i-Buten an FeCoMo/ BiW

Die in Abb. 4-5 dargestellte Produktverteilung bei der partiellen Oxidation von i-Buten am FeCoMo/ BiW-Mischoxid erinnert an die Reaktion des Butans zu MSA (Abb. 4-1). Dennoch führt der Selektivitätsverlauf von Methacrylsäure (MAS) auf ein wesentlich verändertes Netz (rechter Teil von Abb. 4-5). MAS ist ein reines Folgeprodukt (Selektivitätswerte laufen auf null zu für Umsatz gegen null), das ausschließlich aus dem primären Wertprodukt Methacrolein (MA) gebildet wird.

Wie in allen in diesem Kapitel betrachteten Fällen wird die Spezies „Endprodukte“, die hier neben CO und CO₂ noch unwesentliche Mengen partiell oxidierte Kohlenwasserstoffe umfaßt, direkt aus dem Edukt sowie aus einem Zwischenprodukt gebildet. Die abfallenden Werte Reaktorselectivität für MA lassen sich mit einer Folgereaktion zu MAS interpretieren.

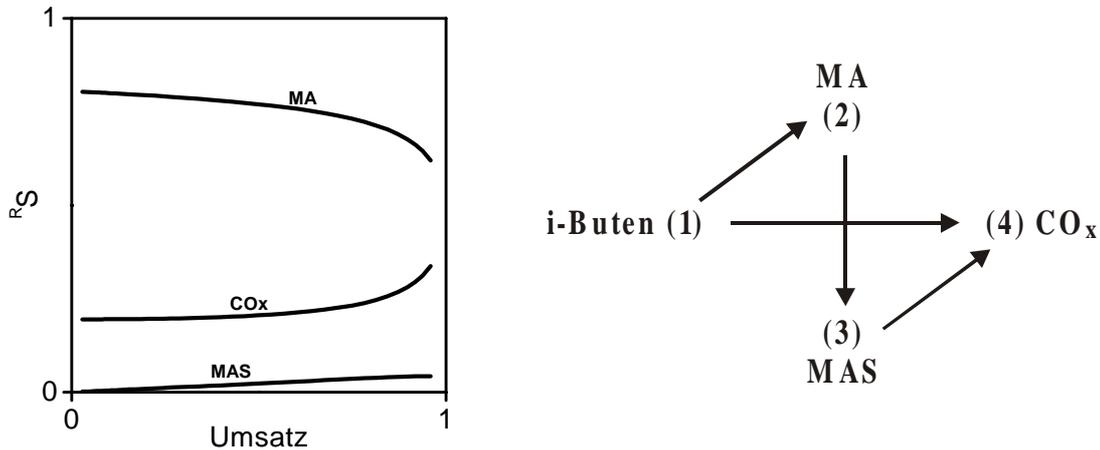


Abb. 4-5: Qualitativer Verlauf der Reaktorselectivitäten über dem Umsatz und resultierendes Reaktionsnetz für die partielle Oxidation von *i*-Buten an FeCoMo/ BiW

4.2 Geschwindigkeitsgleichungen

Wie zuvor gesagt kann das für den Bilanzraum Reaktor aufgestellte Reaktionsnetz keine mechanistischen Details enthalten. Es können jedoch rein formal auch solche Geschwindigkeitsgleichungen verwendet werden, deren Form ein bestimmter Reaktionsmechanismus zu Grunde liegt.

Für einen Reaktionspfad $i \rightarrow j$ kann zunächst ein allgemeiner Potenzansatz formuliert werden.

$$r_{ij} = k_{ij} \cdot c_i^\alpha \cdot c_{O_2}^\beta \quad (4-1)$$

Bei partiellen Oxidationen der hier betrachteten Art wird häufig eine gebrochene Ordnung bez. des Edukts i ($\alpha < 1$) beobachtet [35, 36]. Das kann anschaulich mit einer der Reaktion vorgelagerten Adsorption des Edukts an der Katalysatoroberfläche erklärt werden und führt auf diese Weise zu einem Ausdruck, dessen numerische Auswertung sehr ähnliche Kurven zuläßt wie Gl. (4-1):

$$r_{ij} = k_{ij} \cdot \frac{c_i}{1 + B \cdot c_i} \cdot c_{O_2}^\beta \quad (4-2)$$

Bei dem von Mars und van Krevelen [37] vorgeschlagenen Mechanismus wird angenommen, daß die partielle Oxidation in zwei Teilschritten abläuft: 1. die Reduktion der Katalysatoroberfläche durch den Kohlenwasserstoff und 2. die Reoxidation durch Sauerstoff aus der Gasphase. Dies führt zu dem folgenden Ausdruck:

$$r_{ij} = \frac{k_{red} \cdot c_i}{1 + \frac{k_{red}}{k_{ox} \cdot c_{O_2}^{0.5}} \cdot c_i} \quad (4-3)$$

Der Exponent der Sauerstoffkonzentration von 0.5 leitet sich aus der Annahme ab, die Dissoziation eines O₂-Moleküls sei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Reoxidation. Falls Sauerstoff als Überschußkomponente vorliegt ($c_{O_2} = \text{const.}$) führen die Gl. (4-2) und (4-3) zu einem identischen Ausdruck ($k_{red} = k_{ij}'$):

$$r_{ij} = k_{ij}' \cdot \frac{c_i}{1 + B \cdot c_i} \quad (4-4)$$

Ist die Geschwindigkeitskonstante für die Reoxidation der Oberfläche viel größer als die für die Reduktion und die Sauerstoffkonzentration nicht viel kleiner als die der Komponente i , dann folgt als weiterer Grenzfall aus Gl. (4-3) der einfache Ansatz:

$$r_{ij} = k_{red} \cdot c_i \quad (4-5)$$

Den einzelnen Pfaden der zuvor festgelegten Reaktionsnetze werden jetzt Geschwindigkeitsgleichungen zugeordnet, wobei durchaus verschiedene Gleichungstypen kombiniert werden können. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird auf zweierlei Weise vorgegangen. Im einen Fall wird eine möglichst einfache Modellvorstellung mit der geringsten Anzahl kinetischer Koeffizienten angestrebt, welche den Konzentrationsverlauf der Reaktanten im Reaktor bei einer Messung hinreichend genau beschreiben kann. Im zweiten Fall soll die Modellvorstellung zu einem Satz von kinetischen Koeffizienten führen, der alle gemessenen Konzentrationsverteilungen bei einer Temperatur aber unterschiedlich zusammengesetzter Frischgase abbilden kann.

4.3 Anpassungsrechnung

Zunächst muß die Anzahl der Gleichungen, die sich aus einem Reaktionsnetz und Geschwindigkeitsansätzen ergibt, zu einem lösbaeren Gleichungssystem verknüpft werden.

Dazu wird die Stoffbilanz für jede Komponente i in einem differentiellen Volumenelement (Abb. 4-6) des Reaktors aufgestellt [38]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div}(c_i \cdot \vec{u}_0) + \text{div}(D_{\text{disp}} \cdot \text{grad}(c_i)) + \sum_j v_{i,j} \cdot r_{ij} \quad (4-6)$$

mit \vec{u}_0 : Geschwindigkeitsvektor der Gasphase bezogen auf den leeren Rohrquerschnitt, $[\vec{u}_0] = m/s$

D_{disp} : Dispersionskoeffizient der Komponente i in der Gasmischung (setzt sich zusammen aus diffusivem und fluktuativem Anteil [39]), $[D_{\text{disp}}] = m^2/s$

$v_{i,j}$: stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i in der Reaktion $i \rightarrow j$ bzw. $j \rightarrow i$, $[v_i] = 1$

r_{ij} : Reaktion $i \rightarrow j$ bzw. $j \rightarrow i$, $[r_{ij}] = \text{mol}/(m^3 \cdot s)$

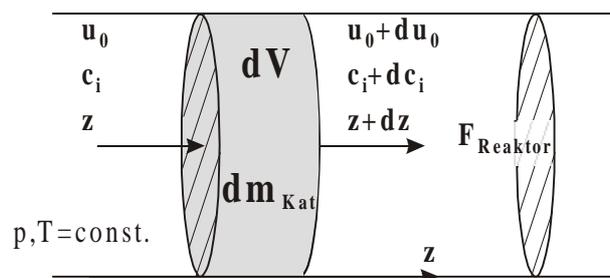


Abb. 4-6: Differentielles Volumenelement des Rohrreaktors

Der für die Messungen eingesetzte Rohrreaktor kann als ideales Strömungsrohr mit Pfropfströmung angesehen werden (vgl. Anhang 8.5). Somit besitzen die Vektoren \vec{u}_0 und $\text{grad}(c_i)$ lediglich in axialer Richtung Beträge größer null und aus Gl. (4-6) wird:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{d(c_i \cdot u_{0,z})}{dz} + \frac{d(D_{\text{disp}} \cdot c_i)}{dz} + \sum_j v_{i,j} \cdot r_{ij} \quad (4-7)$$

Des weiteren erhält man im stationären Zustand unter Vernachlässigung des dispersiven gegenüber dem konvektiven Term:

$$0 = -\frac{d(c_i \cdot u_{0,z})}{dz} + \sum_j v_{i,j} \cdot r_{ij} \quad (4-8)$$

Sofern bei den ablaufenden, chemischen Reaktionen keine wesentliche Volumenänderung resultiert, wird u_0 konstant bzw. du_0 gleich null:

$$0 = -\frac{u_{0,z} \cdot dc_i}{dz} + \sum_j v_{i,j} \cdot r_{ij} \quad (4-9)$$

Anstelle der im allgemeinen üblichen Definition der Reaktionsgeschwindigkeit erscheint es bei den hier betrachteten, heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen sinnvoll, die Reaktionsgeschwindigkeit nicht auf das Reaktorvolumen sondern auf die Katalysatormasse zu beziehen:

$$r_{m,ij} = \frac{1}{m_{Kat}} \cdot \frac{d\xi_{ij}}{dt} \quad (4-10)$$

mit ξ_{ij} : Reaktionslaufzahl der Reaktion $i \rightarrow j$, $[\xi_{ij}] = mol$

Unter Verwendung von $u_0 = \dot{V}/F_{Reaktor}$ und $dV = F_{Reaktor} \cdot dz$ ergibt sich zusammen mit der massenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit schließlich:

$$0 = -\frac{\dot{V}}{F_{Reaktor}} \cdot \frac{dc_i}{dz} + \left(\sum_j v_{i,j} \cdot r_{m,ij} \right) \cdot \frac{dm_{Kat}}{F_{Reaktor} \cdot dz} \quad \text{bzw.}$$

$$\frac{dc_i}{dt_m} = \sum_j v_{i,j} \cdot r_{m,ij} \quad (4-11)$$

Das weitere Vorgehen soll mit Hilfe des Reaktionsschemas für die Umsetzung von Butadien an Bismutmolybdaten (Abb. 4-4) verdeutlicht werden, wobei exemplarisch für die Reaktionsgeschwindigkeiten nur Ansätze erster Ordnung (gemäß Gl. 4-5) verwendet werden. Bei Benutzung der normierten Konzentrationen Y (Gl. 3-2) erhält man das folgende Differentialgleichungssystem:

$$\frac{dY_1}{dt_m} = -k_{m1} \cdot Y_1 \quad (4-12)$$

$$\frac{dY_2}{dt_m} = k_{m12} \cdot Y_1 - k_{m24} \cdot Y_2 \quad (4-13)$$

$$\frac{dY_3}{dt_m} = k_{m13} \cdot Y_1 - k_{m34} \cdot Y_3 \quad (4-14)$$

Der Parameter k_{m1} steht für die Summe aller Geschwindigkeitskonstanten der vom Edukt ausgehenden Reaktionen:

$$k_{m1} = k_{m12} + k_{m13} + k_{m14} \quad (4-15)$$

Die Ausbeute an Endprodukten Y_4 (CO_x) ergibt sich aus der Bilanz:

$$Y_4 = 1 - Y_1 - Y_2 - Y_3 \quad (4-16)$$

Sofern - wie in diesem Beispiel - ausschließlich Ansätze erster Ordnung benutzt werden, läßt sich das Differentialgleichungssystem immer geschlossen lösen. Mit den Randbedingungen bei t_m gleich null (Reaktoreingang)

$$Y_{1, \text{ein}} = 1, \quad Y_{2, \text{ein}} = 0 \quad \text{und} \quad Y_{3, \text{ein}} = 0$$

folgt als analytische Lösung:

$$Y_1 = \exp[-k_{m1} \cdot t_m] \quad (4-17)$$

$$Y_2 = \frac{k_{m12}}{k_{m1} - k_{m24}} \cdot \{ \exp[-k_{m24} \cdot t_m] - \exp[-k_{m1} \cdot t_m] \} \quad (4-18)$$

$$Y_3 = \frac{k_{m13}}{k_{m1} - k_{m34}} \cdot \{ \exp[-k_{m34} \cdot t_m] - \exp[-k_{m1} \cdot t_m] \} \quad (4-19)$$

Im nächsten Schritt muß diejenige Kombination der Parameterwerte k_{mij} gefunden werden, die zu einer möglichst genauen Übereinstimmung der nach den Gl. 4-16 - 4-19 berechneten mit den gemessenen Werten führt. Dazu wurde die Summe aller auf den jeweiligen Meßwert bezogenen Fehlerquadrate gebildet.

$$Z = \sum_{\text{Meßpunkte}} \sum_{i=1}^4 \frac{(Y_{i, \text{gem}} - Y_{i, \text{ber}})^2}{Y_{i, \text{gem}}} \quad (4-20)$$

Anschließend wurden die kinetischen Koeffizienten ausgehend von vorgegebenen Startwerten nach dem Levenberg-Marquart-Algorithmus [40] solange variiert bis die Zielfunktion Gl. 4-20 minimal wurde.

Für Differentialgleichungssysteme, die nicht geschlossen lösbar sind, wird prinzipiell analog vorgegangen. Allerdings müssen in jenen Fällen die Werte $Y_{i, \text{ber}}$ ausgehend von den Differentialgleichungen (entsprechend Gl. 4-12 - 4-14, 4-16) numerisch bestimmt werden. Die Integration wurde nach dem Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung [41] durchgeführt.

4.4 Katalysatorkenngrößen

Zur Bewertung der katalytischen Eigenschaften des jeweils eingesetzten Materials wurden bei gegebener Temperatur und Frischgaszusammensetzung insgesamt vier Kenngrößen herangezogen. Zur Ermittlung der Kenngrößen wird die Modellrechnung benötigt. Den einzelnen Pfaden der Reaktionsschemata gemäß Kap. 4.1 wurden dazu ausschließlich Geschwindigkeitsgleichungen erster Ordnung zugewiesen (Gl. 4-5). Es ergab sich stets eine gute Übereinstimmung von Meßwerten und Modellrechnung. Die Abb. 4-7 und 4-8 zeigen beispielhaft die normierten Konzentrationen über der Verweilzeit bzw. die Reaktorselectivitäten über dem Umsatz für eine Messung der partiellen Oxidation von i-Buten zum Wertprodukt Methacrolein an einem Mischoxid-Katalysator .

Der **Aktivitätsparameter** k_{m1} dient als Maß für die Reaktivität des C₄-Kohlenwasserstoffs am jeweiligen Katalysator. Zunehmende Werte des Aktivitätsparameters äußern sich in einem steileren Abfall der Kurve der normierten Eduktkonzentration über der Verweilzeit (Abb. 4-7). Man erhält ihn als Summe der Geschwindigkeitskonstanten aller vom Edukt ausgehenden Reaktionen:

$$k_{m1} = \sum_{j=1}^n k_{m1j} \quad (4-21)$$

Die **Kornselectivität bez. der Wertproduktbildung** ${}^K S_{WP}$ kann aus der Auftragung der Werte der Reaktorselectivitäten über dem Umsatz nach Extrapolation auf Umsatz gleich null abgelesen werden (Abb. 4-8). Sie beträgt im dargestellten Beispiel rund 80 %. Die Kornselectivität kann als diejenige Selectivität verstanden werden, mit der das Wertprodukt gebildet würde, wenn ein einzelnes Katalysatorkorn mit reinem Frischgas angeströmt wird. Sie errechnet sich aus der Geschwindigkeitskonstante der Bildungsreaktion des Wertprodukts und dem Aktivitätsparameter:

$${}^K S_{WP} = \frac{k_{m12}}{k_{m1}} \quad (4-22)$$

Der **Stabilitätsparameter** λ_{WP} charakterisiert das Krümmungsverhalten der Reaktorselectivitätskurve über dem Umsatz. Er ist ein Maß für die Stabilität des Wertprodukts unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen. Ein hoher Wert dieses Parameters spiegelt sich in einem nur schwachen Abfall der Reaktorselectivität über einen weiten Umsatzbereich wieder (Abb. 4-8). Er ist definiert als das Verhältnis der kinetischen Koeffizienten von (direkter) Bildungs- und Abreaktion:

$$\lambda_{WP} = \frac{k_{m12}}{k_{m23}} \quad \text{bzw.} \quad = \frac{k_{m12}}{k_{m24}} \quad (4-23)$$

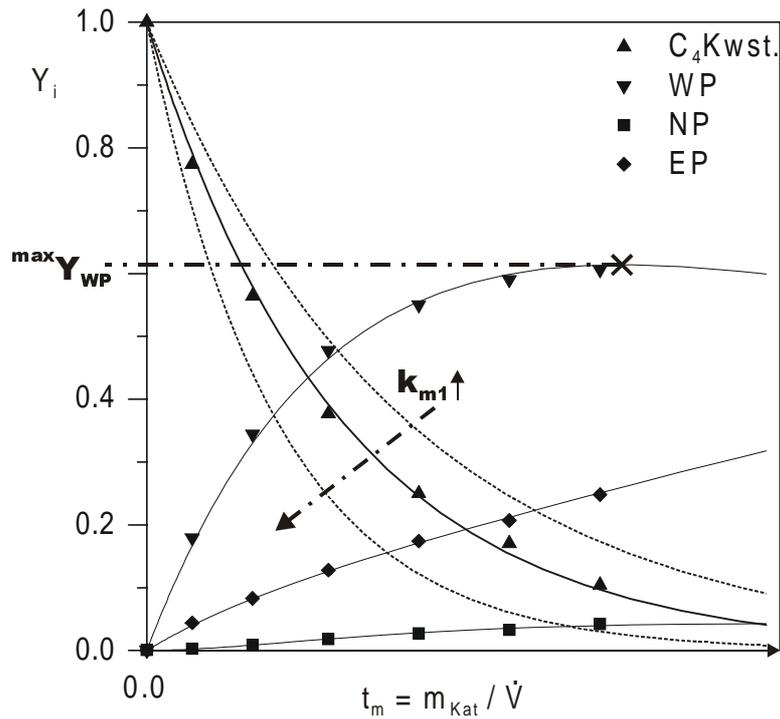


Abb. 4-7: Normierte Konzentrationen über modifizierter Verweilzeit und Katalysatorkenngrößen $\max Y_{\text{WP}}$ sowie k_{m1}

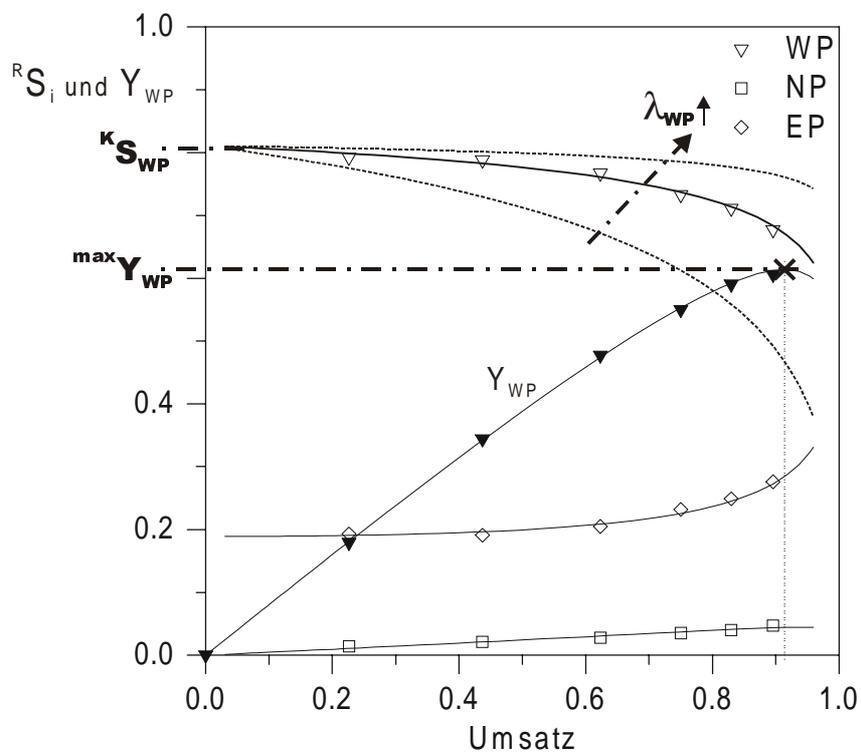


Abb. 4-8: Reaktorselektivitäten und Ausbeute am Wertprodukt über dem Umsatz und Katalysatorkenngrößen $\max Y_{\text{WP}}$, $K_{S_{\text{WP}}}$ sowie λ_{WP}

Die Definition umschließt nicht den Fall, daß das Wertprodukt wie bei der Reaktion der Butene am VPO-Katalysator auf zwei Reaktionswegen gebildet wird.

Die Kenngröße **maximale Ausbeute am Wertprodukt** ${}^{\max}Y_{WP}$ kann als Maximum der Kurve der normierten Konzentration Y_{WP} über der Verweilzeit direkt aus Abb. 4-7 abgelesen werden. Aus der Auftragung derselben Kurve in Abhängigkeit des Umsatzes (Abb. 4-8) kann als zusätzliche Information der Umsatz entnommen werden, bei dem die maximale Ausbeute erreicht wird – im dargestellten Beispiel betragen die Werte für Ausbeute und Umsatz 61 bzw. 91 %.

Wie aus den Abbildungen zu ersehen ist, handelt es sich bei ${}^{\max}Y_{WP}$ nicht um einen konkreten Meßwert sondern um einen Wert, der aus der Anpassungsrechnung hervorgeht. In Messungen, in denen eine genügende Anzahl von Meßwerten im kritischen Bereich aufgenommen werden konnte, ist die Differenz zwischen Meßwert und Kenngröße unwesentlich. Eine größere Differenz zwischen ${}^{\max}Y_{WP}$ und dem gemessenen Maximalwert tritt dann auf, wenn in der Messung nicht genügend hohe Umsätze erreicht wurden und das Maximum per Extrapolation bestimmt wurde. Die Extrapolation stellt eine gute Möglichkeit zur Abschätzung des Ausbeutemaximums dar, sofern der grundsätzliche Reaktionsverlauf von anderen Meßreihen her bereits bekannt ist. Nach [34] besteht zwischen dem Maximum und Kornselektivität und Stabilitätsparameter folgender Zusammenhang:

$${}^{\max}Y_{WP} = {}^K S_{WP} \cdot \frac{\Lambda}{\Lambda - 1} \cdot \left(\Lambda^{\frac{1}{1-\Lambda}} - \Lambda^{\frac{\Lambda}{1-\Lambda}} \right) \quad \text{mit} \quad \Lambda = \frac{\lambda_{WP}}{{}^K S_{WP}} \quad (4-24)$$

Im Fall der Reaktion der ungesättigten Kohlenwasserstoffe an VPO-Katalysatoren ist an Hand der vorliegenden Meßpunkte eine Weiterreaktion des Wertproduktes MSA nicht zu erkennen, die Kurve der Reaktorselectivität steigt im Gegenteil durch die indirekte Bildung über die Nebenprodukte bis zu Umsätzen nahe eins kontinuierlich an. Folglich wird das Ausbeutemaximum rechnerisch bei unendlicher Verweilzeit erreicht. Für t_m gegen unendlich erhält man:

$${}^{\infty}Y_{WP} = {}^K S_{WP} + {}^K S_{NP} \cdot \frac{k_{m32}}{k_{m32} + k_{m34}} \quad \text{mit} \quad {}^K S_{NP} = \frac{k_{m13}}{k_{m1}} \quad (4-25)$$

Diese Größe kann als oberer Grenzwert gelten, der real nicht ganz zu erreichen ist. Denn aus den Messungen mit Edukt Butan ist bekannt, daß sich MSA am VPO-Katalysator nicht völlig inert verhält. Bei höheren Verweilzeiten nimmt die Ausbeute wieder ab. Die Abschätzung dieses Effekts (Anhang 8.7, S. 116) ergibt für ${}^{\max}Y_{WP}$:

$${}^{\max}Y_{WP} \approx {}^{\infty}Y_{WP} - 0.02 \quad (4-26)$$

5 Ergebnisse

5.1 Reaktionskinetische Messungen an Vanadylpyrophosphat

Das Vanadylpyrophosphat $(VO)_2P_2O_7$ wird im folgenden als VPO bezeichnet. In Kap. 5.1.4 wird noch kurz auf einige weitere Katalysatoren auf Vanadiumbasis eingegangen.

5.1.1 Butan

Abb. 5-1 zeigt den typischen Reaktionsverlauf der Butanoxidation am VPO-Katalysator. Die hier erhaltenen Ergebnisse stehen im Einklang mit den Literaturwerten, wobei sie eher zu den günstigeren Werten gezählt werden können (vgl. Abb. 6-12, S. 86).

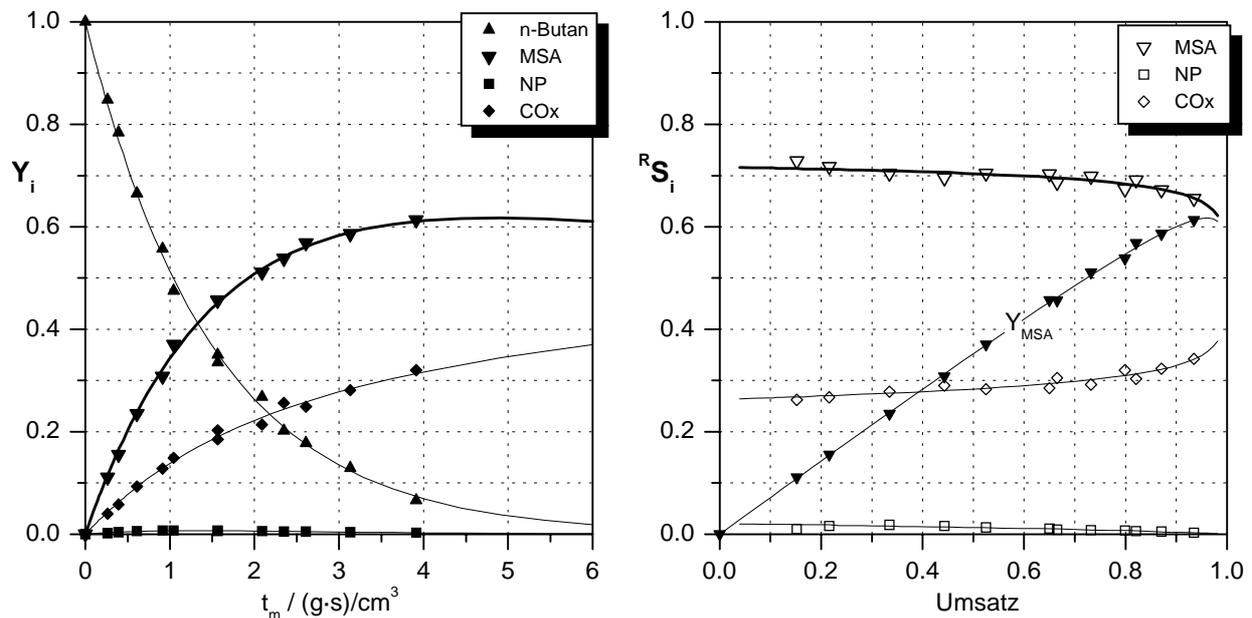


Abb. 5-1: Normierte Konzentrationen über modifizierter Verweilzeit und Reaktorselectivitäten über Umsatz für Katalysator VPO mit Edukt n-Butan; $T_R = 380 \text{ } ^\circ\text{C}$, $x_{\text{Butan}} = 1 \%$, $x_{\text{O}_2} = 20 \%$ (durchgezogene Linien: Ergebnis der Anpassungsrechnung)

Auffallend ist das für eine partielle Oxidation ungewöhnlich „saubere“ Produktspektrum: Neben dem Wertprodukt MSA werden nahezu ausschließlich CO und CO_2 gebildet. Dabei

ist das Verhältnis von CO zu CO₂-Konzentration charakteristisch für die Reaktion von Butan am Vanadylpyrophosphat: Im Gegensatz zu den meisten Oxidationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen entsteht hier mehr CO als CO₂ (Faktor ca. 1.7). Die Ausbeute an den partiell oxidierten Nebenprodukten bleibt über dem gesamten Umsatzbereich unter 1 %.

Die Selektivität bez. der MSA-Bildung liegt am Anfang der Reaktion im dargestellten Beispiel bei etwas über 70 %, die Werte bleiben bis zu einem Umsatz von 80 % etwa konstant, bevor sich die Weiterreaktion in einer stärker abfallenden Kurve äußert. Diese Beobachtung manifestiert sich in Tab. 5-1 mit einem Wert der Kornselektivität K_{MSA} von 72 % und einem Stabilitätsparameter λ_{MSA} von deutlich größer eins.

Tab. 5-1 faßt die Ergebnisse der Messungen bei Temperaturen von 360, 380 und 400 °C sowie bei einem auf 1.5 % erhöhten Anteil des Butans im Frischgas zusammen.

Tab. 5-1: Kenngrößen bei der Reaktion des Butans am Katalysator VPO ($x_{O_2}=20\%$)

T / °C	x_{Butan}	$k_{m1} / \text{cm}^3 / \text{g}\cdot\text{s}$	$\max Y_{MSA}$	K_{MSA}	λ_{MSA}
360	0.015	0.27	(70 %)*	75 %	(51)*
	0.01	0.34	(68 %)*	73 %	(44)*
380	0.015	0.51	65 %	72 %	25
	0.01	0.67	62 %	72 %	16
400	0.01	1.18	61 %	70 %	15

* wegen Extrapolation über weiten Bereich nur Anhaltswerte

Es zeigt sich, daß der höhere Butananteil sich günstig auswirkt (380 °C): Vor allem der Stabilitätsparameter nimmt deutlich zu und bewirkt eine höhere Ausbeute. Gleichzeitig sinkt allerdings der Aktivitätsparameter, so daß größere Verweilzeiten der Reaktionsgase im Reaktor eingestellt werden müssen, um das Maximum zu erreichen.

Eine Absenkung der Temperatur hat im betrachteten Bereich qualitativ die gleiche Konsequenz wie die Erhöhung des Butananteils. Die Kenngröße λ_{MSA} (folglich auch $\max Y_{MSA}$) ist für die 360 °C-Messung nur als Anhaltswert zu sehen, da diese Größe bei dieser Art des Selektivitätsverlaufs erst mit höherem Umsatz genau bestimmbar ist. Aufgrund des kleinen Aktivitätsparameters bei 360 °C (etwa die Hälfte von 380 °C) wurde der nötige Umsatz nicht erreicht. Es kann jedoch festgehalten werden, daß ebenso wie die Absenkung von 400 auf 380 °C die abermalige Absenkung um 20 K zu einer gesteigerten MSA-Ausbeute führt.

5.1.2 Butene

Der beobachtete Unterschied zwischen den Butenisomeren 1-Buten und 2-Buten(trans) beschränkte sich bei allen Meßreihen auf Feinheiten. Die Reaktion des 2-Butens verläuft etwas mehr über den Pfad der Nebenproduktbildung, was sich in einer geringfügig kleineren Kornselektivität bez. MSA und einem etwas höheren Aktivitätsparameter ausdrückt (vgl. Tab. 5-2). Die Umwandlung der Butenisomere ineinander wurde nicht als Umsatz des Edukts gewertet.

Eine Messung am VPO-S-Katalysator, an dem dank seiner kleinen charakteristischen Länge keine Überlagerung mit Effekten des Stofftransports auftritt (vgl. Anhang 8.4), zeigt, daß die Butene unter Reaktionsbedingungen schnell isomerisieren. In Abb. 5-2 ist sowohl für eine Messung mit 1-Buten als auch 2-Buten die Verteilung der Isomere im verbleibenden Edukt als Funktion des Umsatzes dargestellt. Bereits nach einem Umsatz von gut 20 % hat sich die Eduktzusammensetzung weit angenähert, bei einem Umsatz von 40 % ist sie identisch. Zur Orientierung ist zusätzlich die Gleichgewichtszusammensetzung in das Diagramm eingetragen, die mit Hilfe thermodynamischer Daten für das partielle Gleichgewicht der drei Butenisomere für 340 °C berechnet wurde (s. Anhang 8.2).

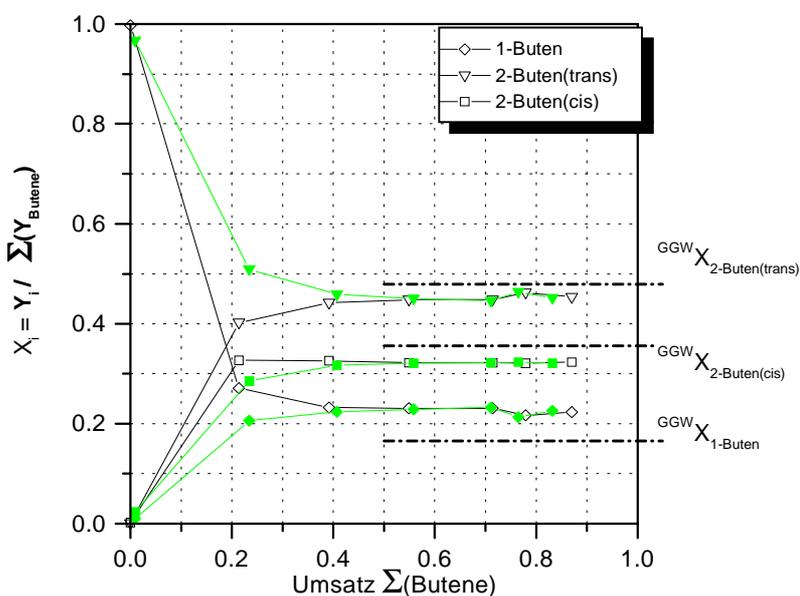


Abb. 5-2: Anteile der Butenisomere im Edukt als Funktion des Umsatzes bei einer Messung mit Edukt 1-Buten (offene Symbole) und Edukt 2-Buten (gefüllte Symbole) am VPO-S-Katalysator bei $T=340^\circ\text{C}$ und $x_{C_4k_{\text{WST}}}=0,6\%$, $x_{O_2}=20\%$

Der Unterschied zwischen Reaktion der Butene und Reaktion des Butans ist überraschend groß (Abb. 5-3): Die Reaktorselectivität bez. MSA beginnt bei kleinen Werten (unter 20 %) und steigt im Verlauf der Reaktion im ausgewählten Beispiel auf ca. 40 % an.

Außerdem entsteht hier ein bedeutender Anteil an Nebenprodukten, dessen Maximalwert von 21 % bei einer modifizierten Verweilzeit um 0.3 - 0.4 (g-s)/cm³ und einem Umsatz von etwa 70 % durchschritten wird. Über die Hälfte davon macht das Produkt der oxidativen Dehydrierung, das Butadien, aus. Weitere wesentliche Komponenten dieser Gruppe sind Furan, Methacrolein und Acrylsäure.

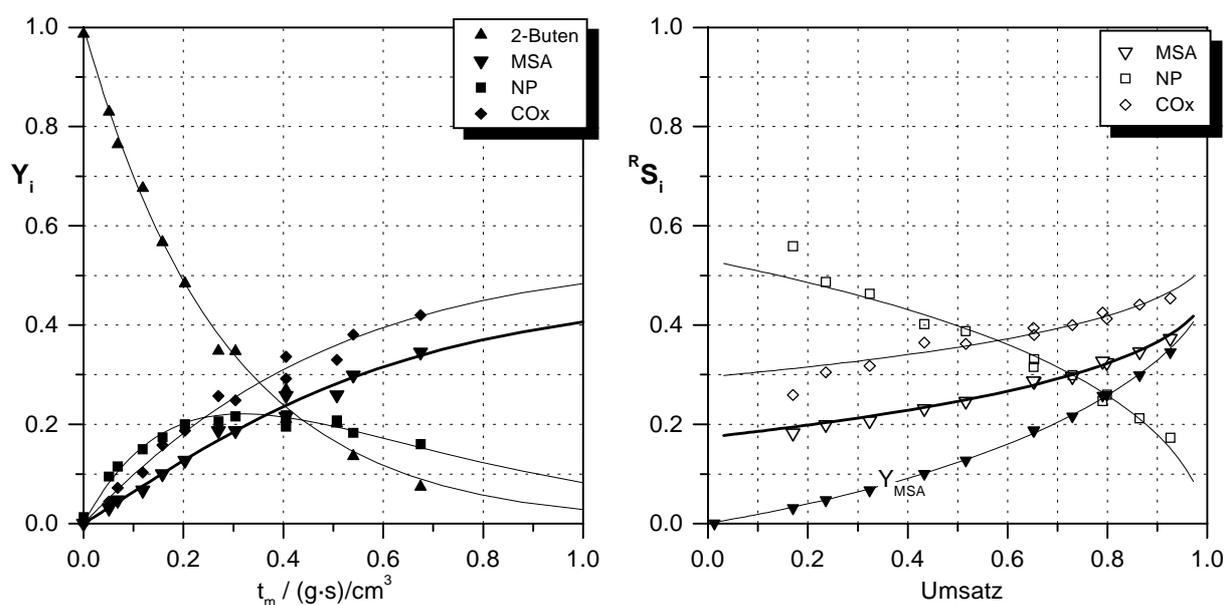


Abb. 5-3: Normierte Konzentrationen über modifizierter Verweilzeit und Reaktorselectivitäten über Umsatz für Katalysator VPO mit Edukt 2-Buten; $T_R=340$ °C, $x_{\text{Buten}}=0.6$ %, $x_{\text{O}_2}=20$ % (durchgezogene Linien: Ergebnis der Anpassungsrechnung)

Während die Spezies der Nebenproduktgruppe wieder abreagieren (Abfall der entsprechenden Selektivitätskurve), ist eine Weiterreaktion des Wertprodukts nicht zu erkennen. Dies mag an den vergleichsweise kurzen Kontaktzeiten der Reaktanten am Katalysator liegen, die aus der hohen Reaktivität der Butene folgt. In Tab. 5-2 wird der Unterschied sichtbar: Der Aktivitätsparameter für die 2-Butenumsetzung (380 °C) liegt ca. eine Größenordnung höher als der für die Reaktion des Butans. Die Butene werden bereits bei 340 °C mit genügender Geschwindigkeit umgesetzt. Es zeigt sich jedoch, daß - im Gegensatz zur Butanreaktion - bei niederen Temperaturen geringere Wertproduktausbeuten erzielt werden.

Die berechnete, maximale MSA-Ausbeute steigt von 44 über 51 auf 54 % (2-Buten, 340 - 380 °C). Die ermittelten Kenngrößen für die Messung mit 0.6 und 1.0 % 2-Buten im Frischgas (360 °C) machen deutlich, daß ein Anteil von 1 % Kohlenwasserstoff bereits zu hoch ist für einen guten Ausbeutewert.

Der Vergleich von maximaler Ausbeute und Kornselektivität macht die Bedeutung des Reaktionspfades 3→2 deutlich. Über ihn verläuft die MSA-Bildung zu größerem Anteil (vgl. Gl. 4-25, S. 37). Das Gewicht des Pfades 3→2 ist dabei etwas höher für das Edukt 2-Buten, und wegen des erheblichen Abfalls der Kornselektivität bei 340 °C für beide Edukte bei dieser Temperatur höher als bei 360 °C.

Tab. 5-2: Kenngrößen bei der Reaktion der Butene am Katalysator V PO ($x_{O_2}=20\%$)

T / °C	Edukt (x_{C_4kwst})	k_{m1} / $cm^3/g \cdot s$	$max Y_{MSA}$	$K_{S_{MSA}}$	
340	1-Buten (0.6%)	3.2	44 %	18 %	
	2-Buten (0.6%)	3.6	44 %	17 %	
360	1-Buten (0.6%)	6.7	51 %	28 %	
	2-Buten (0.6%)	7.5	51 %	24 %	
	2-Buten (1.0%)	5.2	44 %	22 %	
380	2-Buten (0.8%)	7.7	54 %	23 %	
*	380	n-Butan (1.0%)	0.67	62 %	72 %

* zum Vergleich: typische Werte mit Edukt n-Butan

5.1.3 Raffinat II

Das hier als Edukt verwendete Raffinat II setzte sich wie in Tab. 5-3 angegeben zusammen. In der Tabelle findet sich außerdem die Zusammensetzung der Butan/ Buten-Mischung, die für Vergleichsmessungen benutzt wurde.

Tab. 5-3: Zusammensetzung des Edukts Raffinat II (obere Zeile) sowie der Butan/ 2-Buten-Mischung

i-Butan	n-Butan	1-Buten	2-Buten(t)	2-Buten(c)	i-Buten	i-Penten
5.8%	16.4%	27.5%	32.5%	14.7%	2.8%	0.1%
-	22.0%	-	78.0%	-	-	-

Mit der gaschromatographischen Analyse gelang keine Auftrennung aller hier im System befindlichen C₄-Kohlenwasserstoffe. Insbesondere konnte lediglich die Summenkonzentration für n-Butan und Butadien ermittelt werden. Aus diesem Grund wurde Butadien rechnerisch dem Eduktwert hinzugefügt, d. h. eine Umwandlung in Butadien wurde nicht als Eduktumsatz gezählt. Für Y_{Raff2} (bzw. für Y_{Butan/Buten}) folgt:

$$Y_{Raff2} = \sum_{n=6,8,10} Y_{C_4H_n} \tag{5-1}$$

Abb. 5-4 zeigt die Werte einer Messung mit Raffinat II. Zusätzlich sind im linken Diagramm der Abbildung die Eduktwerte der Messung mit der Butan/Buten-Mischung und im rechten Diagramm die aus dieser Messung hervorgehenden Reaktorselectivitäten bez. MSA eingezeichnet (jeweils die Symbole mit Punkt in der Mitte). Die waagerechte bzw. senkrechte Linie markiert den Vollumsatz aller ungesättigten C₄-Kohlenwasserstoffe unter der Voraussetzung völlig inerten i- und n-Butans. Die Gasanalyse bestätigt das weitgehend inerte Verhalten von i-Butan. Der Vergleich der Ergebnisse der Eduktmischungen mit denjenigen der einzelnen Edukte deutet allerdings darauf hin, daß einer kleiner Anteil des n-Butans umgesetzt wird (absolut ca. 3 % bei Umsatz 78 %).

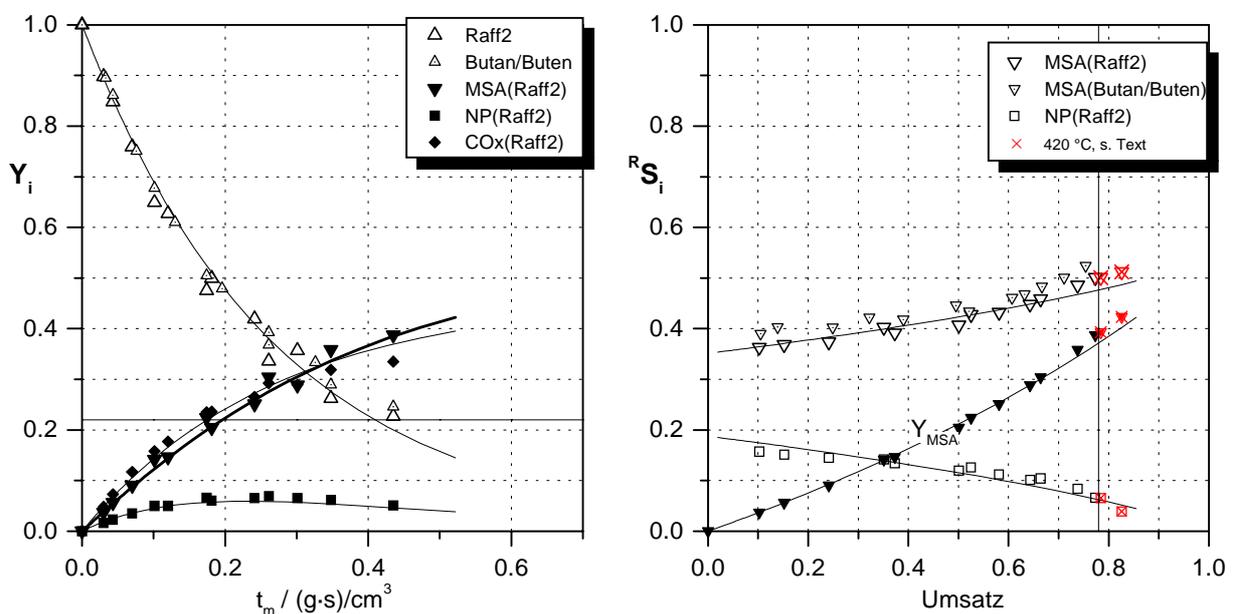


Abb. 5-4: Normierte Konzentrationen über modifizierter V erweilzeit und Reaktorselectivitäten über Umsatz für Katalysator VPO mit Edukt Raffinat II; $T_R=380$ °C, x_{Raff2} bzw. $x_{Butan/Buten}=1$ %, $x_{O_2}=20$ % (durchgezogene Linien: Ergebnis der Anpassungsrechnung)

Die Reaktorselectivität bez. MSA weist den ansteigenden Verlauf, wie er für die Reaktion der ungesättigten Kohlenwasserstoffe typisch ist, auf. Das ändert sich zunächst auch nicht,

wenn ein sichtbarer n-Butanumsatz stattgefunden hat. Die mit einem Kreuz gekennzeichneten Punkte auf bzw. rechts der Linie Umsatz gleich 78 % wurden mit einer höheren Temperatur im hinteren Teil des Reaktors (420 °C) erreicht. Es wurde darauf verzichtet höhere Verweilzeiten zur Realisierung eines größeren Butanumsatzes einzustellen, da das zu undefinierten Bedingungen im vorderen Teil der Katalysatorschüttung auf Grund der hohen Wärmeentwicklung des hohen Butenumsatzes auf wenigen Zentimetern geführt hätte. Generell kann gesagt werden, daß weder Umsetzungsgeschwindigkeit noch Selektivitätsverhalten von Raffinat II- und Butan/ Buten-Messung wesentlich differieren. Die Selektivitätswerte liegen für die Raffinat II-Messung nur 1 - 2 % tiefer.

Die Auswertung gemäß Abb. 5-5 belegt die gleichwertige Reaktion von reinem Buten und der Eduktmischung. Dargestellt ist die Abnahme der normierten Eduktkonzentration über der Verweilzeit (links) sowie die Reaktorselectivität bez. MSA über den Umsatz (rechts) jeweils für die Reaktion von Butan (1 %), Butan/ Buten (0.22/ 0.78 %) und 2-Buten (0.78 %).

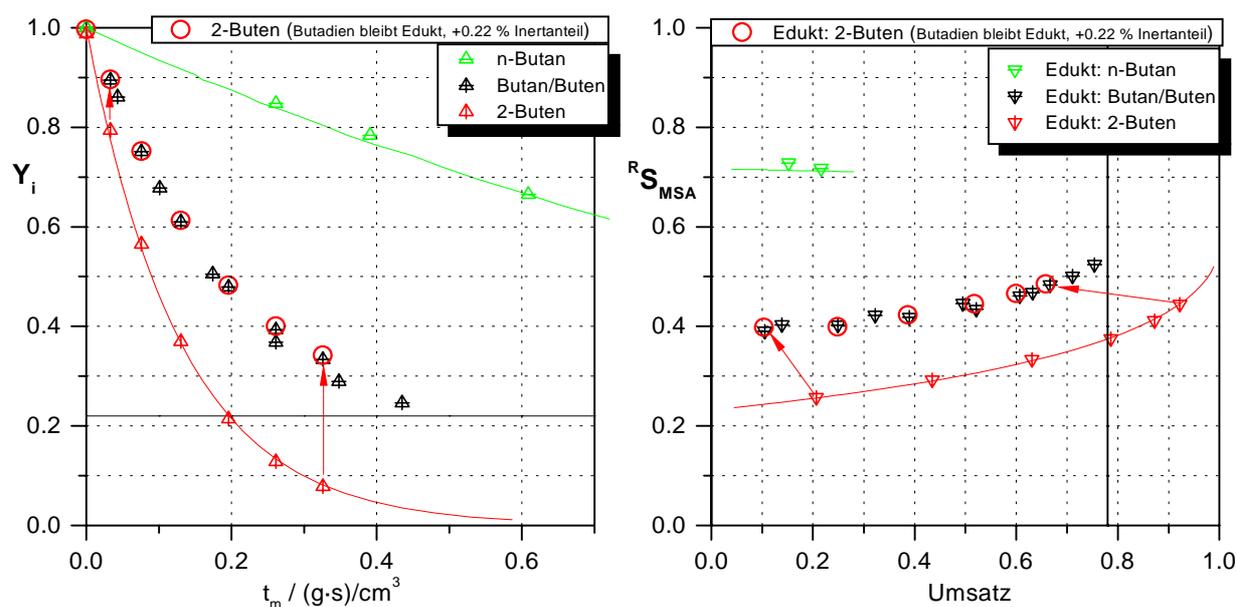


Abb. 5-5: Normierte Konzentration des Edukts über modifizierter Verweilzeit und Reaktorselectivität bez. MSA über Umsatz für verschiedene Edukte (Katalysator VPO; $T_R=380$ °C, $x_{\text{Butan}}=1$ %, $x_{\text{2-Buten}}=0.78$ %, $x_{\text{Mischung}}=1$ %, $x_{\text{O}_2}=20$ %)

Die Werte der 2-Buten Messung wurden nun mit Hilfe zweier Umrechnungen transformiert (Pfeile): 1. wurde (wie bei der Eduktmischung) die Reaktion zu Butadien nicht als

Eduktumsatz gewertet und 2. wurden der 2-Buten-Eintrittskonzentration von 0.78 % rechnerisch 0.22 % inerte C₄-Kohlenwasserstoff hinzugefügt.

Man sieht jetzt für den erfaßten Umsatzbereich eine vollständige Übereinstimmung sowohl der Eduktabnahme über der Verweilzeit („Aktivität“) als auch der Reaktorselektivität. bez. des Wertprodukts über dem Umsatz.

5.1.4 Butadien

Wie eingangs betont, zielten die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche mit Butadien als Ausgangsstoff in erster Linie auf die Furandarstellung ab. Allerdings blieb an den vanadiumhaltigen Katalysatoren MSA stets das Produkt mit dem deutlich höheren Anteil, sofern nicht generell nur sehr kleine Ausbeuten an Furan und MSA erreicht wurden.

VPO

Für den VPO-Katalysator wurde in [6] von Furanausbeuten um 30 % berichtet, dieser Wert konnte aber in anderen Arbeiten nicht annähernd erreicht werden (vgl. Kap. 6.2, S. 74f).

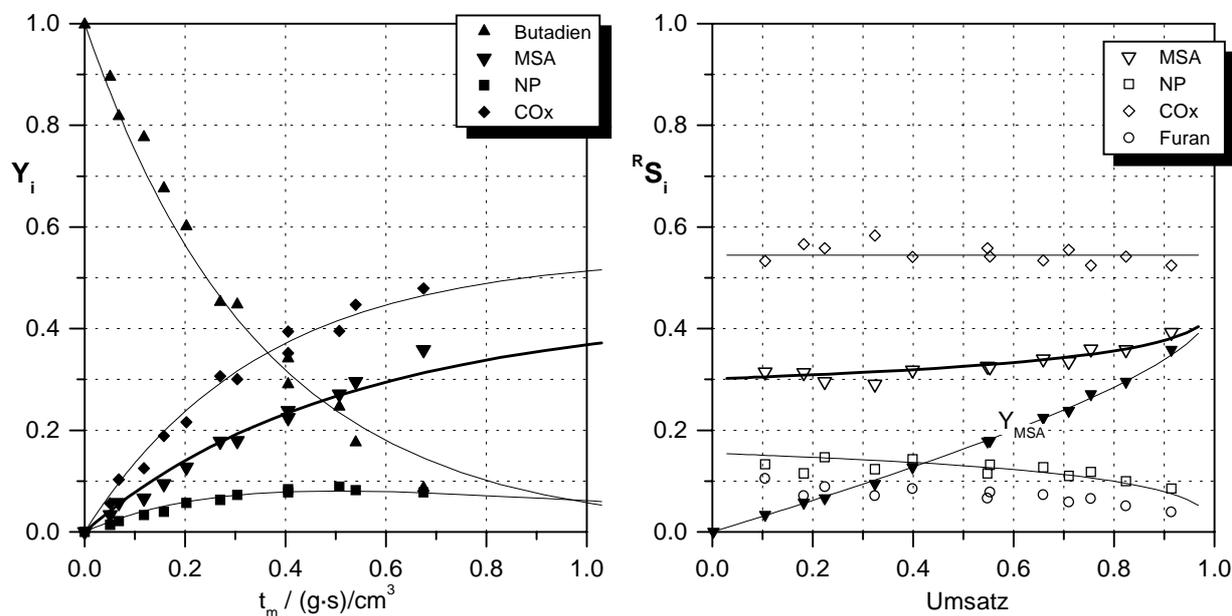


Abb. 5-6: Normierte Konzentrationen über modifizierter Verweilzeit und Reaktorselektivitäten über Umsatz für Katalysator VPO mit Edukt Butadien; $T_R=340\text{ }^\circ\text{C}$, $x_{\text{Butadien}}=0.6\text{ }%$, $x_{O_2}=20\text{ }%$ (durchgezogene Linien: Ergebnis der Anpassungsrechnung)

Das in Abb. 5-6 dargestellte Ergebnis der partiellen Oxidation von Butadien unterscheidet sich wenig vom Ergebnis der Versuche mit den einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen (vgl. Abb. 5-3). Da die Hauptkomponente der Nebenproduktgruppe bei der Reaktion der Butene jetzt selbst Edukt ist, liegt die Reaktorselectivität bez. der Nebenprodukte bei der Messung mit Butadien allerdings deutlich niedriger.

Furan, das hier im Sinne der Modellrechnung zu der Gruppe der Nebenprodukte gehört, macht zwar mehr als die Hälfte dieser Gruppe aus (vgl. $R_{S_{Furan}}$ und $R_{S_{NP}}$ in Abb. 5-6), die größte gemessene Furanausbeute dieser Meßreihe beträgt aber lediglich 5 %.

In der Auftragung über der Verweilzeit ist für $t_m > 0.5$ (g·s)/cm³ eine deutliche Abweichung zwischen Anpassungsrechnung und den Butadien- und MSA-Meßpunkten zu erkennen. Das Diagramm der Reaktorselectivitäten in Abhängigkeit vom Umsatz zeigt aber, daß die Abweichungen sich nicht auf die Produktverteilung erstrecken. Somit ist lediglich die Kenngröße „Aktivitätsparameter“ (Tab. 5-4) in seiner Aussagekraft etwas eingeschränkt.

Tab. 5-4: Kenngrößen und Furanausbeute bei der Reaktion des Butadiens am Katalysator VPO ($x_{O_2}=20$ %)

T / °C	Edukt (x_{C_4})	k_{m1} / cm ³ /g·s	Y_{MSA}^{max}	S_{MSA}^K	Y_{Furan}	
340	Butadien (0.6%)	~ 2.9	45 %	30 %	4.9 %	
360	Butadien (0.6%)	5.8	51 %	36 %	4.2 %	
*	340	2-Buten (0.6%)	3.6	44 %	17 %	3.4 %
*	360	2-Buten (0.6%)	7.5	51 %	24 %	3.1 %

* zum Vergleich: Werte mit Edukt 2-Buten

Trotz der Unsicherheit bez. des Aktivitätsparameters für Butadien kann gesagt werden, daß 2-Buten etwas zügiger abreagiert (Tab. 5-4). Der Unterschied ist allerdings auf die relativ schnelle Umwandlung in Butadien zurückzuführen: Der Reaktionspfad vom Edukt zu den Nebenprodukten (1→3) hat bei den Butenen ein deutlich höheres Gewicht. Betrachtet man dagegen die Bildungsgeschwindigkeit der Endprodukte MSA und CO/CO₂, so stellt man für die Butadienreaktion eine geringfügig höhere Geschwindigkeit fest.

Weitere V-Katalysatoren

Es wurden weitere Oxide auf Vanadiumbasis hinsichtlich ihrer Eignung als Katalysatoren zur Darstellung von Furan aus Butadien getestet. Bei diesen Versuchen wurde generell eine

Instabilität der eingesetzten oxidischen Phase beobachtet. Instationäres Reaktionsverhalten machte in einigen Fällen die Ermittlung zuverlässiger Werte der Kenngrößen unmöglich, so daß auf die detaillierte Modellrechnung verzichtet werden mußte. Lediglich der Aktivitätsparameter wurde zum Vergleich der Umsetzungsgeschwindigkeiten herangezogen. Alle Katalysatoren in Tab. 5-5 waren als „Schalenkatalysatoren“ ausgeführt, d. h. eine dünne Schicht des betreffenden Oxids haftet auf einer Kugel aus Inertmaterial (Steatit).

Die Tabelle zeigt eine Auswahl repräsentativer Meßdaten, die eine Vorstellung über die Eignung der eingesetzten Materialien vermitteln sollen. Es handelt sich hierbei um die günstigsten Werte jeweils mehrerer Meßreihen. Im Anhang (Tab. 8-11, S. 115) ist nachzulesen, welche Versuchsbedingungen im Detail eingestellt wurden. Da die Ausbeutemaxima bez. MSA und Furan in der Regel bei unterschiedlichen Umsatzgraden auftreten, ist das Maximum der Wertproduktausbeute $Y_{\text{MSA+Furan}}$ nicht identisch mit der Summe der einzelnen Höchstwerte.

Tab. 5-5: Repräsentative Meßgrößen bei der Reaktion des Butadiens an verschiedenen V-Katalysatoren

Katalysator	T / °C	k_{m1} / (cm ³ /g·s)	M A X I M A L E M E ß W E R T E			
			U	$Y_{\text{MSA}}(\text{U})$	$Y_{\text{Fur}}(\text{U})$	$Y_{\text{MSA+Fur}}(\text{U})$
			/ %			
VPO-S	360	5.3	100	42.5 (100)	8.3 (66)	42.5 (100)
V ₂ O ₄	340	0.53	19	1.6 (19)	4.6 (19)	6.2 (19)
AgV-1	300	1.7	84	17.5 (84)	13.5 (70)	28.1 (84)
AgV-2	300	2.9	96	23.8 (96)	5.6 (56)	25.6 (93)
AgV-3	300	1.9	76	1.1 (50)	5.4 (70)	6.4 (70)

Mit dem Katalysator VPO-S wurde der Versuch unternommen die Reaktion an der höher oxidierte VPO-Phase β -VOPO₄ durchzuführen, welche nach [42] für die Umsetzung der ungesättigten C₄-Kohlenwasserstoff geeigneter erscheint. Die VOPO₄-Phase wurde jedoch unter Reaktionsbedingungen sofort reduziert, und die Ergebnisse entsprechen qualitativ denen am VPO-Katalysator, mit allerdings deutlich schwächeren MSA-Ausbeuten. Die Furanausbeute liegt dagegen höher (8.3 vs. 4.9 % bei 360, 7.3 vs. 4.2 % bei 340 °C).

Die vergleichsweise gute Furanausbeute von 13.5 % gelang mit Einsatz eines Silber-Vanadium-Oxids der Stöchiometrie Ag_{0.05}V₂O₅. Die Phasenzusammensetzung dieses Materials ist allerdings nicht geklärt. Bei der Präparation wurde auf eine Schicht Vanadiumpen-

toxid (V_2O_5) die geringe Silbermenge aufgebracht. Zu Beginn der Reaktion war eine allmähliche (über einige Tage), starke Aktivitätszunahme bei deutlicher Verbesserung der Furanselektivität zu beobachten. Da in dieser Zeitspanne auf Grund des instationären Verhaltens keine Bestimmung des Aktivitätsparameters möglich war, ist in Tab. 5-5 der Wert nach Ablauf dieser Zeitspanne eingetragen. Der bei gegebenem Frischgasvolumenstrom erreichte Umsatz war zu diesem Zeitpunkt aber bereits wieder deutlich gesunken, auch die Furanausbeute betrug nur noch rund 10 %.

Die Versuche, definierte Ag-V-O-Phasen mit den oben beschriebenen, vielversprechenden Eigenschaften zu präparieren, blieben erfolglos (s. Tabelle). Versuche mit reinem Vanadiumoxid der Oxidationsstufe vier (V_2O_4), ergaben bei kleinem Umsatz (bis 19 %) eine der Messung am $Ag_{0.05}V_2O_5$ -Katalysator entsprechende Produktverteilung - ein Hinweis darauf, daß eher V^{4+} die Furanbildung katalysiert. Um die V_2O_4 -Phase vor Oxidation zu V_2O_5 zu bewahren, war die Sauerstoffkonzentration bei dieser Messung von 7 auf 2 % abgesenkt worden.

5.2 Reaktionskinetische Messungen an Bi,Mo- (Bi,W-) Mischoxiden

Bismutmolybdat-Katalysatoren eignen sich nur für die partielle Oxidation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Die einfach ungesättigten, unverzweigten Butene werden an Bismutmolybdaten mit hoher Selektivität [43, 44] in Butadien transformiert. Bismutmolybdate oder auch Bismutwolframate stellen außerdem die selektive Phase in Multikomponentenoxiden für die partielle Oxidation von Propen zu Acrolein [45] und von *i*-Buten zu Methacrolein [46] dar. Obwohl letztgenannte Reaktionen im Rahmen dieser Arbeit nicht von zentralem Interesse sind, werden in Kap. 5.2.3 und 5.2.4 die Ergebnisse vergleichender Messungen mit dem Edukt *i*-Buten aufgeführt, um in diesen Fällen das prinzipiell mögliche, positive Zusammenwirken (Synergismus) der verschiedenen Phasen einer Mischung von Oxiden zu zeigen.

Ansonsten wurde bei den in diesem Kapitel betrachteten Versuchen ausschließlich Butadien als Edukt eingesetzt.

5.2.1 α -, β -, γ - und α/γ -Bismutmolybdat

Das Wertprodukt Furan ist ganz zu Beginn der chemischen Umwandlung das Hauptprodukt der partiellen Oxidation von Butadien am α -Bismutmolybdat (α -BiMo, $Bi_2Mo_3O_{12}$). Jedoch sind andere partiell oxidierte Substanzen (Nebenprodukte) in der Summe bereits stärker vertreten (Abb. 5-7). Die relativ schnell ablaufende Weiterreaktion des Furans und der Nebenprodukte (NP) macht im dargestellten Beispiel CO und CO_2 ab einem Umsatz

von ca. 30 % zum Hauptprodukt. Die maximale Furanausbeute von knapp 8 % wird bei einer modifizierten Verweilzeit von rund 10 (g-s)/cm³ bzw. einem Umsatz von 50 % erreicht.

Der relativ hohe Anteil an Nebenprodukten ist charakteristisch für die α -Phase. Nur an ihr wurde die Bildung nennenswerter Mengen von Acrylsäure und MSA (<4 %) beobachtet. Den größten Anteil dieser Gruppe besitzt aber wie bei allen Messungen an Bismutmolybdaten das Acrolein, mit manchmal höheren Ausbeuten als Furan. Weitere ständige Begleitprodukte sind Acetaldehyd, Benzol und Essigsäure.

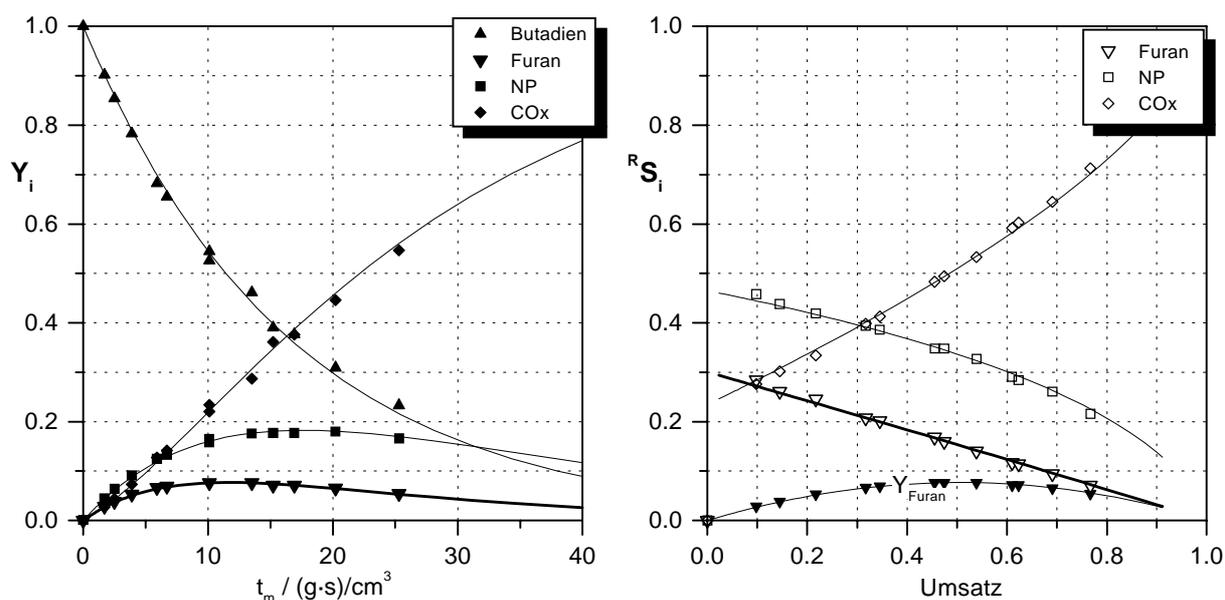


Abb. 5-7: Normierte Konzentrationen über modifizierter Verweilzeit und Reaktorselektivitäten über Umsatz, für Katalysator α -BiMo mit Edukt Butadien; $T_R=400$ °C, $x_{\text{Butadien}}=2$ %, $x_{\text{O}_2}=7$ %, $x_{\text{H}_2\text{O}}=10$ % (durchgezogene Linien: Ergebnis der Anpassungsrechnung)

Die qualitativen Aussagen hinsichtlich der Nebenproduktverteilung gelten nicht für die molybdänärmste Phase (γ -BiMo, Bi_2MoO_6); dieses Oxid ist für die partielle Oxidation völlig ungeeignet mit Selektivitätswerten von über 80 % bez. CO_x bereits bei kleinem Umsatz. In Tab. 5-6 ist zu sehen, daß auch die Umsetzungsgeschwindigkeit an dieser Phase mit Abstand am geringsten ist.

Überraschend positiv schneidet dagegen die Mischung von je 50 %-Gew. α - und γ -Phase (α/γ -BiMo) ab. Die Kenngrößen liegen mit Ausnahme der Kornselektivität nicht nur über dem arithmetischen Mittel sondern sogar deutlich über den Werten der α -Phase. Am α/γ -Bismutmolybdat wurde die höchste Furanausbeute von knapp 12 % erzielt. Zu verdanken ist das vorrangig dem günstigeren Wert des Stabilitätsparameter von 0.33 gegenüber 0.16

bei der α -Phase. Allerdings ist die Geschwindigkeitskonstante für die Abreaktion des Furans immer noch dreimal so groß wie jene für die Bildungsreaktion. Das Diagramm der normierten Konzentrationen über der Verweilzeit bei 420 °C ist in Kap. 5.3.1 (Abb. 5-12, S. 60) dargestellt.

Aus den Versuchen, die an der zur α/γ -Mischung stöchiometrisch etwa identischen β -Phase (β -BiMo, $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) durchgeführt wurden, resultierte die am stärksten von der Temperatur abhängige Selektivität bez. der Wertproduktbildung. Kornselektivität und Stabilitätsparameter steigen im Bereich von 380 – 440 °C so weit an, daß bei der niederen Temperatur eine schlechtere Furanausbeute bei der höheren Temperatur aber eine bessere als bei der α -Phase gemessen wurde.

Tab. 5-6: Kenngrößen bei der Reaktion des Butadiens an den verschiedenen BiMo-Phasen ($x_{\text{Butadien}} = 2\%$, $x_{\text{O}_2} = 7\%$, $x_{\text{H}_2\text{O}} = 10\%$)

Katalysator	T / °C	$k_{\text{ml}} / \text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{s}$	$\text{max} Y_{\text{Furan}}$	$K_{\text{S Furan}}$	λ_{Furan}
α -BiMo	380	0.046	7.3 %	29.6 %	0.15
	400	0.061	7.7 %	30.0 %	0.16
	420	0.074	8.0 %	28.3 %	0.17
	440	0.099	7.4 %	27.7 %	0.15
β -BiMo	380	0.025	5.5 %	33.6 %	0.09
	400	0.034	7.4 %	34.9 %	0.13
	420	0.041	8.8 %	36.4 %	0.17
	440	0.049	10.3 %	37.6 %	0.22
γ -BiMo	380	0.004	2.8 %	10.6 %	0.06
	400	0.006	3.6 %	12.4 %	0.08
	420	0.011	4.0 %	13.0 %	0.09
	440	0.016	3.7 %	14.7 %	0.08
α/γ -BiMo	400	0.120	11.7 %	30.8 %	0.33
	420	0.164	11.4 %	29.2 %	0.33

5.2.2 Variation der Eduktkonzentrationen (α/γ -Bismutmolybdat)

Um den Einfluß der Frischgaszusammensetzung auf die Kinetik der Butadienoxidation zu quantifizieren, wurden bei 420 °C die Eintrittskonzentrationen von Butadien (1 – 5 %), Sauerstoff (2 – 10.5 %) sowie Wasser (0 – 45 %) in den angegebenen Grenzen variiert. Insgesamt wurde keine große Abhängigkeit von den Eduktkonzentrationen festgestellt, die maximale Furanausbeute bewegt sich in dem relativ engen Bereich von knapp 10 bis gut 12 % (Tab. 5-7 und 5-8).

Tab. 5-7: Kenngrößen bei der Reaktion des Butadiens an α/γ -BiMo bei verschiedenen Eintrittskonzentrationen von Butadien und Sauerstoff ($T=420$ °C, $x_{H_2O}=10$ %)

x_{O_2}	$x_{Butadien}$	$k_{m1} / \text{cm}^3 / \text{g}\cdot\text{s}$	$\max Y_{Furan}$	$K_{S_{Furan}}$	λ_{Furan}
10.5 %	5.0 %	0.130	9.6 %	26.9 %	0.26
10.5 %	3.0 %	0.167	10.6 %	27.1 %	0.31
10.5 %	1.0 %	0.263	10.5 %	28.7 %	0.29
7.0 %	3.0 %	0.133	10.9 %	28.8 %	0.30
7.0 %	2.0 %	0.164	11.4 %	29.2 %	0.33
7.0 %	1.0 %	0.217	11.1 %	30.6 %	0.30
3.5 %	1.0 %	0.162	12.2 %	31.4 %	0.35
2.0 %	2.0 %	0.092	(11.7 %)*	33.1 %	0.30

*extrapoliert, Sauerstoff ist aber vor Maximum verbraucht

Tab. 5-8: Kenngrößen bei der Reaktion des Butadiens an α/γ -BiMo bei verschiedenen Eintrittskonzentrationen von Wasser ($T=420$ °C, $x_{Butadien}=2$ %, $x_{O_2}=7$ %)

x_{H_2O}	$k_{m1} / \text{cm}^3 / \text{g}\cdot\text{s}$	$\max Y_{Furan}$	$K_{S_{Furan}}$	λ_{Furan}
0 %	0.158	10.0 %	24.4 %	0.31
10 %	0.164	11.4 %	29.2 %	0.33
30 %	0.171	12.1 %	30.1 %	0.36
45 %	0.173	12.2 %	30.4 %	0.36

In Tab. 5-9 sind die Tendenzen bei Anhebung der einzelnen Eduktanteile zusammengefaßt. Günstig auf die Selektivität bez. der Wertproduktbildung wirkt sich die Verdünnung der Reaktionsgase mit Stickstoff aus. Bei konstantem Verhältnis von Butadien zu Sauerstoff von 2/7 und 10 % Wasser erreicht die Furanausbeute bei der Messung mit 76.5 % Stickstoff nur 10.6 dagegen 12.2 % bei 85.5 % Stickstoff. Der Aktivitätsparameter bleibt in dieser Reihe etwa konstant.

Die Umsetzungsgeschwindigkeit ist nur schwach von der Wasserkonzentration abhängig. Allerdings ist bei Anhebung des Wasseranteils eine klare Verbesserung der Selektivitätswerte zu beobachten. Die positive Beeinflussung ist ab 30 % Wasser im Frischgas abgeschlossen, die weitere Erhöhung des Wasseranteils auf 45 % übt keinen Effekt mehr aus.

Der Einfluß der Konzentrationen der Reaktionsgase Butadien und Sauerstoff auf die Selektivität ist weniger klar. Im Fall von Sauerstoff kann festgehalten werden, daß größere Konzentrationen der Furanausbeute schaden, wofür im wesentlichen verringerte Werte der Kornselektivität verantwortlich sind. Der Effekt ist deutlicher auf niedrigerem Niveau der Butadienkonzentration.

Demgegenüber ist der Einfluß auf den Aktivitätsparameters eindeutig: Er nimmt zu bei Erhöhung der Sauerstoff- und bei Senkung der Butadienkonzentration. Die Abhängigkeit ist quantitativ nahezu identisch. Ausgehend von der Messung mit 1 % Butadien und 7 % Sauerstoff (Tab. 5-7) gelangt man sowohl nach Senkung der Sauerstoffkonzentration als auch nach Erhöhung der Butadienkonzentration um den Faktor zwei auf den Wert von rund $0.16 \text{ cm}^3/(\text{g}\cdot\text{s})$. Daher bleibt die Umsetzungsgeschwindigkeit bei Änderung der Anteile der Reaktionsgase im Frischgas dann unverändert, wenn das Verhältnis von Butadien zu Sauerstoff konstant bleibt (Variation von x_{N_2}).

Tab. 5-9: Qualitativer Einfluß auf die Kenngrößen bei Erhöhung der einzelnen Anteile im Frischgas, Reaktion des Butadiens an $\alpha/\gamma\text{-BiMo}$ ($T=420 \text{ }^\circ\text{C}$)

Eduktanteil	k_{m1}	$\max Y_{\text{Furan}}$	$K_{\text{S}_{\text{Furan}}}$	λ_{Furan}
$\text{C}_4\text{H}_6 \uparrow$	— *		(—)	
$\text{O}_2 \uparrow$	+	—	—	
$\text{N}_2 \uparrow^{**}$	0	+	+	+
$\text{H}_2\text{O} \uparrow^{***}$	(+)	+	+	+

* +/-: Zunahme/ Abnahme, in Klammern: geringfügig

** Verhältnis $\text{C}_4\text{H}_6/\text{O}_2 = \text{const.}$

*** bis 30 %, dann const.

5.2.3 β -Bismutmolybdat/ α -Sb₂O₄

Bei der partiellen Oxidation von Propen oder i-Buten zu dem entsprechenden, ungesättigten Aldehyd stellte man fest, daß erst das positive Zusammenwirken mindestens zweier Phasen in einer Mischung einen hochselektiven Katalysator ausmachte (vgl. Kap. 6.2, S. 82f).

Mit der Mischung aus β -Bismutmolybdat und α -Sb₂O₄ wurde versucht, diesen Synergismus herbeizuführen. Dem Antimonoxid sollte dabei die Funktion des Sauerstoffdonators zukommen, der den Sauerstoff aus der Gasphase aufnimmt und ihn dann als „selektiven Sauerstoff“ an die reaktiven Zentren überträgt [47].

Die partielle Oxidation von i-Buten stellte in diesem Zusammenhang eine Testreaktion dar, mit der die erfolgreiche Präparation eines nach dem oben angesprochenen Prinzip funktionierenden Katalysators belegt werden sollte. Die Vorversuche fanden in einem kleinen Integralreaktor (s. Anhang 8.6) statt.

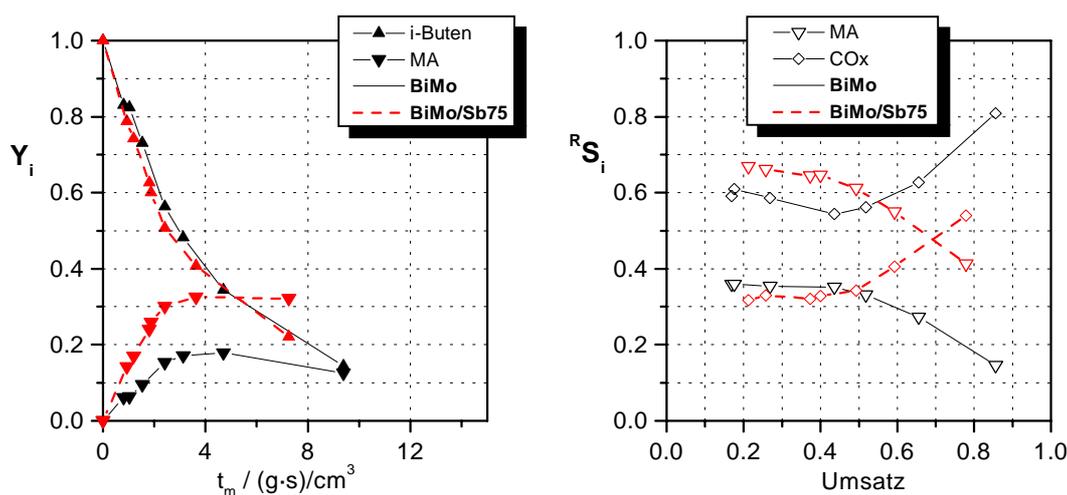


Abb. 5-8: Normierte Konzentrationen von Edukt und Wertprodukt über modifizierter Verweilzeit und Reaktorselektivitäten zu Wertprodukt und CO_x über Umsatz für Katalysatoren β -BiMo und BiMo/Sb75; $T_R=400$ °C, $x_{i\text{-Buten}}=1$ %, $x_{O_2}=7$ %

In Abb. 5-8 sind die normierten Konzentrationen von i-Buten und Wertprodukt Methacrolein über der Verweilzeit sowie die Reaktorselektivitäten zu Methacrolein und CO_x über dem Umsatz dargestellt, und zwar für die Messung am reinen β -Bismutmolybdat und an einer Mischung mit 25 %-Gew. Bismutmolybdat- und 75 %-Gew. Antimonoxid. Obwohl am reinen Antimonoxid Aktivität und Wertproduktausbeute wesentlich geringer sind als am reinen Bismutmolybdat, ermöglicht die Mischung mit 75 % Antimonoxid eine deutlich höhere Methacroleinausbeute von 33 % gegenüber 18 % am Bismutmolybdat. Dabei bleibt

die Reaktionsgeschwindigkeit konstant und ist damit ebenfalls deutlich größer als der Mittelwert.

Weitere Messungen haben erwiesen, daß der Synergismuseffekt kaum von dem Verhältnis BiMo zu Sb abhängt. Bei einem Sb-Anteil von 75 und 50 % werden geringfügig bessere Ergebnisse erzielt als bei einem Anteil von 25 %.

Im Fall der partiellen Oxidation von Butadien ergibt sich ein anderes Bild (Abb. 5-9). Ein positives Zusammenwirken der Oxide konnte hier nicht beobachtet werden, die Messung an der Mischung unterscheidet sich kaum von der am Bismutmolybdat, zeigt eher ein schlechteres Ergebnis. Die Meßergebnisse der Mischungen mit Sb-Anteilen von 75, 50 und 25 % variierten nur unwesentlich.

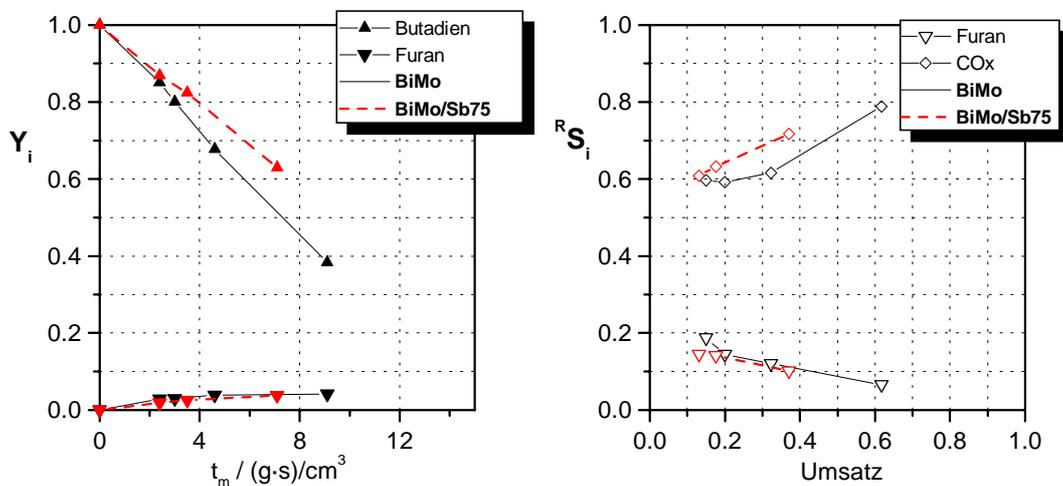


Abb. 5-9: Normierte Konzentrationen von Edukt und Wertprodukt über modifizierter V erweizt und Reaktorselektivitäten von Wertprodukt und CO_x über Umsatz für Katalysatoren β -BiMo und BiMo/ Sb75; $T_R=420$ °C, $x_{Butadien}=1$ %, $x_{O_2}=7$ %

Die Messung der Reaktionskinetik in der Zapfstellenapparatur lieferte für das Bismutmolybdat, das Antimonoxid und eine Mischung aus je 50 %-Gew. die in Tab. 5-10 aufgeführten Kenngrößen. Falls die beiden Oxide sich gegenseitig nicht in ihren katalytischen Eigenschaften beeinflussen, sollten die Ergebnisse für die Mischung den Mittelwerten aus den Messungen an den einzelnen Oxiden entsprechen. Zu beachten ist, daß sich nur der Aktivitätsparameter direkt als arithmetischen Mittel berechnet (Gl. 5-2). Kornselektivität und Stabilitätsparameter müssen mit der Geschwindigkeitskonstante der relevanten Abreaktion gewichtet werden (Gl. 5-3 - 5-5).

$$\bar{k}_{m1} = \frac{k_{m1,Sb} + k_{m1,BiMo}}{2} \quad (5-2)$$

$${}^K \bar{S}_{Fur} = \frac{({}^K S_{Fur} \cdot k_{m1})_{Sb} + ({}^K S_{Fur} \cdot k_{m1})_{BiMo}}{k_{m1,Sb} + k_{m1,BiMo}} \quad (5-3)$$

$$\bar{\lambda}_{Fur} = \frac{(\lambda_{Fur} \cdot k_{m24})_{Sb} + (\lambda_{Fur} \cdot k_{m24})_{BiMo}}{k_{m24,Sb} + k_{m24,BiMo}} \quad (5-4)$$

$${}^{max} \bar{Y}_{Fur} = f \{ {}^K \bar{S}_{Fur}, \bar{\lambda}_{Fur} \} \text{ mit Gl. (4-24)} \quad (5-5)$$

Tab. 5-10: Kenngrößen bei der Reaktion des Butadiens am reinen Sb- und β -BiMo-Oxid, Vergleich der nach Gl. 5-2 – 5-5 berechneten Mittelwerte mit den Kenngrößen für das Mischoxid mit je 50 %-Gew. ($x_{Butadien}=2\%$, $x_{O_2}=7\%$, $x_{H_2O}=10\%$)

T / °C	Katalysator	$k_{m1} / \text{cm}^3 / \text{g} \cdot \text{s}$	${}^{max} Y_{Furan}$	${}^K S_{Furan}$	λ_{Furan}
380	Sb	0.004	1.5 %	18.7 %	0.02
	BiMo	0.025	5.5 %	33.6 %	0.09
	Sb/ BiMo	0.015	4.8 %	33.2 %	0.08
	ber. Mittelwert	0.015	4.5 %	31.4 %	0.07
	Differenz	+ 0.000	+ 0.3 %	+ 1.8 %	+ 0.01
400	Sb	0.005	1.8 %	24.6 %	0.02
	BiMo	0.034	7.4 %	34.9 %	0.13
	Sb/ BiMo	0.023	5.4 %	33.4 %	0.09
	ber. Mittelwert	0.020	5.6 %	33.6 %	0.09
	Differenz	+ 0.004	- 0.2 %	- 0.2 %	- 0.00
420	Sb	0.006	2.5 %	30.3 %	0.03
	BiMo	0.041	8.8 %	36.4 %	0.17
	Sb/ BiMo	0.035	6.1 %	33.5 %	0.10
	ber. Mittelwert	0.023	6.9 %	35.7 %	0.12
	Differenz	+ 0.012	- 0.8 %	- 2.2 %	- 0.02
440	Sb	0.007	3.6 %	36.0 %	0.05
	BiMo	0.049	10.3 %	37.6 %	0.22
	Sb/ BiMo	0.050	6.3 %	33.7 %	0.11
	ber. Mittelwert	0.028	8.3 %	37.4 %	0.16
	Differenz	+ 0.022	- 2.0 %	- 3.7 %	- 0.05

Wie im Fall des Bismutmolybdats so verbessern sich auch beim Antimonoxid die Selektivitätswerte mit zunehmender Temperatur. Die Kornselektivität steigt von etwa 19 bei 380

auf 36 % bei 440 °C an und erreicht damit fast den Wert des Bismutmolybdats. Allerdings bleibt die Furanausbeute auf Grund des kleinen Stabilitätsparameters selbst bei der hohen Temperatur mit 3.6 % sehr klein. Der Aktivitätsparameter liegt bei allen Temperaturen ca. um den Faktor sieben tiefer.

Bei den tieferen Temperaturen 380 und 400 °C treten offenbar keine signifikanten Wechselwirkungen zwischen den beiden Oxiden auf: Die an der Mischung gemessenen Kenngrößen entsprechen recht gut den berechneten Mittelwerten. Es zeichnet sich jedoch im gesamten erfaßten Temperaturbereich von 380 – 440 °C ein Anstieg der Wechselwirkungen ab, der sich in einer zunehmenden Abweichung des Aktivitätsparameters vom Mittelwert äußert. Offenbar werden aber durch die gegenseitige Beeinflussung der Oxide die „unselektiven“ Reaktionspfade begünstigt, denn der Aktivitätsparameter steigt gegenüber dem Mittelwert, während die Selektivitätswerte sinken.

5.2.4 FeCoMo/ BiW und BiW

FeCoMo/ BiW

Das Multikomponentenoxid FeCoMo/ BiW wurde in einer Patentschrift [48] als ein geeigneter Katalysator für die selektive Oxidation von i-Buten zu Methacrolein beschrieben. Die Abkürzung FeCoMo/ BiW steht für die wesentlichen Komponenten Eisenkobaltmolybdat und Bismutwolframat, der Zusammensetzung $\text{Fe}_{0.35}\text{Co}_6\text{Mo}_{12}\text{K}_{0.5}\text{O}_x$ bzw. $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_x$. Der im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Katalysator enthielt 65 Gew.-% Bismutwolframat, eine detaillierte Präparationsvorschrift findet sich in [49]. Bevor die Untersuchungen hinsichtlich der hier in erster Linie interessierenden, partiellen Oxidation von Butadien stattfanden, wurde die Wirksamkeit des Katalysators bei der Reaktion des i-Butens überprüft.

Tab. 5-11: Kenngrößen bei der Reaktion des i-Butens ($x_{i\text{-Buten}}=5\%$, $x_{\text{O}_2}=10\%$) bzw. Butadiens ($x_{\text{Butadien}}=2\%$, $x_{\text{O}_2}=7\%$, $x_{\text{H}_2\text{O}}=10\%$) am Katalysator FeCoMo/ BiW bei 420 °C

Edukt	WP	$k_{m1} / \text{cm}^3 / \text{g}\cdot\text{s}$	$\text{max} Y_{\text{WP}}$	$K_{\text{S}_{\text{WP}}}$	λ_{WP}
i-Buten	Metacrolein	1.14	59 %	81 %	6.40
Butadien	Furan	0.18	5 %	26 %	0.08

In Tab. 5-11 sind die Kenngrößen für die Reaktion beider Kohlenwasserstoffe zusammengefaßt. Die Werte bez. der i-Butenumsetzung belegen die Eignung des Katalysators für die-

se Reaktion: Die maximale Ausbeute am Wertprodukt Methacrolein beträgt 59 %, hinzu kommen noch 4 % Methacrylsäure. Die Butadienumsetzung verläuft dagegen unselektiv: Nur 5 % des eingesetzten Kohlenwasserstoffs reagierten zum Zielprodukt Furan. Die Ausbeuten anderer partiell oxidierten Substanzen erreichten hier höhere Werte, so wurden 10 % MSA sowie 8 % Acrolein gemessen. Auch die Umsetzungsgeschwindigkeit war im Fall von Butadien deutlich kleiner, der Aktivitätsparameter erreicht nur knapp ein sechstel des entsprechenden Wertes für die i-Butenreaktion.

BiW

Ein Katalysator aus 100 % Bismutwolframat verliert gegenüber der Mischung mit Eisenkobaltmolybdat seine hohe Aktivität und Selektivität bez. der Methacroleinbildung aus i-Buten: Der Aktivitätsparameter ist um mehr als eine Größenordnung kleiner, die Ausbeute sinkt auf weniger als die Hälfte (Tab. 5-12).

Ein anderes Bild ergibt sich im Fall der Butadienmessung. Hier nimmt der Aktivitätsparameter weit weniger drastisch ab, und die maximale Ausbeute steigt sogar deutlich von 5 auf 9 % an. Der Vergleich der Werte Kornselektivität und der Kornstabilität verrät, daß die Ursache für diesen Anstieg eine verminderte Weiterreaktion des gebildeten Furans im Verhältnis zur Bildung ist ($K\lambda_{\text{Fur}} = 0.25$ vs. 0.08). Dagegen verschwindet MSA ganz und Acrolein weitgehend aus dem Produktspektrum, so daß im Vergleich zu FeCoMo/ BiW insgesamt deutlich weniger partiell oxidierte Zwischenprodukte gebildet werden.

Tab. 5-12: Kenngrößen bei der Reaktion des i-Butens ($x_{i\text{-Buten}}=5\%$, $x_{O_2}=10\%$; aus [49]) bzw. Butadiens ($x_{\text{Butadien}}=2\%$, $x_{O_2}=7\%$, $x_{H_2O}=10\%$) am Katalysator BiW bei 420 °C

Edukt	WP	$k_{m1} / \text{cm}^3 / \text{g}\cdot\text{s}$	$\text{max} Y_{\text{WP}}$	$K S_{\text{WP}}$	λ_{WP}
i-Buten	Metacrolein	0.075	28 %	47 %	1.52
Butadien	Furan	0.068	9 %	21 %	0.25

5.3 Modellrechnung

Die in den Kap. 5.1 und 5.2 vorgestellten Meßreihen wurden in der Regel mit Hilfe der in Kap. 4 erläuterten Modellrechnung mathematisch erfaßt: Die Punktemengen der Meßwerte wurden durch mathematisch definierte Kurven ersetzt, und das Meßergebnis konnte so mit

wenigen Zahlenwerten (Kenngrößen) erschöpfend beschrieben werden. Es stellt sich die Frage inwieweit Rückschlüsse vom Modell auf den „wirklichen“ Reaktionsablauf möglich sind bzw. inwieweit das gewählte Modell variiert werden kann, ohne daß die Anpassungsqualität abnimmt.

5.3.1 Reaktionspfade

Aus der Produktverteilung, d. h. aus dem Diagramm der Reaktorselectivitäten über dem Umsatz, kann abgelesen werden, welche Pfade in das Reaktionsnetz aufgenommen werden müssen (s. Kap. 4.1). Während die vom Edukt ausgehenden Parallelreaktionen eindeutig bestimmbar sind, können bei den Folgereaktionen oft verschiedene Varianten in Betracht kommen. Anhand zweier Beispiele wird im folgenden dargelegt, daß in diesen ausgewählten Fällen tatsächlich nach einer Variation des Netzes ein gleichbleibend gutes Ergebnis der Anpassungsrechnung gelingt.

Beispiel 1: *i*-Buten → Methacrolein an FeCoMo/ BiW

Aus dem Verlauf der Reaktorselectivitäten über dem Umsatz kann nicht eindeutig abgeleitet werden, wie Methacrolein und Methacrylsäure weiterreagieren. Im Fall von Methacrylsäure kann nicht einmal gesagt werden, ob sie überhaupt reagiert.

Zwar ermöglichte das Reaktionsnetz mit Pfad 3→4 (vgl. Abb. 5-10), wie es zur standardmäßigen Auswertung benutzt wurde, stets eine gute Übereinstimmung von Rechnung und Meßwerten, auf der anderen Seite wird jedoch selbst bei hohen Umsätze bis 99 % noch eine Zunahme der Selektivitätswerte für Methacrylsäure beobachtet [49], was eher dafür spricht, daß die Methacrylsäure unter den Reaktionsbedingungen stabil ist.

Tatsächlich führt die Netzvariante mit Pfad 2→4 anstelle von 3→4 zu einem praktisch gleichwertigen Ergebnis (Abb. 5-10). Im Detail betrachtet ist die Summe aller Fehler jedoch etwas größer geworden. In der gespreizten Auftragung der Reaktorselectivität bez. Methacrylsäure als Funktion des Umsatzes erkennt man, daß die kleine Differenz in der Fehlersumme auf eine weniger gute Beschreibung genau dieser Werte zurückzuführen ist (Abb. 5-11, gestrichelte und grob gepunktete Linie).

Dieser Befund ist nicht zwangsläufig ein Argument für die ursprüngliche Variante, wie die folgende Betrachtung zeigt. Allen Reaktionspfaden der beiden Varianten wurden bislang nur Ansätze erster Ordnung gemäß Gl. 4-5 zugewiesen. Wird für den Pfad 2→3 in dem modifizierten Reaktionsnetz nun eine Geschwindigkeitsgleichung geringerer Ordnung verwendet (Gl. 4-4, S. 31 - „Hemmung“), dann verschwindet die kleine Differenz in der Feh-

lersumme und es resultiert eine sehr gute Übereinstimmung bei der Beschreibung der Reaktorselectivität bez. Methacrylsäure (Abb. 5-11, fein gepunktete Linie).

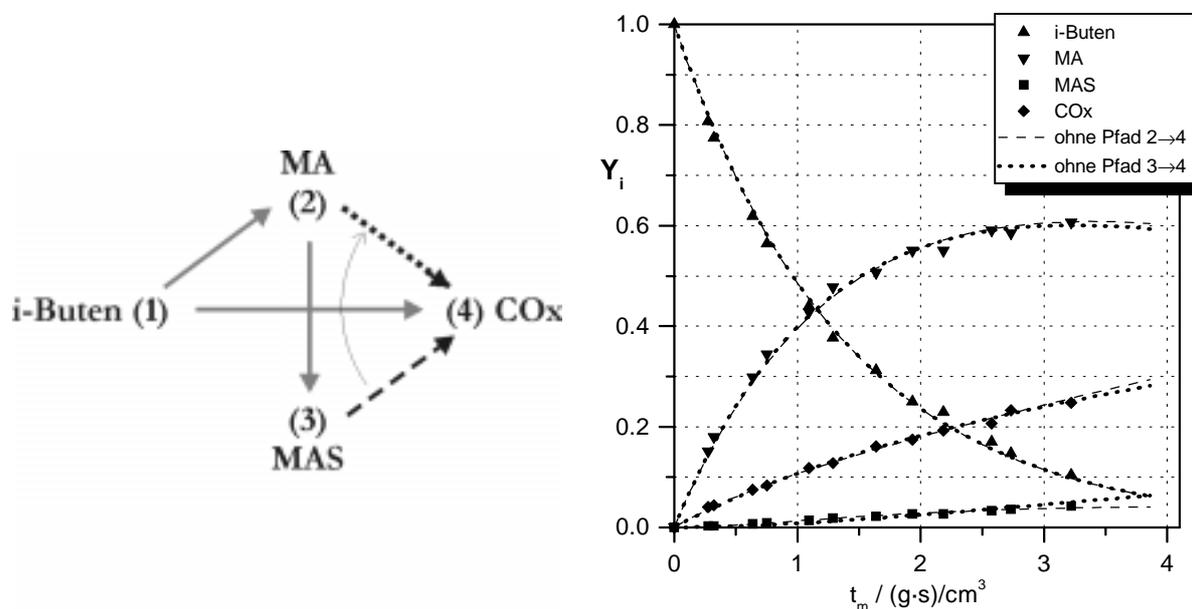


Abb. 5-10: Variante des Reaktionsnetzes und Vergleich der resultierenden Anpassungsergebnisse (partielle Oxidation von i-Buten an FeCoMo/ BiW; $T = 390\text{ }^{\circ}\text{C}$, $x_{i\text{-Buten}} = 5\%$, $x_{\text{O}_2} = 10\%$)

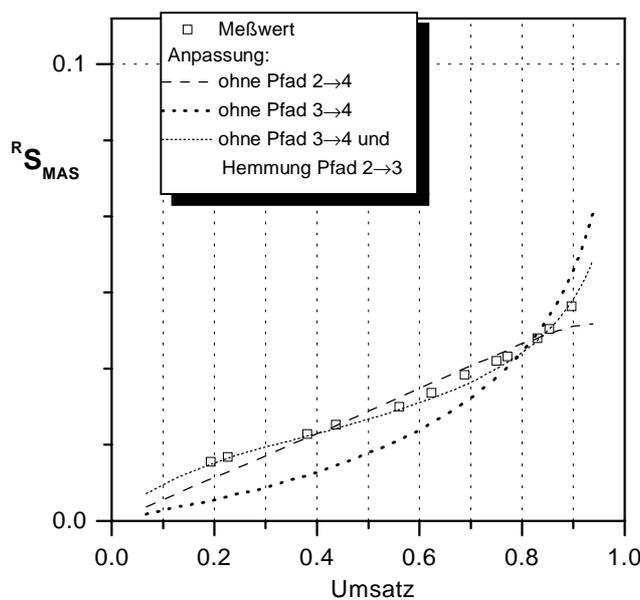


Abb. 5-11: Vergleich der Reaktorselectivitätsverläufe bez. Methacrylsäure für 3 Varianten des Reaktionsnetzes (partielle Oxidation von i-Buten an FeCoMo/ BiW; $T = 390\text{ }^{\circ}\text{C}$, $x_{\text{Butadien}} = 5\%$, $x_{\text{O}_2} = 10\%$)

Beispiel 2: Butadien \rightarrow Furan am α/γ -Bismutmolybdat

Es erscheint wenig plausibel, daß Butadien (1 \rightarrow 3) nicht aber Furan (2 \rightarrow 3) zu den „Nebenprodukten“ reagieren kann (Reaktionsnetz gemäß Kap. 4.1, vgl. Abb. 5-12), obwohl Furan als Vorläufersubstanz der höher oxidierten Verbindungen in der Nebenproduktgruppe (z. B. Acrolein, Acetaldehyd) angesehen werden könnte.

Das Ersetzen des Reaktionsschrittes von Furan zu CO_x (2 \rightarrow 4) durch die Reaktion zu den Nebenprodukten (2 \rightarrow 3) führt zu keiner sichtbaren Veränderung der angepaßten Kurvenverläufe (Abb. 5-12).

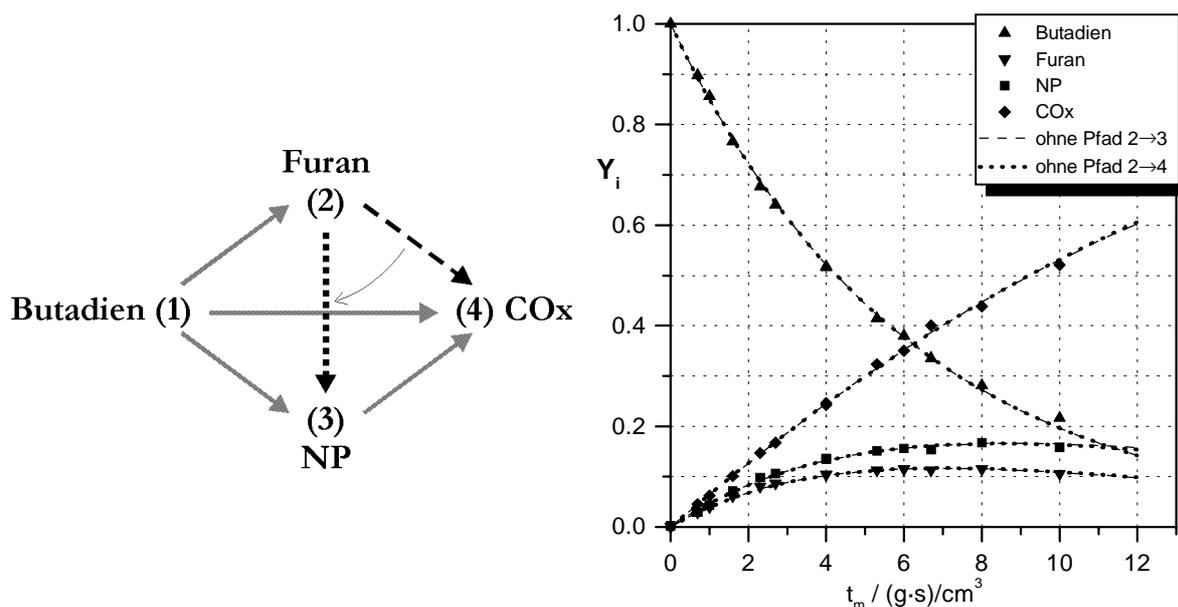


Abb. 5-12: Variante des Reaktionsnetzes und Vergleich der resultierenden Anpassungsergebnisse (partielle Oxidation von Butadien am α/γ -Bismutmolybdat; $T = 420^\circ\text{C}$, $x_{\text{Butadien}} = 2\%$, $x_{\text{O}_2} = 7\%$, $x_{\text{H}_2\text{O}} = 10\%$)

Zwar zieht die Veränderung der Reaktionsabfolge ein verändertes mathematisches Gleichungssystem nach sich, doch beide Gleichungssysteme enthalten mit dem passenden Satz kinetischer Konstanten die dargestellten Kurven als mögliche Lösung. Es wurden ausschließlich Ansätze erster Ordnung gemäß Gl. 4-5, S. 31 verwendet.

5.3.2 Reaktionsordnung

Wie in Kap. 4 gesagt kann eine Modellrechnung, die auf Meßwerten des Bilanzraums Reaktor basiert, keine mechanistischen Details in ihr Gleichungssystem aufnehmen. Dagegen ist es aber prinzipiell möglich, die „richtigen“ globalen Abhängigkeiten von den Eduktkonzentrationen (Reaktionsordnung) in das Modell einzubinden.

Dies ist keineswegs eine notwendige Voraussetzung für eine zufriedenstellende Anpassung an die vorliegende Meßreihe. So führt die Auswertung der Daten aus Kap. 5.2.2 (Variation der Eduktkonzentrationen, α/γ -Bismutmolybdat) zu einem offenkundigen Widerspruch:

Die kinetischen Koeffizienten k_{mij} bzw. die aus ihnen hervorgehenden Kenngrößen verändern sich bei Variation der Frischgaszusammensetzung. Folglich ist die Reaktionsordnung bez. der einzelnen Edukte nicht korrekt erfaßt. Dennoch ergibt sich für eine konkrete Meßreihe bei einer bestimmten Eduktzusammensetzung (z. B. Abb. 5-12) ein einwandfreies Anpassungsergebnis.

Bei Erhöhung der Sauerstoffkonzentration bzw. Verminderung der Butadienkonzentration nahm der Aktivitätsparameter bei der Frischgasvariation am α/γ -Bismutmolybdat (Kap. 5.2.2) zu. Daraus folgt, daß mit der Geschwindigkeitsgleichung $r=k \cdot c_{\text{Butadien}}$ (Gl. 4-5) für die Reaktionspfade 1→2, 1→3 und 1→4 eine zu niedrige Sauerstoffabhängigkeit (0. Ordnung) sowie eine zu hohe Butadienabhängigkeit (1. Ordnung) angesetzt wurde. Unter Verwendung der Gl. 4-2 und 4-3 wurde nach detaillierteren Geschwindigkeitsgleichungen gesucht, die diesen Sachverhalt berücksichtigen. Die folgende Ausdrücke für die Reaktionen i→j entsprechen den genannten Kriterien:

$$r_{m12} = \frac{k_{m12} \cdot c_1}{1 + \frac{k_{m12}}{k_{ox} \cdot c_{O_2}^{0.5}} \cdot c_1} \quad (5-6)$$

$$r_{m13} = \frac{k_{m13} \cdot c_1 \cdot c_{O_2}^{0.4}}{1 + \frac{k_{m13}}{k_{ox} \cdot c_{O_2}^{0.5}} \cdot c_1} \quad (5-7)$$

$$r_{m14} = \frac{k_{m14} \cdot c_1 \cdot c_{O_2}^{0.4}}{1 + \frac{k_{m14}}{k_{ox} \cdot c_{O_2}^{0.5}} \cdot c_1} \quad (5-8)$$

$$r_{m23} = \frac{k_{m23} \cdot c_2}{1 + \frac{k_{m23}}{k_{ox} \cdot c_{O_2}^{0.5}} \cdot c_2} \quad (5-9)$$

$$r_{m34} = \frac{k_{m34} \cdot c_3}{1 + \frac{k_{m34}}{k_{ox} \cdot c_{O_2}^{0.5}} \cdot c_3} \quad (5-10)$$

Im Prinzip besteht jede Geschwindigkeitsgleichung $i \rightarrow j$ aus einem Ansatz vom Typ „Mars/ van Krevelen“ (Gl. 4-3), wobei die Reaktionspfade $1 \rightarrow 3$ und $1 \rightarrow 4$ mit dem Faktor $c_{O_2}^{0.4}$ eine erhöhte Sauerstoffabhängigkeit enthalten. Die Auswertung des resultierenden Differentialgleichungssystems erfolgte gemäß Kap. 4.3, geschlossene Lösungen existieren in diesem Fall nicht. Die Benutzung des Reaktionspfades $2 \rightarrow 3$ anstelle von $2 \rightarrow 4$ erwies sich hier als vorteilhaft. Um eine möglichst gute Vergleichbarkeit zu dem einfachen Gleichungssatz zu gewährleisten wurde für die folgenden Betrachtungen auch dort der Pfad $2 \rightarrow 3$ anstelle von $2 \rightarrow 4$ verwendet.

Abb. 5-13 zeigt, daß mit den detaillierteren Gleichungen eine mathematische Beschreibung für Meßreihen verschiedener Eduktzusammensetzungen mit einem einzigen Parametersatz gelingt. Die Anpassungsrechnung wurde lediglich für die Messung mit einem Butadienanteil von 2 und einem Sauerstoffanteil von 7 % im Frischgas durchgeführt, und zwar für den einfachen sowie den detaillierten Gleichungssatz. Zunächst erhält man für beide Modelle nahezu identische Kurven (Abb. 5-13, oben), beide Modelle lassen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Meßwerten zu. Mit den festgelegten Parametern wurden anschließend die Kurven berechnet, die sich mit veränderten Werten der Eintrittskonzentrationen ergeben.

Im Fall der einfachen kinetischen Ansätze resultieren stets die gleichen Kurven, da jene Gleichungen keine Abhängigkeit von der Frischgaszusammensetzung beinhalten. Die Differenz zwischen Meßwerten und berechneten Kurven (durchgezogene Linien) steigt nach Variation des Butadienanteils von 2 auf 1 % (Abb. 5-13, Mitte) und abermals nach Variation des Sauerstoffanteils von 7 auf 10.5 % (Abb. 5-13, unten). Dagegen bleibt im Fall der detaillierten Ansätze (gepunktete Linien) eine gute Übereinstimmung erhalten.

In Tab. 5-13 ist das Ergebnis der Anpassungsrechnung für alle relevanten Meßreihen am α/γ -Bismutmolybdat quantitativ festgehalten. Aufgeführt sind die Werte der Zielfunktion nach Gl. 4-20 (S. 34), die zur besseren Übersicht auf einen Referenzwert (kleinste Fehler-summe bei detaillierten Gleichungen) bezogen wurden. Die fett kursiv gedruckten Zahlen signalisieren, daß hier die Anpassungsrechnung durchgeführt wurde. Wird die Anpassungsrechnung nur für eine Frischgaszusammensetzung durchgeführt (Sauerstoff 7 %, Butadien 2 %), dann erhält man für die einfachen Ansätze, wie auch in Abb. 5-13 zu sehen ist, teilweise sehr hohe Fehler-summen. Nur wenn das Verhältnis der Konzentrationen von Sauerstoff zu Butadien konstant bleibt, bleibt auch die Übereinstimmung von Rechnung und Messung.

Zwar steigt auch für die detaillierten Ansätze die Fehler-summe deutlich an, beispielsweise auf den 8fachen Wert bei $x_{O_2} = 10.5\%$ und $x_{C_4H_6} = 1\%$, doch kann hier nach wie vor von Übereinstimmung gesprochen werden (vgl. Abb. 5-13, unten). Von klar sichtbaren Abweichungen sind lediglich die Punkte der Nebenprodukte betroffen.

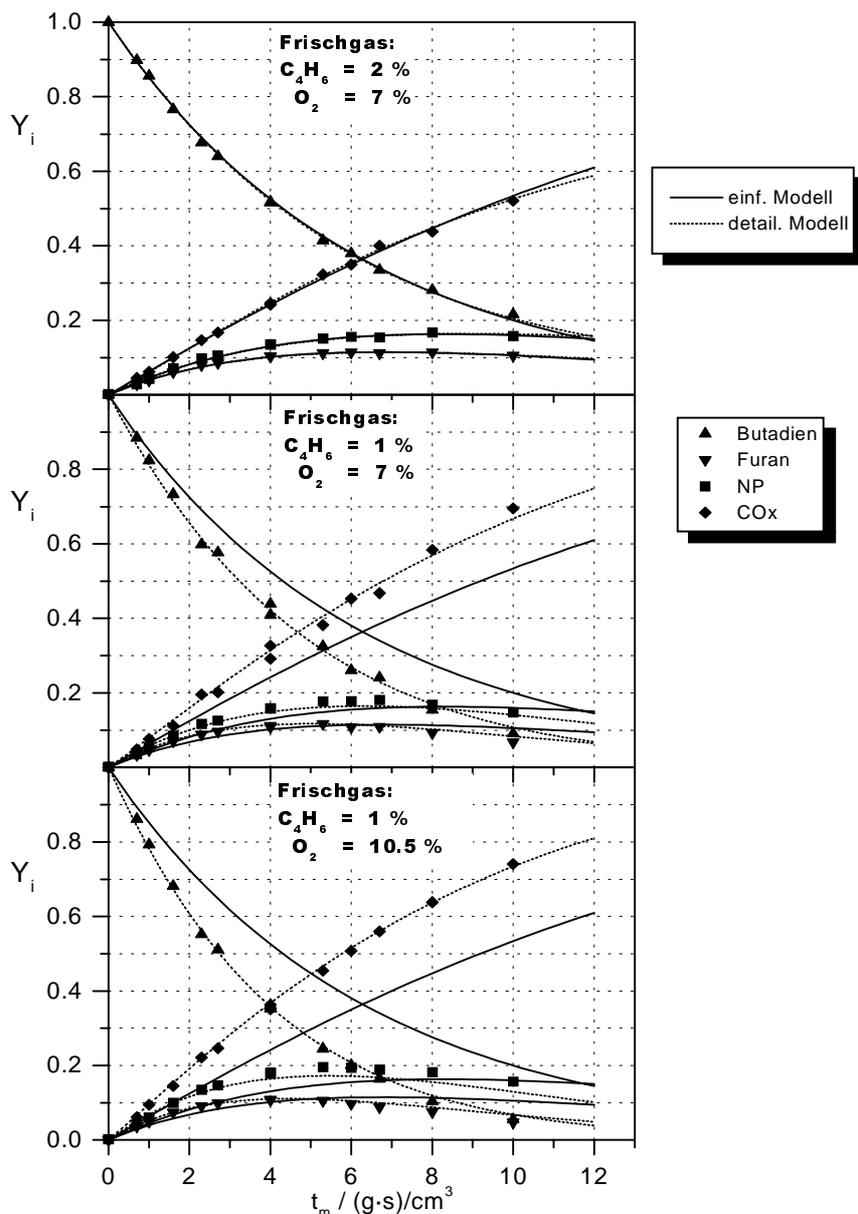


Abb. 5-13: Vergleich des Anpassungsergebnisses bei verschiedenen Frischgaszusammensetzungen und Verwendung detaillierter bzw. einfacher Geschwindigkeitsgleichungen (partielle Oxidation von Butadien an α/γ -BiMo; $T = 420\text{ }^\circ\text{C}$, $x_{H_2O} = 10\%$)

Die Höhe der Fehlersumme ist darüber hinaus von der Streuung der Meßpunkte abhängig, was die Vergleichbarkeit der Zahlen in Tab. 5-13 etwas einschränkt. So beträgt die bezogene Fehlersumme für die Messung bei $x_{O_2} = 7\%$ und $x_{C_4H_6} = 1\%$ zwar rund sechs, aus Abb. 5-13 (Mitte) ist jedoch zu ersehen, daß hier die Meßwerte selbst weniger gut korrelieren.

Tab. 5-13: Vergleich der relativen Fehlersummen bei verschiedenen Frischgaszusammensetzungen und Verwendung detaillierter bzw. einfacher Geschwindigkeitsgleichungen (partielle Oxidation von Butadien an α/γ -BiMo; $T = 420\text{ }^{\circ}\text{C}$, $x_{\text{H}_2\text{O}} = 10\%$)

x_{O_2}	x_{Butadien}	relative Fehlersumme		
		einfache Gl.	detaillierte Gl.	einfache Gl.*
10.5 %	5.0 %	20.6	7.7	0.6
10.5 %	3.0 %	4.3	2.1	0.9
10.5 %	1.0 %	340.3	7.8	5.0
7.0 %	3.0 %	37.2	7.3	1.5
7.0 %	2.0 %	1.2	1.0	1.2
7.0 %	1.0 %	113.5	6.1	5.9
3.5 %	1.0 %	2.7	4.0	1.4
2.0 %	2.0 %	188.5	11.0	1.3
Gesamtsumme		708.3	47.0	17.7
max. Einzelsumme		340.3	11.0	5.9

* Anpassung an die jeweilige Meßreihe

Das zeigt sich auch in den Fehlersummen des einfachen Modells, deren Parameter zusätzlich an alle Meßreihen einzeln angepaßt wurden (rechte Spalte). Der Wert beträgt für diese Meßreihe ebenfalls etwa sechs trotz der erneuten Bestimmung der kinetischen Koeffizienten. Allerdings ist das bereits das Maximum in dieser Spalte. Die Gesamtfehlersumme über alle Meßreihen beträgt bei jeweils erneuter Anpassung des einfachen Modells weniger als die Hälfte verglichen mit dem detaillierten Modell mit nur einem Parametersatz.

6 Diskussion

6.1 Modellrechnung

Mechanistische und globale Betrachtungsweise

Die Aufstellung eines aus verschiedenen Reaktionspfaden bestehenden Schemas zur Beschreibung des beobachteten Reaktionsgeschehens kann aus ganz unterschiedlicher Motivation erfolgen. In diesem Zusammenhang stellt die thesenhafte Formulierung eines Netzes aus elementaren Reaktionsschritten für rein qualitative Betrachtungen das eine Extrem dar (Abb. 6-1, links). Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Modellrechnung gemäß Kap. 4 kann als das andere Extrem angesehen werden: Hier wurde die quantitative Beschreibung der Meßergebnisse in der Vordergrund gerückt bei Minimierung der berücksichtigten Einzelheiten (Abb. 6-1, rechts).

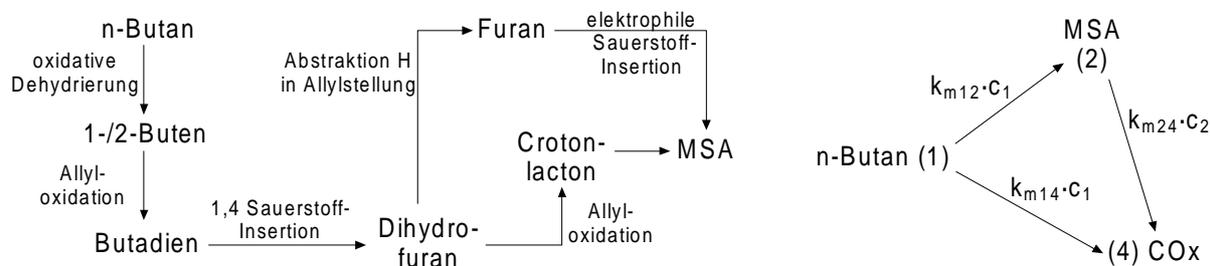


Abb. 6-1: Reaktionsnetze für die partielle Oxidation von Butan zu MSA; links: elementare Reaktionsschritte (nach [79]), rechts: Reaktionspfade zur Berechnung der Konzentrationsverläufe (gemäß Kap. 4)

Beide Formulierungen der Reaktionsnetze beruhen letztlich auf der experimentellen Beobachtung und erfüllen den jeweiligen Zweck, nämlich die Veranschaulichung der vermutlich ablaufenden elementaren Reaktionsschritte auf der einen sowie die Berechnung der Konzentrationsverläufe als Funktion der Verweilzeit auf der anderen Seite. Es muß dabei im einzelnen klar unterschieden werden, welche Gesetzmäßigkeiten folgerichtig aus der expe-

rimentellen Beobachtung abgeleitet wurden, welche Bestandteile eher spekulativen Ursprungs sind und welche Vereinfachungen gegebenenfalls bewußt zugelassen wurden.

Ausgehend von Messungen der Reaktionskinetik im Bilanzraum Reaktor sind Rückschlüsse auf katalytische Eigenschaften des Aktivmaterials möglich (vgl. Kap. 3.2, S. 20ff). Sofern der Einfluß von Stofftransportvorgängen auf die beobachtete Kinetik ausgeschlossen und ein definiertes Reaktormodell (z. B. Pfropfströmungsrohr) der Auswertung zu Grunde gelegt werden kann, liefert die Analyse der Meßergebnisse die intrinsische Selektivität des Aktivmaterials bez. der Bildung der verschiedenen primären Produkte (ohne Folgereaktion). Somit ist das zu verwendende Reaktionsnetz hinsichtlich der Parallelreaktionen vom Edukt zu den primären Produkten festgelegt. An dieser Stelle besteht eine klare Trennung zu einer mechanistischen Formulierung wie in Abb. 6-1 (links). So ist MSA bei globaler Betrachtungsweise des Reaktionsgeschehens eindeutig ein primäres Oxidationsprodukt des Butans und kein Folgeprodukt zuvor gebildeter Substanzen. Spezies, die nur auf der Katalysatoroberfläche existieren, können mit Messungen der Reaktionskinetik weder erfaßt werden noch können sie Bestandteil einer mathematischen Beschreibung des Reaktionsgeschehens sein. Umgekehrt ist es unsinnig aus der Form einer experimentell ermittelten Geschwindigkeitsgleichung auf den grundlegenden Mechanismus der Reaktion zu schließen.

Reaktionspfade und Reaktionsordnung

Die Messung der Reaktionskinetik ermöglicht prinzipiell die eindeutige Identifikation aller tatsächlich ablaufenden, globalen Reaktionspfade. Darüber hinaus kann die Reaktionsordnung bez. der einzelnen Edukte (hier stets: 1. organische Spezies, 2. Sauerstoff) für jeden einzelnen Pfad ermittelt werden. Der erforderliche Aufwand dafür ist allerdings immens.

Die Variationen der Modellrechnung in Kap. 5.3.1 haben gezeigt, daß mit den dort vorliegenden Informationen eine eindeutige Festlegung aller Folgereaktionen im allgemeinen Fall nicht möglich ist. Die beobachteten Zwischenprodukte müßten zur weiteren Aufklärung des Reaktionsnetzes unter den gleichen Bedingungen auch als Edukt eingesetzt werden. Noch aufwendiger gestaltet sich die Ermittlung von Geschwindigkeitsgleichungen, deren kinetische Koeffizienten keinerlei Abhängigkeit von den Konzentrationen der Gaskomponenten enthalten, denn die Zwischenprodukte müßten dafür zusätzlich unter Variation der Frischgaszusammensetzung als Edukt eingesetzt werden.

Auch wenn entsprechend umfangreiche Meßergebnisse vorliegen, bleibt die Interpretation schwierig. Die komplizierten Vorgänge an katalytisch aktiven, oxidischen Oberflächen ziehen unter Umständen eine ebenso komplizierte Kinetik nach sich. Das bedeutet, daß der Produktansatz nach Gl. 4-1 ($r_{ij} = k_{ij} \cdot c_i^\alpha \cdot c_{O_2}^\beta$) für eine *exakte* Beschreibung der Meßwerte eventuell nicht ausreicht. Bei gleicher Parameteranzahl können andere Gleichungstypen

wie beispielsweise Gl. 4-3 (S. 31, „Mars/ van Krevelen“) geeigneter sein. An dieser Stelle stellt sich die Frage, inwieweit es sinnvoll ist, von einer Reaktionsordnung als Potenz der Eduktkonzentration zu sprechen. Das verdeutlicht der Vergleich der einfachen kinetischen Ansätze

$$r_{ij} = k_{ij} \cdot \frac{c_i}{1 + B \cdot c_i} \quad \text{und} \quad r_{ij} = k'_{ij} \cdot c_i^\alpha \quad (6-1, 6-2)$$

bei alleiniger Betrachtung der Eduktumsetzung. Vorausgesetzt die beobachtete Kinetik gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz nach Gl. 6-1, so kann eine Reaktionsordnung α durch Anpassung der Parameter von Gl. 6-2 ermittelt werden. Der linke Teil von Abb. 6-2 zeigt die gute Übereinstimmung der beiden entsprechenden Kurven (Vorgabe von k_{ij} und B), wenngleich zu erkennen ist, daß keine 100 %ige Deckung resultiert. Wird nun jedoch bei konstanten kinetischen Koeffizienten die Eintrittskonzentration des Edukts verdoppelt, entsteht eine deutlichere Differenz ($\Delta Y_{\text{Edukt}} \approx 0.05$).

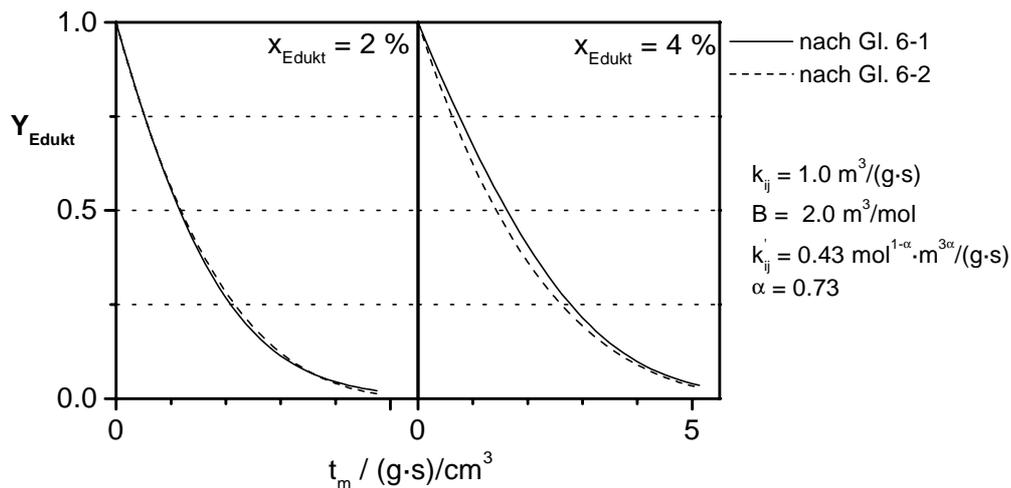


Abb. 6-2: Vergleich der kinetischen Ansätze nach Gl. 6-1 und 6-2; links: optimale Annäherung von Gl. 6-2 an 6-1, rechts: Abweichung nach Verdopplung von X_{Edukt}

An dieser Stelle stellt sich aber auch die Frage, inwieweit es sinnvoll ist, bei Messungen der globalen Reaktionskinetik Feinheiten in den Geschwindigkeitsgleichung zu unterscheiden. Zum einen ist die Meßgenauigkeit begrenzt und die Meßwerte unterliegen einer gewissen Streuung, zum anderen können Temperatur- und Konzentrationsgradienten sowie eine Abweichung vom vorausgesetzten Strömungsprofil für die beobachteten Unterschiede verantwortlich sein.

Des weiteren repräsentiert die Kurve der Eduktkonzentration bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Oxidationen stets die Abreaktion des Edukts über verschiedene Pfade; die Kurve ergibt sich also nicht wie im Beispiel in Abb. 6-2 aus einem sondern aus der Superposition mehrerer funktionaler Zusammenhänge, wodurch die Unterscheidung von Feinheiten weiter erschwert wird.

Abb. 6-3 zeigt, daß ein Abfall der Werte der normierten Eduktkonzentration, die der Beobachtung nach über eine abklingenden Exponentialfunktion miteinander korreliert sind (1. Ordnung), aus verschiedenen Geschwindigkeitsgleichungen hervorgehen kann. Liegt nur das Ergebnis einer Messung vor, so kann nicht zwischen den Fällen a), b) und c) differenziert werden; auch die im Diagramm nicht dargestellten Werte der Produktausbeuten lassen sich mit einer Modellrechnung, die auf einer der Varianten a), b) oder c) beruht, mit den geeigneten Parametern einwandfrei abbilden.

Eine Unterscheidung der Konzentrationsabhängigkeiten gelingt dagegen, wenn Messungen bei veränderter Zusammensetzung des in den Reaktor geleiteten Frischgases berücksichtigt werden (s. Kap. 5.3.2, S. 60ff).

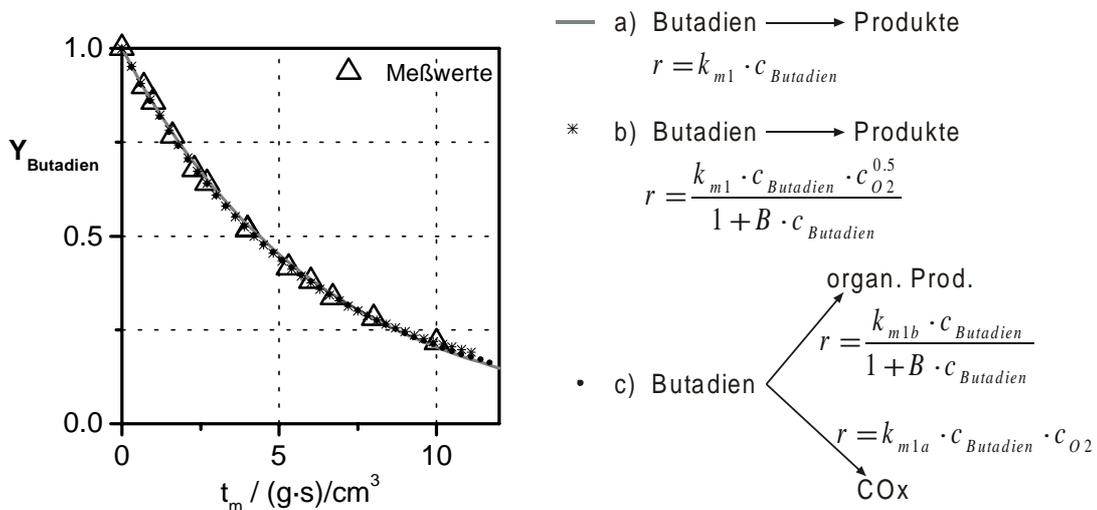


Abb. 6-3: Mögliche Ursachen für beobachteten Abfall von Y_{Butadien} gemäß 1. Ordnung a) 1. Ordnung in Butadien, b) Summe Ordnung in Butadien und Sauerstoff gleich 1, c) Parallelreaktionen mit Ordnung kleiner und größer 1; (Meßwerte aus Abb. 5-12, S. 60)

Für die Unterscheidung der Fälle a) und b) genügt dabei die Betrachtung der veränderten Eduktwerte; für die Unterscheidung der Fälle b) und c) muß außerdem die Produktverteilung zu Beginn der jeweiligen Umsetzung, wenn noch keine Folgereaktion abgelaufen sind („Kornselektivität“), berücksichtigt werden.

Unter der Maßgabe einer minimalen Erhöhung der Parameteranzahl, die die Einbindung der beobachteten Tendenzen bei Frischgasvariation erforderlich machte, wurden in Kap. 5.3.2 verschiedene kinetische Ansätze in variiertem Zuordnung zu den Reaktionspfaden ausprobiert. Eine zufriedenstellende Beschreibung *aller* unter Frischgasvariation erhaltenen Meßreihen resultierte, als jedem Pfad ein Ansatz nach Gl. 4-3 („Mars/ van Krevelen“) zugewiesen wurde, und die Pfade 1→3 sowie 1→4 mit dem Faktor $c_{O_2}^{0.4}$ eine erhöhte Sauerstoffabhängigkeit erhielten.

Dabei wurde keine umfassende Optimierungsrechnung programmiert, die die kinetischen Koeffizienten aus einer gleichzeitigen Anpassung an die Daten aller acht vorliegenden Meßreihen bestimmt. Vielmehr wurden die kinetischen Koeffizienten nach Vorgabe des Gleichungssystems aus der Anpassung an nur eine Meßreihe ($x_{\text{Butadien}}=2\%$, $x_{O_2}=7\%$) ermittelt. Die Potenz von 0.4 zählt auch als weiterer Parameter, der jedoch nicht in der Anpassungsrechnung variiert sondern vorgegeben wurde.

Einfache oder detaillierte Rechnung

Letztlich bestimmen die zur Verfügung stehenden Informationen *und* der Zweck der Modellrechnung, wie detailliert Reaktionsnetz und Geschwindigkeitsgleichungen ausgeführt werden.

In Kap. 5.3.2 wurde gezeigt, wie mit neuen Informationen aus Messungen bei veränderter Frischgaszusammensetzung (x_{Butadien} , x_{O_2}) die Gleichungen verfeinert und damit die Abhängigkeiten von den Eduktkonzentrationen genauer wiedergegeben werden können. Doch darf daraus nicht geschlossen werden, daß die optimalen Geschwindigkeitsansätze für alle Pfade $i \rightarrow j$ bereits gefunden seien. Zumindest hinsichtlich der Folgereaktionen fehlen noch Informationen.

Auf der anderen Seite haben die Auswertung der acht betreffenden Meßreihen und die daraus abgeleitete modellmäßige Beschreibung Klarheit hinsichtlich der folgenden Punkte gebracht:

- die Reaktionsordnung in Butadien ist kleiner eins
- die Reaktionsordnung in Sauerstoff ist größer null
- die unselektiven Reaktionspfade sind stärker von der Sauerstoffkonzentration abhängig als der parallele Pfad zu Furan

Der letzte Punkt ist keine notwendige Konsequenz aus dem größerem Sauerstoffbedarf bei Bildung der höher oxidierten Spezies aus dem Edukt. Eine wahrscheinliche Interpretation, die mit dem heutigen Verständnis von Reaktionen an oxidischen Oberflächen übereinstimmt [50, 51], ist, daß die unselektive Oxidation unter Beteiligung von sowohl Gitter- als auch „elektrophilem“ Oberflächensauerstoff stattfindet.

Für die quantitative Charakterisierung der katalytischen Eigenschaften ist die komplizierte Form der Modellrechnung jedoch weniger geeignet. Um jene aus den Meßdaten abzuleiten wurde bereits auf die Kenngrößen Aktivitätsparameter und Kornselektivität (Tab. 5-7, S. 51) zurückgegriffen, welche aus der einfachen Modellrechnung (Kap. 4) stammen. Diese Kenngrößen erlauben einen übersichtlichen Vergleich der kinetischen Eigenschaften, die sich bei Änderung der Betriebsparameter oder des Katalysators oder auch der eingesetzten Edukte ergeben.

Im Bezug auf Änderungen der Frischgaszusammensetzung kann gesagt werden, daß im Fall des unkomplizierten Modells auf Grund der vereinfachten Geschwindigkeitsgleichungen die beobachteten Unterschiede hinsichtlich der Umsetzungsgeschwindigkeit und des Selektivitätsverhaltens sich in veränderten Parameterwerten äußern, während jene Unterschiede im Fall des komplizierten Modells implizit im Gleichungssystem enthalten sind. Da bei Berücksichtigung der genaueren Konzentrationsabhängigkeiten die Gleichungen für verschiedenen Katalysatoren oder verschiedene Reaktionen (Edukte) angepaßt werden müssen, müßten in einen Vergleich neben veränderten Parameterwerten auch die veränderten Geschwindigkeitsgleichungen einbezogen werden.

Steht die quantitative Beschreibung im Vordergrund, so bietet die Verwendung einfacher Gleichungen, die nur die wesentlichen Abhängigkeiten des reagierenden Systems berücksichtigen, insgesamt die folgenden Vorteile:

- die geringe Anzahl der Anpassungsparameter und die einfache Form der Geschwindigkeitsgleichungen bewirken eine hohe Aussagekraft und gute Vergleichbarkeit der Parameter
- bei Verwendung der einfachen Gleichungen und erneuter Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten nach Änderung der Frischgaszusammensetzung wird insgesamt eine genauere Beschreibung erreicht
- die Modellrechnung kann durchgeführt werden, ohne daß Meßergebnisse vorliegen, die unter Änderung der Frischgaszusammensetzung erhalten wurden
- der rechnerische Aufwand ist gering

Die grundlegende Voraussetzung für die Verwendung einer Modellrechnung ist natürlich immer eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Werten.

In Kap. 5 finden sich zahlreiche Abbildungen, die in dieser Hinsicht die Eignung der Rechnung mit kinetischen Ansätzen nur 1. Ordnung in der Konzentration des jeweiligen Kohlenwasserstoffs belegen. Im Fall der Frischgasvariation am α/γ -Bismutmolybdat wurde mit den einfachen Gleichungen bei Anpassung an jede einzelne Meßreihe insgesamt

über alle Meßreihen ein deutlich besseres Anpassungsergebnis erzielt als mit den komplizierteren Gleichungen, die zwei Parameter mehr enthalten und dafür mit nur einem Parametersatz auskommen (vgl. Fehlersummen in Tab. 5-13, S. 64). Die Erkenntnisse dieser Arbeit ließen keine Motivation für eine aufwendige Optimierungsrechnung sichtbar werden, die das Ergebnis für letztgenannten Fall noch hätte verbessern können.

Es gelingt durchaus auch mit der einfachen Modellvorstellung, ohne Berücksichtigung der Sauerstoffabhängigkeit, den Einfluß reaktionstechnischer Maßnahmen zu antizipieren, um die Ausbeute an der gewünschten Substanz, dem Wertprodukt, zu erhöhen. An der partiellen Oxidation von *i*-Buten konnte in [49] gezeigt werden, daß mit den für verschiedene Temperaturen bestimmten kinetischen Koeffizienten das Ergebnis für einen Reaktor mit Temperaturprofil richtig vorausberechnet werden kann.

Einzelheiten der einfachen Modellrechnung

Die einfache Modellrechnung gemäß Kap. 4 wurde in erster Linie zur Bestimmung der Katalysator Kenngrößen k_{m1} , K_{SWP} , λ_{WP} und $\max Y_{WP}$ genutzt. Hinsichtlich der geforderten Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Werten, darf bez. der Kurve der Eduktwerte eine gewisse Abweichung zugelassen werden, sofern die Produktverteilung weiterhin genau wiedergegeben wird.

Von allen in Kap. 5 gezeigten Beispielen der normierten Konzentrationen als Funktion der Verweilzeit wird lediglich in Abb. 5-6 (S. 45, Butadien zu MSA am VPO-Katalysator) eine nur mäßige Kongruenz von Rechnung und Messung erzielt. Im Diagramm der Reaktor-selektivitäten und der Wertproduktausbeute über dem Umsatz ist die Übereinstimmung dagegen gut, die Ungenauigkeit beschränkt sich somit auf die einzige dimensionshafte Kenngröße, den Aktivitätsparameter k_{m1} . Der Verlauf der Eduktkonzentration über der Verweilzeit verrät, daß die Werte hier einer Kinetik gebrochener Reaktionsordnung gehorchen, also beispielsweise mit einem Ansatz des Typs $r = k \cdot c / (1 + B \cdot c)$ genauer wiedergegeben werden könnten (Abb. 6-4). Im Hinblick auf eine vergleichbare Beschreibung des Aktivitätsverhaltens wäre die erreichte, genauere Beschreibung der Meßwerte allerdings nur von begrenztem Nutzen, da mit dem Anpassungsparameter B das Krümmungsverhalten der Kurve variabel wird, was die Bestimmung eines Referenzumsatzes zum Vergleich der Umsetzungsgeschwindigkeit in verschiedenen Messungen erforderlich macht [49, 52].

Abb. 6-4 veranschaulicht diesen Sachverhalt: Angenommen die durchgezogene und gestrichelte Linie wären die exakte Repräsentation der Werte zweier Meßreihen, so wäre die Umsetzung bis zu einem Umsatz von ca. 72 % ($Y_{\text{Butadien}} = 0.28$) nach der durchgezogenen Linie schneller, bei größeren Umsatz aber nach der gestrichelten.

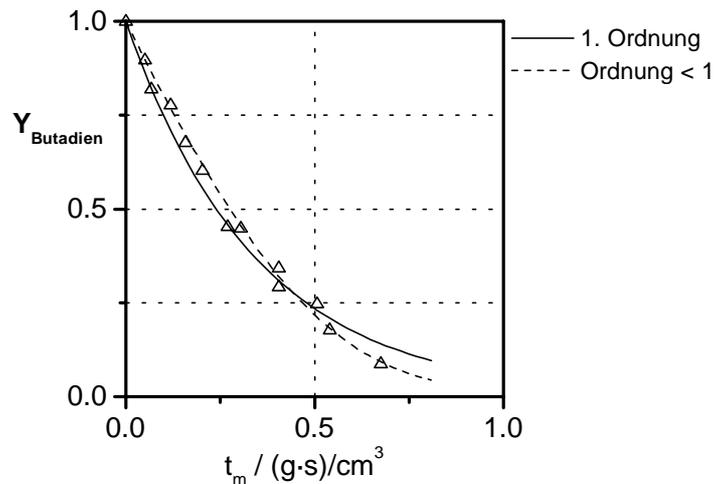


Abb. 6-4: Beschreibung der norm. Konzentration Butadiens mit Ansatz erster/ gebrochener Ordnung (Daten aus Abb. 5-6, S. 45)

Auch betreffend der anderen in Kap. 4 definierten Kenngrößen muß natürlich die Eindeutigkeit gewährleistet sein. Als unproblematisch können in diesem Zusammenhang die maximale Ausbeute am Wertprodukt und die Kornselektivität bez. der Wertproduktbildung bezeichnet werden, da für die Ermittlung dieser Größen lediglich zwischen den Meßwerten interpoliert bzw. über sie hinaus extrapoliert wird. Die Zuverlässigkeit dieser Werte ist nur dann eingeschränkt, wenn in weitem Bereich über die gemessenen Werte hinaus extrapoliert werden mußte.

Der Stabilitätsparameter, der die Geschwindigkeitskonstanten von Bildungsreaktion und Abreaktion eines Wertprodukts ins Verhältnis setzt, kann dagegen nicht aus jeder beliebigen Anordnung eines Reaktionsnetzes isoliert werden (Tab. 6-1). Wenn das Wertprodukt wie in Variante 5 sowohl über einen direkten als auch einen indirekten Pfad entsteht, ist das nicht möglich. Formal kann ein Stabilitätsparameter für die Methacrylsäure in Variante 3 berechnet werden. Das ist jedoch irreführend, da - wie in Kap. 5.3.1 dargelegt - keine klare Festlegung der Folgereaktion von Methacrolein aus den Meßdaten abgeleitet werden konnte.

Um Fehlinterpretationen zu vermeiden ist grundsätzlich darauf zu achten, daß aus der Anpassungsrechnung nur eine Kombination der Parameterwerte hervorgehen kann, welche zu einer minimalen Fehlersumme führt. Das verdeutlicht die Übersicht in Tab. 6-1: Die Varianten 2 und 4 sind bez. der Parameter k_{m23} und k_{m24} bzw. k_{m24} und k_{m34} nicht eindeutig (Kap. 5.3.1). Daher sollte einer der betreffenden Reaktionspfade gestrichen werden (\rightarrow Varianten 1 und 3), auch wenn die Umsetzung von Furan bzw. MA vermutlich über jeweils beide Reaktionswege abläuft.

Widersprüchlich erscheint zunächst die Aussage, die Variante 5 führe zu einer eindeutigen Lösung, nicht jedoch die Variante 2, der das gleiche Reaktionsnetz zu Grunde liegt. Tatsächlich bestimmen aber die konkreten Verläufe der Reaktorselectivitäten über dem Umsatz das Maß an Informationen, das aus ihnen gewonnen werden kann. Beginnt die Reaktorselectivität bez. eines bestimmten Produktes beispielsweise bei kleinem Umsatz mit einem Wert größer null und steigt im folgenden an, dann muß dieses Produkt in einer Parallel- *und* einer Folgereaktion gebildet werden (vgl. R_{MSA} in Abb. 5-3, S. 41). Umgekehrt kann aus einer monoton fallenden Kurve nicht geschlossen werden, das zugehörige Produkt entstehe ausschließlich direkt aus dem Edukt (vgl. R_{NP} in Abb. 5-7, S. 49).

Tab. 6-1: *Eindeutigkeit der Parameter in verschiedenen Varianten des Reaktionsnetzes (kinetische Ansätze nur 1. Ordnung)*

Variante	Reaktionsnetz	Eindeutigkeit bez.	
		λ_i	$k_{m,ij}$
1	<pre> graph LR B1[Butadien (1)] --> F2[Furan (2)] B1 --> NP3[NP (3)] F2 --> COx4[COx (4)] NP3 --> COx4 </pre>	λ_{Furan}, ja	ja
2	<pre> graph LR B1[Butadien (1)] --> F2[Furan (2)] B1 --> NP3[NP (3)] F2 --> COx4[COx (4)] F2 --> NP3 NP3 --> COx4 </pre>	λ_{Furan}, ja	nein
3	<pre> graph LR IB1[i-Buten (1)] --> MA2[MA (2)] IB1 --> MAS3[MAS (3)] MA2 --> COx4[COx (4)] MA2 --> MAS3 MAS3 --> COx4 </pre>	$\lambda_{MAS}, (ja)^*$	ja
4	<pre> graph LR IB1[i-Buten (1)] --> MA2[MA (2)] IB1 --> MAS3[MAS (3)] MA2 --> COx4[COx (4)] MA2 --> MAS3 MAS3 --> COx4 </pre>	$\lambda_{MAS}, nein$	$(ja)^*$
5	<pre> graph LR B1[Buten (1)] --> MSA2[MSA (2)] B1 --> NP3[NP (3)] MSA2 --> COx4[COx (4)] MSA2 --> NP3 NP3 --> COx4 </pre>	$\lambda_{MSA}, nein$	$(ja)^*$

* s. Text

Des Weiteren ist die Abreaktion von MSA in Variante 5 durch die kleine Geschwindigkeitskonstante k_{m24} gewissermaßen zeitlich von dem übrigen Reaktionsgeschehen getrennt. Die Bestimmung dieser kinetischen Konstante kann nur dann gelingen, wenn die Reaktion über den praktisch vollständigen Umsatz des Edukts hinaus weitergeführt wird. Gleiches gilt für die Konstante k_{m34} in Variante 4. In sämtlichen Reaktionsnetzen in Tab. 6-1 wurden die Substanzen bzw. Substanzgruppen Edukt, Wertprodukt, Nebenprodukte und CO_x berücksichtigt.

Die Zusammenfassung mehrerer Spezies, die nicht im Detail interessieren, zu Substanzgruppen ist ohne Zweifel vernünftig, darf aber nicht völlig willkürlich geschehen. Aus der Perspektive der Anpassungsrechnung könnte das Reaktionsnetz nach Variante 1 problemlos auf ein Dreiecksschema (Butadien, Furan, Verbrennungsprodukte) reduziert werden, während ein Dreiecksschema im Fall von Variante 5 nicht geeignet wäre, den ansteigenden Verlauf der Reaktorselectivität bez. MSA wiederzugeben.

In der Regel ist die Zusammenfassung von Spezies, die gleichartig reagieren, unproblematisch. So konnten 1-Buten und 2-Buten, die sich zudem schnell ineinander umwandeln, als Eduktgruppe behandelt werden, obwohl die Einführung einer Eduktgruppe in den meisten Fällen nicht sinnvoll ist.

6.2 Die partielle Oxidation von Butadien zu Furan

Vergleich mit Literaturdaten

Für die partielle Oxidation von Butadien konnte bislang kein Katalysator gefunden werden, der die Reaktion - im Hinblick auf ein industrielles Verfahren - mit genügend hoher Selektivität zum Wertprodukt Furan lenkt.

Die Übersicht gesammelter Literaturdaten in Abb. 6-5 zeigt, daß die Reaktorselectivität auch bei kleinen Umsätzen unterhalb 50 % bleibt und daß die maximale Ausbeute im gesamten Umsatzbereich auf etwa 20 % begrenzt ist. Eine Ausnahme bilden die Werte aus [6], sie heben sich deutlich von den übrigen Zahlen ab, die Furanausbeute erreicht knapp 30 %. Es handelt sich dabei um Messungen an einem **VPO-Katalysator** mit einem P/V-Verhältnis von 0.96, der nach der organischen Präparationsmethode hergestellt wurde. Die hohen Werte wurden nur bei einem ungewöhnlich niedrigen Verhältnis von Sauerstoff zu Butadien von 1.5 - 2 gemessen. Allerdings scheiterte ein umfangreich angelegter Reproduktionsversuch in [53]. Die besten Werte wurden dort bei einem Sauerstoff zu Butadien Verhältnis von 3 - 4 erzielt. Sämtliche Variationen des VPO-Katalysators einschließlich der Dotierung mit verschiedenen weiteren Metallen führten auf Ausbeutewerte unter 10 %. Nur die Messung an einem undotierten VPO-Katalysator, bei der das Frischgas zu 83 %

Wasser enthielt, erzielte 11 %. Die Literaturdaten deuten insgesamt daraufhin, daß an VPO-Katalysatoren maximal um 10 % Furan erreicht werden können.

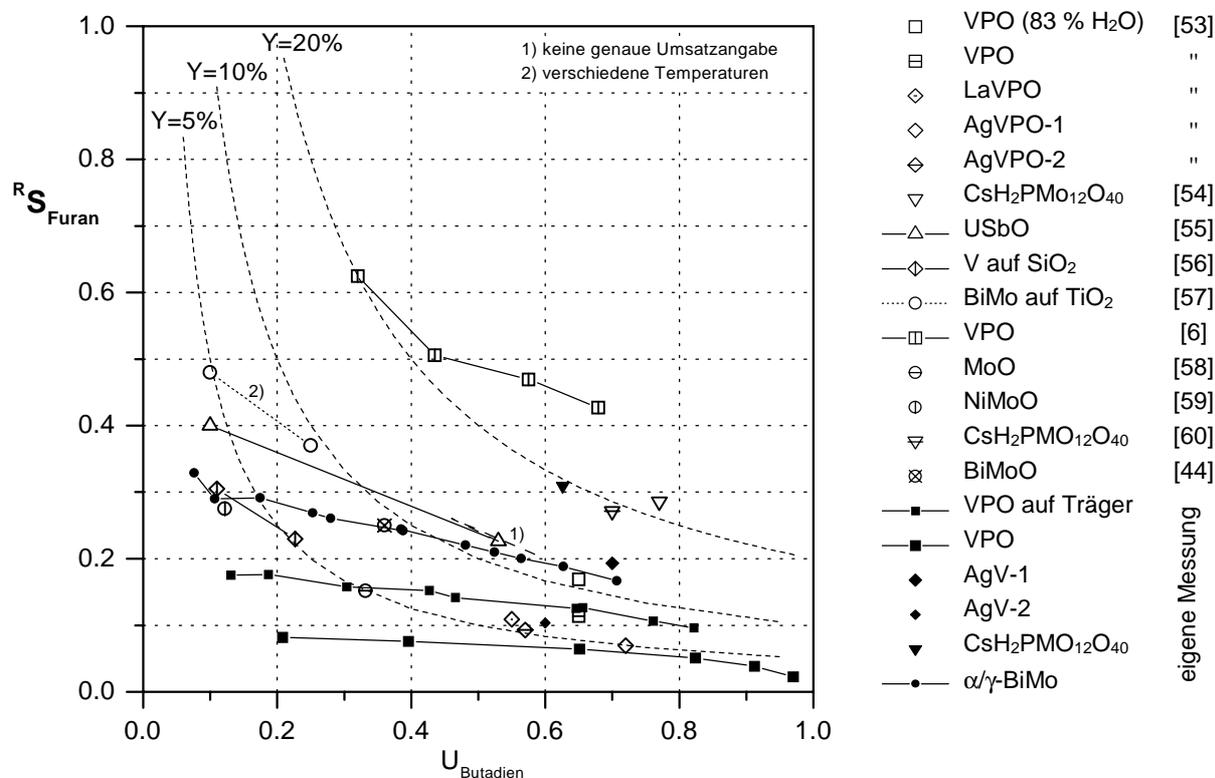


Abb. 6-5: Reaktorselektivität bez. Furan über dem Umsatz, Literaturdaten und eigene Meßwerte (s. a. Anhang Tab. 8-10, S. 115)

Die ausgefüllten Quadrate in Abb. 6-5 stehen für eigene Meßergebnisse an VPO-Katalysatoren. Die Aktivmaterialien der beiden eingesetzten Katalysatoren waren trotz gleichen P/V-Verhältnisses nicht identisch, doch die etwa doppelt so großen Selektivitätswerte im Fall des Schalenkatalysators (VPO auf Träger) deuten auf einen Effekt des Stofftransportes hin, zumal der Schalenkatalysator bez. der MSA-Bildung weniger selektiv war. Die durchgeführten Abschätzungen zum Vergleich der Zeitkonstanten von Reaktion und Diffusion bestätigen diese Interpretation (s. Anhang 8.4, S. 104). Die Abbildung verdeutlicht, daß neben den VPO-Katalysatoren (Quadrate) auch andere **V-Katalysatoren** (Rauten) nicht zu den geeigneten Substanzen zählen. Lediglich ein Wert (AgV-1, $R_{\text{MSA}} = 19\%$ bei $U = 70\%$) liegt oberhalb der 10 %-Ausbeute-Linie. Dieser stammt aus der eigenen Messung an einer nicht stabilen Ag-V-O-Phase (s. Kap. 5.1.4). Die Versuche eine definierte, unter Reaktionsbedingungen stabile Ag-V-O-Phase mit gleichen katalytischen Eigenschaften herzustellen, blieben erfolglos (z. B. AgV-2). Die Ergebnisse an silberhaltigen V-P-O-

Phasen aus [53] zeigen gegenüber den eigenen Ergebnissen an den Ag-V-O-Phasen keine Verbesserung.

Eine gute Übereinstimmung der Angaben zeigt sich bei den Selektivitätswerten bez. der Reaktion an der **Heteropolysäure** $\text{CsH}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. In einer breit angelegten Reihenuntersuchung fand Ai [60] heraus, daß das einfache Cäsiumsalz dieser Heteropolysäure die besten Resultate ermöglicht. Zahlreiche andere Kationen oder der Austausch mehrerer Wasserstoffatome bewirkten schlechtere Ergebnisse. Mit etwa 20 % Ausbeute heben sich diese Werte von den anderen erkennbar ab. Allerdings blieb dieser Wert bei der eigenen Messung nicht über mehrere Tage auf dem hohen Niveau. Umsetzungsgeschwindigkeit und Selektivität zu Furan sanken allmählich, weshalb die Messungen an der Heteropolysäure nur an dieser Stelle vergleichend erwähnt werden und keine weitergehende Auswertung der Reaktionskinetik durchgeführt wurde. Der Grund für die instationären Werte war hier nicht wie im Fall des oben erwähnten Ag-V-Katalysators eine Phaseninstabilität des Materials, vielmehr kam es zu einer Verkokung. In [54] und [60] werden diesbezüglich keine Angaben gemacht.

In diesem Kontext erscheinen neben der U-Sb-O-Phase [55] die **Bismutmolybdate** als die derzeit geeignetsten Katalysatoren für die partielle Oxidation von Butadien zu Furan. Bei der eigenen Messung wurde an der 50 %igen Mischung aus α - und γ -Phase (insgesamt $\text{Bi}/\text{Mo} \approx 1$) eine Ausbeute von knapp 12 % erzielt. Der Wert aus [44] an einem ähnlichen Bismutmolybdat bei allerdings anderen Reaktionsbedingungen (490 °C, $x_{\text{O}_2} = 20$ % gegenüber 400 °C, $x_{\text{O}_2} = 7$ %) deckt sich mit der eigenen Beobachtung. Vielversprechend erscheinen auch die Werte aus [57], bei der das Bi/Mo -Verhältnis ebenfalls eins betrug. Der Katalysator enthielt dort nur 10 %-Gew. Bismutmolybdat, die in einer Matrix aus TiO_2 (Anatas) fein verteilt wurden. Unklar bleibt, ob diese Werte zeitlich stabil sind, da im weiteren der Arbeit von erheblicher Restrukturierung der Kristallphase des TiO_2 (Kristallitgröße, Umwandlung in Rutil) während der Reaktion die Rede ist.

Die Reaktorselectivität und maximale Ausbeute an Furan

Interessant wäre betreffend der letztgenannten Ergebnisse in jedem Fall die Angabe weiterer Werte der Reaktorselectivität für höhere Butadienumsätze bei konstanter Temperatur. Insbesondere bei Wertprodukten, die schnell weiterreagieren, erlaubt die Messung nur eines Wertes der Reaktorselectivität keine Beurteilung der Eignung des Katalysators. Zur Steigerung des Umsatzes wird wie in [57] häufig bei sonst konstanten Reaktionsbedingungen die Temperatur erhöht, da dies in der Regel den geringsten Aufwand bedeutet. Ein derartiges Vorgehen liefert jedoch nur dann aussagekräftige Daten, wenn weitere Messungen am gleichen Katalysator eine Temperaturunabhängigkeit der Produktverteilung bestätigen. Anderenfalls resultieren irreführende Informationen, wie die in Abb. 6-6 zusammen-

gestellten Daten der eigenen Messung an der β -Phase des Bismutmolybdat verdeutlichen. Die ausgefüllten Symbole repräsentieren diejenigen Meßwerte, die bei etwa identischer Verweilzeit der Reaktionsgase am Katalysator jedoch bei verschiedenen Temperaturen (360-440 °C) erhalten wurden. Der ansteigende Verlauf der Reaktorselectivität bei steigendem Umsatz vermittelt eine falsche Vorstellung von den tatsächlichen Gegebenheiten. Die Meßwerte, die bei konstanter Temperatur (380, 440 °C) aufgenommen wurden, belegen, daß auch hier die Reaktorselectivität aufgrund der schnellen Weiterreaktion des Furans mit dem Umsatz deutlich abfällt.

Sofern die Produktverteilung mit nur einem Zahlenwert charakterisiert werden soll, bietet sich die Angabe des Maximums der Furanausbeute an. Die Bestimmung des Maximums erfordert jedoch ebenfalls die Variation der Kontaktzeit der Reaktionsgase am Katalysator bei konstanter Temperatur. Einige der in Abb. 6-5 eingetragenen Daten sind solche Maximalwerte, wie auch diejenigen, die die Heteropolysäure betreffen. Die Information bleibt aber unvollständig, bei Betrachtung der Abb. 6-5 stellt sich die Frage, ob an der Heteropolysäure - abgesehen von dem Problem der Verkokung - die Umwandlung von Butadien in Furan nicht mit relativ hoher Selektivität von beispielsweise 60 % durchgeführt werden könnte, wenn der Umsatz auf ca. 10 % begrenzt würde. Die eigene Messung hat jedoch ergeben, daß dies nicht möglich ist, auch bei geringen Umsätzen lag die Reaktorselectivität stets unter 40 %.

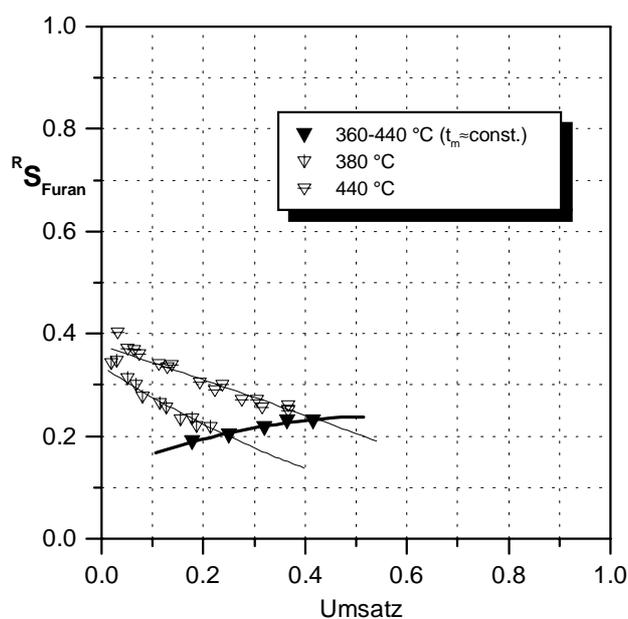


Abb. 6-6: Reaktorselectivität bez. Furan über dem Umsatz, für Katalysator β -BiMo mit Edukt Butadien; $T_R=360-440$ °C, $x_{\text{Butadien}}=2$ %, $x_{\text{O}_2}=7$ %, $x_{\text{H}_2\text{O}}=10$ %

Diese Überlegungen zeigen, daß zur erschöpfenden Beschreibung des Selektivitätsverhaltens wenigstens zwei Zahlenwerte benötigt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zu diesem Zweck in der Regel die Kornselektivität bez. des Wertprodukts sowie die maximale Ausbeute am Wertprodukt bestimmt, alternativ könnten auch Kornselektivität und Stabilitätsparameter herangezogen werden (vgl. Kap. 4.4).

Die hohe Reaktivität des Furanmoleküls machen die Meßergebnisse des weiteren besonders abhängig vom potentiellen Einfluß der Diffusionsprozesse im Katalysatorkorn. Wie oben angesprochen, sind die niedrigeren Werte der Furanausbeute am VPO-Katalysator verglichen mit denen am „VPO auf Träger“ (Abb. 6-5, eigene Ergebnisse) auf den Stofftransporteinfluß zurückzuführen.

Abb. 6-7 zeigt, daß unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen die maximale Furanausbeute wesentlich stärker zurückgeht als die von MSA, wenn das Verhältnis der Zeitkonstanten für Diffusion und Reaktion (Thiele-Zahl) ansteigt. Zur Berechnung der Kurvenverläufe in Abb. 6-7 wurden die Kenngrößen Kornselektivität und Stabilitätsparameter aus Tab. 5-1 und 5-6 mit den Gl. 8-32, 8-34 (S. 117) und 4-24 (S. 37) ausgewertet.

Ein Einfluß des Stofftransports auf die beobachteten Meßgrößen ist vor allem dann zu erwarten, wenn ein Katalysator hoher Aktivität bei großer charakteristischer Länge der Formkörper zum Einsatz kommt. Mit hoher Geschwindigkeit wird Butadien an den V-P-Oxiden, mit niedriger Geschwindigkeit an den Bismutmolybdaten umgesetzt. In [53] wurde ein VPO-Granulat (1.25 – 2.5 mm) eingesetzt, möglicherweise sind jene Ergebnisse von Effekten des Stofftransportes überlagert.

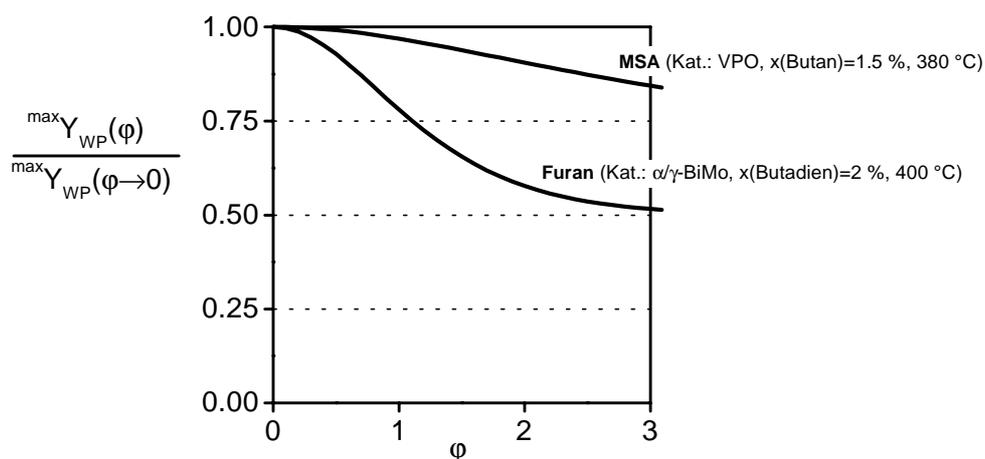


Abb. 6-7: Relative Abnahme der maximal erreichbaren Wertproduktausbeute als Funktion der Thiele-Zahl für das relativ stabile Wertprodukt MSA ($\lambda_{MSA}=25$) und das weniger stabile Furan ($\lambda_{Furan}=0.33$)

Geringe Selektivität zu Furan

Von den thermodynamischen Daten her ist die Reaktion von Butadien zu Furan nicht limitiert, somit kann theoretisch eine Umwandlung mit 100 %iger Selektivität erreicht werden. Eine auf Wissenschaft oder Empirie basierende Anleitung zur Herstellung eines für eine beliebige Reaktion „maßgeschneiderten“ Katalysators existiert jedoch nicht. Heterogen katalysierte Reaktionen sind derart komplex, daß selbst das Verständnis gut funktionierender und intensiv erforschter Systeme Schwierigkeiten bereitet, besonders gilt dies für die Reaktion an Oberflächen, die so uneinheitlich aufgebaut sind wie die von Mischoxiden. Bei der Suche nach neuen Katalysator kann zwar auf Erfahrungswerte zurückgegriffen, letzten Endes muß aber einfach ausprobiert werden.

Angenommen es wurde ein geeignetes Aktivmaterial gefunden, das die gewünschte Molekülspezies mit hoher Selektivität bildet, so bleibt bei partiellen Oxidationen darüber hinaus die Schwierigkeit, die exergonische Reaktionsabfolge



genau an der richtigen Stelle zum Stillstand kommen zu lassen. Letztgenanntes erfordert zwei voneinander unabhängige Eigenschaften des Katalysators: Zum einen muß das auf der Katalysatoroberfläche zunächst noch gebundene Wertproduktmolekül ohne weitere Umwandlung desorbieren können, zum anderen sollte die katalytische Oberfläche eine möglichst geringe Aktivität für die weitere Umsetzung des Wertproduktes bieten.

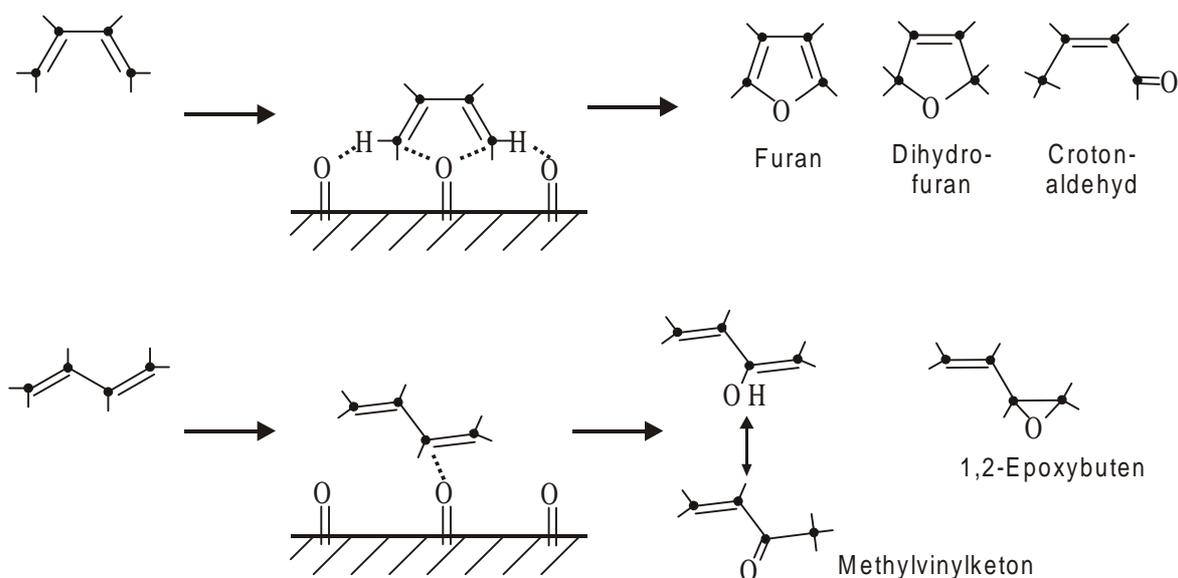


Abb. 6-8: Mögliche primäre Oxidationsprodukte des Butadiens

Wie in Abb. 6-8 schematisch dargestellt ist, kann Furan zusammen mit Dihydrofuran, Crotonaldehyd, Methylvinylketon und 3,4-Epoxybuten als primäres Oxidationsprodukt angesehen werden und steht somit ganz am Anfang der (selektiven) Reaktionskette.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur in wenigen Fällen in geringen Mengen andere primäre Oxidationsprodukte als Furan detektiert. Lediglich in einer Messung an der Heteropoly-säure bei relativ niedriger Temperatur von 320 °C entstanden etwa 5 % Crotonaldehyd. Offenbar ist die Furanbildung bei Temperaturen deutlich über 300 °C gegenüber der Bildung der anderen Produkte begünstigt. 3,4-Epoxybuten läßt sich selektiv an einem Silberkatalysator herstellen, bei höherer Temperatur entsteht daraus Dihydrofuran (vgl. Kap. 2.4).

Die Daten in Abb. 6-5 zeigen zum einen, daß die eingesetzten Materialien die geforderte geringe Aktivität bez. der Oxidation von Furan nicht aufweisen (starker Abfall der Reaktor-selektivität mit zunehmendem Umsatz). Die Geschwindigkeitskonstante für die Weiterreaktion Furans ist im Fall des α/γ -Bismutmolybdat's beispielsweise um den Faktor drei größer als diejenige für die Bildung des Furans ($\lambda_{\text{Furan}}=0.33$). Zum anderen ist zu sehen, daß die Selektivität bez. der Furanbildung auch ohne den Einfluß der relativ schnellen Folgereaktion, d. h. zu Beginn des Reaktionsgeschehens (\rightarrow Kornselektivität), mäßig ist. Die höchste Kornselektivität betrug bei den eigenen Messungen knapp 38 % (β -Bismutmolybdat, 440 °C). Eine Extrapolation der Literaturwerte gegen Umsatz null ist nicht möglich; die angegebenen Reaktor-selektivitäten deuten aber auf Werte der Kornselektivität von etwas über 50 % für das Bismutmolybdat auf Titanoxid und etwas über 40 % für das Uran-Antimon-Oxid hin.

Ob die Katalysatoren die Formierung von Furan aus Butadien generell nur mit mäßiger Selektivität erlauben, oder ob lediglich die Desorption des Furanmoleküls bzw. dessen Vorläufer von der Oberfläche nicht oder nur teilweise gelingt, kann ohne weitere Untersuchungen nicht gesagt werden. Im Fall des VPO-Katalysators kann jedoch davon ausgegangen werden, daß die MSA-Bildung über die Zwischenstufe Furan abläuft (s. Kap. 6.3). Das gilt sogar für die Reaktion des Butans bei der praktisch keine organischen Nebenprodukte in der freien Gasphase beobachtet werden können. Bei der Reaktion des Butans wurden Werte der Kornselektivität bez. MSA von über 70 % ermittelt (Tab. 5-1), folglich muß Furan als Vorstufe mit mindestens ebenso hoher Selektivität entstehen.

Partielle Oxidation an Bismutmolybdaten

Bereits 1964 führte Adams [44] die partielle Oxidation von Butadien an einem Bismutmolybdat-Katalysator durch. Dabei handelte es sich jedoch in erster Linie um eine ergänzende Messung zur Reaktion der Butene und Propen, Butadien stellte zu jener Zeit kein attraktives Ausgangsmaterial dar (s. Kap. 2.1). Das eingesetzte Bismutmolybdat bestand vermut-

lich aus einer Mischung von α - und γ -Phase, wie aus den Angaben zur Präparation ($\text{Bi}/\text{Mo}=1$, $T_{\text{Kalz.}}=450\text{ °C}$) geschlossen werden kann. Die β -Phase entsteht erst bei Temperaturen oberhalb etwa 550 °C [61, 62] (Tab. 6-2).

Tab. 6-2: Die wichtigsten Phasen im System Bi-Mo-O

Bi/ Mo = 2/ 1	Bi/ Mo = 2/ 2	Bi/ Mo = 2/ 3
	$T_{\text{Kalz.}} > 550\text{ °C}$:	
γ -Phase (Bi_2MoO_6)	β -Phase ($\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$)	α -Phase ($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$)
	$T_{\text{Kalz.}} < 550\text{ °C}$:	
	α - + γ -Phase	

Die katalytischen Eigenschaften der Bismutmolybdate hängen wesentlich von deren Zusammensetzung ab. Bei Betrachtung der reinen Phasen steigt der Aktivitätsparameter mit dem Mo-Gehalt (Abb. 6-9). Das entspricht der Erwartung, da die Anzahl der sauren Zentren (Mo^{6+}) im Oxid zunimmt, an denen die Aktivierung des Olefins erfolgt [63]. Vergleicht man nicht wie in Abb. 6-9 die Aktivität bez. aller Reaktionspfade des Butadiens sondern nur die Aktivität bez. derjenigen Reaktionspfade, die zu partiell oxidierten Produkten führen, dann werden die Unterschiede noch größer.

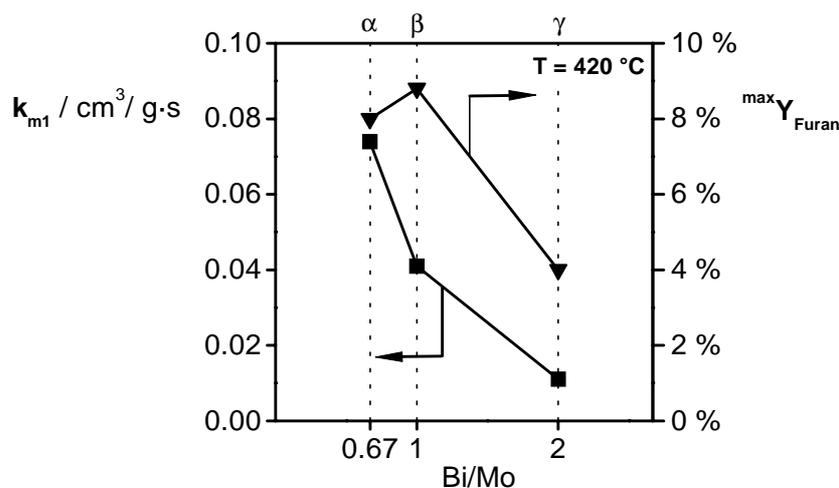


Abb. 6-9: Aktivitätsparameter und maximale Furanausbeute in Abhängigkeit von dem Bi/Mo-Verhältnis (α -, β - und γ -Phase, $x_{\text{Butadien}}=2\%$, $x_{\text{O}_2}=7\%$, $x_{\text{H}_2\text{O}}=10\%$)

Von allen getesteten Bismutmolybdaten ist mit anderen Worten die α -Phase die aktivste für die Umsetzung von Butadien zu organischen Produkten. Die Ausbeute an Acrolein übertrifft an dieser Phase die von Furan, außerdem werden nennenswerte Mengen ($> 2\%$) von Acrylsäure und MSA gebildet. Die Summe aller partiell oxidierten Substanzen erreicht maximal zwischen 25 und 30%. Die Selektivität zum Zielprodukt Furan ist dagegen nicht höher als bei Einsatz der β -Phase, wobei hinsichtlich der β -Phase die starke Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung zu beachten ist.

Die höchste Furanausbeute wurde mit 11.7% an der Mischung aus 50%-Gew. α - und γ -Phase gemessen. Da Aktivitätsparameter und maximale Ausbeute nicht nur das rechnerische Mittel der Werte aus der Messung an den Einzelphasen übersteigen, sondern insgesamt ein neues Maximum darstellen, kann hier von synergistischem Zusammenwirken der Einzelphasen in der Mischung gesprochen werden. Bei der partiellen Oxidation des Propens zu Acrolein war dieses Phänomen schon früher beobachtet worden [61, 64, 65], und zwar in stärkerer Ausprägung. Während in jenen Messungen die Selektivität bereits bei kleinem Umsatz deutlich erhöhte Werte erreichte [65], zeigt der Vergleich der Kenngrößen aus Tab. 5-6 (S. 50), daß für die Reaktion des Butadiens der positive Effekt im wesentlichen auf den Stabilitätsparameter beschränkt ist. Die Kornselektivität bez. Furan ist gegenüber der α -Phase nur leicht verbessert, sie erreicht aber nicht einmal die Werte der β -Phase.

Zu den effizientesten Katalysatoren für die Reaktion von Propen und i-Buten zu Acrolein und Methacrolein zählen Mischungen aus zumeist mehreren Oxiden, von denen eines eine BiMo- oder BiW-Phase ist. Der Einsatz der Oxidmischung bringt verglichen mit den Einzelphasen drastisch vergrößerte Ausbeuten am Wertprodukt bei ebenfalls drastisch vergrößerter Umsetzungsgeschwindigkeit [49, 66, 67]. Delmon erklärt das in der umfassenden Übersicht in [68] mit einer Phasenkooperation, die einen „Sauerstoff-Spillover“ von der Donator- zur Akzeptorphase hervorruft. Der so übertragene Sauerstoff wird direkt in das Kristallgitter der für die Reaktion aktiven Phase eingebaut, von wo aus er das Eduktmolekül selektiv zum Zielprodukt oxidieren kann.

Die eigenen Experimente, mit denen versucht wurde jenen Synergismus für die Oxidation von Butadien herbeizuführen, blieben erfolglos und belegten damit den grundsätzlich verschiedenartigen Ablauf der betrachteten Reaktionen. Wie in Abb. 6-10 zu sehen ist, erfährt die Ausbeute an Methacrolein bei Verwendung eines geeigneten Mischoxids eine beachtliche Steigerung. Die Furanausbeute bleibt dagegen konstant bzw. sinkt sogar etwas im Fall des BiW/FeCoMo-Oxids. Auffallend ist hier auch die große Differenz in der Umsetzungsgeschwindigkeit der Kohlenwasserstoffe; i-Buten reagiert um ein vielfaches schneller, obwohl auch Butadien prinzipiell als ein reaktives Eduktmolekül bezeichnet werden kann (vgl. Messungen am VPO-Katalysator, Kap. 5.1.4).

Der letztgenannte Katalysator wurde speziell für die Reaktion des *i*-Butens entwickelt [48]. Die in ihm enthaltenen (mehreren) Phasen lassen sich zudem nicht eindeutig nach den oben angesprochenen Funktionen einteilen [49]. Für detailliertere Untersuchungen betreffend einer möglichen Phasenkooperation wurde deshalb mit der Mischung aus β -Bismutmolybdat und Antimonoxid ein zweiphasiges Oxid mit klarer Trennung der Funktionen präpariert (Sb-Oxid: Sauerstoffdonator, BiMo-Oxid: Sauerstoffakzeptor, Ort der selektiven Reaktion[47, 68]). Die gegenseitige Beeinflussung der beiden Phasen hinsichtlich ihrer katalytischen Wirkung ist temperaturabhängig: Bei Temperaturen von 380 und 400 °C weichen Aktivitätsparameter und Kornselektivität kaum von den aus den Messungen an den separaten Phasen berechneten Mittelwerten ab, bei 420 und 440 °C aber ist der Aktivitätsparameter größer, die Kornselektivität kleiner als der Mittelwert (Abb. 6-11). Der Aktivitätsparameter erreicht bei 440 °C zwar fast den doppelten Wert des berechneten Mittels, die gegenseitige Beeinflussung bleibt jedoch vergleichsweise schwach. Trotzdem zeigt die Tendenz klar, daß mit steigender Temperatur die Bildung höher oxidierter Produkte von der steigenden Wechselwirkung zwischen den Phasen begünstigt wird.

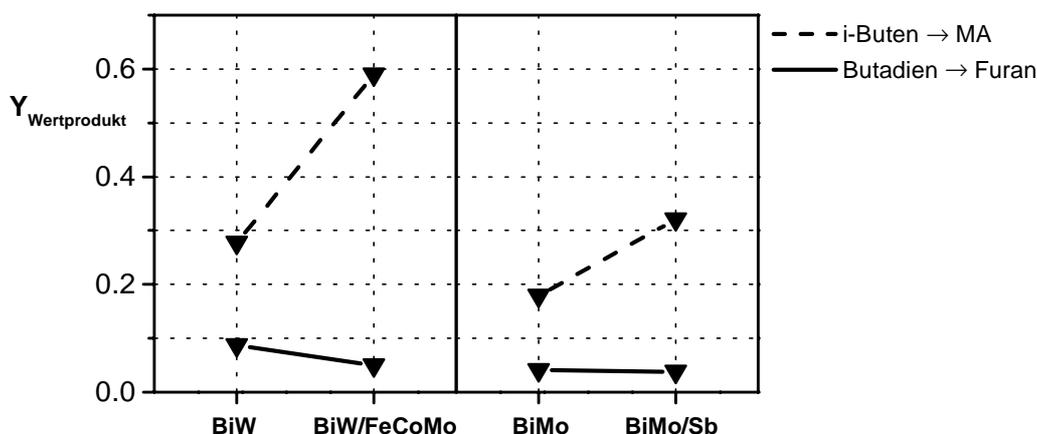


Abb. 6-10: Veränderung der Wertproduktausbeute bei Einsatz eines Mischoxids im Vergleich zum reinen Oxid bei der Reaktion des *i*-Butens und des Butadiens (links: Daten aus Tab. 5-11, 5-12; rechts: Daten aus 5-8, 5-9)

Insgesamt deuten die erhaltenen Ergebnisse an den verschiedenen Bi-Mo-Oxiden auf eine besondere Funktionsweise hin, die jene Substanzen nicht zu Universalkatalysatoren für partielle Oxidationen macht. Gleichwohl sie in der heterogenen Katalyse breite Anwendung finden und auch für die Reaktion von Butadien zu Furan eine gewisse Selektivität bieten, zeigt doch die Betrachtung aller Ergebnisse, daß Bismutmolybdate mit hoher Selektivität vor allem solche Reaktionen katalysieren, bei denen das Eduktmolekül in Al-

lylstellung (d. h. benachbart zur isolierten Doppelbindung) oxidiert wird [69, 70]. Neben den oben erwähnten Beispielen ist hier die oxidative Dehydrierung von 1-Buten zu Butadien zu nennen. Der erste Reaktionsschritt ist auch hier die Abstraktion eines allylischen H-Atoms. Die Entfernung des auf der Katalysatoroberfläche gebundenen Intermediärs erfolgt dann aber nicht wie im Fall des Propens oder i-Butens unter Einbau eines Sauerstoffatoms sondern unter Entfernung eines weiteren Wasserstoffatoms [44, 71].

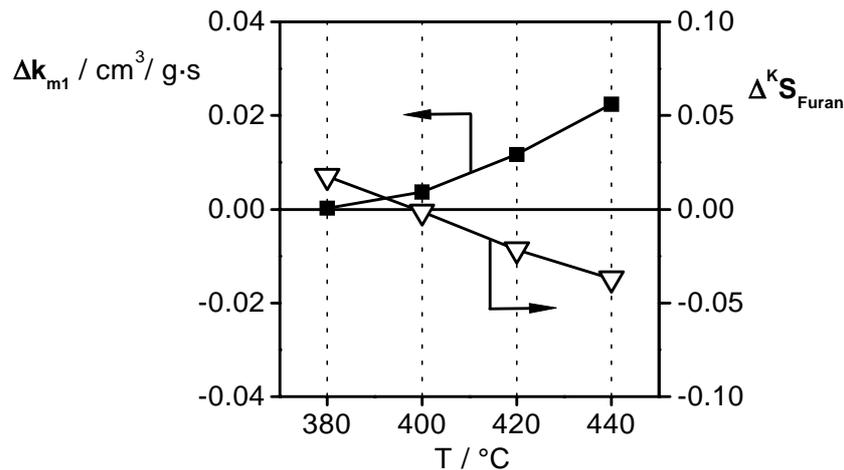


Abb. 6-11: Abweichung des Aktivitätsparameters und der Komselektivität bez. Furan vom berechneten Mittel durch Zunahme der Wechselwirkungen zwischen BiMo- und Sb-Oxid mit der Temperatur (Daten aus Tab. 5-10)

6.3 Die partielle Oxidation am Vanadylpyrophosphat mit Zielprodukt MSA

Der Katalysator und die Reaktion des Butans

In den vergangenen zwei Jahrzehnten war das V-P-O-System als Katalysator für die selektive Oxidation von n-Butenen und vor allem von n-Butan Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten und Patentschriften, eine Übersicht vermitteln [15, 72, 73]. Für die eigenen Experimente sollte ein typischer, nach aktuellem Kenntnisstand präparierter VPO-Katalysator eingesetzt werden.

Die in der Literatur beschriebenen Präparationsmethoden sind äußerst zahlreich, doch zeichnet sich bezüglich der optimalen Präparation des VPO-Katalysators inzwischen in den meisten Punkten eine Konvergenz der Meinungen und Erkenntnisse ab. Es hat sich gezeigt, daß eine Präparation in organischem Medium bevorzugt in Alkoholen wie Allylkohol, i-Butanol etc. kombiniert mit einem ebenfalls organischen Reduktionsmittel ($V^{5+} \rightarrow V^{4+}$) bessere Katalysatoren ergibt als die „klassische“ Präparation in Wasser mit Reduktionsmittel Salzsäure [74, 75]. Dies wird im wesentlichen mit einer günstigeren Morphologie des im organischen Medium gefällten Vorläufers begründet, der weniger kristallin ist und zu höheren spezifischen Oberflächen des späteren Aktivmaterials führt.

Auch hinsichtlich der Kristallphase sowohl des VPO-Vorläufers als auch des Aktivmaterials kann auf weitgehend gesicherte Erkenntnisse zurückgegriffen werden. Der Vorläufer besitzt die Zusammensetzung $VOHPO_4 \cdot 0.5 H_2O$, das resultierende Aktivmaterial ist die Vanadylpyrophosphat-Phase $(VO)_2P_2O_7$ [16, 76, 77]. Das Vanadium im VPO-Katalysator weist allerdings eine durchschnittliche Oxidationsstufe von über vier auf, neben 4-wertigem Vanadium existiert auch in Anteilen unter 10 % 3- und 5-wertiges [73, 78]. Der VPO-Katalysator ist also nicht 100 % phasenrein.

Ein P/V-Verhältnis von weniger als eins läßt den Anteil an V^{5+} steil ansteigen und wirkt sich negativ auf die erreichbare MSA-Ausbeute aus. Im Hinblick auf die Selektivität liegt das optimale P/V-Verhältnis bei etwas über eins, wobei eine Abhängigkeit von der Präparationsmethode (organisch-wässrig) zu beachten ist [75]. Die Kalzination des Vorläufers wird entweder in sauerstofffreier Atmosphäre bei 400 – 450 °C oder in Luft unter stufenweiser Anhebung der Temperatur bis 380 °C durchgeführt. In beiden Varianten wird unmittelbar darauffolgend die Reaktionsmischung aus Butan und Luft über den Katalysator geleitet [79]. Schließlich bildet sich der selektive VPO-Katalysator erst unter Reaktionsbedingungen aus. In der ersten Stunden ist eine starke Zunahme sowohl der Aktivität als auch der Selektivität zu beobachten, nach mindestens 100 Stunden ist der Katalysator „äquilibriert“, und es können stationäre Meßwerte beobachtet werden [80].

Neben der Röntgendiffraktometrie wurde die partielle Oxidation von n-Butan zur Charakterisierung des verwendeten VPO-Katalysators herangezogen. Die ausgefüllten Punkte im Diagramm der Reaktorselectivität zu MSA (Abb. 6-12) markieren die eigenen Meßwerte, die hier zusammen mit vergleichbaren Literaturwerten über dem Umsatz aufgetragen sind. Sofern in der jeweiligen Literaturstelle verschiedene VPO-Katalysatoren getestet wurden, handelt es sich um die höchsten Werte.

Abb. 6-12 belegt die erfolgreiche Präparation eines typischen VPO-Katalysators; die eigenen Meßwerte liegen im oberen Bereich der gesammelten Daten. Es ist außerdem zu sehen, daß in den meisten Arbeiten nur ein Wert über dem Umsatz ermittelt wurde, womit das Selektivitätsverhalten nicht erschöpfend beschrieben wird. Der Vergleich der eigenen

Messung mit [42] (identische Reaktionsbedingungen: $T=380\text{ }^{\circ}\text{C}$, $x_{\text{Butan}}=1.5\%$, $x_{\text{O}_2}=20\%$) zeigt nämlich, daß die Abhängigkeit der Reaktorselectivität vom Umsatz unterschiedlich stark ausgeprägt sein kann: Bei kleinem Umsatz liegen hier die Werte dicht beieinander, bei hohem Umsatz ist eine erhebliche Differenz zu sehen.

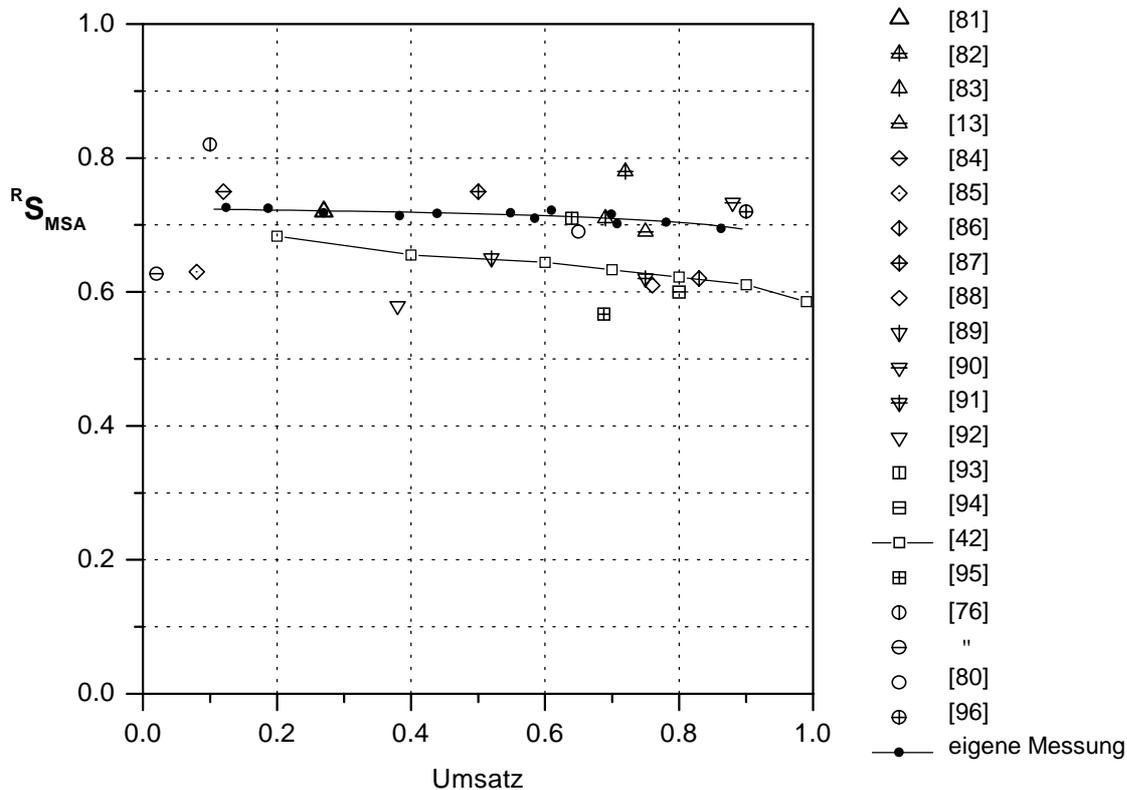


Abb. 6-12: Reaktorselectivität bez. MSA an VPO-Katalysatoren über dem Umsatz, Literaturdaten und eigene Meßwerte; (s. a. Anhang Tab. 8-9, S. 114)

Reaktionsverlauf und Intermediäre

In Abb. 6-13 sind für den VPO-Katalysator qualitativ die gemessenen Verläufe der Reaktorselectivität zu MSA bei Einsatz der Edukte Butan, Butadien und Buten über dem Umsatz dargestellt. Für die ungesättigten Edukte sind wegen des erheblichen Stofftransporteinflusses (vgl. Anhang 8.4) zusätzlich die bei Einsatz des Schalenkatalysators VPO-S erhaltenen Kurven eingetragen.

In jedem Fall wird die grundsätzlich verschiedenartige Reaktionsabfolge bei Edukt Butan bzw. den Olefinen sichtbar: Ein wesentlicher Anteil des MSA entsteht bei den Olefinen indirekt, d. h. über Zwischenprodukte, während bei Edukt Butan die MSA-Bildung ausschließlich über den direkten Pfad verläuft.

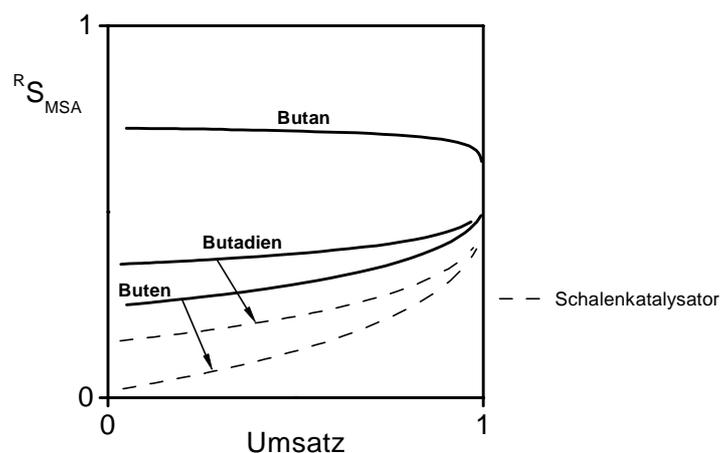


Abb. 6-13: Verlauf der Reaktorselectivität zu MSA bei Einsatz verschiedener Edukte (VPO-Katalysator)

Das Produktspektrum ist bei der Reaktion des Butans ungewöhnlich schmal: Über den gesamten Umsatzbereich blieb die Ausbeute aller partiell oxidierten Nebenprodukte bei allen Messungen unter 1 %. Die nächstliegende Schlußfolgerung ist, daß die Reaktionen von Butan und ungesättigten Kohlenwasserstoffen nach prinzipiell verschiedenen Mechanismen ablaufen. Das allerdings wird nach wie vor kontrovers diskutiert. Gemäß [79, 99] sind die beobachteten Unterschiede allein eine Konsequenz der Kinetik und Oberflächenbedeckung. Die Butene und Butadien reagieren etwa um den Faktor zehn schneller (vgl. Tab. 5-1, 5-2) und adsorbieren stärker an der Katalysatoroberfläche als Butan. Dies führt dazu, daß einerseits die Oberflächenkonzentrationen des Edukts und der intermediären Spezies höher sind und andererseits die Verfügbarkeit von Gittersauerstoff für eine Oberflächenspezies kleiner ist. Somit kann die in Abb. 6-14 dargestellte Reaktionsfolge für die Oxidation von Olefinen und Butan Gültigkeit haben trotz der stark unterschiedlichen Bildung von Nebenprodukten. Andere Forschergruppen favorisieren dagegen für Butan einen alternativen Reaktionsablauf, der die Zwischenstufe einer als „oxidisches Butan“ bezeichneten Spezies [97, 98] beinhaltet.

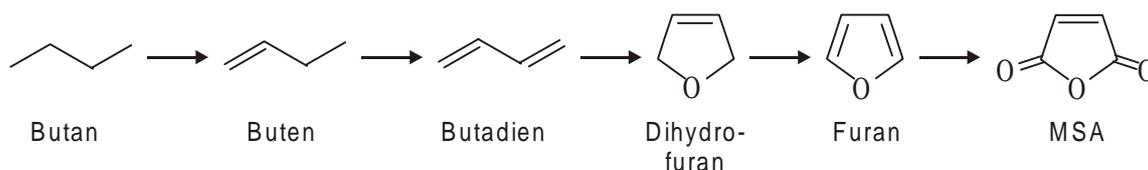


Abb. 6-14: Reaktionsfolge Butan \rightarrow MSA am VPO-Katalysator nach [79, 99]

Einsatz ungesättigter Edukte und Eduktmischungen

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe konnten nicht mit gleich hoher Selektivität zu MSA umgesetzt werden wie Butan. Dieser Befund deckt sich mit den Literaturangaben, Ausbeuten um 50 % (vgl. Tab. 5-2) an einem Vanadylpyrophosphat-Katalysator bei einem Eduktanteil von ≤ 1 % im Frischgas wurden z. B. in [16, 74, 100] gemessen.

Insgesamt streuen aber die Angaben in einem weiten Bereich. Zudem sind für die Reaktion der ungesättigten Edukte auch andere Katalysatoren geeignet. Butadien kann mit Ausbeuten bis 60 % (1-Buten nur etwas über 50 %) an Mischoxiden auf MoO_3 -Basis zu MSA umgesetzt werden [58, 101].

Die selektive Oxidation sämtlicher unverzweigter C_4 -Kohlenwasserstoffe gelingt indes nur mit dem VPO-Katalysator. Eine interessante Rohstoffbasis für die Produktion von MSA könnte daher die C_4 -Mischung des Raffinat II sein. Die Auftrennung der Mischung in die einzelnen Komponenten ist aufwendig (vgl. Kap. 2), wodurch die partielle Oxidation zu einem Wertprodukt eine wirtschaftliche Alternative darstellt.

Der Vergleich betreffend die Messungen mit Raffinat II ($x_{\text{Raff2}} = 1$ %) und der Butan/ 2-Buten-Mischung ($x_{\text{Butan}} = 0.22$ % / $x_{2\text{-Buten}} = 0.78$ %) in Abb. 5-4, S. 43 zeigt einen fast identischen Verlauf der Reaktorselectivität in beiden Fällen. Die um 1-2 % niedrigeren Werte bei Einsatz des Raffinat II sind auf den *i*-Buten Anteil von 2.8 % zurückzuführen, denn von diesem Kohlenwasserstoff ist keine Reaktion zu MSA zu erwarten. Des weiteren zeigt der Vergleich zwischen den Messungen mit der Butan/ 2-Buten-Mischung und 2-Buten allein ($x_{2\text{-Buten}} = 0.78$ %), daß die Mischung in weitem Umsatzbereich zu einer identischen Produktverteilung führt (Abb. 5-5, S. 44), daß somit Butan zunächst wie eine Inertkomponente durch den Reaktor geht.

In den Messungen mit Eduktmischungen konnte die zur Verfügung stehende Analytik nur die Summenkonzentration von Butan und Butadien bestimmen, Vergleiche mit den anderen Messungen deuten aber daraufhin, daß bei höheren Verweilzeiten ein kleiner Anteil des Butans doch reagiert haben muß. Eine genauere Interpretation ermöglicht die in Abb. 6-15 dargestellte Berechnung. Aus den Messungen bei Einsatz der einzelnen Kohlenwasserstoffe wurden die Geschwindigkeitskonstanten k_{mij} bei 380 °C ermittelt (Zahlenwerte in Abb. 6-15, oben). Diese wurden nun für die Berechnung der Konzentrationsverläufe bei Einsatz der Mischung herangezogen. Dabei wurden die folgenden Annahmen zu Grunde gelegt:

1. Die Reaktion der 0.78 % 2-Buten wird durch den vorhandenen Butananteil nicht beeinflusst (die Geschwindigkeitskonstanten wurden aus einer Messung mit 0.78 % 2-Buten ermittelt)

2. Die Reaktion der 0.22 % Butan erfolgt so, als befände sich 1.0 % Butan im Frischgas (die Geschwindigkeitskonstanten wurden aus einer Messung mit 1.0 % Butan ermittelt)

Die Unterscheidung hinsichtlich der gegenseitigen Beeinflussung der beiden Edukte in ihrer Reaktion wurde getroffen, da die ungesättigten Kohlenwasserstoffe wesentlich stärker an der Katalysatoroberfläche adsorbieren. Die so berechneten Kurvenverläufe in Abb. 6-15 geben die Meßwerte mit sehr guter Genauigkeit wieder.

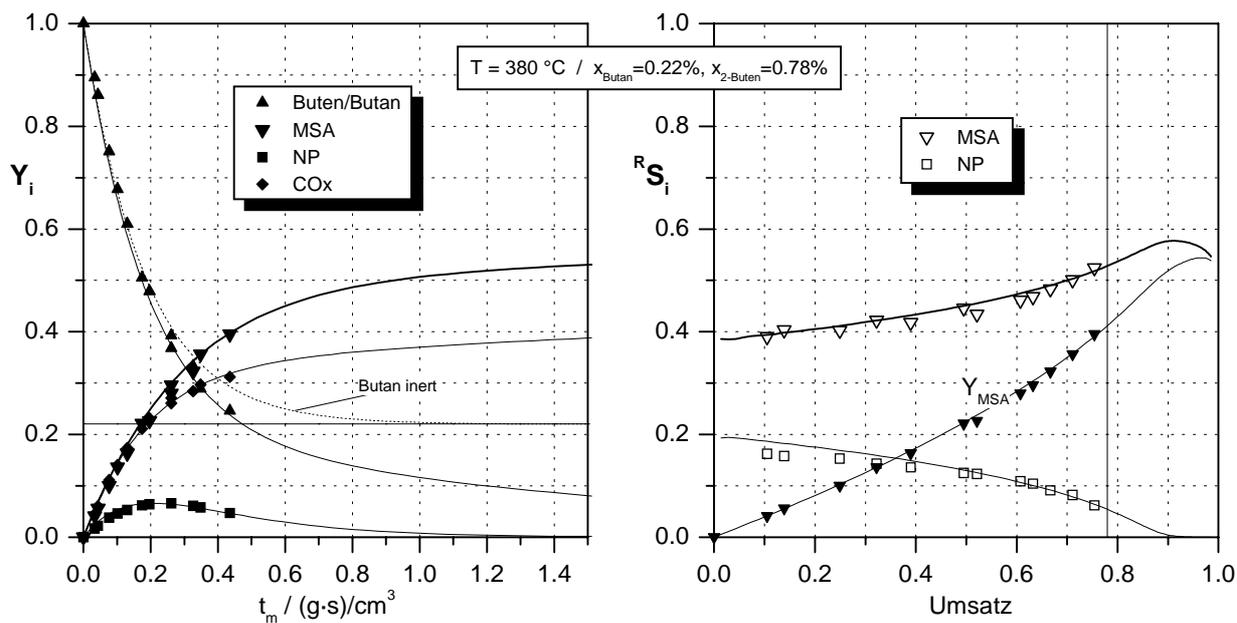
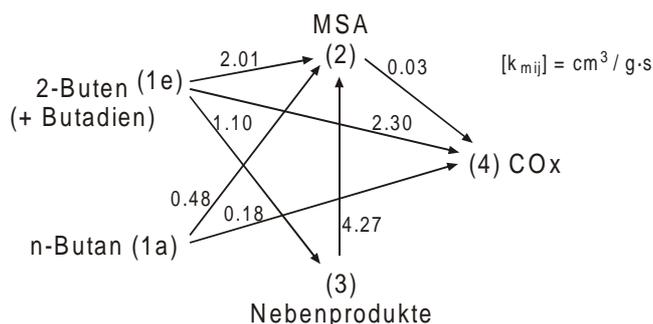


Abb. 6-15: Überlagerung der Reaktionen von Butan und 2-Buten in der Reaktion der Mischung: Reaktionsnetz, Geschwindigkeitskonstanten aus den Einzelmessungen, Meßwerte und berechnete Konzentrations-/ Selektivitätsverläufe

Dieses Resultat steht nicht im Widerspruch zu dem im Ergebniskapitel angestellten Vergleich zwischen der Messung mit der Mischung auf der einen und mit 2-Buten auf der anderen Seite, der die Schlußfolgerung nahe legte, das Butan verhalte sich inert. Vielmehr

wurden die Differenzen in dem betrachteten Umsatzbereich nicht sichtbar. Der Aktivitätsparameter bez. der Reaktion des Butans ist gut um eine Größenordnung kleiner als der bez. der Reaktion des Butens, außerdem hat das Butan in der Mischung einen deutlich kleineren Anteil als das Buten. Dadurch fällt die (langsame) Abreaktion des Butans erst bei höheren Gesamtumsätzen ins Gewicht.

In Abb. 6-15 ist außerdem die Extrapolation auf hohe Verweilzeiten und Umsätze eingetragen. Demnach wird eine maximale MSA-Ausbeute von rund 54 % erreicht, das entspricht etwa dem Ergebnis für die Messung mit 0.78 % 2-Buten. Qualitativ bestätigt wird die durchgeführte Extrapolation von einer Messung mit Edukt Raffinat II, in der im hinteren Reaktorteil die Temperatur auf 420 °C hochgesetzt worden war. Dort wurde bei stetigem Verlauf der Reaktorselectivität entsprechend der Berechnung in Abb. 6-15 ein Umsatz von ca. 83 % erreicht (Abb. 5-4, rechts).

In der praktischen Anwendung bedeutet die Steigerung des Umsatzes einigen Aufwand, da – wie in Abb. 6-15, links zu erkennen ist – nach der Abreaktion des Butens große Verweilzeit für die Reaktion des Butans eingestellt werden müssten. Neben dem Vorteil der Ausbeutesteigerung käme allerdings der Vorteil eines einfach zu handhabenden Produktstromes hinzu, da bei einem Umsatz von etwa 90 % alle organischen Nebenprodukte wegreaktiert sind (Abb. 6-15, rechts).

Höhere Verweilzeiten könnten beispielsweise durch eine höhere spezifische Katalysatormasse pro Reaktorlänge im hinteren Teil des Reaktors bewerkstelligt werden. Die Steigerung der Temperatur im hinteren Teil stellt eine einfachere Möglichkeit dar. Die Verluste gegenüber der zuerst genannten Variante dürften sich bei moderater Steigerung in Grenzen halten, da sich die Selektivitätswerte der Butanreaktion nicht sehr stark mit der Temperatur verschlechtern.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die partiellen Oxidationen unverzweigter C₄-Kohlenwasserstoffe zu den Zielprodukten Furan und MSA untersucht.

Als Edukt kam für die Reaktion zu Furan ausschließlich Butadien zum Einsatz, für die Reaktion zu MSA auch n-Butan, 1-Buten, 2-Buten und das Raffinat II, das eine butadienfreie C₄-Mischung darstellt. Die Reaktionskinetik wurde in einem Zapfstellenreaktor unter Variation der Reaktionsbedingungen und des eingesetzten Katalysators bestimmt. Der Reaktordruck betrug stets 1.3 bar, während die Temperatur im Bereich zwischen 300 und 440 °C verändert wurde. Das Frischgas setzte sich aus 0.6 bis 5 % des jeweiligen Kohlenwasserstoffs, Luft und gegebenenfalls Stickstoff und Wasserdampf zusammen.

Die mathematische Beschreibung der gemessenen Konzentrationsverläufe über der Verweilzeit gelang mit einer einfachen Modellrechnung, aus deren Anpassungsparametern, den Geschwindigkeitskonstanten, Katalysatorkenngrößen gebildet wurden. Die Kenngrößen ermöglichten mit wenigen Zahlenwerten eine Charakterisierung der jeweiligen katalytischen Eigenschaften.

Im Hinblick auf eine industrielle Anwendung erscheint die partielle Oxidation von Butadien zu Furan bei derzeitigem Kenntnisstand nicht interessant, ebensowenig wie ein Verfahren zur Darstellung von THF, das auf C₄-Kohlenwasserstoffen basiert und über die Zwischenstufe Furan an Stelle von MSA verläuft.

Die höchste gemessene Furanausbeute an einem über Tage stationär arbeitenden Katalysator betrug 12 %. Bei diesem Katalysator handelte es sich um eine Mischung aus α - und γ -Phase des Bismutmolybdat. Dabei wurde ein Synergieeffekt beobachtet: Die katalytischen Eigenschaften der Mischung waren besser als die der einzelnen Phasen. Der Einsatz zweier weiterer Oxidmischungen, die durch das Zusammenwirken der in ihr enthaltenen Phasen einen höheren Synergismus hervorrufen sollten, brachte keine Steigerung der Ausbeute gegenüber der Verwendung der einzelnen Phasen. Die Auswahl jener Oxidmischungen erfolgte nach Literaturangaben bezüglich der Reaktion von Propen und i-Buten zu den entsprechenden ungesättigten Aldehyden. Tatsächlich zeigte sich in Messungen mit Edukt i-Buten die prinzipielle Eignung der verwendeten Materialien, hier wurde eine drastisch erhöhte Ausbeute am Wertprodukt gemessen. Obgleich die Aktivkomponente Bismutmolybdat die Oxidation des Butadiens mit gewisser Selektivität zum Wertprodukt Furan lenkt (maximale Kornselektivität: 38 %), zeigten doch alle durchgeführten Variationen hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung, der Kristallphasen und der Reaktionsbedingungen,

daß die hohe katalytische Wirksamkeit, die jene Substanzen für die Oxidation eines Alkens in Allylposition bieten, nicht auf die Oxidation des Butadiens übertragen werden kann.

Mit guter Selektivität (Ausbeute ca. 50 %) konnte Butadien dagegen an einem VPO-Katalysator zu MSA umgesetzt werden. Hier wurde Furan als Nebenprodukt in Ausbeuten bis 8 % beobachtet. Obwohl Furan bei dieser Reaktion als Vorläufersubstanz von MSA angesehen werden kann [99], deuten die eigenen Messungen und die Untersuchungen in [53] nicht darauf hin, daß die Furanausbeute am VPO-Katalysator wie in [6] geschildert auf Werte um 30 % gesteigert werden kann.

Der Vanadylpyrophosphat-Katalysator erwies sich als geeignet für die selektive Oxidation verschiedener C₄-Kohlenwasserstoffe. Die Versuche mit Edukt n-Butan dienen zunächst der Einordnung des verwendeten VPO-Katalysators. Die ermittelten Reaktorselectivitäten zu MSA über dem Umsatz decken sich mit den besseren Literaturwerten. Die höchste erzielte MSA-Ausbeute betrug über 60 %.

Die Edukte 1- und 2-Buten konnten mit ähnlicher Selektivität zu MSA umgesetzt werden wie das Butadien. Der Unterschied in der Reaktion der beiden Butene kann als marginal bezeichnet werden, was auf Grund der beobachteten Isomerisierungsreaktionen zwischen diesen Substanzen nicht verwundert. Vor dem Hintergrund der industriellen Anwendbarkeit erscheinen die Ergebnisse der Messungen mit dem Edukt Raffinat II interessant. Die C₄-Mischung des Raffinats II kann mit vergleichbarer Selektivität zu MSA umgesetzt werden wie die einzelnen ungesättigten Kohlenwasserstoffe, das Raffinat II stellt aber eine wesentlich billigere Ausgangssubstanz dar. Aus den Meßergebnissen kann geschlossen werden, daß die Reaktionen von Butan und Buten bei Einsatz der Eduktmischung weitgehend unabhängig voneinander ablaufen. Diese Schlußfolgerung ergab sich aus der Berechnung der Konzentrationsverläufe mit Hilfe einer Superposition der beiden relevanten Reaktionsnetze unter Verwendung der Geschwindigkeitskonstanten, welche aus den Einzelmessungen abgeleitet worden waren.

Die mathematische Beschreibung der Ergebnisse sämtlicher reaktionskinetischer Messungen gelang mit einem einfachen Reaktionsnetz unter Verwendung kinetischer Geschwindigkeitsansätze 1. Ordnung bez. der jeweils abreagierenden organischen Spezies (Abb. 7-1). Eine Änderung der Frischgaszusammensetzung erforderte jedoch eine erneute Durchführung der Anpassungsrechnung, um die gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Meßwerten wiederherzustellen. Erst kompliziertere kinetische Ansätze gebrochener Ordnung bez. der organischen Spezies und Sauerstoff erlaubten mit nur einem Parametersatz eine zufriedenstellende Beschreibung aller unter Variation der Frischgaszusammensetzung erhaltenen Meßergebnisse. Obgleich die komplizierteren Gleichungen somit die Abhängig-

keiten von den Eduktkonzentrationen genauer wiedergeben, folgte aus der kritischen Betrachtung der aus Reaktionspfaden und Geschwindigkeitsgleichungen bestehenden Modellvorstellungen, daß die Verwendung der einfachen Modellrechnung zur quantitativen Erfassung des jeweiligen Reaktionsverhaltens besser geeignet ist. Alle Unterschiede, die sich aus Veränderung der Frischgaszusammensetzung, des Edukts, der Temperatur sowie des Katalysators ergaben, wurden so allein in den Parametern festgehalten. Die aus ihnen gebildeten Kenngrößen ermöglichten schließlich einen übersichtlichen Vergleich der katalytischen Eigenschaften.

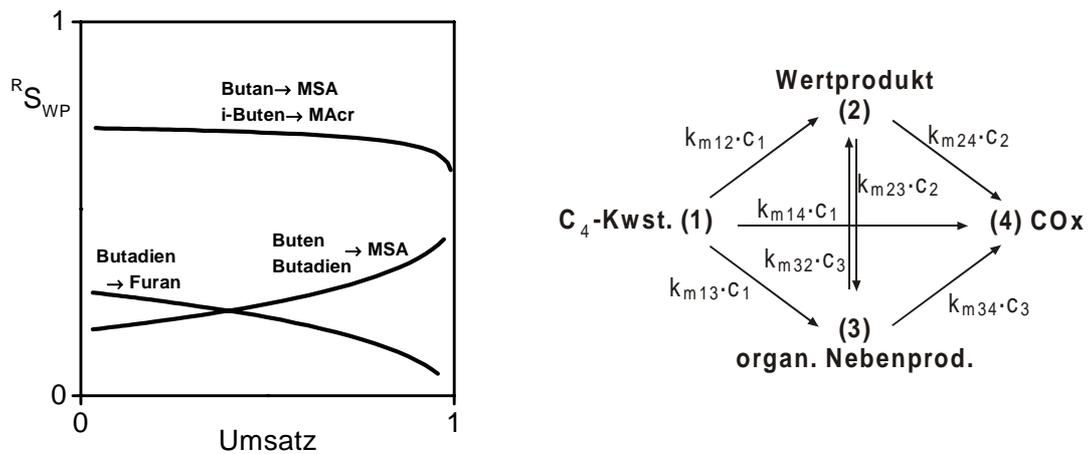


Abb. 7-1: Qualitativer Verlauf der Reaktorselektivität und allgemeines Reaktionsnetz für die betrachteten partiellen Oxidationen

8 Anhang

8.1 Herstellung der Katalysatoren

Zur Herstellung der Katalysatoren β -BiMo, α -Sb₂O₄, FeCoMo-Oxid und der Mischungen daraus wurden die in Tab. 8-1 aufgeführten Chemikalien verwendet.

Tab. 8-1: Zur Katalysatorherstellung verwendete Chemikalien

Substanzname	Formel	Hersteller
Ammoniumheptamolybdat	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Fluka
Bismut-III-nitrat	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Merck
Antimon-III-oxid	Sb_2O_3	Fluka
Kobaltnitrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fluka
Kaliumnitrat	KNO_3	Merck
Eisennitrat	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Fluka
D(+)-Glukose-Monohydrat	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\cdot \text{H}_2\text{O}$	Fluka
Alginsäure Ammoniumsalz	$(\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_{19})_n \text{NH}_4$	Roth
Ludox AS 40 (40 %-Gew.)	SiO_2 -Sol	Du Pont

Präparationsvorschrift für FeCoMo/ BiW

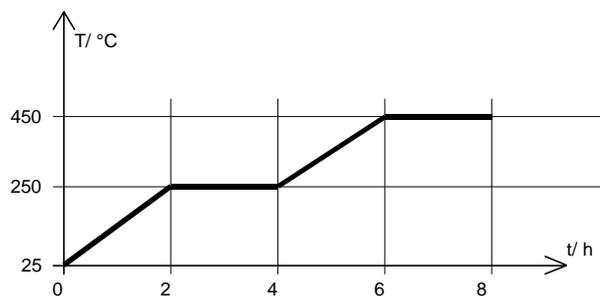
1. Einwaage der Chemikalien

- 380.0 g Ammoniumheptamolybdat in 1721g H₂O lösen
- 313.2 g Kobaltnitrat in 215g H₂O lösen
- 9.1 g Kaliumnitrat in 179g H₂O lösen
- 25.4 g Eisennitrat in 179g H₂O lösen
- 750.0 g Bismutwolframat, BiW (entspricht 65 %-Gew. BiW im kalz. Katalysator)

2. Zusammenfügen der Komponenten

- 5l-Becherglas mit Ammoniumheptamolybdat-Lösung in Wasserbad stellen und mit Glasrührer rühren lassen
- Kobalt- und Kaliumnitrat hinzufügen
- Bismutwolframat langsam zusetzen
- Eisennitrat-Lösung langsam zusetzen

3. Einengen der Suspension unter permanentem Rühren
 - Wasserbad auf 90°C regeln
 - einige Stunden einengen (bis sich keine Flüssigkeit mehr absetzt; Anhaltswert: 8 Stunden)
4. Trocknung der eingengten (weichen) Masse bei 120°C, bis die Masse hart geworden ist
5. Mahlen der Katalysator-Stücke in der Strahlmühle zu feinem Pulver
6. Kalzination des Pulvers im Kammerofen mit folgendem Temperatur-Zeit-Profil:



7. Mahlen des kalzinierten Pulvers in der Strahlmühle
8. Herstellung einer extrudierfähigen Masse aus dem Katalysator-Pulver
 - im Mischer Katalysator-Pulver ca. 2 Minuten mit 0.07 g Ludox AS40 (DuPont) pro 1 g Pulver verrühren
 - stufenweise Ammoniumalginat (Roth) zufügen, jeweils ca. 5 Minuten verrühren; die richtige Menge Alginat ist erreicht, wenn sich aus dem Pulver kleine Kügelchen gebildet haben; die nötige Alginatmenge sinkt mit steigendem BiW-Anteil Anhaltswerte pro 1 g Katalysator-Pulver: 0.25g
 - die Masse per Hand gut durchkneten
9. Extrudieren der Katalysator-Masse zu Hohlzylindern mit $d_i=2$ mm und $d_a=4$ mm
10. Trocknung der Hohlzylinder bei Umgebungstemperatur (ca. 12h)
11. Erneute Kalzination, Temperatur-Zeit-Profil s. o.

Die BET-Oberfläche des Katalysators betrug 4.7 m²/ g.

Präparationsvorschrift für β -BiMo

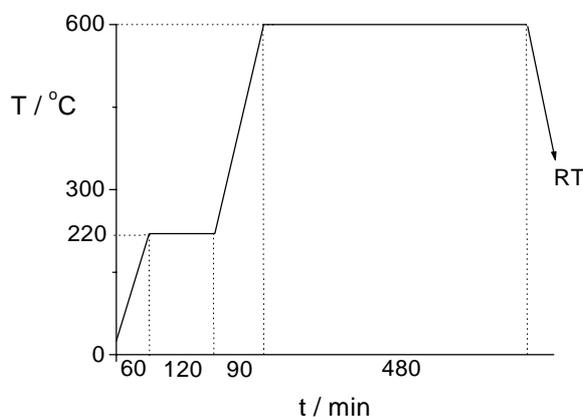
1. Einwaage der Chemikalien
 - 388.1 g Bismut-III-nitrat in 2.8 l wässriger HNO₃-Lösung (ca. 5 %-Gew. HNO₃) lösen
 - 141.3 g Ammoniumheptamolybdat in 800 ml destilliertem Wasser lösen

2. Zusammenfügen der Vorläufersubstanzen und Neutralisation

- 5 l Becherglas mit Ammoniumheptamolybdat-Lösung in ein Wasserbad stellen und unter Rühren auf 60 °C erwärmen
- langsam die Bismut-III-nitrat-Lösung zusetzen (→gelblicher Niederschlag)
- Neutralisieren mit NH₃-Lösung (25 Gew.-%) auf pH 7, Niederschlag bleibt erhalten
- Zugabe von 713.3 g D(+)-Glukose-Monohydrat

3. Tropfenpyrolyse im Drehrohrföfen bei 600 °C (die β-Phase bildet sich bei 550 - 600 °C), ca. 10 - 15 min Verweilzeit

4. Kalzination des Pulvers in einem Kammerföfen in Luft mit folgendem Temperaturprogramm:



5. Behandlung im Ultraschallbad:

- 1.3 l Hexan unter Rühren zugeben und bei 45 °C die Suspension 10 min im Ultraschallbad behandeln
- ca. 24 h das Hexan bei Raumtemperatur verdunsten lassen

6. Herstellung einer extrudierfähigen Masse aus dem Katalysatorpulver

- Katalysatorpulver im Mischer ca. 2 - 3 min mit 0.07 g Ludox AS 40 pro 1 g Katalysatorpulver verrühren
- stufenweise in Wasser gequollenes Alginat zuführen (24 h zuvor hergestellt, 10 g Alginat pro 100 g Wasser) und jeweils ca. 5 min verrühren; Anhaltswert etwa 0.04 g Alginat pro 1 g Katalysatorpulver

7. Extrudieren in einem hydraulischen Extruder zu Vollzylindern mit 2 mm Durchmesser

8. Trocknung der Extrudate bei Raumtemperatur (ca. 24 h)

9. Kalzination der Katalysator-Formkörper (Länge ≤ 1 cm) in einem Kammerföfen in Luft mit Temperaturprogramm wie oben

Die BET-Oberfläche des β -Bismutmolybdat betrug $2.6 \text{ m}^2/\text{g}$, der mittlere Porenradius $0.36 \text{ }\mu\text{m}$ (Porosität 31 %).

Präparationsvorschrift für α - Sb_2O_4 und die Mischungen mit β -BiMo

1. Einwaage von $600 \text{ g Sb}_2\text{O}_3$
2. Kalzination des Pulvers im Kammerofen in Luft, Temperaturprogramm:
1) Aufheizen auf $500 \text{ }^\circ\text{C}$ in 120 min, 2) Haltedauer ca. 20 h bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$
3. Weitere Behandlung wie bei β -BiMo 5. - 9.

Anhaltswert für die Alginatzugabe: $0.14 \text{ g Alginat pro } 1 \text{ g Pulver}$. Der Versatz verfestigt sich unter Druck und läßt sich deshalb nur schwer extrudieren.

Die BET-Oberfläche des α - Sb_2O_4 betrug $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$, der mittlere Porenradius $0.29 \text{ }\mu\text{m}$ (Porosität 46 %).

Aus den getrennt hergestellten Sb- und BiMo-Oxiden wurden die Mischoxidkatalysatoren Sb/ BiMo hergestellt, indem die gewünschten Massen der Oxide in ein Becherglas mit Hexan gegeben und unter ständigem Rühren im Ultraschallbad dispergiert wurden. Die weitere Behandlung erfolgt wie oben.

Anhaltswert für die Alginatzugabe: $0.10 \text{ g Alginat pro } 1 \text{ g Pulver}$.

Die BET-Oberfläche der Mischung mit je 50 %-Gew. betrug $3.6 \text{ m}^2/\text{g}$, der mittlere Porenradius $0.34 \text{ }\mu\text{m}$ (Porosität 39 %).

8.2 Gasanalyse

Auswertung der GC-Analyse

Die zur Verfügung stehende Analytik war für die quantitative Bestimmung sämtlicher, kohlenstoffhaltiger Spezies sowie Sauerstoff ausgelegt.

Die Mengenanteile der organischen Gaskomponenten wurden mit Hilfe eines Gaschromatographen ausgerüstet mit Kapillarsäule, Splitinjektor und Flammenionisationsdetektor bestimmt. Die Dosierung einer Gasprobe erfolgte über ein Probenschleifenventil.

Die vom Integrator zu einer bestimmten Retentionszeit berechnete Peakfläche F_i ist proportional zur eingespülten Menge der zugehörigen Substanz. Sofern die Trennsäule die Gasmischung vollständig aufzutrennen vermag, eluiert jede Gaskomponente zu einer für sie charakteristischen Retentionszeit.

$$F_i = q_i \cdot n_i \quad (8-1)$$

Der Proportionalitätsfaktor q_i gibt die Empfindlichkeit des Detektors bez. der betreffenden Spezies i wieder. Die Auswertung der vom Integrator ausgegebenen Peakflächen erfolgte stets relativ zu der am Reaktoreingang bestimmten Peakfläche des Edukts:

$$\frac{F_i}{F_{C4kwst,ein}} = \frac{q_i}{q_{C4kwst}} \cdot \frac{n_i}{n_{C4kwst,ein}} \quad (8-2)$$

Auf diese Weise wurde die Notwendigkeit einer Kalibrierung umgangen, welche basierend auf Gl. 8-1 die Bestimmung einer Konzentration direkt aus der gemessenen Peakfläche ermöglichen könnte. Ferner genügte so die Kenntnis der Verhältnisse der Empfindlichkeiten q_i zur Berechnung der gesuchten Größen. Die normierten Konzentrationen Y_i an einer beliebigen Zapfstelle z sowie der Eduktumsatz errechnen sich demnach gemäß folgendem Zusammenhang:

$$Y_{i,z} = \frac{n_{i,z}}{n_{C4kwst,ein}} = \frac{\epsilon_i}{4} \cdot \frac{q_{C4kwst}}{q_i} \cdot \frac{F_{i,z}}{F_{C4kwst,ein}} \quad (8-3)$$

$$U_z = \frac{F_{C4kwst,ein} - F_{i,z}}{F_{C4kwst,ein}} \quad (8-4)$$

Die Verhältnisse der Proportionalitätsfaktoren q_i/q_{C4kwst} wurden nach einer von Ackman angegebenen Methode [102] berechnet. Zusätzlich wurden die berechneten Faktoren experimentell überprüft, indem ein kleines Flüssigkeitsvolumen mit bekanntem Mengenverhältnis zweier Substanzen in den GC injiziert wurde. Dabei wurde in den Fällen, in welchen beide Ermittlungsmethoden anwendbar waren, eine sehr gute Übereinstimmung beobachtet. Die Faktoren bez. der bei Umgebungsbedingungen gasförmigen Kohlenwasserstoffe wurden nur berechnet, der Faktor bez. des MSA-Moleküls, welcher nicht eindeutig nach der Inkrementmethode berechenbar ist, wurde ausschließlich experimentell bestimmt.

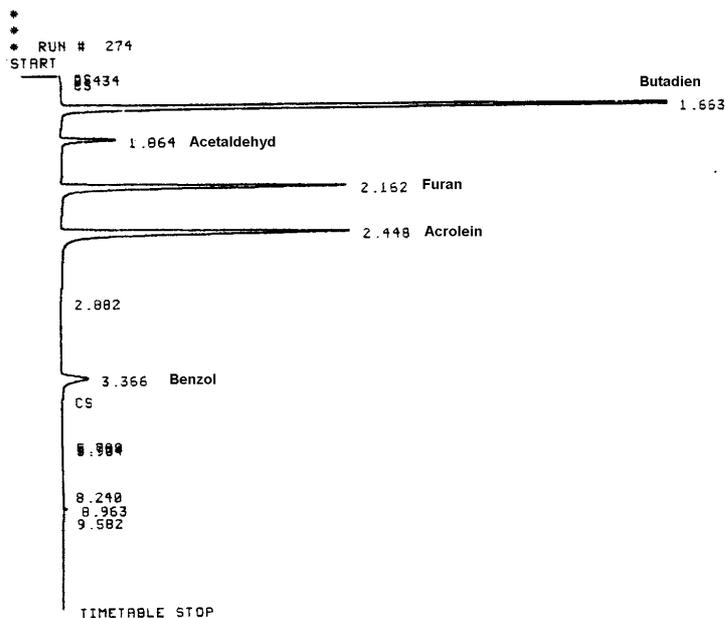


Abb. 8-1: Chromatogramm, partielle Oxidation von Butadien

In Tab. 8-2 sind die verwendeten Proportionalitätsfaktoren jeweils bezogen auf den Wert von Butadien bzw. Butan aufgelistet, die Abb. 8-1 zeigt ein Chromatogramm für die partielle Oxidation Butadiens zu Furan.

Tab. 8-2: Relative Proportionalitätsfaktoren zur Auswertung der GC-Analyse

Substanz	ϵ_i	q_i / q_{C4kwst}
Acetaldehyd	2	0.26
Acrolein	3	0.51
Acrylsäure	3	0.54
Aceton	3	0.5
Essigsäure	3	0.31
Crotonaldehyd	4	0.77
Furan	4	0.77
Maleinsäureanhydrid	4	0.58
Methacrolein	4	0.79
Methacrylsäure	4	0.81
Methyl-Vinyl-Keton	4	0.83
Benzol	6	1.53
Benzaldehyd	7	1.53

Analysengeräte

1. Zapfstellenapparatur

Gaschromatograph mit FID:	Hewlett-Packard 5890 A
Kapillarsäule (Zielprodukt Furan):	J&W DBWax 30 m·0.25 mm ($d_{\text{Film}} = 0.25 \mu\text{m}$)
Kapillarsäule (Zielprodukt MSA):	Chrompack CP-SIL 8 CB 50 m·0.53 mm ($d_{\text{Film}} = 0.53 \mu\text{m}$)
Integrator:	Hewlett-Packard 3393 A
CO-/ CO ₂ -Analysator:	Leybold-Heraeus, Binos (zwei Kanäle) 0 .. 3 % CO / 0 .. 9 % CO ₂
O ₂ -Analysator:	Hartmann & Braun, Magnos 3 0 .. 100 % O ₂ (5 Meßbereiche)

2. Apparatur mit kleinem Integralreaktor

Gaschromatograph mit FID:	Varian 3700
---------------------------	-------------

Kapillarsäule:	J&W DBWax 30 m·0.25 mm ($d_{\text{Film}} = 0.25 \mu\text{m}$)
Integrator:	Hewlett-Packard 3392 A
CO-/ CO ₂ - und O ₂ -Analysator:	Hartmann & Braun Uras 10E CO: I. 0 .. 0.4 %, II. 0 .. 2.0 % CO ₂ : I. 0 .. 0.4 %, II. 0 .. 2.0 % O ₂ : I. 0 .. 10 %, II. 0 .. 25 %

8.3 Berechnung des Gleichgewichts der Butenisomere

Zur Berechnung des partiellen Gleichgewichts der einfach ungesättigten, unverzweigten C₄-Kohlenwasserstoffe wurden die folgenden Reaktionen betrachtet:



K_1 und K_2 stehen für die Gleichgewichtskonstanten der jeweiligen Reaktion. Die Temperatur- und druckabhängige Gleichgewichtskonstante K läßt sich unter der Voraussetzung idealer Gase wie folgt berechnen [103]:

$$K_{ik}(T) = \left(\frac{p^+}{p} \right)^{\Delta v} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_R G_{ik}(T)}{R \cdot T} \right) \quad (8-7)$$

mit

p^+ Standarddruck

Δv Molzahländerung der Reaktion $i \rightarrow k$

$\Delta_R G_{ik}(T)$ freie Reaktionsenthalpie der Reaktion $i \rightarrow k$

Da die Molzahländerung Δv der betrachteten Reaktionen gleich null ist, entfällt die Druckabhängigkeit. Die freie Reaktionsenthalpie bei der Standardtemperatur kann aus der entsprechenden Standardreaktionsenthalpie und Standardreaktionsentropie berechnet werden:

$$\Delta_R G_{ik}(298K) = \Delta_R H_{ik}(298K) - 298K \cdot \Delta_R S_{ik}(298K) \quad (8-8)$$

Mit der van't Hoff'schen Reaktionsisochoren folgt mit bekannter Gleichgewichtskonstante bei Standardtemperatur und Standardreaktionsenthalpie näherungsweise die Gleichgewichtskonstante bei beliebiger Temperatur:

$$\ln K(T) = \ln K(298K) - \frac{\Delta_R H(298K)}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298K} \right) \quad (8-9)$$

Für die Berechnung wird als Bezugspunkt reines 1-Buten gewählt. Mit den Reaktionslaufzahlen ξ_1 und ξ_2 für die Gl. 8-5 und 8-6 erhält man die Gleichgewichtszusammensetzung des Gemisches:

$$GGW_{X_{1-Buten}} = 1 - \xi_1 - \xi_2 \tag{8-10}$$

$$GGW_{X_{2-Buten(cis)}} = \xi_1 \tag{8-11}$$

$$GGW_{X_{2-Buten(trans)}} = \xi_2 \tag{8-12}$$

mit

$$\xi_1 = K_1 / (1 + K_1 + K_2) \text{ und } \xi_2 = K_2 / (1 + K_1 + K_2)$$

Mit den thermodynamischen Daten aus Tab. 8-3 ergibt sich für 340 °C die folgende Gleichgewichtszusammensetzung:

$$GGW_{X_{1-Buten}} = 17 \%$$

$$GGW_{X_{2-Buten(cis)}} = 35 \%$$

$$GGW_{X_{2-Buten(trans)}} = 48 \%$$

Tab. 8-3: Thermodynamische Daten zur Berechnung des partiellen Gleichgewichts der Butene [103]

Substanz/ Reaktion	$\Delta H^\circ(298K)$	$S^\circ(298K)$	$\Delta G^\circ(298K)$	K(298K)	K(613K)
1-Buten *	-0.13	0.3057	71.39		
2-Buten(cis)*	-6.99	0.3009	65.95		
2-Buten(trans)*	-11.17	0.2966	63.06		
1-But. → 2-But.(cis)**	-6.86		-5.44	9.0	2.2
1-But. → 2-But.(trans)**	-11.04		-8.32	28.8	2.9

*Bildungsenthalpien **Reaktionsenthalpien

8.4 Abschätzung der Transporteinflüsse

Im Zapfstellenreaktor findet ein Transport von Wärme und Stoff zwischen dem Ort der chemischen Umwandlung (Katalysatorkorn) und der umgebenden Gasphase statt. Diese Vorgänge können in einen Transport zwischen Kern der Gasphase und Kornoberfläche („außen“) sowie in einen Transport zwischen der Oberfläche und dem Korninneren („innen“) unterteilt werden.

Erwünscht sind große Werte der Transportkoeffizienten relativ zu den entsprechenden charakteristischen Größen für die Geschwindigkeiten der Wärmeentwicklung und Stoffumwandlung (exotherme chemische Reaktion). Dann nämlich bilden sich nur geringfügige Temperatur- und Konzentrationsgradienten aus und die erhaltenen Meßwerte charakterisieren eindeutig die beobachtete Reaktion unter den vorgegebenen Bedingungen.

Für die Abschätzung genügt die Betrachtung der Substanz, bei der das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Reaktion und Diffusion am größten ist. Sofern sich die Diffusionskoeffizienten für die einzelnen Komponenten der Reaktionsgasmischung nicht we-

sentlich unterscheiden, ist die zu betrachtende Substanz das Edukt. Die Konzentrationsabnahme des Edukts ist pro Zeiteinheit größer als die Konzentrationszunahme eines einzelnen Produkts (\rightarrow Parallelreaktionen). Wird aber ein Produktmolekül gebildet, das deutlich größer ist als das Eduktmolekül, dann müssen die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten in der Vergleich einbezogen werden.

Das bei den durchgeführten partiellen Oxidationen gebildete MSA-Molekül besitzt zwar eine größere Masse als ein C₄-Kohlenwasserstoff, seine Ringstruktur hat aber ein kleineres Diffusionsvolumen (vgl. [104]) zur Folge. Für die C₄-Kohlenwasserstoffe und MSA resultieren praktische identische Werte der Diffusionskoeffizienten.

Äußerer Stofftransport

Zur Abschätzung des äußeren Stofftransporteinflusses wird eine Bilanz im stationären Zustand um den in Abb. 3-3, S. 21 gezeigten Bilanzraum Katalysatorkorn aufgestellt. Im stationären Zustand ist die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung des C₄-Kohlenwasserstoffs gleich der Geschwindigkeit dessen Transports vom Kern der Gasphase an die äußere Oberfläche des Katalysatorkorns:

$$\overbrace{k_{m1} \cdot m_{Korn} \cdot c_{C4}}^{\text{Reaktion}} = \overbrace{\beta \cdot F_{geo} (c_{C4} - \tilde{c}_{C4})}^{\text{Stofftransport}} \quad (8-13)$$

mit

k_{m1}	Aktivitätsparameter (Gl. 4-21) in	cm ³ / (g·s)
m_{Korn}	(aktive) Masse eines Katalysatorkorns in	g
c_{C4}	Konzentration des C ₄ -Kwst. im Kern der Gasphase in	mol/ cm ³
\tilde{c}_{C4}	Konzentration des C ₄ -Kwst. an der Kat.oberfläche in	mol/ cm ³
β	Stoffübergangskoeffizient in	cm/ s
F_{geo}	geometrische (äußere) Oberfläche eines Korns in	cm ²

Das Verhältnis von treibendem Konzentrationsgefälle ($c_{C4} - \tilde{c}_{C4}$) zur Konzentration des Kohlenwasserstoffs im Kern der Gasphase c_{C4} ist ein Maß für den Einfluß des äußeren Stofftransports auf die Meßergebnisse. Durch Umstellen von Gl. 8-13 erhält man:

$$\frac{c_{C4} - \tilde{c}_{C4}}{c_{C4}} = \frac{\Delta c_{C4}}{c_{C4}} = \frac{m_{Korn}}{F_{geo}} \cdot \frac{k_{m1}}{\beta} \quad (8-14)$$

Die Meßergebnisse sind dann frei von einem Effekt des äußeren Stofftransports, wenn Δc_{C4} deutlich kleiner ist als c_{C4} bzw. wenn Gl. 8-14 deutlich kleiner als eins ist. Den Stoffübergangskoeffizient erhält man mit bekannter Sherwood-Zahl Sh zu:

$$\beta = Sh \cdot \frac{D_{12}}{d_K} \quad (8-15)$$

mit

D_{12}	binärer Diffusionskoeffizient des Kwst. in Luft in	cm ² / s
d_K	Ersatzdurchmesser $d_K = \sqrt{F_{geo}/\pi}$ in	cm

Nach [104] können die Sherwood-Zahl und der binäre Diffusionskoeffizient gemäß den Formeln in Gl. 8-16 und 8-17 berechnet werden.

Die Abschätzung wurde für verschiedene Fälle durchgeführt, der Ausdruck $\Delta c_{C4}/c_{C4}$ blieb stets deutlich unter 0.1. Somit kann der ein Einfluß des äußeren Stofftransports auf die Meßgrößen generell vernachlässigt werden. Die anschließende Tab. 8-4 zeigt im Detail die Berechnung für den kritischsten Fall (hohe Umsetzungsgeschwindigkeit).

Tab. 8-4: Berechnung zum Einfluß des äußeren Stofftransports (Reaktion von 2-Buten an VPO, Stoffdaten aus [104])

Beschreibung	Größe	Einheit	Wert
Reaktortemperatur	ϑ	°C	380
Reaktordruck	p	bar	1.3
gemessener Aktivitätsparameter	k_{m1}	cm ³ / (g·s)	7.7
Formkörper Zylinder, Durchmesser × Höhe	$D_{Korn} \times H_{Korn}$	cm	0.48 × 0.48
Masse eines Kornes	m_{Korn}	g	0.12
geometrische Oberfläche des Formkörpers	F_{geo}	cm ²	1.09
Volumenstrom bei Normbedingungen	\dot{V}_N	cm ³ / s	120
Querschnittsfläche d. Reaktors	$F_{Reaktor}$	cm ²	1.77
Leerrohrgeschwindigkeit (653 K, 1.3 bar)	u_0	cm/ s	126.6
dynamische Viskosität Luft (653 K, 1.0 bar)	η_L	g/ (cm·s)	3.27E-04
Dichte der Luft (653 K, 1.3 bar)	ρ_L	g/ cm ³	6.93E-04
kinematische Viskosität Luft (= η_L / ρ_L)	ν_L	cm ² / s	0.47
Molmasse 2-Buten	M_1	g/ mol	56.1
Molmasse Luft	M_2	g/ mol	29.0
Diffusionsvolumen 2-Buten	v_1	-	81.8
Diffusionsvolumen Luft	v_2	-	20.1
bin. Diffusionskoeffizient (2-Buten in Luft)	D_{12}	cm ² / s	0.298
Ersatzdurchmesser (= $\sqrt{F_{geo}/\pi}$)	d_K	cm	0.59
Porosität der Schüttung	ϵ	-	0.40
Schmidt-Zahl (= ν_L / D_{12})	Sc	-	1.59
Reynolds-Zahl (= $u_0 \cdot d_K / \nu_L$)	Re	-	157.6
Formfaktor in Gl. 8-16	f_a	-	1.6
Sherwood-Zahl (= $\beta \cdot d_K / D_{12}$)	Sh	-	28.9
Stoffübergangskoeffizient	β	cm/ s	14.6
relativer Konzentrationsgradient (Gl. 8-14)	$\Delta c/c$	-	0.06

$$Sh = f_a \cdot \left\{ 2 + \sqrt{\left[0.664 \cdot (Re/\varepsilon)^{0.5} \cdot Sc^{1/3} \right]^2 + \left[\frac{0.037 \cdot (Re/\varepsilon)^{0.8} \cdot Sc}{1 + 2.443 \cdot (Re/\varepsilon)^{-0.1} \cdot (Sc^{2/3} - 1)} \right]^2} \right\} \quad (8-16)$$

mit

f_a	Formfaktor (abhängig von der Partikelform)	dimensionslos
ε	Porosität der Schüttung	dimensionslos
Re	Reynolds-Zahl	dimensionslos
Sc	Schmidt-Zahl	dimensionslos

$$D_{12} = \frac{10^{-3} \cdot T^{1.75} \cdot \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2} \right)^{1/2}}{p \cdot (v_1^{1/3} + v_2^{1/3})^2} \quad (8-17)$$

mit

D_{12}	in	cm ² /s
T	Temperatur in	K
p	Druck in	bar
M_1, M_2	Molmassen von Luft und C ₄ -Kohlenwasserstoff in	g/mol
v_1, v_2	Diffusionsvolumina von Luft und C ₄ -Kwst.	dimensionslos

Innerer Stofftransport

Zur Abschätzung des Einflusses des inneren Stofftransports auf das Reaktionsgeschehen kann die Weisz-Zahl herangezogen werden [105]. Für eine Reaktion erster Ordnung erhält man bei vernachlässigbarem äußeren Stofftransport:

$$Wz = L_\varphi \cdot \frac{k_{m1} \cdot \rho_{Korn}}{D_{eff}} = \varphi \cdot \tanh \varphi \quad (8-18)$$

mit

L_φ	charakteristische Länge des Korns (= V_{geo}/F_{geo})	cm
k_{m1}	Aktivitätsparameter (Gl. 4-21) in	cm ³ /(g·s)
ρ_{Korn}	Dichte des (porösen) Katalysatorkorns in	g/cm ³
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient des Kwst. in Luft in	cm ² /s
φ	Thiele-Zahl (Gl. 3-7)	dimensionslos

Mit bekannter Weisz-Zahl kann die Thiele-Zahl, die das Zusammenspiel von Reaktion und Diffusion im Katalysatorkorn charakterisiert, ermittelt werden. Günstig sind Werte der Thiele-Zahl von kleiner etwa 0,5, da sich in dem Fall nur geringe Konzentrationsgradienten im Katalysatorkorn ausbilden und der Einfluß der Transportvorgänge auf die beobachtete Kinetik generell vernachlässigt werden kann. Für größere Thiele-Zahlen muß hinsichtlich

der Auswirkung auf die Selektivität zum Wertprodukt differenziert werden. So sinkt die maximale Ausbeute an MSA bei der Butanoxidation und einer Thiele-Zahl von eins nur unwesentlich die maximale Ausbeute an Furan bei der Butadienoxidation dagegen erheblich (vgl. Abb. 6-7, S. 78).

Der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} in Gl. 8-18 kann abgeschätzt werden. Sofern die mittlere freie Weglänge der diffundierenden Moleküle in der Größenordnung des mittleren Porenradius liegt, muß zunächst ein Diffusionskoeffizient für die Pore bestimmt werden:

$$D_{Pore} = \left(\frac{1}{D_{12}} + \frac{1}{D_{Kn}} \right)^{-1} \quad (8-19)$$

mit

D_{Kn}	Koeff. für Knudsendiffusion $ D_{Kn} = 9700 \cdot \bar{r}_p \cdot \sqrt{T/M_1}$	cm ² /s
T	in	K
\bar{r}_p	mittlerer Porenradius in	cm
M_1	Molmasse des C ₄ -Kohlenwasserstoff in	g/mol

Die mittlere freie Weglänge Λ der Moleküle kann unter der Voraussetzung idealen Gasverhaltens aus folgendem Zusammenhang berechnet werden [103]:

$$\Lambda = \frac{k \cdot T}{p \cdot \sqrt{2} \cdot \sigma} \quad (8-20)$$

mit

k	Boltzmann-Konstante = $1.38066 \cdot 10^{-23}$	J/K
σ	molekularer Stoßquerschnitt	m ²

Die mittleren freien Weglängen für Luft und einen C₄-Kohlenwasserstoff betragen unter Reaktionsbedingungen etwa 120 bzw. 70 nm ($\sigma_{Luft} = 42 \text{ nm}^2$, $\sigma_{Buten} \approx 76 \text{ nm}^2$). Sie liegen damit tatsächlich in der Größenordnung der mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie bestimmten mittleren Porendurchmesser.

Den effektiven Diffusionskoeffizient für das Katalysatorkorn erhält man schließlich aus der Multiplikation des Porendiffusionskoeffizienten mit der Porosität des Korns und dem Kehrwert der Tortuosität:

$$D_{eff} = D_{Pore} \cdot \epsilon_{Kat} \cdot \frac{1}{\tau} \quad (8-21)$$

mit

ϵ_{Kat}	Porosität des Katalysatorkorns	dimensionslos
τ	Tortuosität	dimensionslos

Die Tortuosität beschreibt die Abweichung vom idealen Modell einzelner, zylindrischer Poren, ihr Wert kann für eine Abschätzung auf drei oder vier gesetzt werden [105]. Tab.

8-5 faßt die Berechnung der Weisz- und Thiele-Zahl für die Reaktion des 2-Butens (380 °C, $x_{2\text{-Buten}} = 0.78\%$) zusammen.

Tab. 8-5: Berechnung zum Einfluß des inneren Stofftransports (Reaktion von 2-Buten an VPO)

Beschreibung	Größe	Einheit	Wert
Reaktortemperatur	ϑ	°C	380
Reaktordruck	p	bar	1.3
gemessener Aktivitätsparameter	k_{ml}	cm ³ /gs	7.7
Formkörper Zylinder, Durchmesser×Höhe	$D_{Korn} \times H_{Korn}$	cm	0.48×0.48
mittlerer Porenradius (Hg-Porosimetrie)	\bar{r}_P	cm	$1.75 \cdot 10^{-5}$
Porosität des Kat.korns (Hg-Porosimetrie)	ε_{Kat}	-	0.536
Dichte des Kat.korns (Hg-Porosimetrie)	ρ_{Korn}	g/cm ³	1.375
Tortuosität	τ	-	4
binärer Diffusionskoeffizient	D_{I2}	cm ² /s	0.298
Knudsen-Diffusionskoeffizient	D_{Kn}	cm ² /s	0.548
effektiver Diffusionskoeffizient	D_{eff}	cm ² /s	0.026
charakteristische Länge	L_φ	cm	0.080
Weisz-Zahl	Wz	-	2.56
Thiele-Zahl	φ	-	2.59

Die abgeschätzte Thiele-Zahl ist somit deutlich größer als der geforderte maximale Wert von etwa 0.5, d. h. der Diffusionsprozeß übt im Fall der Reaktion der ungesättigten Kohlenwasserstoffe am VPO-Katalysator einen Einfluß auf die Meßergebnisse aus. Wie der Übersicht der durchgerechneten Fälle in Tab. 8-6 zu entnehmen ist, gilt das auch für die niederen Temperaturen von 340 und 360 °C. In der Tabelle finden sich außerdem die Werte der jeweiligen Porennutzungsgrade. Der Porennutzungsgrad kann als Quotient aus tatsächlicher Umsetzungsgeschwindigkeit und maximal möglicher Geschwindigkeit ohne Stofftransporteinfluß aufgefaßt werden:

$$\eta = \frac{r_{\text{exper}}}{r_{\text{max}}} = \frac{\tanh \varphi}{\varphi} \quad (8-22)$$

Für die höheren Temperaturen werden bei der Oxidation der Butene am VPO-Katalysator demnach nur knapp 40 % der möglichen Reaktionsgeschwindigkeit erreicht. Die Ausbeute am Wertprodukt MSA wird in diesen Fällen allerdings nicht signifikant reduziert, da MSA hier sehr stabil ist und in der Relation zur Geschwindigkeit der Eduktumsetzung kaum weiterreagiert (s. Kap. 5.1.2).

Die deutliche langsamere Reaktion des Butans führt am gleichen Katalysator auf Thiele-Zahlen unter eins. Allerdings wird die Forderung nach einem Wert ≤ 0.5 nur bei 380 °C erreicht.

Generell vernachlässigbar ist der Stofftransporteinfluß beim Schalenkatalysator VPO-S. Die kleine charakteristische Länge von nur 0.1 mm bewirkt Porennutzungsgrade nahe eins. Auch im Fall der Bismutmolybdate schlägt sich der Diffusionsvorgang nicht auf die Meßergebnisse nieder. Für den in dieser Hinsicht ungünstigsten Fall wurde eine Thiele-Zahl von 0.40 ermittelt (Tab. 8-6, untere Zeile).

Tab. 8-6: Abschätzte Thiele-Zahlen und Porennutzungsgrade für verschiedene Fälle

Katalysator	Temperatur	Edukt	X _{C4kwst}	φ	η
VPO	340 °C	2-Buten	0.6%	1.46	62%
VPO	360 °C	2-Buten	0.6%	2.63	38%
VPO	380 °C	2-Buten	0.78%	2.59	38%
VPO	380 °C	Butan	1.0%	0.50	93%
VPO	400 °C	Butan	1.0%	0.66	87%
VPO-S	360 °C	2-Buten	0.6%	0.22	98%
α/ γ-BiMo	420 °C	Butadien	2.0%	0.40	95%

Wärmetransport - Kornüberhitzung

Auf Grund der frei werdenden Reaktionswärme kann bei exothermen Reaktionen das Katalysatorkorn eine höhere Temperatur annehmen als die geregelte Temperatur der umgebenden Gasphase. Wie im Fall des Stofftransports ist auch hier zu unterteilen in entsprechende Vorgänge innerhalb und außerhalb des Kornes.

Unter der Voraussetzung eines praktisch ausgeglichenen Temperatur- und Konzentrationsprofils innerhalb des Katalysatorkorns läßt sich die resultierende Temperaturdifferenz zwischen Katalysator und umgebender Gasphase leicht abschätzen. Im stationären Zustand muß gelten:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{\text{Reaktion}} &= \dot{Q}_{\text{WÜ}} \quad \text{bzw.} \\ -\Delta_R H \cdot r_m \cdot m_{\text{Korn}} &= F_{\text{geo}} \cdot \alpha_a \cdot \underbrace{(T_{\text{Korn}} - T_{\text{Gas}})}_{\Delta T_{\text{Korn}}} \end{aligned} \quad (8-23)$$

mit

- $\dot{Q}_{\text{Reaktion}}$ Wärmeentwicklung durch exotherme Reaktion
- $\dot{Q}_{\text{WÜ}}$ Wärmeübertragung Korn - Gasphase
- $\Delta_R H$ mittlere Reaktionsenthalpie
- r_m massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit
- m_{Korn} Masse eines Katalysatorkorns
- F_{geo} geometrische Oberfläche eines Kornes
- α_a Wärmeübergangskoeffizient

Der ungünstigste Fall liegt am Reaktoreingang vor, da dort die Wärmeentwicklung am höchsten ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann dort durch das Produkt von Aktivitätsparameter und Eingangskonzentration des Kohlenwasserstoffs ($r_m = k_{mI} \cdot c_{C4kwst, ein}$) ersetzt werden. Die mittlere Reaktionsenthalpie erhält man, indem man die einzelnen Reaktionsenthalpien der relevanten Reaktionspfade mit den entsprechenden Werten der Kornselektivität multipliziert und dann addiert (vgl. Reaktionsnetze in Kap. 4.1):

$$\Delta_R H = {}^K S_{WP} \cdot \Delta_R H_{1 \rightarrow 2} + {}^K S_{NP} \cdot \Delta_R H_{1 \rightarrow 3} + {}^K S_{COx} \cdot \Delta_R H_{1 \rightarrow 4} \quad (8-24)$$

Der Wärmeübergangskoeffizient folgt mit bekannter Nusselt-Zahl aus:

$$\alpha_a = Nu \cdot \frac{\lambda_L}{d_K} \quad (8-25)$$

mit

λ_L	Wärmeleitfähigkeit der Gasphase (\approx Luft) in	W/ (cm·K)
d_K	Ersatzdurchmesser $d_K = \sqrt{F_{geo}/\pi}$ in	cm

Die Berechnung der Nusselt-Zahl kann entsprechend der Berechnung der Sherwood-Zahl durchgeführt werden. Dazu werden in Gl. 8-16 Sherwood- und Schmidt-Zahl durch Nusselt- und Prandtl-Zahl ersetzt [104]. Die Rechnung ist in Tab. 8-7 wiederum für die Reaktion von 2-Buten am VPO-Katalysator bei 380 °C zusammengefaßt (s. a. Tab. 8-4)

Tab. 8-7: Berechnung zur Kornüberhitzung (Reaktion von 2-Buten an VPO)

Beschreibung	Größe	Einheit	Wert
Reaktionsenthalpie Buten \rightarrow MSA + Wasser	$\Delta_R H_{12}$	kJ/ mol	-1002
Reaktionsenthalpie Buten \rightarrow Bde + Wasser	$\Delta_R H_{13}$	kJ/ mol	-126
Reaktionsenthalpie Buten \rightarrow Furan + Wasser	$\Delta_R H_{13}$	kJ/ mol	-271
Reaktionsenthalpie Buten \rightarrow CO + Wasser	$\Delta_R H_{14}$	kJ/ mol	-1404
Reaktionsenthalpie Buten \rightarrow CO ₂ + Wasser	$\Delta_R H_{14}$	kJ/ mol	-2536
gemittelte Reaktionsenthalpie (für U \rightarrow 0)	$\Delta_R H$	kJ/ mol	-929
Butenkonzentration am Reaktoreingang	$c_{C4kwst, ein}$	mol/ cm ³	$1.87 \cdot 10^{-7}$
Wärmeleitfähigkeit der Luft [104]	λ_L	W/ (cm·K)	$4.88 \cdot 10^{-4}$
Prandtl-Zahl [104]	Pr	-	0.713
Nusselt-Zahl	Nu	-	23.3
Wärmeübergangskoeffizient	α_a	W/ (cm ² ·K)	$193 \cdot 10^{-4}$
Kornüberhitzung	ΔT_{Korn}	K	7.6
Kornüberhitzung mit η aus Tab. 8-6	ΔT_{Korn}^*	K	2.9

Die Kornüberhitzung fällt mit 7-8 K moderat aus. Für die Reaktion des Butans am gleichen Katalysator wurde ein Wert von 5 K, für die Oxidation von Butadien an α/γ -BiMo ein Wert von rund 4 K ermittelt.

Natürlich stellt die Abschätzung nach Tab. 8-7 nur einen groben Anhaltswert dar. Die Voraussetzung vernachlässigbarer Temperatur- und Konzentrationsgradienten im Korn stimmt, wie weiter oben gezeigt, zumindest nicht für die Konzentration. Die Berücksichtigung des ermittelten Porennutzungsgrads von 38 % (Tab. 8-6) wirkt sich allerdings günstig auf die resultierende Kornüberhitzung aus, sie beträgt dann nur noch etwa 3 K.

Zu einem wesentlichen Temperaturgradienten zwischen dem Inneren des Katalysatorkorns und seiner äußeren Oberfläche kommt es, wenn das Verhältnis der Wärmeübergangswiderstände betreffend den Wärmetransport innerhalb des Korns und den Wärmeübergang von Kornoberfläche zu umgebender Gasphase groß wird. Dieses Verhältnis ist als Biot-Zahl bekannt:

$$Bi = \frac{R_{Korn} \cdot \alpha_a}{\lambda_{Korn}} \tag{8-26}$$

mit

λ_{Korn} Wärmeleitfähigkeit des Katalysatorkorns in W/ (cm·K)
 R_{Korn} Radius des Formkörpers (Kugel oder Zylinder) in cm

Eine detailliertere Betrachtung scheitert an der unbekanntem Wärmeleitfähigkeit des Katalysatorkorns. In [104] werden für oxidische Materialien Werte zwischen 1 und 8 W/ (m·K) angegeben, während sich in [106] für eine kleine Auswahl oxidischer Katalysatoren Werte zwischen 0.25 und 0.5 W/ (m·K) finden. Für $\lambda_{Korn} = 0.5$ W/ (m·K) ergeben sich für alle Fälle Biot-Zahlen kleiner eins (Tab. 8-8), so daß zumindest kein stark ausgeprägtes Temperaturprofil im Katalysatorkorn zu erwarten ist.

Tab. 8-8: Biot-Zahlen ($\lambda_{Korn} = 0.005$ W/ cm·K) für verschiedene Fälle

Katalysator	Temperatur	Edukt	x_{C4kwst}	$\dot{V}_N / \text{cm}^3 / \text{s}$	R_{Korn} / cm	$\alpha_a / \frac{\text{W}}{\text{cm}^2 \cdot \text{K}}$	Bi
VPO	380 °C	2-Buten	0.78%	120	0.24	$193 \cdot 10^{-4}$	0.93
VPO	400 °C	Butan	1.0%	15	0.24	$85 \cdot 10^{-4}$	0.41
VPO-S	360 °C	2-Buten	0.6%	40	0.01	$267 \cdot 10^{-4}$	0.05
α/γ -BiMo	420 °C	Butadien	2.0%	20	0.23	$82 \cdot 10^{-4}$	0.38

8.5 Abschätzung der Bodensteinzahl

Zur Auswertung der Meßergebnisse wurde das Pfropfströmungsmodell zu Grunde gelegt. Das Pfropfströmungsmodell darf verwendet werden, wenn die Bodenstein-Zahl (Gl. 8-27) einen Wert größer 100 annimmt, dann nämlich ist die axiale Dispersion vernachlässigbar. Die Bodenstein-Zahl kann auch als das Verhältnis der Zeitkonstanten von axialer Dispersion und mittlere Verweilzeit im Reaktor interpretiert werden.

$$Bo = \frac{L \cdot u_0}{D_{ax}} \quad (8-27)$$

mit

L	Länge der Katalysatorschüttung in	cm
u_0	Leerrohrgeschwindigkeit in	cm/ s
D_{ax}	axialer Dispersionskoeffizient in	cm ² / s

Zur Berechnung des axialen Dispersionskoeffizienten wird in [104] die folgende Beziehung angegeben:

$$\frac{D_{ax}}{D_{12}} = \frac{D_{Schütt}}{D_{12}} + \frac{Pe_0}{K_{ax}} \quad (8-28)$$

mit

D_{12}	Diffusionskoeffizient im feststofffreien Raum in	cm ² / s
$D_{Schütt}$	Diffusionskoeffizient in der Schüttung in	cm ² / s
Pe_0	molekulare Peclet-Zahl	dimensionslos
K_{ax}	Konstante	dimensionslos

Der Diffusionskoeffizient in der Schüttung ergibt sich mit der Porosität der Schüttung ε aus:

$$D_{Schütt} = D_{12} \cdot (1 - \sqrt{1 - \varepsilon}) \quad (8-29)$$

Die molekulare Peclet-Zahl wird mit dem Partikeldurchmesser d_p gebildet:

$$Pe_0 = u_0 \cdot d_p / D_{12} \quad (8-30)$$

Mit Gl. 8-28 - 8-30 erhält man für die Bodenstein-Zahl:

$$Bo = \frac{L \cdot u_0}{D_{12} \cdot (1 - \sqrt{1 - \varepsilon}) + u_0 \cdot d_p / K_{ax}} \quad (8-31)$$

Mit einer Reaktorlänge von 150 cm, den Werten aus Tab. 8-4 und $K_{ax}=2$ [104] ergibt sich mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 0.4 cm eine Bodenstein-Zahl von 750. Auch

für die anderen Fälle mit zum Teil erheblich niedrigeren Leerrohrgeschwindigkeiten wurden stets Bodenstein-Zahlen

$$Bo > 500$$

berechnet. Als Partikeldurchmesser d_p wurde ein Mittelwert aus dem Durchmesser der inerten Steatitkugeln ($d=2\text{mm}$) und dem Ersatzdurchmesser der betreffenden Katalysatorformkörper eingesetzt.

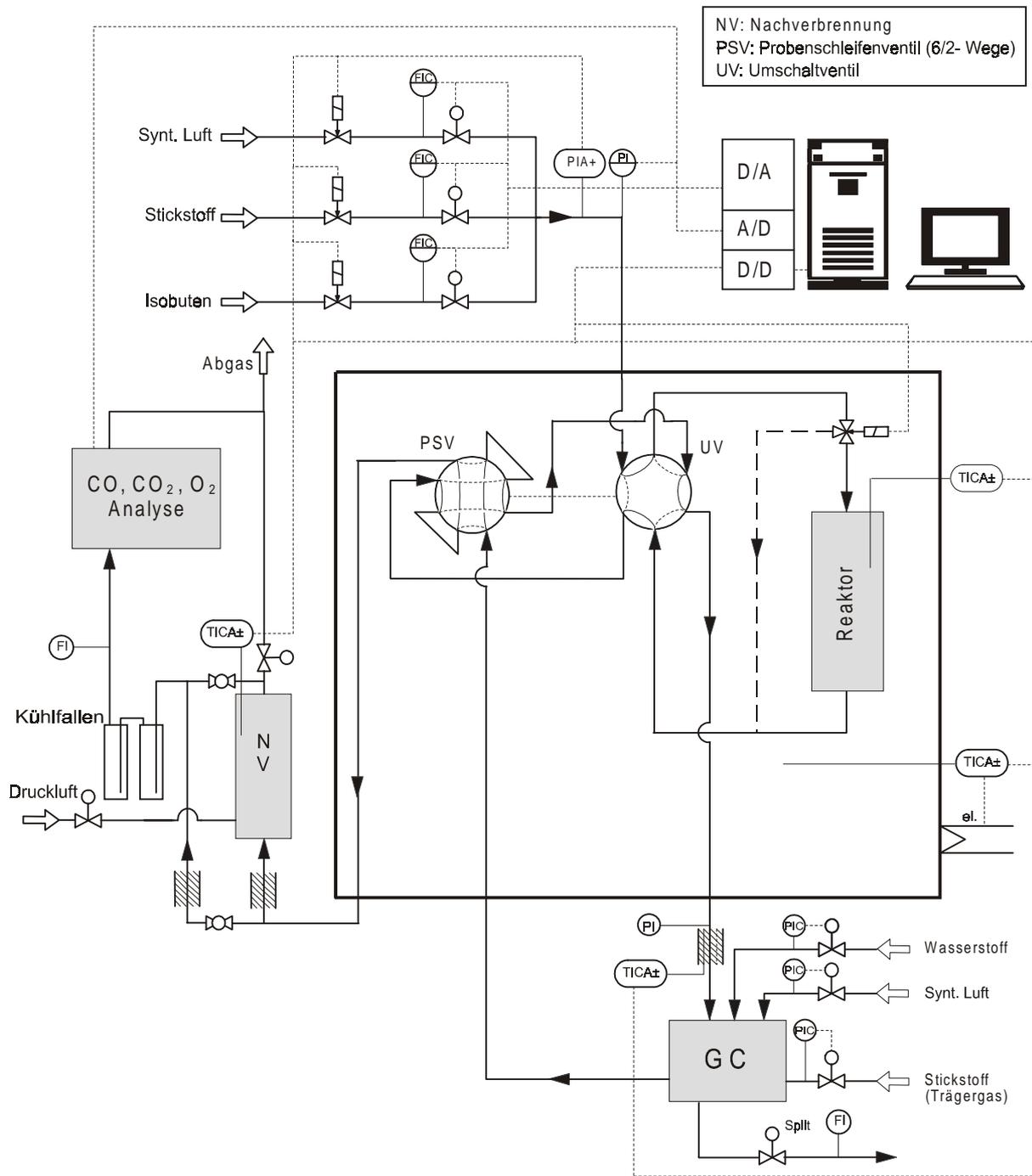
8.6 Versuchsapparaturen

Neben der Zapfstellenanlage (Abb. 8-3, Anlagenbeschreibung s. Kap. 3.1) wurde für die vergleichenden Messungen mit den Edukten Butadien und i-Buten bei Verwendung der Katalysatoren $\beta\text{-BiMo}$ und Sb_2O_4 bzw. Mischungen aus beiden Oxiden eine Apparatur mit einem kleineren Integralreaktor benutzt (Abb. 8-2). Es handelte sich dabei um einen Quarzglasreaktor von 13 mm Innendurchmesser, in den eine Katalysatorschüttung von ca. 7 cm Höhe mit 8 – 10 g Aktivmaterial eingesetzt wurde. Die Schüttung wurde auch hier mit Steatitkugeln von 2 - 3 mm Durchmesser verdünnt. Den Sollwert für den Temperaturregler (PID-Regler) liefert ein Thermoelement.

Die kleine Anlage weist ansonsten prinzipiell den gleichen Aufbau auf wie die Zapfstellenapparatur. Das Umschaltventil (UV, Abb. 8-2) ermöglicht eine andere (d. h. nicht integrale) Betriebsart der Anlage, die im Rahmen dieser Arbeit aber nicht genutzt wurde.

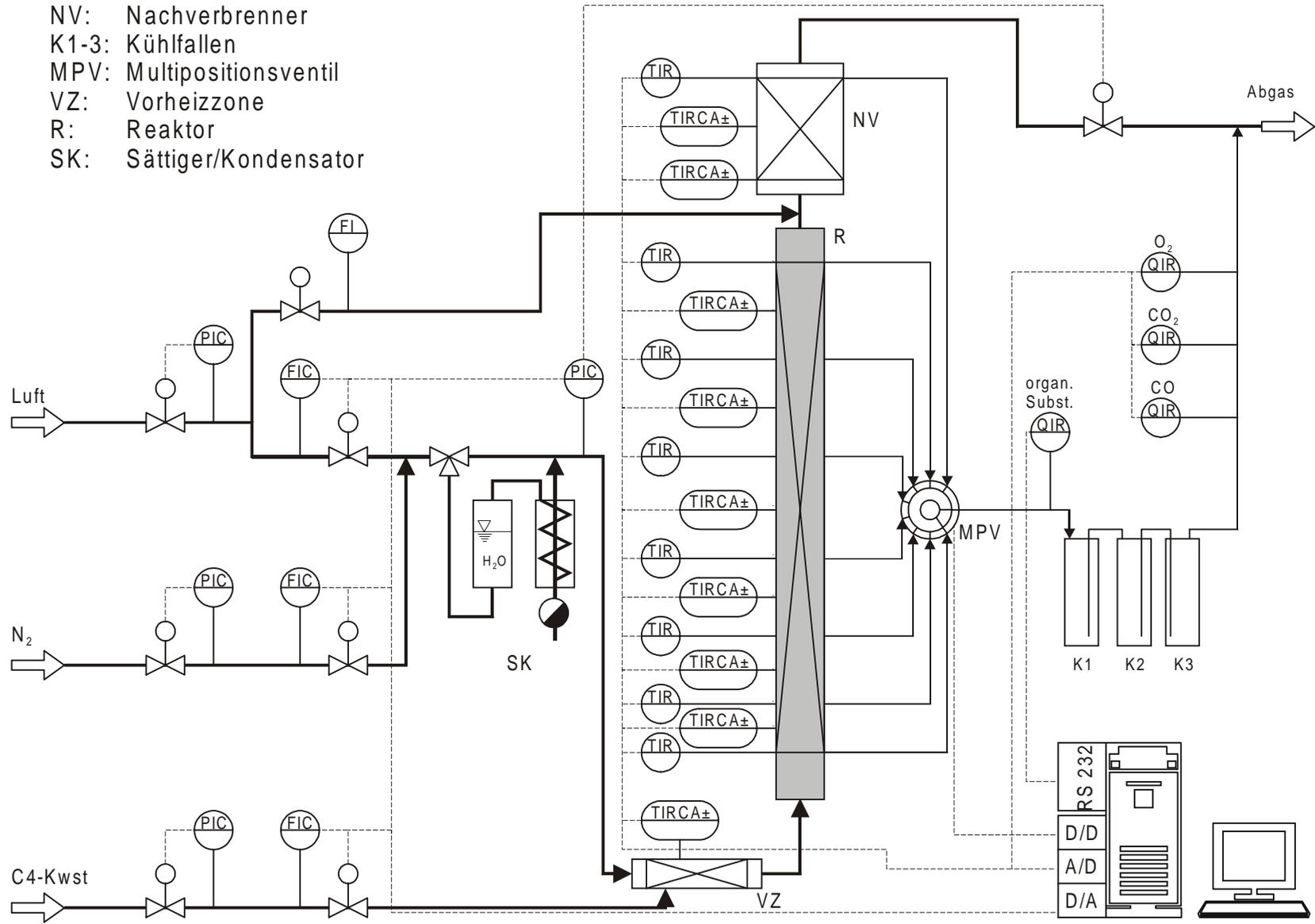
Die Dosierung der Gase erfolgt mit Hilfe thermischer Massendurchflußregler, die Zugabe von Wasserdampf war nicht vorgesehen. Nachdem die Reaktionsgasmischung den Katalysator passiert hat, kann durch Umschalten des Probenschleifenventils (PSV) eine Probe davon in den Gaschromatographen eingespült werden. Vom Produktgasstrom wird im folgenden ein Teil abgezweigt und einem kombinierten CO -, CO_2 - (infrarot) und O_2 -Analyser (elektrochemisch) zugeführt. Zuvor werden die kondensierbaren Anteile in einer Kühlfalle zurückgehalten. Der übrige Produktstrom wird in einem katalytischen Nachverbrenner vollständig zu CO_2 und Wasser oxidiert. Die Anlage ist mit Hilfe eines Kleinrechners automatisiert.

Der Druck, der vor dem Reaktor von einem elektronischen Sensor gemessen wird, wurde mit Hilfe eines Ventils im Abgasstrom stets auf 1.3 bar geregelt.



A bb. 8-2: Verfahrensflißbild der Anlage mit kleinem Integralreaktor

Abb. 8-3: V erfahrungsfließbild der Zapfstellenapparat



8.7 Ergänzende Einzelheiten zum Hauptteil

Tabellen

Tab. 8-9: Literaturdaten zur partiellen Oxidation Butans zu MSA (A bb. 6-12)

Autor	Jahr	P/ V (Promotor)	Präp.- Methode*	x_{Butan} / %	x_{O_2} / %	T / °C	U_{Butan}	R_{MSA}
Shimoda et al. [81]	85	1	wass	1.5	17	440	0.27	0.72
Matsuura et al. [82]	90	1.1	wass	2.0	20	420	0.72	0.78
Bej et al. [83]	92	1.1 (Mo, Ce)	org	1.2	20	420	0.69	0.71
Uihlein [13]	92	1.1	org	1.8	20	410	0.75	0.69
Schrader et al. [84]	86	1.1	org	1.5	22	425	0.12	0.75
Schrader et al. [85]	85	1	fest	1.5	9	425	0.08	0.63
Meyers et al. [86]	89	1.2 (Zn)	wass	1.1	20	450	0.83	0.62
Ai et al. [87]	86	1.3	org	2.2	20	380	0.50	0.75
Sundaresan et al. [88]	85	1.2	(org)	1.2	20	430	0.76	0.61
Sundaresan et al. [89]	88	1.1	(org)	1.8	20	430	0.52	0.65
Zazhigalov et al. [90]	90	1.08	org	1.6	20	410	0.88	0.73
Trifiro et al. [91]	84	1	org	0.6	9	320	0.75	0.62
Trifiro et al. [92]	87	1.04	org	1.1	15	350	0.38	0.58
Trifiro et al. [93]	88	1.04	org	2.3	23	300	0.64	0.71
Bordes et al. [94]	90	1	wass	1.5	20	410	0.80	0.60
Bordes et al. [42]	93	~ 1	?	1.5	20	380	0.20 - 0.99	0.68 - 0.59
Agaskar et al. [95]	94	1.18	org	1.5	20	450	0.69	0.57
Volta et al. [76]	93	~ 1	org	1.2	16	350	0.10	0.82
Abon et al. [80]	95	1.1	org	1.6	18	400	0.65	0.69
Cheng et al. [96]	96	1.07 (In)	org	1.5	20	380	0.90	0.72
eigene Messung		1.05	org	1.5	20	380	0.12 - 0.86	0.73 - 0.70

* wass: wäßrige; org: organische Lösungs- und Reduktionsmittel;
(org): gemischt; fest: Festkörperreaktion

Tab. 8-10: Literaturdaten zur partiellen Oxidation Butadiens zu Furan (A bb. 6-5)

Autor	Jahr	Katalysator	X _{Butadien} / %	X _{O₂} / %	X _{H₂O} / %	T / °C	U _{Butadien}	R _S _{Furan}
		VPO	1.1	3.5	83	340-460	0.65	0.17
		VPO	1.1	3.5	0	340-460	0.65	0.11
Kubias et al. [53]	97	LaVPO	1.1	3.5	0	377	0.55	0.11
		AgVPO-1	1.1	3.5	0	377	0.72	0.07
		AgVPO-2	1.1	3.5	0	230	0.57	0.09
Kubias et al. [54]	98	CsH ₂ PMo ₁₂ O ₄₀	0.9	4.1	14	377	0.77	0.29
Kubias et al. [55]	98	USbO	1.0	3.5	83	510	0.10	0.40
Baiker et al. [56]	97	V auf SiO ₂	16.0	8.0	0	500	0.11; 0.23	0.31; 0.23
						430	0.10	0.48
Baiker et al. [57]	98	BiMo auf TiO ₂	5.0	5.0	0	530	0.25	0.37
Trifiro et al. [6]	85	VPO	0.7	1.1	0	357	0.32-0.68	0.63-0.43
Ozkan et al. [58]	89	MoO	2.4	19.5	0	480	0.33	0.15
Schrader et al. [59]	96	NiMoO	3.0	20.0	0	450	0.12	0.28
Ai et al. [60]	81	CsH ₂ PMo ₁₂ O ₄₀	1.0	4.0	14	340	0.72	0.26
Adams'64 [44]	64	BiMoO	(Butadien in Luft)			490	0.36	0.25
eigene Messung		VPO-S	0.6	20.0	0	360	0.13-0.82	0.18-0.10
		VPO	0.6	20.0	0	360	0.21-0.97	0.08-0.02
		AgV-1	2.0	7.0	10	300	0.70	0.19
		AgV-2	2.0	7.0	10	280	0.60	0.10
		CsH ₂ PMo ₁₂ O ₄₀	1.0	7.0	10	390	0.63	0.31
		α/ γ-BiMo	2.0	7.0	10	400	0.08-0.71	0.33-0.17

Tab. 8-11: Eingestellte Versuchsbedingungen bei den Messungen mit den Katalysatoren aus Tab. 5-5

Katalysator	T / °C	X _{Butadien}	X _{O₂}	X _{H₂O}
VPO-S	340; 360	0.6	20	0
V ₂ O ₄	300; 340	2	2	10
AgV-1	300 - 360 *	2	7	10
AgV-2	280; 300	1.5; 2	4; 7	10
AgV-3	260 - 380 *	2	7	10

* 20 K Schritte

Korrektur der Kenngröße $^{max}Y_{WP}$

Um die nach Gl. 4-25, S. 37 berechnete, maximale Ausbeute für den Fall der Reaktion der ungesättigten Kohlenwasserstoffe an VPO-Katalysatoren etwas nach unten zu korrigieren und somit einen besseren Vergleichswert zu bekommen wurde folgendermaßen verfahren: Ausgehend von der ursprünglichen Anpassungsrechnung, die den Parameter k_{m24} stets zu null ergab (durchgezogene Linie in Abb. 8-4), wurden für erneute Anpassungsrechnungen kleine Werte für k_{m24} fest vorgegeben (gepunktete Linie in Abb. 8-4), die soweit vergrößert wurden, bis die Zielgröße (Fehlerrsumme) sich signifikant änderte. Als Vergleichswert $^{max}Y_{WP}$ für die Butenmessung wurde schließlich der Mittelwert herangezogen (s. Abb. 8-4). Die Kenngrößen Aktivitätsparameter und Kornselektivität variierten bei dieser Prozedur nur unwesentlich.

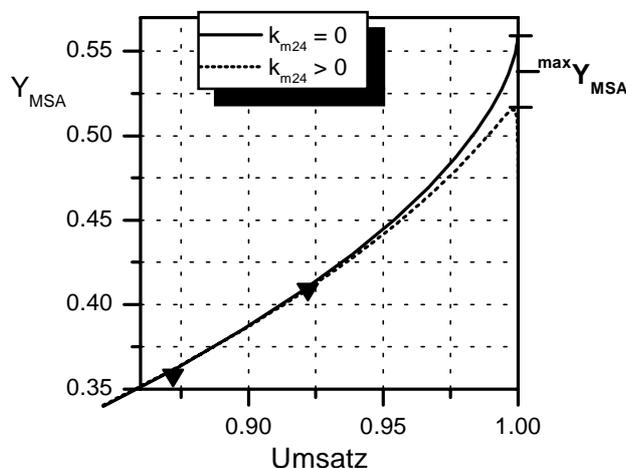


Abb. 8-4: Abschätzung der Kenngröße $^{max}Y_{WP}$ im Fall der Reaktion der ungesättigten C_4 -Kohlenwasserstoffe am VPO-Katalysator

Gleichungen

zu Kap. 3.2

Zusammenhang zwischen Kornselektivität und intrinsischer Selektivität [34]:

$$^K S_B = \frac{^i S_B}{1 - ^i S_B / ^i \lambda_B} \cdot \left(1 - \frac{\sqrt{^i S_B / ^i \lambda_B} \cdot \tanh(\varphi \cdot \sqrt{^i S_B / ^i \lambda_B})}{\tanh(\varphi)} \right) \quad (8-32)$$

Zusammenhang zwischen Reaktorselectivität und Kornselektivität [34]:

$$^R S_B = \frac{^K S_B}{1 - ^K S_B / \lambda_B} \cdot \left(1 - \frac{1 - (1 - U_A)^{^K S_B / \lambda_B}}{U_A} \right) \quad (8-33)$$

mit

 U_A Umsatz an Edukt A λ_B Stabilitätsparameter für den Bilanzraum „Korn“

Zusammenhang zwischen Stabilitätsparametern für die Bilanzräume Korn und Aktivkomponente [34]:

$$\lambda_B = \frac{{}^i S_B}{1 - {}^i S_B / {}^i \lambda_B} \cdot \left(\frac{\tanh(\varphi)}{\sqrt{{}^i S_B / {}^i \lambda_B} \cdot \tanh\left(\varphi \cdot \sqrt{{}^i S_B / {}^i \lambda_B}\right)} - 1 \right) \quad (8-34)$$

8.8 Symbolverzeichnis

Abkürzungen und Indizes

a	außen
ber	berechnet
C4, C4kwst	C ₄ -Kohlenwasserstoff
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
gem	gemessen
GGW	Gleichgewicht
i	intrinsisch
i, j	beliebige Spezies (kohlenstoffhaltiges Molekül)
IR	Infrarot
K, Korn	Katalysatorkorn
Kalz.	Kalzinierung
Kat	Katalysator
m	auf Katalysatormasse bezogen
MA	Methacrolein
MAS	Methacrylsäure
MPV	Multipositionsventil
MSA	Maleinsäureanhydrid
MTBE	Methyl-tertiär-butylether
NP	Nebenprodukte
R	Reaktor
Raff2	Raffinat II
THF	Tetrahydrofuran

WP	Wertprodukt
WÜ	Wärmeübertragung
z	beliebige Zapfstelle
ZS	Zapfstelle

Symbole

\tilde{c}	Konzentration an der Oberfläche des Katalysatorkorns
\dot{n}	Stoffmengenstrom
\dot{V}	Volumenstrom
\dot{Q}	Wärmestrom
B	kinetischer Koeffizient
Bo	Bodensteinzahl
c	Konzentration
D_{ax}	axialer Dispersionskoeffizient
D_{disp}	Dispersionskoeffizient
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient
D_{ij}	binärer Diffusionskoeffizient
d_K	Ersatzdurchmesser einer Partikel
D_{Kn}	Knudsen-Diffusionskoeffizient
D_{Korn}	Zylinderdurchmesser eines Katalysatorkorns
d_P	Partikeldurchmesser
$D_{Schütt}$	Diffusionskoeffizient in der Katalysatorschüttung
F	Peakfläche (GC-Analyse)
F_{geo}	geometrische (= äußere) Oberfläche
$F_{Reaktor}$	Querschnittsfläche des Reaktionsrohres
$\Delta_R G$	Freie Reaktionsenthalpie
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie
H_{Korn}	Zylinderhöhe eines Katalysatorkorns
k_{ij}	Geschwindigkeitskonstante für den Reaktionspfad $i \rightarrow j$
k_m	massenbezogene Geschwindigkeitskonstante
k_{mI}	Aktivitätsparameter
L	Länge der Katalysatorschüttung
L_ϕ	charakteristische Länge (= Volumen/ Oberfläche)
m	Masse
M	Molmasse
n	Stoffmenge, natürliche Zahl
p	Druck
q	relative Empfindlichkeit (GC-Analyse)

r	Reaktionsgeschwindigkeit
R_{Korn}	Radius des Formkörpers
r_m	massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit
\bar{r}_P	mittlerer Porenradius
S	Selektivität
T	Temperatur
t	Zeit
t_m	modifizierte Verweilzeit
U	Umsatz
u_0	Leerrohrgeschwindigkeit
V_{geo}	geometrisches Volumen (bezogen auf Außenmaße)
X	molarer Anteil
x	Molenbruch am Reaktoreingang
Y	normierte Konzentration, Ausbeute
Z	Zielfunktion (Fehlersumme)
α	Wärmeübergangskoeffizient, Exponent (Reaktionsordnung)
β	Stoffübergangskoeffizient, Exponent (Reaktionsordnung)
ε	Porosität, Anzahl der Kohlenstoffatome in einem Molekül
η	dynamische Viskosität
φ	Thiele-Zahl
λ	Stabilitätsparameter, Wärmeleitfähigkeit
Λ	freie Wglänge
ν	kinematische Viskosität, Diffusionvolumen
ϑ	Temperatur
ρ	Dichte
τ	Zeitkonstante, Tortuosität
ξ	Reaktionslaufzahl

Kennzahlen

Bi	Biot-Zahl
Nu	Nusselt-Zahl
Pe ₀	„molekulare“ Peclet-Zahl
Pr	Prandtl-Zahl
Re	Reynolds-Zahl
Sc	Schmidt-Zahl
Sh	Sherwood-Zahl
Wz	Weisz-Zahl

9 Literaturverzeichnis

- [1] K. Weissermel, H. J. Arpe
"Industrial Organic Chemistry"
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1998
- [2] N. Harris, M. W. Tuck
"Butandiol via maleic anhydrid"
Hydrocarbon Processing 5, 1990, 79
- [3] A. M. Brownstein
"1,4-Butanediol and tetrahydrofuran: Exemplary small-volume commodities"
Chemtech 8, 1991, 506
- [4] M. Ai
"A study of the partial catalytic oxidation of hydrocarbons, V. The effect of phosphorus addition to the vanadium catalyst on the oxidation of butene, butadiene, and furan"
Bull. Chem. Soc. Jpn. 33, 1970, 3490
- [5] U. Ozkan and G. L. Schrader
"NiMoO₄ selective oxidation catalysts containing excess MoO₃ for the conversion of C₄ hydrocarbons to maleic anhydride, III. Selective oxidation of 1,3-butadiene and furan"
J. Catal. 95, 1985, 147
- [6] G. Centi, F. Trifirò
"Furan production by oxygen insertion in the 1-4 position of butadiene on V-P-O-based catalysts"
J. Mol. Catal. 35, 1986, 255
- [7] M. L. Morgan
"The C₄-Chain maximising value"
DGMK Tagungsbericht 9705, Hamburg 1997, S. 9
- [8] H. J. Müller, E. Löser
"Butadiene"
in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985, Vol. A4 p. 431
- [9] D. Kaufmann
"Valorization of raffinate II"
DGMK Tagungsbericht 9705, Hamburg 1997, S. 89

- [10] R. F. Frame, L. O. Stine, H. U. Hammershaimb, B. S. Muldoon
"High octane gasoline from field butanes by the UOP indirect alkylation (Inalk) process"
DGMK Tagungsbericht 9705, Hamburg 1997, S. 17
- [11] A. V. P. Bosch
"Manufacture of C4's by refining processes and their future use in gasoline"
DGMK Tagungsbericht 9705, Hamburg 1997, S. 1
- [12] D. Commereuc, A. Forestière, J. F. Gaillard, F. Hugues
"Highly selective 1-butene production from ethylene: The IFP-SABIC Alphabutol process"
DGMK Tagungsbericht 9705, Hamburg 1997, S. 141
- [13] K. Uihlein
"Butanoxidation an VPO-Wirbelschichtkatalysatoren"
Dissertation, Universität Karlsruhe, 1993
- [14] M. Malow
"Benzene of butane for MAN"
Hydrocarbon Processing 11, 1980, 149
- [15] B. K. Hodnett
"Vanadium-Phosphorous oxide catalysts for the selective oxidation of C₄ hydrocarbons to maleic anhydride"
Catal. Rev.-Sci. Eng. 27(3), 1985, 373
- [16] E. Bordes, P. Courtine
"Some selectivity criteria in mild oxidation catalysis: V-P-O phases in butene oxidation to maleic anhydride"
J. Catal. 57, 1979, 236
- [17] G. Centi, F. Trifiro, J. R. Ebner, V. M. Franchetti
"Mechanistic aspects of maleic anhydride synthesis from C₄ hydrocarbons over phosphorous vanadium oxide"
Chem. Rev. 88, 1988, 55
- [18] F. Cavani G. Centi, F. Trifiro
"Redox properties of vanadium oxide based catalyst as key factors for influencing the selectivity in C₄ oxidation to maleic anhydride and alkylaromatics ammoxidation to nitriles"
Chim. Ind. (Milan) 74(3), 1992, 182
- [19] K. Lohbeck, H. Haferkorn, W. Fuhrmann
"Maleic and Fumaric Acids"
in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1990, Vol. A16, p. 53
- [20] M. Morgan
"The rapidly changing world of 1,4-butanediol"
Chemistry & Industry 3, 1997, 166

- [21] H. Müller
"Tetrahydrofuran"
in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft,
Weinheim 1995, Vol. A26 p. 221
- [22] W. J. McKillip, G. Collin, H. Höke
"Furan and Derivatives"
in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft,
Weinheim 1989, Vol. A12 p. 119
- [23] H. Gräfje, W. Körnig, H-M. Weitz, W. Reiß
"Butanediols, Butenediol and Butynediol"
in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft,
Weinheim 1985, Vol. A4 p. 455
- [24] Mitsubishi Kasei Corp.
"1,4-Butanediol / tetrahydrofuran production technology"
Chemtech 12, 1988, 759
- [25] Pressemeldung, Chem. Technik 48(6), 1996, 343
- [26] Pressemeldung, Chem. Ing. Tech. (1-2), 1999, 125
- [27] S. Uihlein
"Reaktionstechnische Untersuchungen zur heterogen katalysierten Hydrierung von
Maleinsäureanhydrid"
Dissertation, Universität Karlsruhe, 1992
- [28] U. Herrmann
"Untersuchungen zur heterogen katalysierten Hydrierung von Maleinsäureanhydrid
zu 1,4-Butandiol in der flüssigen Phase"
Dissertation, Universität Karlsruhe, 1996
- [29] D. Li
"Partielle Oxidation von o-Xylol zu Phtalsäureanhydrid in einem strukturierten
Festbettreaktor"
Dissertation, Universität Karlsruhe, 1989
- [30] J. Gmehling, U. Onken
"Vapor liquid equilibrium data collection"
Chemistry Data Series, DECHEMA, Frankfurt/ M 1977
- [31] K. Wittstock
"Untersuchung der Zwischenproduktbildung bei der katalytischen Nachverbrennung
von Lösemitteldämpfen in Abluftströmen"
Dissertation, Universität Karlsruhe, 1995
- [32] L. Riekert
"Observation and quantification of activity and selectivity of solid catalysts"
Appl. Catal. 15, 1985, 89

- [33] L. Riekert
"Möglichkeiten und Grenzen deduktiven Vorgehens bei der Entwicklung technischer Katalysatoren"
Chem. Ing. Tech. 53, 1981, 950
- [34] M. Kotter, L. Riekert
"Beeinflussung der Aktivität und Selektivität von Tränkkatalysatoren durch die topographische Verteilung der Aktivkomponente"
VT. Verfahrenstechnik 17, 1983, 639
- [35] S. Breiter, M. Estenfelder, H.-G. Lintz, A. Tenten, H. Hibst
"The modification of the catalytic performance in the partial oxidation of acrolein by the addition of oxygen transferring compounds to a multicomponent oxidic catalyst"
Appl. Catal. A 134, 1996, 81
- [36] H.-G. Lintz, K. Wittstock
"Catalytic combustion of solvent-containing air on base metal catalysts"
Catal. Today 27, 1996, 237
- [37] P. Mars, D. W. van Krevelen
"Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts"
Spec. Suppl. To Chem. Eng. Sci. 3, 1954, 41
- [38] J. Villiermaux
"Génie de la réaction chimique"
Technique & Documentation (Lavoisier), Paris 1982, p. 63 f
- [39] O. Levenspiel
"The chemical reactor omnibook"
OSU Book Stores Inc., Corvallis (Oregon) 1996, p. 64-2 ff
- [40] W. Kuhlmann
"Parameterschätzung von Eingleichungsmodellen im unbeschränkten Parameterraum mittels des Levenberg-Marquardt-Verfahrens"
Physica-Verlag, Würzburg 1980
- [41] R. E. Scraton
"Basic Numerical Methods"
Edward Arnold, London 1984
- [42] E. Bordes
"Nature of the active and selective sites in vanadyl pyrophosphate, catalyst of oxidation of n-butane, butene and pentane to maleic anhydride"
Catal. Today 16, 1993, 27
- [43] M. F. Portela, C. Pinheiro, M. Oliveira
"Temperature programmed desorption of oxygen on bismuth molybdates and reactivity for olefin oxidation"
Stud. Surf. Sci. Catal. 72, 1992, 325

- [44] C. R. Adams, H. H. Voge, C. Z. Morgan, W. E. Armstrong
"Oxidation of butylenes and propylene over bismuth molybdate"
J. Catal. 3, 1964, 379
- [45] J. M. M. Millet, H. Ponceblanc, G. Coudurier, J. M. Herrmann, J. C. Vedrine
"Study of Multiphasic Mo-based Catalysts"
J. Catal. 142, 1993, 381
- [46] S. R. G. Carrazan, C. Martin, V. Rives, R. Vidal
"Selective oxidation of isobutene to methacrolein on multiphasic molybdate-based catalysts"
Appl. Catal. A135(1), 1996, 95
- [47] E. Gaigneaux, P. Ruiz and B. Delmon
"Further on the mechanism of the synergy between MoO_3 and $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ in the selective oxidation of isobutene to methacrolein: Reconstruction of MoO_3 via spillover oxygen"
Catal. Today 32(1-4), 1996, 37
- [48] T. Sato, M. Takata, M. Neshima, J. Nagai
"Katalysator zur Herstellung von ungesättigten Aldehyden"
DOS DE 3338380 A1, 1984
- [49] S. Breiter
"Synergismus von oxidischen Katalysatorkomponenten bei der partiellen Oxidation von Isobuten zu Methacrolein"
Dissertation, Universität Karlsruhe, 1995
- [50] J. Haber
"Mechanism of heterogeneous catalytic oxidation"
Catal. Oxid., ed. R. A. Sheldon, R. A. Van Santen, World Scientific, Singapore, 1995, 17
- [51] B. Grzybowska-Swierkosz
"Active centres on vanadia-based catalysts for selective oxidation of hydrocarbons"
Appl. Catal. A 157(1-2), 1997, 409
- [52] M. Estenfelder
"In situ - Charakterisierung von oxidischen Katalysatoren bei partiellen Oxidationen"
Fortschr.-Ber. VDI Reihe 3 Nr. 550, Düsseldorf 1998
- [53] U. Rodemerck, B. Kubias, M. Meisel, D. Fratzky, A. Krepel
"Selective oxidation of butadiene to furan on VPO and MeVPO catalysts"
DGMK Tagungsbericht 9705, Hamburg 1997, S. 297
- [54] B. Kubias, U. Rodemerck, F. Ritschl, M. Meisel
"On the catalytic gas phase oxidation of butadiene to furan"
DGMK-Tagungsbericht 9803, Hamburg 1998, S. 201

- [55] B. Kubias, U. Rodemerck, M. Meisel, S. Ridi, H. Hibst
"Heterogen-katalytische Partialoxidation von Butadien zu Furan"
Tagungsbericht XXXI. Treffen dt. Katalytiker 1998, DECHEMA e.V., Frankfurt
1998, S. 209
- [56] M. D. Wildberger, T. Mallat, U. Gobel, A. Baiker
"Partial oxidation of C4 hydrocarbons over vanadia-silica mixed oxide catalysts"
DGMK Tagungsbericht 9705, Hamburg 1997, S. 157
- [57] M. D. Wildberger, J. D. Grundwaldt, T. Mallat, A. Baiker
"Comparison of the redox activities of sol-gel and conventionally prepared Bi-Mo-Ti
mixed oxides"
DGMK-Tagungsbericht 9803, Hamburg 1998, S. 103
- [58] U. Ozkan, R. C. Gill and M. R. Smith
"MoO₃ catalysts promoted by MnMoO₄, I. Synthesis, characterization and selectivity
in oxidation of 1-butene and 1,3-butadiene to maleic anhydride"
J. Catal. 116, 1989, 171
- [59] J. Zou, G. L. Schrader
"Multicomponent thin film molybdate catalysts for the selective oxidation of 1,3-
Butadiene"
J. Catal. 161(2), 1996, 667
- [60] M. Ai
"The production of furan by the vapor phase oxidation of butadiene using
heteropoly compounds as catalysts"
J. Catal. 67, 1981, 110
- [61] B. Zhou, P. Sun, S. Sheng, X. Guo
"Cooperation between the α and γ phases of bismuth molybdate in selective
oxidation of propene"
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86(18), 1990, 3145
- [62] M. Egashira, K. Matsuo, S. Kagawa, T. Seiyama
"Phase diagram of the system Bi₂O₃-MoO₃"
J. Catal. 58, 1979, 409
- [63] R. K. Grasselli, J. D. Burrington
"Surface intermediates in selective propylene oxidation and ammoxidation over
heterogeneous molybdate and antimonate catalysts"
J. Catal. 87, 1984, 363
- [64] D. Carson, G. Coudurier, M. Forissier, J. C. Vedrine
"Synergie effects in the catalytic properties of bismuth molybdate"
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 79, 1983, 1921
- [65] M. El Jamal, M. Forissier, G. Coudurier, J. C. Vedrine
"New proposals for explaining synergy effect in bismuth molybdates"
Proc. - Int. Congr. Catal. 9th, 1988, Vol. 4 p. 1617

- [66] O. Legendre, Ph. Jaeger, J. P. Brunelle
"Strong evidence of synergistic effects between cobalt, iron and bismuth molybdates in propene oxidation to acrolein"
Stud. Surf. Sci. Catal. 72, 1992, 387
- [67] Y. Moro-Oka, D. He, W. Ueda
"Catalyst Oxide Support Oxide Interaction to Prepare Multifunctional Oxidation Catalysts"
Stud. Surf. Sci. Catal. 67, 1991, 57
- [68] L.-T. Weng, B. Delmon
"Phase cooperation and remote control effects in selective oxidation catalysts"
Appl. Catal. 81, 1992, 141
- [69] Y. Moro-Oka, W. Ueda
"Multicomponent bismuth catalyst: a highly functionalized catalyst system for selective oxidation of olefins"
Adv. Catal. 40, 1994, 233
- [70] C. R. Adams
"Exploratory catalytic oxidations with bismuth molybdate"
J. Catal. 10, 1968, 355
- [71] R. K. Grasselli, J. D. Burrington
"Selective oxidation and ammoxidation of propylene by heterogeneous catalysis"
Adv. Catal. 30, 1981, 133
- [72] R. L. Varma, D. N. Saraf
"Selective oxidation of C₄ hydrocarbons to maleic anhydride"
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 18, 1979, 7
- [73] G. Centi
"Vanadyl pyrophosphate - A critical overview"
Catal. Today 16, 1993, 5
- [74] F. Cavani, G. Centi, I. Manenti, A. Riva, F. Trifiro
"Oxidation of 1-butene and butadiene to maleic anhydride. 1. Role of oxygen partial pressure"
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 22(4), 1983, 565
- [75] F. Cavani, G. Centi, F. Trifiro
"The chemistry of catalysts based on vanadium-phosphorus oxides; IV. Catalytic behaviour of catalysts prepared in organic medium in the oxidation of C₄ fraction"
Appl. Catal. 9, 1984, 191
- [76] Y. Zhang-Lin, M. Forissier, R. P. Sneed, J. C. Vedrine, J. C. Volta.
"On the mechanism of n-butane oxidation to maleic anhydride on VPO catalysts: I. A kinetics study on VPO catalyst as compared to VPO reference phases"
J. Catal. 145, 1994, 256

- [77] P. A. Agaskar, L. DeCaul, R. K. Grasselli
"A molecular level mechanism of n-butane oxidation to maleic anhydride over vanadyl pyrophosphate"
Catal. Lett. 23, 1994, 339
- [78] F. Cavani, G. Centi, I. Manenti, F. Trifiro
"Catalytic conversion of C4 hydrocarbons on vanadium-phosphorus oxides: Factors influencing the selectivity of 1-butene oxidation" Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 24, 1985, 221
- [79] F. Cavani, F. Trifiro
"Catalyzing butane oxidation to make maleic anhydride"
Chemtech 4, 1994, 19
- [80] M. Abon, K. E. Bere, A. Tuel, P. Delichere
"Evolution of a VPO catalyst in n-Butane oxidation reaction during the activation time"
J. Catal. 156, 1995, 28
- [81] T. Shimoda, T. Okuhara, M. Misono
"Preparation of vanadium-phosphorous mixed oxide (P/ V= 1) catalysts and their application to oxidation of butane to maleic anhydride"
Bull. Chem. Soc. Jpn. 58, 1985, 2163
- [82] I. Matsuura, M. Yamazaki
"Reactivity and structure of vanadyl pyrophosphate as a butane oxidation catalyst"
Stud. Surf. Sci. Catal. 55, 1990, 563
- [83] S. K. Bej, M. S. Rao
"Selective oxidation of n-butane to maleic anhydride: A comparative study between promoted and unpromoted catalysts"
Appl. Catal A 83, 1992, 149
- [84] R. W. Wenig, G. L. Schrader
"Vanadium-phosphorous-oxygen industrial catalyst for n-butane oxidation: Characterization and kinetic measurements"
Ind. Eng. Chem. Fundam. 25, 1986, 612
- [85] T. P. Moser, G. L. Schrader
"Selective oxidation of n-butane to maleic anhydride by model V-P-O catalysts"
J. Catal. 92, 1985, 216
- [86] W. Partenheimer, B. L. Meyers
"Regeneration of a P-V-O-Zn butane oxidation catalyst using chlorine containing hydrocarbons"
Appl. Catal. 51, 1989, 13
- [87] M. Ai
"Effects of preparation variables on the properties of V₂O₅-P₂O₅-ZrO₂ catalysts used for the oxidation of n-butane"
Appl. Catal. 28, 1986, 223

- [88] J. S. Buchanan, J. Apostolakis, S. Sundaresan
"Pretreatment and activation of a vanadium phosphate catalyst for butane oxidation to maleic anhydride"
Appl. Catal. 19, 1985, 65
- [89] E. W. Arnold, S. Sundaresan
"Effect of water vapor on the activity and selectivity characteristics of a vanadium phosphate catalyst towards butane oxidation"
Appl. Catal. 41, 1988, 225
- [90] V. A. Zazhigalov, V. M. Belousov, A. I. Pyatnitskaya, G. A. Komashko, Y. N. Merkureva, J. Storch
"Product distribution in the V-P-O-catalyst bed and an effect of reaction products on the catalyst in C₄ oxidation"
Stud. Surf. Sci. Catal. 55, 1990, 617
- [91] G. Centi, G. Fornasari, F. Trifiro
"On the mechanism of butane oxidation to maleic anhydride: Oxidation in oxygen stoichiometry controlled conditions"
J. Catal. 89, 1984, 44
- [92] F. Cavani G. Centi, F. Trifiro
"Functionalization of paraffinic hydrocarbons by heterogeneous oxidation: I. Control of selectivity in n-butane conversion to maleic anhydride"
Catal. Today 1, 1987, 17
- [93] G. Centi, F. Trifiro
"Functionalization of paraffinic hydrocarbons by heterogeneous vapour-phase oxidation: III. Conversion of the C1-C7 alkane series"
Catal. Today 3, 1988, 151
- [94] E. Bordes
"Comparative study of structure-sensitive oxidations of n-butane and 1-butene in maleic anhydride on two kinds of catalysts"
Stud. Surf. Sci. Catal. 55, 1990, 585
- [95] P. A. Agaskar, L. DeCaul, R. K. Grasselli
"A molecular level mechanism of n-butane oxidation to maleic anhydride over vanadyl pyrophosphate"
Catal. Lett. 23, 1994, 339
- [96] W-H. Cheng
"Effect of compositions of promoted VPO catalysts on the selective oxidation of n-butane to maleic anhydride"
Appl. Catal. A147, 1996, 55
- [97] Y. Zhang-Lin, M. Forissier, J. C. Vadrine, J. C. Volta.
"On the mechanism of n-butane oxidation to maleic anhydride on VPO catalysts: II. Study of the evolution of the VPO catalyst under n-butane, butadiene and furan oxidation conditions" J. Catal. 145, 1994, 266

- [98] J. Ziolkowski, E. Bordes, P. Courtinet
"Oxidation of butane and butene on the (100) face of $(VO)_2P_2O_7$: A dynamic view in terms of the crystallochemical model of active sites"
J. Catal. 122, 1990, 126
- [99] Y. H. Taufiq-Yap, B. H. Sakakini, K. C. Waugh "On the mechanism of the selective oxidation of n-butane, 1-butene and 1,3-butadiene to maleic anhydride over a vanadyl pyrophosphate catalyst"
Catal. Lett. 46(3,4), 1997, 273
- [100] G. Centi, I. Manenti, F. Trifiro
"The chemistry of catalysts based on vanadium-phosphorus oxides; III. Catalytic behaviour of different phases in 1-butene oxidation to maleic anhydride"
Appl. Catal. 9, 1984, 177
- [101] D. Vanhove, S. R. Op, A. Fernandez, M. Blanchard
"Catalytic oxidation of 1-butene and butadiene: Study of MoO_3 - TiO_2 catalysts"
J. Catal. 57, 1979, 253
- [102] R. G. Ackman
"Fundamental groups in the respons of flame ionization detectors to oxyenated aliphatic hydrocarbons"
Journal of Gas Chromatography 6, 1964, 173
- [103] P. W. Atkins
"Physikalische Chemie"
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988
- [104] VDI-Wärmealtas
"Berechnungsblätter für den Wärmeübergang"
VDI-Verlag, 7. Auflage, Düsseldorf 1994
- [105] M. Baerns, A. Hofman, A. Renken
"Chemische Reaktionstechnik"
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1987
- [106] C. N. Satterfield
"Mass Transfer in Heterogenous Catalysis"
M. I. T. Press, Cambridge 1970