

**Heterogen katalysierte partielle Oxidation von Ethan zu  
Essigsäure am Katalysator  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{Pd}_{0,0005}\text{O}_x$ :  
Mechanismus, Kinetik und Reaktordesign**

vorgelegt von  
Diplom-Chemiker  
David Linke

Von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Martin Lerch  
Berichter: Prof. Dr. Reinhard Schomäcker  
Berichter: Prof. Dr. Manfred Baerns

Tag der mündlichen Prüfung: 14.05.2001

Berlin 2001  
D 83



Die Arbeit wurde von August 1996 bis September 2000 am Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V. angefertigt.

### Danksagung

Herrn Prof. Dr. Manfred Baerns danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung der Arbeit, sein stetiges Interesse an deren Fortgang und viele anregende Diskussionen.

Herrn Prof. Reinhard Schomäcker gilt mein Dank dafür, daß er sich bereit erklärt hat, diese Arbeit als Prüfer zu referieren.

Der Hoechst AG, jetzt Aventis, danke ich für die finanzielle Förderung der Arbeit. Herrn Dr. Uwe Dingerdissen, Frau Dr. Sabine Zeyß und Dr. Holger Borchert gilt mein Dank für die intensiven Diskussionen zum Fortschritt der Arbeit. Bedanken möchte ich mich auch bei den Kooperationspartnern im Fritz-Haber-Institut, den Herren Dr. Olaf Timpe und Prof. Dr. Robert Schlögl.

Frau Priv.-Doz. Dr. Dorit Wolf möchte ich für die Mitbetreuung der Arbeit und die stete Diskussionsbereitschaft danken. Für das Überlassen des Programmcodes zur Simulation von Wirbelschichtreaktoren danke ich Herrn PD Dr.-Ing. L. Mleczko. Herrn Dr. Evgenii Kondratenko gilt mein Dank für die zahlreichen Diskussionen und die Mithilfe bei der Durchführung der Transienten-Experimente im TAP-Reaktor, an denen auch Herr Lothar Mader mitgewirkt hat. Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern und Gastwissenschaftlern am Institut für Angewandte Chemie, die durch ihre Diskussions- und Hilfsbereitschaft zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.



## Zusammenfassung

Die partielle Oxidation von Ethan zu Essigsäure ist von großem industriellen Interesse, da sie mit hoher Selektivität durchgeführt werden kann. Trotz des wirtschaftlichen Potentials der Reaktion, das sich auch in zahlreichen Patenten widerspiegelt, gab es bislang kaum Arbeiten über den Mechanismus, die Kinetik oder die technische Verfahrensführung der Reaktion.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Kinetik der Oxidation von Ethan zu Essigsäure an Mischoxid-Katalysatoren  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{Pd}_{0,0005}\text{O}_x$  im Temperaturbereich von 500 K bis 580 K bei Drücken von 1,1 MPa bis 2,8 MPa in einem Festbettreaktor untersucht. Ethan wurde im stöchiometrischen Überschuß eingesetzt. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

- Mit steigender Temperatur wurde ein Wechsel im Reaktionsmechanismus beobachtet: Bei niedriger Temperatur wurde eine Folgereaktion zu Essigsäure über Ethen als Zwischenprodukt gefunden; bei hoher Temperatur dominiert dagegen die parallele Bildung von Ethen und Essigsäure.
- Der aus der Literatur bekannte positive Einfluß von Wasser wurde bestätigt: Die Addition von Wasser zum Eduktstrom steigert die Selektivität zu Essigsäure in der Oxidation von Ethan auf Kosten der Selektivität zu Ethen (z.B. von 45 % auf 74 %). Dieses Ergebnis wurde mit der beschleunigenden Wirkung von Wasser auf die Oxidation von Ethen zu Essigsäure erklärt. Zur Unterstützung dieser Erklärung wurden Experimente mit Ethen als Edukt bei verschiedenen Wasserpartialdrücken durchgeführt.
- Durch Zugabe von Essigsäure zum Eduktstrom der Ethanoxidation konnte gezeigt werden, daß (i) die Geschwindigkeit der Ethanoxidation durch Essigsäure nicht beeinflusst wird und daß (ii) Kohlendioxid teilweise durch Totaloxidation von Essigsäure gebildet wird. Zur Bildung von Kohlendioxid tragen auch die Totaloxidation von Ethan und Ethen bei.

Die Kinetik der partiellen Oxidation von Ethan zu Essigsäure wurde auf Basis von Daten ermittelt, die in einem integral betriebenen Festbettreaktor gemessen wurden. Zwischen zwei kinetischen Modellen, die auch Prozesse an der Katalysatoroberfläche wie Reduktion durch Ethan, die Reoxidation durch Sauerstoff und die Bildung von Hydroxylgruppen betrachten, wurde auf Basis experimenteller Daten diskriminiert. Das überlegene kinetische Modell berücksichtigt zwei katalytische Zentren für die Aktivierung von Ethan und für die Oxidation von Ethen zu Essigsäure. Die letztere Reaktion erfolgt in Analogie zur heterogenen Wacker-Oxidation und hängt von der Anwesenheit von Wasser ab. Das Modell beschreibt die Bildung der Produkte Ethen, Essigsäure und Kohlendioxid in der Ethanoxidation sowohl für die An- als auch für die Abwesenheit von Wasser im Temperaturbereich von 500 K bis 580 K.

Für die Oxidation von Ethan zu Essigsäure wurde unter Verwendung des ausgewählten kinetischen Modells das reaktionstechnische Verhalten von Festbett- und Wirbelschichtreaktoren technischen Maßstabs simuliert. Für den Festbettreaktor konnte ein Durchgehen des Reaktors bei ausreichend guter Wärmeabfuhr, geringer Temperatur am Reaktoreingang und verdünntem Katalysator vermieden werden. Im isothermen Wirbelschichtreaktor wurden im Vergleich zum Festbettreaktor geringere Raumzeitausbeuten an Essigsäure erhalten. Der Grund dafür liegt im langsamen Stoffübergang von der Blasen- in die Emulsionsphase. Durch Wahl kleinerer Partikel, die zur Beschleunigung des Stofftransportes und zur Reduzierung der Rückvermischung führen, kann die Ausbeute an Essigsäure in der Wirbelschicht und auch die Essigsäureselektivität bei gleichem Ethanumsatz gesteigert werden. Die Essigsäureselektivität bleibt jedoch immer unterhalb derjenigen im Festbettreaktor.



# Inhaltsverzeichnis

|  |     |
|--|-----|
| Zusammenfassung  | V   |
| Inhaltsverzeichnis   | VII |
| Abkürzungen und Formelzeichen  | XI  |
| 1 Einleitung   | 1   |
| 1.1 Einführung   | 1   |
| 1.2 Wissenschaftlicher Kenntnisstand                                     | 2   |
| 1.2.1 Produktion und Bedeutung von Essigsäure                            | 2   |
| 1.2.2 Heterogen katalysierte selektive Oxidation von Ethan zu Essigsäure | 5   |
| 1.2.3 Heterogen katalysierte selektive Oxidation von Ethen zu Essigsäure | 16  |
| 1.3 Aufgabenstellung und Zielsetzung                                     | 20  |
| 1.4 Lösungsweg   | 21  |
| 2 Experimentelles  | 23  |
| 2.1 Apparatur  | 23  |
| 2.1.1 Gasversorgung  | 23  |
| 2.1.2 Reaktor  | 24  |
| 2.1.3 Verrohrung & Druckregelung   | 26  |
| 2.1.4 Analytik   | 26  |
| 2.2 Durchführung katalytischer Messungen zur Ethanoxidation              | 28  |
| 2.3 Katalysator  | 28  |
| 2.3.1 Präparation  | 28  |
| 2.3.2 Charakterisierung  | 29  |
| 2.3.3 Einsatz des Katalysators in katalytischen Messungen                | 30  |
| 2.4 Bedingungen bei den kinetischen Messungen                            | 30  |
| 2.5 Auswertung der originären Meßdaten                                   | 31  |
| 2.6 Fehlerbetrachtung  | 34  |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 3     | Methodik   | 37 |
| 3.1   | Kinetische Modellierung  | 37 |
| 3.1.1 | Reaktormodell  | 37 |
| 3.1.2 | Optimierung der kinetischen Parameter  | 40 |
| 3.2   | Modellierung realer Reaktoren  | 44 |
| 3.2.1 | Modell eines polytropen Festbettreaktors   | 44 |
| 3.2.2 | Modell eines technischen Wirbelschichtreaktors   | 48 |
| 4     | Ergebnisse zur Katalyse und zum Mechanismus und deren Diskussion   | 51 |
| 4.1   | Ergebnisse katalytischer Untersuchungen  | 51 |
| 4.1.1 | Voruntersuchungen  | 51 |
| 4.1.2 | Abhängigkeit der Produkt-Selektivitäten vom Umsatz bei der Ethanoxidation  | 56 |
| 4.1.3 | Einfluß der Wasserkonzentration im Eduktstrom auf die Produktverteilung bei der Ethanoxidation   | 57 |
| 4.1.4 | Abhängigkeit der Produktbildung bei der Ethanoxidation von der Verweilzeit für unterschiedliche Temperaturen und Wasserkonzentrationen im Eduktstrom | 59 |
| 4.1.5 | Oxidation von Ethan/Essigsäure-Mischungen  | 62 |
| 4.1.6 | Oxidation von Ethen und von Ethan/Ethen-Mischungen   | 63 |
| 4.1.7 | Mechanistische Aspekte   | 65 |
| 4.2   | Diskussion   | 66 |
| 4.2.1 | Reaktionsschema und Mechanismus  | 66 |
| 4.2.2 | Optimale Bedingungen für die Bildung von Essigsäure aus Ethan  | 71 |
| 5     | Kinetik  | 75 |
| 5.1   | Einfluß von Transportvorgängen auf die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit  | 75 |
| 5.2   | Kinetische Modelle   | 79 |
| 5.2.1 | Basis der kinetischen Modelle  | 79 |
| 5.2.2 | Modell A   | 81 |
| 5.2.3 | Modell B   | 84 |
| 5.3   | Ergebnisse der kinetischen Modellierung  | 87 |
| 5.4   | Diskussion   | 91 |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 6     | Modellierung des reaktionstechnischen Verhaltens von Festbett- und Wirbelschichtreaktoren | 97  |
| 6.1   | Festbettreaktor .....   | 97  |
| 6.2   | Wirbelschichtreaktor.....   | 101 |
| 6.2.1 | Temperatureinfluß .....   | 101 |
| 6.2.2 | Einfluß von Partikel- und Blasengröße auf die Produktverteilung.....                      | 103 |
| 6.2.3 | Einfluß der Rückvermischung in der Emulsionsphase auf die Produktverteilung.....          | 106 |
| 6.3   | Vergleich zwischen Wirbelschicht- und idealem Festbettreaktor .....                       | 108 |
| 7     | Schlußfolgerungen   | 111 |
|       | Literatur   | 115 |
|       | Anhang  | 121 |
| A-1   | Transienten-Experimente im TAP-Reaktor .....  | 121 |
| A-1.1 | Grundlagen des TAP-Reaktors .....   | 121 |
| A-1.2 | Durchführung und Auswertung der Experimente.....  | 122 |
| A-2   | Betriebsparameter und Kalibrierung des Gaschromatographen .....                           | 123 |
| A-2.1 | Betriebsparameter .....   | 123 |
| A-2.2 | Kalibrierung.....   | 124 |
| A-3   | Berechnung der Bedeckungsgrade zu Modell A.....   | 125 |
|       | Lebenslauf  | 127 |



# Abkürzungen und Formelzeichen

## Lateinische Buchstaben

|                  |  |
|------------------|--|
| $A_{\text{BET}}$ | Spezifische Katalysatoroberfläche ermittelt nach der BET(Brunauer-Emmett-Teller)-Methode [ $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ] |
| $A_i$            | Peakfläche der Komponente i im Chromatogramm [Flächeneinheiten]  |
| $A_R$            | Querschnittsfläche Reaktor [ $\text{m}^2$ ]  |
| $a_{\text{ext}}$ | äußere Oberfläche pro Katalysatormasse [ $\text{m}^2 / \text{kg}$ ]  |
| ac               | Acetyl-Gruppe (-CO-CH <sub>3</sub> )   |
| acOet            | Essigsäureethylester   |
| Bi               | Biot-Kennzahl ( $Bi = h_W \cdot r_R / \lambda_{\text{rad}}$ ) [-]  |
| $C_p$            | Wärmekapazität [ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ]   |
| c                | Konzentration [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]   |
| D                | Diffusionskoeffizient [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]   |
| DSC              | Differential Scanning Calorimetry  |
| $d_p$            | Partikeldurchmesser [m]  |
| $d_R$            | Reaktordurchmesser [m]   |
| $E_a$            | Aktivierungsenergie [ $\text{J mol}^{-1}$ ]  |
| F                | Sensitivitätsfaktor im Gaschromatograph [Flächeneinheiten / Anteil Komponente]   |
| G                | Gasbelastung [ $\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ]   |
| Hac              | Acetaldehyd  |
| HOac             | Essigsäure   |
| $\Delta H_R$     | Reaktionsenthalpie [J]   |
| $h_i$            | Bildungsenthalpie einer Verbindung i [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]  |
| $h_g$            | Wärmeübergangskoeffizient Fluid – Katalysatorpellet [ $\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ]                     |
| $h_w$            | Wärmeübergangskoeffizient Schüttung – Wand [ $\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ]                              |
| $j_D$            | Colburn-Faktor für den Stoffübergang [-]   |
| $j_H$            | Colburn-Faktor für den Wärmeübergang [-]   |
| K                | Gleichgewichts- oder Adsorptionskonstante [ $\text{Pa}^X$ ]  |
| k                | Geschwindigkeitskonstante [ $\text{mol kg}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^X$ ]   |
| $k_{\text{BE}}$  | Stoffübergangskoeffizient Blasenphase – Emulsionsphase [ $\text{s}^{-1}$ ]   |
| $k_g$            | Stoffübergangskoeffizient Fluid – Katalysatorpellet [ $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ ]                     |
| M                | Molare Masse   |

## XII ABKÜRZUNGEN UND FORMELZEICHEN

|                      |   |
|----------------------|---|
| $m_{\text{Kat}}$     | Katalysatormasse [kg]   |
| $N_{\text{a}}$       | Avogadro-Zahl [ $\text{mol}^{-1}$ ]   |
| $N_{\text{d}}$       | Anzahl an unabhängigen Datenpunkten in der kinetischen Modellierung (Produkt aus der Zahl an Experimenten und der Zahl unabhängiger Komponenten) [-]      |
| $N_{\text{p}}$       | Parameterzahl im kinetischen Modell [-]   |
| $N_{\text{z}}$       | Dichte der aktiven Zentren vom Typ Z auf der Katalysatoroberfläche [ $\text{m}^{-2}$ ]  |
| $\dot{n}$            | Stoffmengenstrom [ $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ]   |
| $P$                  | Gesamtdruck [Pa]  |
| $Pr$                 | Prandtl-Kennzahl [-]  |
| $p$                  | Partialdruck [Pa]   |
| $R$                  | Gaskonstante [ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ]  |
| $\mathfrak{R}$       | auf die Katalysatormasse bezogene Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit durch chemische Reaktion für eine Komponente [ $\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$ ] |
| $Re$                 | Reynolds-Kennzahl [-]   |
| $RZA$                | Raumzeitausbeute [ $\text{kg}_{\text{Produkt}}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}_{\text{Kat.}}^{-3}$ ]   |
| $r$                  | Reaktionsgeschwindigkeit (einer einzelnen Reaktion) [ $\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]<br>bzw. Radius [m]   |
| $S$                  | Selektivität [-]  |
| $Sc$                 | Schmidt-Kennzahl [-]  |
| $SSR$                | Summe der quadratischen Abweichungen (sum of squared residuals) [-]   |
| $T$                  | Temperatur [K]  |
| $u$                  | Strömungsgeschwindigkeit [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]   |
| $V$                  | Volumen [ $\text{m}^3$ ]  |
| $\dot{V}_{\text{e}}$ | Volumenstrom am Reaktoreingang [ $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ]   |
| $X$                  | Umsatz [-]  |
| $Y$                  | Ausbeute [-]  |

### Griechische Buchstaben

|                        |  |
|------------------------|--|
| $\alpha$               | Volumenexpansionsfaktor (bei Kontraktion $\alpha < 1$ , bei Expansion $\alpha > 1$ ) [-] |
| $\epsilon_{\text{mf}}$ | Leerraumanteil im Wirbelschichtbett bei $u_{\text{mf}}$ [-]                              |
| $\epsilon_{\text{p}}$  | relatives Porenvolumen im Katalysatorpartikel [-]  |
| $\lambda$              | Wärmeleitfähigkeit [ $\text{W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ]                    |

|                     |   |
|---------------------|---|
| $\chi$              | Molenbruch [-]  |
| $\eta$              | Dynamische Viskosität [Pa·s]  |
| $\theta$            | Oberflächenbedeckungsgrad [-]   |
| $\rho_{\text{Kat}}$ | Schüttdichte des Katalysator [kg m <sup>-3</sup> ]  |
| $\rho_p$            | Dichte des Katalysatorpellets [kg m <sup>-3</sup> ]   |
| $\tau_m$            | modifizierte Verweilzeit, definiert als Volumenstrom pro Katalysatormasse [kg·s·m <sup>-3</sup> ] |
| $\tau_p$            | Tortuositätsfaktor für Diffusion im Katalysatorpellet [-]   |
| $\nu$               | stöchiometrischer Koeffizient [-]   |

### Indizes

|     |  |
|-----|--|
| exp | Experimenteller ermittelter Wert                         |
| a   | außen bzw. an der Außenwand des Rohrreaktors             |
| Bl  | Blasenphase (im Wirbelschichtreaktor)                    |
| E   | Emulsionsphase (im Wirbelschichtreaktor)                 |
| i   | i-tes Gasphasenspecies                                   |
| in  | innen bzw. an der Innenwand des Rohrreaktors             |
| j   | j-te Reaktion  |
| k   | k-te Spezies auf der Katalysatoroberfläche               |
| Kat | Katalysator  |
| Km  | Kühlmittel   |
| m   | Mischung   |
| mf  | Minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit                   |
| mod | modellierter Wert erhalten durch Simulationen            |
| rad | radial   |
| RTP | bei Reaktionstemperatur und -druck (bei Volumenangaben)  |
| STP | bei Standardtemperatur (298,15 K) und -druck (101325 Pa) |
| w   | Wand   |
| z   | Index für katalytisches Zentrum                          |



# 1 Einleitung

## 1.1 Einführung

Die partielle Oxidation von kurzkettigen Alkanen (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) zu Olefinen oder Oxygenaten ist Thema intensiver Forschung. Die Motivation für die verstärkte Nutzung von kurzkettigen Alkanen, die die Hauptbestandteile des Erdgases bilden, ist zum einen ihr geringer Preis im Vergleich zu den Olefinen, die derzeit als Ausgangsstoffe in der chemischen Industrie dienen und überwiegend aus Erdöl gewonnen werden. Zum anderen sind die weltweiten Erdgasreserven deutlich größer als die Erdölreserven, so daß in Zukunft Erdgas als Rohstoff in der chemischen Industrie eine stärkere Rolle spielen wird.

Die einzige partielle Oxidationsreaktion eines kurzkettigen Alkans, die bisher in einen großtechnischen Prozeß umgesetzt wurde, ist die Oxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid an einem Vanandumpyrophosphat-Katalysator [1]. Eine weitere vielversprechende Reaktion ist die katalytische Oxidation von Ethan zu Essigsäure. Ethan ist nach Methan die zweithäufigste Komponente im Erdgas und steht daher in großer Menge zur Verfügung. Da in den letzten Jahren selektive Katalysatoren (siehe Abschnitt 1.2.2) für diese Reaktion entwickelt werden konnten, gilt die Oxidation von Ethan zu Essigsäure als eines der Verfahren, die Chancen auf eine technische Realisierung\* haben [2, 3]. Dennoch wurde der Umsetzung von Ethan zu Essigsäure in der wissenschaftlichen Literatur bisher wenig Aufmerksamkeit gewidmet, obwohl mit dieser Reaktion eine Wertschöpfung erzielt wird, die vergleichbar ist mit der weit stärker untersuchten oxidativen Dehydrierung von Ethan zu Ethen.

Die Oxidation von Ethan zu Essigsäure, die überwiegend im Temperaturbereich zwischen 500 K und 600 K und bei erhöhtem Druck (bis 2.8 MPa) durchgeführt wird, ist eine stark exotherme Reaktion:



Ein Nebenprodukt der Reaktion ist Ethen, das je nach Katalysator auch Hauptprodukt sein kann (siehe Abschnitt 1.2.2).



Außerdem wird als unerwünschte Reaktion die unselektive Oxidation des Ethans oder der Produkte Essigsäure sowie Ethen beobachtet. Diese Reaktionen sind ebenfalls stark exotherm, z.B.:



---

\* In einer Presseerklärung hat Saudi Basic Industries Corporation (SABIC, <http://www.sabic.com>) am 14.11.2000 für das Jahr 2003 die Fertigstellung einer Anlage in Saudi-Arabien zur Oxidation von Ethan zu Essigsäure mit einer Kapazität von 30.000 t/Jahr angekündigt.



Weil hohe Reaktionstemperaturen die Totaloxidation des Zielproduktes Essigsäure begünstigen, muß die in einem Reaktor frei werdende Reaktionswärme effektiv abgeführt werden, um einen zu starken Temperaturanstieg zu vermeiden. Für die technische Umsetzung wird daher ein Rohrbündel- oder Wirbelschichtreaktor diskutiert (siehe Abschnitt 1.2.2).

Die Oxidation von Ethan zu Essigsäure steht in Konkurrenz zu den etablierten Herstellverfahren. Zu letzteren gehört vor allem das seit Anfang der achtziger Jahre überwiegend eingesetzte Monsanto-Verfahren, bei dem Methanol an einem Rhodiumkomplex-Katalysator bei 450 K und 3 MPa in homogener Phase carbonyliert wird.



Auf die Produktion und Bedeutung von Essigsäure wird in Abschnitt 1.2.1 ausführlicher eingegangen. Anschließend wird in Abschnitt 1.2.2 das aus der Literatur bekannte Wissen zur heterogen katalysierten Oxidation von Ethan zu Essigsäure zusammengefaßt. Die Erkenntnisse aus der Literatur zur heterogen katalysierten Oxidation von Ethen zu Essigsäure sind für die Interpretation der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse ebenfalls wichtig und werden daher in Abschnitt 1.2.3 erläutert.

Unter Berücksichtigung des wissenschaftlichen Kenntnisstandes werden am Ende der Einleitung die zu lösende Aufgabenstellung sowie die Zielsetzung der Arbeit definiert (Abschnitt 1.3). Der zum Erreichen der Ziele beschrittene Lösungsweg wird im darauf folgenden Abschnitt 1.4 skizziert.

## 1.2 Wissenschaftlicher Kenntnisstand

### 1.2.1 Produktion und Bedeutung von Essigsäure

Essigsäure gehört zu den wichtigsten chemischen Zwischenprodukten. Die weltweite Produktion im Jahr 1997 betrug etwa 5,4 Millionen Tonnen [5]. Für das Jahr 2000 wird eine Jahresproduktion von 6,35 Millionen Tonnen erwartet [6]. Im Zeitraum 1997-2002 nimmt die jährlichen produzierten Menge voraussichtlich um 3,4 % pro Jahr zu [6]. Die wichtigsten Herstellverfahren sind die Carbonylierung von Methanol, die Flüssigphasen-Oxidation von Acetaldehyd, das aus Ethen durch Wacker-Oxidation gewonnen wird, sowie die Flüssigphasen-Oxidation von Butan oder Naphtha. Die Carbonylierung von Methanol ist aufgrund der geringen Rohstoff- und Energiekosten seit Anfang der siebziger Jahre das überlegene Verfahren, dessen Anteil an der weltweiten Kapazität 1997 etwa 60 % betrug (siehe Tabelle 1.1). Als Rohmaterial für diesen Prozeß wird Synthesegas benötigt, das aus verschiedenen Quellen, z.B. aus Erdgas, gewonnen werden kann.

Die Carbonylierung von Methanol wird in wäßriger Phase mit Kobalt-, Rhodium- oder Iridium-Carbonyl-Komplexen als Katalysator und Iodid als Promotor durchgeführt [4]. Das bereits 1941 von BASF entwickelte Verfahren mit Kobalt als Katalysator erfordert hohe Drücke von 70 MPa bei 523 K, um ausreichende Reaktionsgeschwindigkeiten zu erreichen und eine unerwünschte Zersetzung des Katalysators zu verhindern. Von Monsanto wurde 1968 ein verbessertes Verfahren zur Carbonylierung eingeführt, das mit einem Rhodium-carbonylkomplex als Katalysator arbeitet. Durch die höheren Reaktionsgeschwindigkeiten kann die Reaktion bei milderer Bedingungen von 453 K und 3 MPa durchgeführt werden, wodurch sich höhere Selektivitäten von über 99 % bezogen auf Methanol statt 90 % beim BASF-Verfahren ergeben. Die Selektivität bezüglich Kohlenmonoxid beträgt beim Monsanto-Verfahren ca. 90 % im Vergleich zu ca. 70 % beim BASF-Verfahren. 1996 ist von BP Chemicals und Sterling Chemicals der „Cativa-Prozeß“ technisch realisiert worden, bei dem anstelle des Rhodium- ein Iridiumkomplex-Katalysator eingesetzt wird, der eine größere Stabilität besitzt und höhere Reaktionsgeschwindigkeiten ermöglicht [7].

Die hohe Korrosivität des flüssigen Reaktionsgemisches und die erhöhten Drücke machen die technische Umsetzung der Carbonylierung von Methanol aufwendig und verursachen hohe Investitionskosten. Darüber hinaus verursacht die vollständige Entfernung von Iodid, das bei der weiteren katalytischen Umsetzung der Essigsäure (zu Vinylacetat) stört, zusätzliche Kosten in der Aufarbeitung der über die Methanolcarbonylierung gewonnenen Essigsäure. Üblicherweise wird Essigsäure durch Destillation aufbereitet. Die Kombination von Destillation und Extraktion kann jedoch den Energiebedarf für die Aufbereitung senken [5].

Tabelle 1.1: Anteil der verschiedenen Verfahren an der weltweiten Produktion von Essigsäure im Jahr 1997 [5]

| Verfahren                        | Anteil | Tendenz  |
|----------------------------------|--------|----------|
| Carbonylierung von Methanol      | > 60 % | steigend |
| Oxidation von Acetaldehyd        | 22 %   | fallend  |
| Oxidation von Butan oder Naphtha | 9 %    | fallend  |

Ende 1997 wurde von Showa Denko K.K. eine Anlage für einen neuen Ein-Schritt-Prozeß zur Oxidation von Ethen zu Essigsäure in Betrieb genommen [5]. Die Oxidation in der Gasphase wird bei 160-210°C mit Sauerstoff über einem heterogenen Palladium-haltigen Katalysator durchgeführt. Im Gegensatz zur Carbonylierung von Methanol werden für die Anlage keine speziellen Materialien benötigt. Die erhaltene Essigsäure enthält zudem weniger Wasser, wodurch der Energiebedarf der Aufarbeitung reduziert ist. Durch die geringeren Investitionskosten im Vergleich zum Monsanto-Verfahren können auch kleinere Anlagen wirtschaftlich betrieben werden. Gegenüber dem Wacker-Verfahren (Ethen → Acetaldehyd) mit anschlies-

sender Oxidation des Acetaldehyds sind die Selektivitäten bezogen auf das eingesetzte Ethen höher und die Investitionskosten deutlich geringer, da Ethen in einem Schritt zur Essigsäure umgesetzt wird [5].

Die in dieser Arbeit als alternatives Herstellungsverfahren untersuchte direkte Oxidation von Ethan zu Essigsäure weist prinzipiell auch die Vorteile des von Showa Denko K.-K. umgesetzten Verfahrens auf. Dies sind vor allem die geringen Investitionskosten für die Anlage, da keine speziellen Materialien benötigt werden, und die einfachere Aufarbeitung der Essigsäure, da im Gegensatz zur Carbonylierung von Methanol kein Iod im Prozeß eingesetzt wird. Darüber hinaus steht Ethan als Rohstoff deutlich preiswerter zur Verfügung als Ethen. Die Oxidation von Ethan zu Essigsäure besitzt infolgedessen großes Potential, insbesondere da nun Katalysatoren bekannt sind, die hohe Essigsäureselektivitäten von über 80 % bei vollständigem Sauerstoffumsatz erlauben (siehe folgenden Abschnitt 1.2.2).

Einen Überblick über die Nutzung der Essigsäure gibt Tabelle 1.2. Der größte Teil der Essigsäure (> 50 %) wird zu Vinylacetat umgesetzt, das für Polymere verwendet wird (Polyvinylacetat, Vinylacetat-Copolymere). Essigsäureanhydrid wird hauptsächlich zur Herstellung von Acetatestern und Acetaten benötigt (z.B. Zellulose-Acetatester, Ethylacetat). Zur Herstellung von Zelluloseacetat, das z.B. als Textilfaser verwendet wird, wird neben Essigsäureanhydrid auch Essigsäure gebraucht. Bei der Herstellung von Terephthalsäure, einem wichtigen Weichmacher, wird Essigsäure als Lösungsmittel bei der Oxidation des *para*-Xylols eingesetzt. Weitere Verwendung findet Essigsäure unter anderem bei der Herstellung von Salzen (Na-, Pb-, Al-, Zn-Acetat), die als Hilfsmittel in der Textil- und Lederindustrie, der Färberei und in der Medizin eingesetzt werden [8].

Tabelle 1.2: Weltweiter Verbrauch von Essigsäure bei der Herstellung verschiedener Produkte (in 1000 t / Jahr) [5]

|                       | 1995  | 1997  |
|-----------------------|-------|-------|
| Vinylacetat (Monomer) | 1 812 | 1 996 |
| Essigsäureanhydrid    | 713   | 743   |
| Terephthalsäure       | 727   | 955   |
| Acetate               | 636   | 661   |
| weitere               | 1 036 | 1 030 |
| Gesamt                | 4 924 | 5 385 |

### 1.2.2 Heterogen katalysierte selektive Oxidation von Ethan zu Essigsäure

Der Oxidation von Ethan zu Essigsäure wurde bislang in der wissenschaftlichen Literatur nur wenig Aufmerksamkeit gewidmet. Dagegen zeigt die Patentliteratur, daß großes Interesse verschiedener Firmen an dieser Reaktion besteht (BP, Hoechst, Standard Oil, Rhône-Poulenc, Saudi Basic Industries). Im folgenden Abschnitt wird zunächst auf die in der wissenschaftlichen Literatur beschriebenen Katalysatoren und anschließend auf entsprechende Patentangaben eingegangen. Der bislang bekannt gewordene Stand des Wissens zum Reaktionsmechanismus und zur Kinetik sowie zur reaktionstechnischen Umsetzung wird danach erläutert.

Die Reaktion wird im Überschuß von Ethan durchgeführt, um durch einen möglichst hohen Ethanpartialdruck eine möglichst hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen und um durch den geringen Sauerstoffpartialdruck die Weiteroxidation der Reaktionsprodukte zu Kohlenoxiden möglichst gering zu halten. Der maximal mögliche Ethanumsatz beträgt typischerweise nur 5 % bis 20 %; die maximal erzielbaren Ausbeuten an Essigsäure sind daher ebenfalls begrenzt. Dies ist für einen technischen Prozeß jedoch kein Nachteil, da nicht umgesetztes Ethan nach der Abtrennung der Essigsäure durch Auskondensieren im Kreislauf gefahren wird, d.h. erneut dem Eduktstrom zugegeben wird (siehe Abschnitt „Reaktionstechnische Durchführung“ weiter unten). Zur Maximierung der Raumzeitausbeute an Essigsäure hat es sich als vorteilhaft erwiesen, bei erhöhten Drücken von bis zu 3 MPa zu arbeiten und dem Eduktgasstrom Wasser zuzugeben. Genauere Angaben zu den Reaktionsbedingungen sind in der Tabelle 1.3 A und B angegeben. In allen Arbeiten zur Oxidation von Ethan zu Essigsäure wird die Bildung von Ethen als Nebenprodukt durch oxidative Dehydrierung beobachtet.

#### Katalysatoren

Für die Oxidation von Ethan zu Essigsäure muß ein Katalysator bestimmte Voraussetzungen erfüllen. Zum einen muß die Aktivierung der C–H-Bindung von Ethan möglich sein und zum anderen die Insertion von Sauerstoff, um das Produkt Essigsäure bilden zu können. Zur Aktivierung von Ethan ist eine starke Base (Gitter-Sauerstoff), gebunden an eine starke Säure (Metallatom), nötig (z.B.  $V^{5+}$ -O,  $Mo^{6+}$ -O). Zur Insertion des Sauerstoffs aus dem Gitter in das Molekül muß im Katalysator ein leicht reduzierbares Atom vorhanden sein [9, 10].

Diese Voraussetzungen sind in Molybdän-Vanadium-Mischoxiden erfüllt, die von Thorsteinson et al. [11] untersucht wurden. Thorsteinson et al. untersuchten verschiedene Molybdän-Vanadium-Mischoxide, denen noch ein drittes Metall zugesetzt war (Nb, Sb, Ta, Ti, Si, Fe, W, Sn, As). In katalytischen Tests bei Normaldruck im Temperaturbereich zwischen 473 K und 673 K wurde für den Katalysator der Zusammensetzung  $Mo_1V_{0,25}Nb_{0,12}O_x$  die höchste Aktivität und Selektivität in der oxidativen Dehydrierung von Ethan zu Ethen gefunden. Weitere Experimente mit diesem Katalysator wurden bei erhöhtem Druck von 2.1 MPa im

Kreislaufreaktor durchgeführt. Dabei wurde erstmals die Bildung von Essigsäure mit einer Selektivität von bis zu 26 % beobachtet ( $T = 593 \text{ K}$ ). In einer neueren Arbeit von Cong et al. [12] wurde die Katalysatorzusammensetzung des  $\text{MoVNbO}_x$ -Mischoxidkatalysators mit Hilfe kombinatorischer Methoden im Hinblick auf eine hohe Ethenausbeute optimiert. Essigsäure wurde nicht detektiert. Als optimale Zusammensetzung wird  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,33}\text{Nb}_{0,041}\text{O}_x$  angegeben.

Die Arbeit von Thorsteinson et al. [11] diente als Ausgangspunkt für nahezu alle folgenden Arbeiten. Einen Überblick über weitere Katalysatorsysteme, an denen bei der Oxidation von Ethan Essigsäure als Produkt gefunden wurde, geben die Tabellen 1-3 A und B. Die Mehrzahl der Katalysatorsysteme leitet sich von dem von Thorsteinson et al. entwickeltem System ab, indem Molybdän ganz oder teilweise durch Rhenium oder Wolfram ersetzt wurde oder weitere Komponenten ergänzt wurden. Daneben wurde auch an Vanadium- und Molybdän-Vanadium-Mischoxiden die Bildung von Essigsäure beobachtet. Es ist auffällig, daß Vanadium in allen Katalysatoren, die Ethan zu Essigsäure umsetzen können, enthalten ist.

Merzouki et al. [9, 13] untersuchten neben dem von Thorsteinson et al. [11] entwickelten Mo-V-Nb-O<sub>x</sub>-Katalysator auch Vanadiumoxid-Katalysatoren und Vanadylpyrophosphat-Katalysatoren, die teilweise mit Palladium dotiert wurden. Es wurden sehr geringe Selektivitäten zu CO<sub>x</sub> gefunden, die von andere Autoren für dieselben Systeme nicht reproduziert werden konnten [10, 15, 23, 31, 32]. Trotz der Zweifel an den angegebenen CO<sub>x</sub>-Selektivitäten, enthält die Arbeit von Merzouki et al. interessante Ergebnisse. Bei der Untersuchung des von Thorsteinson et al. entwickelten Mo-V-Nb-O<sub>x</sub>-Katalysators fanden Merzouki et al., daß die Art der Präparation und Kalzinierung starke Auswirkungen auf die katalytischen Eigenschaften hat. Die Selektivität zu Essigsäure konnte durch Änderung der Präparation von 11 % auf 71 % auf Kosten der Selektivität zu Ethen erhöht werden, die von 84 % auf 23 % sank (siehe Tabelle 1.3 B). Die hohe Selektivität zu Essigsäure wurde mit einem Katalysator erzielt, bei dem abweichend vom üblichen Vorgehen Salzsäure in der Präparation eingesetzt wurde.

Für Vanadylpyrophosphat (VPO) und Vanadium(IV)oxid als Katalysator zeigten Merzouki et al. [9, 13], daß durch eine Dotierung mit Palladium die Selektivität zu Essigsäure erhöht werden kann (siehe Tabelle 1.3 A). Diese Erhöhung der Selektivität führen die Autoren auf die Fähigkeit von Palladium zurück, die heterogene Wacker-Oxidation zu katalysieren (Ethen → Acetaldehyd, siehe Abschnitt 1.2.3). VO<sub>x</sub> Katalysatoren sind unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil und desaktivieren schnell. Tessier et al. [15] untersuchten ebenfalls VO<sub>x</sub>- und VPO<sub>x</sub>-Katalysatoren, die jedoch auf Titandioxid (Anatas) als Träger aufgebracht wurden. Die geträgerten Katalysatoren waren über 5 Tage stabil. Für ungeträgerte VPO<sub>x</sub>-Katalysatoren wurde eine schnelle Desaktivierung beobachtet. Im Gegensatz zu den Ergebnissen

Tabelle 1.3 A: Katalysatoren für die Oxidation von Ethan zu Essigsäure (Teil A)

| Katalysator  | T<br>K | P<br>MPa | p <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub><br>kPa | p <sub>O<sub>2</sub></sub><br>kPa | p <sub>H<sub>2</sub>O</sub> | τ <sub>m,RTP</sub><br>g s/ml | X <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub><br>% | X <sub>O<sub>2</sub></sub><br>% | S <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub><br>% | S <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub><br>% | S <sub>CO<sub>x</sub></sub><br>% | RZA*<br>kg/h/m <sup>3</sup> | Lit.     | Bem.   |
|--|--------|----------|--|-----------------------------------|-----------------------------|------------------------------|--|---------------------------------|--|--|----------------------------------|-----------------------------|----------|--------|
| <b>VO<sub>x</sub>-Systeme</b>  |        |          |  |                                   |                             |                              |  |                                 |  |  |                                  |                             |          |        |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> auf TiO <sub>2</sub> (Anatas), V/Ti=6,6%                           | 553    | 1,10     | 875  | 57                                | 101                         | 6,8                          | 3,3  | 111                             | 12,0   | 20,0   | 68,0                             | 29                          | [14]     | Patent |
| VO <sub>2</sub>  | 566    | 0,10     | 80   | 2                                 | -                           | 2,5                          | 0,4  | 2,1                             | 40,0   | 55,0   | 5,0                              | 0,29                        | [9, 13]  |        |
| VO <sub>2</sub> auf TiO <sub>2</sub> (Anatas)  | 573    | 0,10     | 85   | 5                                 | -                           | 0,62                         | 3,4  | 95,4                            | 5,0  | 46,0   | 49,0                             | 13                          | [15]     |        |
| VO <sub>2</sub> + 0,15wt% Pd   | 539    | 0,10     | 80   | 2                                 | -                           | 2,5                          | 0,4  | 2,6                             | 55,0   | 37,0   | 8,0                              | 0,42                        | [9, 13]  |        |
| <b>VPO-Systeme {=(VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>}</b>                                 |        |          |  |                                   |                             |                              |  |                                 |  |  |                                  |                             |          |        |
| VPO auf TiO <sub>2</sub> (Anatas)  | 548    | 0,10     | 85   | 5                                 | -                           | 0,65                         | 1,0  | 29,6                            | 26,0   | 32,0   | 42,0                             | 19                          | [15]     |        |
| VPO  | 623    | 0,10     | 50   | 3                                 | -                           | 3,2                          | 3,0  | 6,1                             | 36,0   | 59,0   | 5,0                              | 0,85                        | [9, 13]  |        |
| VPO  | 606    | 1,48     | 814  | 161                               | -                           | 44                           | 5,7  | 43,6                            | 14,8   | 48,0   | 37,2                             | 10                          | [16]     | Patent |
| VPO auf TiO <sub>2</sub> (Anatas)  | 558    | 1,10     | 939  | 78                                | 99                          | 6,6                          | 1,4  | 29,6                            | 59,7   | 11,8   | 28,5                             | 66                          | [17]     | Patent |
| VPO auf TiO <sub>2</sub> (Anatas)  | 598    | 1,10     | 939  | 78                                | 99                          | 6,2                          | 3,5  | 68,3                            | 56,2   | 19,0   | 24,8                             | 155                         | [17]     | Patent |
| VPO + 0,15wt% Pd   | 623    | 0,10     | 50   | 3                                 | -                           | 3,2                          | 8,0  | 24,5                            | 61,0   | 25,0   | 14,0                             | 3,9                         | [9, 13]  |        |
| V <sub>1</sub> P <sub>1</sub> Re <sub>0,016</sub> O <sub>x</sub>                                 | 608    | 1,48     | 817  | 161                               | -                           | 44                           | 4,4  | 51,0                            | 27,1   | 8,2  | 64,7                             | 14                          | [16]     | Patent |
| V <sub>1</sub> P <sub>1</sub> Re <sub>0,03</sub> O <sub>x</sub>                                  | 635    | 1,48     | 535  | 104                               | -                           | 33                           | 9,0  | 47,9                            | 4,8  | 74,3   | 20,9                             | 3,4                         | [18]     | Patent |
| <b>Mo-V-Systeme</b>  |        |          |  |                                   |                             |                              |  |                                 |  |  |                                  |                             |          |        |
| Mo <sub>1</sub> V <sub>0,25</sub> O <sub>x</sub> auf TiO <sub>2</sub> (Anatas)                   | 548    | 0,70     | 434  | 119                               | 70                          | 9,0                          | 4,5  | 38,0                            | 10,0   | 3,0  | 87,0                             | 12                          | [19]     |        |
| Mo <sub>1</sub> V <sub>0,25</sub> P <sub>1,75</sub> O <sub>x</sub> auf TiO <sub>2</sub> (Anatas) | 548    | 0,70     | 434  | 119                               | 70                          | 9,0                          | 1,5  | 13,0                            | 34,0   | 6,5  | 59,5                             | 14                          | [19]     |        |
| Mo <sub>1</sub> V <sub>0,333</sub> Al <sub>0,167</sub> O <sub>x</sub>                            | 613    | 0,10     | 30   | 10                                | 20                          | 0,58                         | 3,9  | 13,2                            | 8,1  | 70,4   | 21,5                             | 8,4                         | [20, 21] |        |
| Mo <sub>1</sub> V <sub>0,333</sub> Al <sub>0,167</sub> Ti <sub>0,117</sub> O <sub>x</sub>        | 613    | 0,10     | 30   | 10                                | 20                          | 0,58                         | 14,7   | 61,3                            | 11,5   | 59,6   | 28,9                             | 45                          | [20, 21] |        |
| H <sub>3</sub> PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> O <sub>40</sub> / TiO <sub>2</sub> (Anatas)      | 548    | 0,60     | 372  | 102                               | 60                          | 5,8                          | 7,7  | 46,8                            | 70,0   | 10,0   | 20,0                             | 197                         | [22]     | Patent |

\* RZA: Raumzeitausbeute an Essigsäure; RK: Messung im Bertly-Reaktor

Tabelle 1.3 B: Katalysatoren für die Oxidation von Ethan zu Essigsäure (Teil B)

| Katalysator  | T<br>K | P <sub>tot</sub><br>MPa | p <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub><br>kPa | p <sub>O<sub>2</sub></sub><br>kPa | p <sub>H<sub>2</sub>O</sub><br>kPa | τ <sub>th,RTP</sub><br>g s/ml | X <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub><br>% | X <sub>O<sub>2</sub></sub><br>% | S <sub>HOAc</sub><br>% | S <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub><br>% | S <sub>COx</sub><br>% | RZA<br>kg/h/m <sup>3</sup> | Lit.     | Bem.   |
|--|--------|-------------------------|--|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|--|---------------------------------|------------------------|--|-----------------------|----------------------------|----------|--------|
|  |        |                         |  |                                   |                                    |                               |  |                                 |                        |  |                       |                            |          |        |
| <b>Mo-V-Nb-Systeme</b>   |        |                         |  |                                   |                                    |                               |  |                                 |                        |  |                       |                            |          |        |
| Mo <sub>1</sub> V <sub>0,25</sub> Nb <sub>0,12</sub> O <sub>x</sub>  | 548    | 2,07                    | 1967   | 104                               | -                                  | 5,1                           | 1,9  | 35,1                            | 19,1                   | 69,7   | 11,2                  | 58                         | [11]     | RK*    |
| Mo <sub>1</sub> V <sub>0,25</sub> Nb <sub>0,12</sub> O <sub>x</sub>  | 503    | 2,00                    | 500  | 308                               | -                                  | 95                            | 6,4  | 8,0                             | 27,5                   | 59,0   | 13,5                  | 5,8                        | [10, 23] |        |
| Mo <sub>1</sub> V <sub>0,25</sub> Nb <sub>0,12</sub> O <sub>x</sub>  | 553    | 2,00                    | 500  | 308                               | -                                  | 95                            | 27,0   | 58,0                            | 7,0                    | 61,0   | 32,0                  | 5,6                        | [10, 23] |        |
| Mo <sub>1</sub> V <sub>0,25</sub> Nb <sub>0,12</sub> O <sub>x</sub>  | 573    | 0,10                    | 90   | 60                                | -                                  | 5,0                           | 5,8  | 7,5                             | 11,0                   | 84,0   | 8,0                   | 0,63                       | [9, 13]  |        |
| Mo <sub>1</sub> V <sub>0,25</sub> Nb <sub>0,12</sub> O <sub>x</sub>  | 573    | 0,10                    | 90   | 60                                | -                                  | 5,0                           | 3,2  | 6,7                             | 71,0                   | 23,0   | 6,0                   | 2,2                        | [9, 13]  |        |
| Mo <sub>1</sub> V <sub>0,25</sub> Nb <sub>0,12</sub> O <sub>x</sub>  | 553    | 1,50                    | 600  | 120                               | 300                                | 36                            | 9,0  | 48,5                            | 32,0                   | 57,0   | 11,0                  | 27                         | [24]     | Patent |
| Mo <sub>1</sub> V <sub>0,4</sub> Nb <sub>0,128</sub> P <sub>0,037</sub> O <sub>x</sub>   | 533    | 1,38                    | 207  | 235                               | -                                  | 84                            | 62,2   | 97,9                            | 36,6                   | 24,1   | 39,3                  | 99                         | [25]     | Patent |
| Mo <sub>1</sub> V <sub>0,25</sub> Nb <sub>0,12</sub> Pd <sub>0,0005</sub> O <sub>x</sub>   | 553    | 1,50                    | 600  | 120                               | 300                                | 36                            | 10,0   | 95,0                            | 77,0                   | 2,0  | 21,0                  | 72                         | [24]     | Patent |
| Mo <sub>1</sub> V <sub>0,25</sub> Nb <sub>0,12</sub> Pd <sub>0,0005</sub> O <sub>x</sub>   | 553    | 2,80                    | 1120   | 224                               | 560                                | 36                            | 10,0   | 92,0                            | 80,0                   | 2,0  | 18,0                  | 140                        | [24]     | Patent |
| <b>Mo-Re-V-Nb-Systeme</b>  |        |                         |  |                                   |                                    |                               |  |                                 |                        |  |                       |                            |          |        |
| Mo <sub>1</sub> Re <sub>0,67</sub> V <sub>0,70</sub> Nb <sub>0,19</sub> Sb <sub>0,08</sub> Ca <sub>0,05</sub> O <sub>x</sub>       | 550    | 2,80                    | 1434   | 129                               | 752                                | 66                            | 14,3   | 240,1                           | 78,0                   | 12,1   | 9,9                   | 58                         | [26, 27] | Patent |
| Mo <sub>1</sub> Re <sub>0,67</sub> V <sub>0,70</sub> Nb <sub>0,19</sub> Sb <sub>0,08</sub> Ca <sub>0,05</sub> O <sub>x</sub>       | 598    | 2,80                    | 1434   | 129                               | 752                                | 24                            | 10,0   | 145,3                           | 53,0                   | 34,8   | 12,2                  | 113                        | [26, 27] | Patent |
| Mo <sub>1</sub> Re <sub>0,67</sub> V <sub>0,70</sub> Nb <sub>0,19</sub> Sb <sub>0,08</sub> Ca <sub>0,05</sub> O <sub>x</sub>       | 553    | 1,50                    | 600  | 120                               | 300                                | 36                            | 5,0  | 33,6                            | 61,0                   | 29,0   | 10,0                  | 29                         | [28, 24] | Patent |
| Mo <sub>1</sub> Re <sub>0,67</sub> V <sub>0,70</sub> Nb <sub>0,19</sub> Sb <sub>0,08</sub> Ca <sub>0,05</sub> Pd <sub>0,02</sub> O | 553    | 1,50                    | 600  | 120                               | 300                                | 36                            | 4,0  | 32,4                            | 91,0                   | 0,0  | 9,0                   | 34                         | [28]     | Patent |
| <b>W-V-Nb-Systeme</b>  |        |                         |  |                                   |                                    |                               |  |                                 |                        |  |                       |                            |          |        |
| W <sub>1</sub> V <sub>0,25</sub> Nb <sub>0,12</sub> Pd <sub>0,0005</sub> O <sub>x</sub>  | 553    | 1,50                    | 600  | 120                               | 300                                | 36                            | 7,0  | 80,5                            | 57,0                   | 2,0  | 41,0                  | 38                         | [29]     | Patent |
| W <sub>1</sub> V <sub>1</sub> Nb <sub>0,12</sub> Pd <sub>0,0005</sub> O <sub>x</sub>   | 543    | 1,50                    | 600  | 120                               | 300                                | 36                            | 11,0   | 105,6                           | 79,0                   | 0,0  | 21,0                  | 83                         | [29]     | Patent |
| W <sub>1</sub> V <sub>0,5</sub> Nb <sub>0,2</sub> Cu <sub>0,1</sub> P <sub>0,05</sub> Pd <sub>0,0004</sub> O <sub>x</sub>          | 523    | 1,50                    | 600  | 120                               | 300                                | 24                            | 10,0   | 93,5                            | 80,0                   | 1,0  | 19,0                  | 119                        | [29]     | Patent |
| <b>W-Re-V-Nb-Systeme</b>   |        |                         |  |                                   |                                    |                               |  |                                 |                        |  |                       |                            |          |        |
| W <sub>1</sub> Re <sub>0,24</sub> V <sub>0,52</sub> Nb <sub>0,14</sub> Sb <sub>0,065</sub> Li <sub>0,22</sub> O <sub>x</sub>       | 603    | 2,45                    | 1272   | 116                               | 658                                | 13                            | 8,2  | 103,0                           | 37,2                   | 46,9   | 8,4                   | 156                        | [30]     | Patent |
| W <sub>1</sub> Re <sub>0,24</sub> V <sub>0,52</sub> Nb <sub>0,14</sub> Sb <sub>0,065</sub> Li <sub>0,22</sub> O <sub>x</sub>       | 583    | 1,40                    | 994  | 91                                | -                                  | 10                            | 8,3  | 80,1                            | 8,7                    | 79,9   | 11,4                  | 38                         | [30]     | Patent |
| W <sub>1</sub> Re <sub>0,24</sub> V <sub>0,51</sub> Nb <sub>0,14</sub> Sb <sub>0,059</sub> O <sub>x</sub>                          | 598    | 1,40                    | 994  | 91                                | -                                  | 9,9                           | 7,2  | 104,2                           | 18,9                   | 54,8   | 26,3                  | 71                         | [30]     | Patent |

von Merzouki et al. [9, 13], die bei sehr kleinen Umsätzen erzielt wurden, war die  $\text{CO}_x$ -Bildung bei den  $\text{VO}_x$ - und  $\text{VPO}_x$ -Katalysatoren von Tessier et al. [15] deutlich stärker ( $S_{\text{CO}_x} = 42 \dots 49 \%$ ; Merzouki:  $S_{\text{CO}_x} = 5 \%$ ).

Der von Thorsteinson et al. [11] und Merzouki et al. [9, 13] verwendete Katalysator  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$  wurde auch von Ruth untersucht [10, 23, 31, 32]. Dabei konnten die von Merzouki et al. erhaltenen geringen  $\text{CO}_x$ -Selektivitäten nicht reproduziert werden. Als Erklärung werden von Ruth kleine Unterschiede bei der Katalysatorsynthese angenommen, die zur Folge hatten, daß sich bei Ruth die Phasen  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  und  $\text{MoO}_3$  nicht bildeten, die Merzouki et al. mittels XRD nachgewiesen hatte. In der Arbeit von Ruth wird gezeigt, daß der Katalysator ( $\text{Mo}_1\text{Nb}_{0,12}\text{V}_{0,25}\text{O}_x$ ), der stark amorph ist und aus mehreren Phasen besteht, empfindlich auf Änderungen beim Kalziniervorgang reagiert. Außerdem wurde von Ruth versucht, die katalytische Aktivität den verschiedenen Phasen zuzuordnen, die im Katalysator vorhanden sind. Dabei zeigte sich, daß die Phasen  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NbVO}_4$  und  $\text{Mo}_3\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  die oxidative Dehydrierung und die Totaloxidation katalysieren, jedoch nicht die Oxidation von Ethan zu Essigsäure. Diese konnte nur mit der Phase  $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$  erhalten werden, wobei die Aktivität gegenüber dem Katalysator  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$  erheblich reduziert war. Wird der Katalysator  $\text{Mo}_1\text{Nb}_{0,12}\text{V}_{0,25}\text{O}_x$  durch mechanische Mischung von  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  hergestellt, wird keine Essigsäurebildung beobachtet [9]. Da die Aktivität nicht einer der Phasen zugeordnet werden kann, vermutet Ruth, daß die aktive Phase eine röntgenamorphe Phase ist.

Merzouki et al. [9, 13] diskutieren als aktive Phase eine feste Lösung von Vanadium und Niob in einer von  $\text{MoO}_3$  abgeleiteten Defektstruktur ( $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  sowie  $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ ). Die in diesen Strukturen enthaltenen Molybdän(V)- und Vanadium(IV)-Kationen sollen für die Aktivierung von Ethan verantwortlich sein.

Die Ausbildung der aktiven Phase ist vom gewählten Syntheseweg abhängig. So werden nach Ruth [10] nur beim Kalzinieren unter Luft die gewünschten aktiven kristallinen Phasen gebildet, obwohl Merzouki et al. [9] unter Stickstoff kalziniert haben und ebenfalls aktive Proben erhielten. Auch Karim et al. weisen in ihrem Patent [25] darauf hin, daß die Kalzinierung in einem engen Temperaturbereich um ca.  $350^\circ\text{C}$  erfolgen soll, damit sich die aktive Phase ausbildet. Als aktive Phase wird eine unvollständig kristallisierte Phase vermutet, deren Hauptreflex bei  $4,03 \text{ \AA}$  liegt. Von Thorsteinson et al. [11] wurde schon früher auf die Bedeutung einer schwach kristallinen Phase hingewiesen, die ihren relativ breiten Hauptreflex bei ca.  $4 \text{ \AA}$  besitzt. Außerdem wurde gezeigt, daß durch Niob die Kristallinität von Mo-V-O<sub>x</sub>-Systemen herabgesetzt wird. Als der Katalysator abwechselnd leicht oxidierender und reduzierender Atmosphäre ausgesetzt wurde, blieb der  $4,0\text{-\AA}$ -Reflex nur bei Anwesenheit von Niob erhalten. Die Aufgabe von Niob ist daher nach Thorsteinson et al. [11] die Stabilisierung der katalytisch aktiven Phase. In den XRD-Spektren der Mo-V-Nb-O<sub>x</sub>-

Katalysatoren von Ruth [10] tritt ebenfalls der breite Reflex bei ca. 4 Å auf, dem der Autor jedoch keine Bedeutung zumißt.

Nach Tessier et al. [15] sind für die Bildung von Essigsäure an VO<sub>x</sub>- und VPO-Katalysatoren Vanadatdimere oder Polyvanadate verantwortlich, die von den Autoren auf ihren geträgerten Katalysatoren mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen wurden.

Außer den bisher genannten sind weitere Katalysatoren in der Patentliteratur beschrieben. Die meisten dieser Systeme leiten sich aus dem von Thorsteinson et al. [11] entdeckten Mo-V-Nb-O<sub>x</sub>-System ab, an dem Essigsäure bei der oxidativen Dehydrierung von Ethan als Nebenprodukt gebildet wird. Das Ziel bei der Verbesserung dieses Katalysators war die Erhöhung der Selektivität zu Essigsäure, ohne gleichzeitig die Selektivität zu CO<sub>x</sub> mit zu erhöhen. Dieses Ziel konnte von Kitson et al. [26, 27] erreicht werden, indem im Mo-V-Nb-O<sub>x</sub> System Molybdän teilweise durch Rhenium ersetzt wurde. Für diese Katalysatoren wurde eine Selektivität zu Essigsäure von 78 % bei einem Ethanumsatz von angeblich 14,3 % gefunden. Dieser im Patent genannte Ethanumsatz von 14,3 % ist bei den gewählten Reaktionsbedingungen im stationären Betrieb nicht zu erreichen. Für die angegebenen Selektivitäten kann theoretisch nur ein Ethanumsatz von 6,0 % erreicht werden.

Von Hallet et al. [30] wurden Katalysatoren patentiert, in denen das Molybdän im Mo-V-Nb-O<sub>x</sub>-System vollständig durch Wolfram und Rhenium substituiert wurde. Die mit diesen Katalysatoren gemessenen Selektivitäten zu Essigsäure sind niedriger als die von Kitson et al. [26, 27] erhaltenen. Trotzdem ist aufgrund der hohen Aktivität die Raumzeitausbeute an Essigsäure höher (156 bzw. 113 kg<sub>HOAc</sub>/h/m<sup>3</sup>). Mit den Rhenium-haltigen Katalysatoren von Hallet et al. [30] und Kitson et al. [26, 27] bleibt die Selektivität zu CO<sub>x</sub> etwa auf dem Niveau der Mo-V-Nb-O<sub>x</sub>-Katalysatoren.

Von Blum et al. [16, 18] wird mit Rhenium modifiziertes Vanadylpyrophosphat (VPO) als Katalysator für die Oxidation von Ethan zu Essigsäure vorgeschlagen. Die erhaltenen Selektivitäten zu Essigsäure und die Aktivität sind gegenüber reinem VPO erhöht (S<sub>HOAc</sub> = 27 % gegenüber 15 %). Es wird jedoch für den Rhenium-haltigen Katalysator eine verstärkte CO<sub>x</sub>-Bildung gefunden (S<sub>COx</sub> = 65 % gegenüber 37 %). Von Rhenium-haltigen Katalysatoren wird berichtet, daß Rhenium flüchtig ist und deswegen langsam aus dem Katalysator ausgeht [24, 33]. Mit dem Austrag des Rheniums geht eine Desaktivierung des Katalysators einher. Dies führt zusammen mit dem sehr hohen Rheniumpreis dazu, daß eine technische Nutzung dieser Katalysatoren nicht lohnend ist.

Von Bordes et al. [22] wurde als Katalysator die auf Anatas (TiO<sub>2</sub>) aufgebrachte Heteropolysäure H<sub>5</sub>PMo<sub>10</sub>O<sub>40</sub> patentiert. Bei geringer Selektivität zu CO<sub>x</sub> werden hohe Selektivitäten zu Essigsäure von S<sub>HOAc</sub> = 70 % erzielt. Die Raumzeitausbeute an Essigsäure von fast 200 kg<sub>HOAc</sub>/h/m<sup>3</sup> ist die bisher höchste in der Literatur genannte. Über die Stabilität des Katalysators werden keine Angaben gemacht. Aus anderen Arbeiten zur Oxidation von Ethan an Heteropolysäuren ist jedoch bekannt, daß die Aktivität des Katalysators innerhalb von

Stunden oft deutlich zurückgeht, was auf die Zerstörung der Struktur der Heteropolysäure zurückzuführen ist [34, 35].

In dem Bemühen, die Selektivität zu Essigsäure zu erhöhen, waren Borchert et al. [24, 28, 29] erfolgreich, als sie den bekannten Mo-V-Nb-O<sub>x</sub>-, Mo-Re-V-Nb-O<sub>x</sub>- und W-V-Nb-O<sub>x</sub>-Systemen extrem geringe Mengen Palladium zusetzten. Für den Katalysator Mo<sub>1</sub>V<sub>0,25</sub>Nb<sub>0,12</sub>Pd<sub>0,0005</sub>O<sub>x</sub>, der bis auf die Addition von Palladium dem von Thorsteinson et al. [11] entwickelten Katalysator entspricht, wurde eine hohe Essigsäureselektivität von 78 % bei 10 % Ethanumsatz und vollständigem Sauerstoffumsatz erzielt. Ohne Palladium betrug die Selektivität zu Essigsäure unter den gleichen Bedingungen dagegen nur 32 % bei 9 % Ethanumsatz [24]. Die Auswirkung des Palladiums auf den Ethanumsatz ist schwächer ausgeprägt als auf die Selektivität zu Essigsäure, die durch Palladium auf Kosten der Selektivität zu Ethen steigt.

In weiteren Offenlegungsschriften zeigten Borchert et al., daß durch die Addition sehr geringer Mengen Palladium auch für andere bekannte Katalysatorsysteme wie Rhenium-Vanadium-Niob-Mischoxide [28] und Wolfram-Vanadium-Niob-Mischoxide [29] eine deutliche Erhöhung der Selektivität zu Essigsäure erreicht wird (siehe Tabelle 1.3 B). In ihrer Palladium-freien Form waren diese Katalysatoren aus den Patenten von Kitson (Re-V-Nb-O<sub>x</sub> [26, 27]) und Hallet (W-V-Nb-O<sub>x</sub> [30]) bekannt.

### Kinetik und Mechanismus

Thorsteinson et al. [11] haben die Kinetik der Oxidation von Ethan zu Essigsäure in einem gradientenfreien Kreislaufreaktor im Temperaturbereich von 548 K bis 598 K untersucht. Auf Basis von 16 Datensätzen schlagen die Autoren ein Reaktionsschema vor, in dem Ethan zunächst zu Ethen dehydriert wird, das dann zu Essigsäure weiterreagiert oder unselektiv zu den Kohlenoxiden oxidiert wird (siehe Tabelle 1.4). Es werden hyperbolische Hougen-Watson-Geschwindigkeitsansätze verwendet [36]. Die fördernde Wirkung von Wasser auf die Bildung der Essigsäure nach Reaktion 2 beinhaltet den formal unwahrscheinlichen 3er-Stoß von Ethen, Sauerstoff und Wasser. In den Ansätzen von Thorsteinson et al. [11] werden die Hemmterme im Nenner entgegen dem üblichen Vorgehen als Temperatur-unabhängig angesehen. Außerdem wird für jeden Reaktionsschritt ein eigener Hemmterm formuliert. Dies würde nach der Hougen-Watson-Methodik bedeuten, daß die vier Reaktionen an vier verschiedenen katalytischen Zentren ablaufen, was als sehr unwahrscheinlich anzusehen ist.

Vieth [33] hat in seiner Arbeit das Reaktionsschema von Thorsteinson et al. [11] übernommen, um die mit dem Katalysator Mo<sub>1</sub>Re<sub>0,67</sub>V<sub>0,70</sub>Nb<sub>0,19</sub>Sb<sub>0,08</sub>Ca<sub>0,05</sub>O<sub>x</sub> erhaltenen Ergebnisse kinetisch zu beschreiben. Abweichend von Thorsteinson et al. wurden jedoch für die Reaktionsgeschwindigkeitsansätze Potenzansätze verwendet. Die von Vieth angegebene Aktivierungsenergie zur Reaktion 1 beträgt E<sub>a</sub> = 108 kJ/mol. Ruth [10] gibt in seiner Arbeit

Tabelle 1.4: Kinetisches Modell für die Oxidation von Ethan zu Essigsäure an  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,16}\text{O}_x$  nach Thorsteinson et al. [11]

|  |  |   |   |
|--|--|---|---|
| $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_6 \xrightarrow{(1)} \text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{(2)} \text{CH}_3\text{COOH} \\ \text{C}_2\text{H}_4 \begin{array}{l} \swarrow (3) \\ \searrow (4) \end{array} \\ \text{CO} \qquad \qquad \text{CO}_2 \end{array}$ |  |   |   |
| Reakt. 1:  | $\text{C}_2\text{H}_6 + 0,5 \text{ O}_2$ | $\rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ |   |
| Reakt. 2:  | $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$      | $\rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$                    |   |
| Reakt. 3:  | $\text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{ O}_2$   | $\rightarrow 2 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2\text{O}$      |   |
| Reakt. 4:  | $\text{C}_2\text{H}_4 + 3 \text{ O}_2$   | $\rightarrow 2 \text{ CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$    |   |
| $r_1 = \frac{k_1 \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot p_{\text{O}_2}}{(1 + K_1 \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_4} + K_2 \cdot p_{\text{O}_2})^2}$  |  |   | $k_1 = 1,730 \cdot 10^3 \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ atm}^{-2} \cdot \exp\{-46,8 \text{ kJ mol}^{-1} / \text{RT}\}$   |
|  |  |   | $K_1 = 2,286 \text{ atm}^{-1} \qquad K_2 = 14,63 \text{ atm}^{-1}$  |
| $r_2 = \frac{k_2 \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{(1 + K_3 \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_4} + K_4 \cdot p_{\text{O}_2} + K_5 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}})^3}$  |  |   | $k_2 = 3,29 \cdot 10^4 \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ atm}^{-2} \cdot \exp\{-46,8 \text{ kJ mol}^{-1} / \text{RT}\}$    |
|  |  |   | $K_3 = 1,843 \text{ atm}^{-1} \qquad K_4 = 4,215 \text{ atm}^{-1}$  |
|  |  |   | $K_5 = 1,465 \text{ atm}^{-1}$  |
| $r_3 = \frac{k_3 \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot p_{\text{O}_2}}{(1 + K_6 \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_6} + K_7 \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_4})^2}$  |  |   | $k_3 = 1,755 \cdot 10^{11} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ atm}^{-2} \cdot \exp\{-127 \text{ kJ mol}^{-1} / \text{RT}\}$ |
|  |  |   | $K_1 = 0,3119 \text{ atm}^{-1} \qquad K_2 = 6,83 \text{ atm}^{-1}$  |
| $r_4 = \frac{k_4 \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}}}{(1 + K_8 \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_4})^2}$  |  |   | $k_4 = 2,396 \cdot 10^5 \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ atm}^{-2} \cdot \exp\{-77,5 \text{ kJ mol}^{-1} / \text{RT}\}$   |
|  |  |   | $K_8 = 3,787 \text{ atm}^{-1}$  |
| <p>T = 548...598 K, 16 Datensätze, 4 unabhängigen Komponenten, 14 Parameter</p>  |  |   |   |

eine niedrigere Aktivierungsenergie von  $E_a = 79 \text{ kJ/mol}$  für den Katalysator  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$  an, den auch Thorsteinson et al. [11] verwendeten. Die erheblich niedrigere Aktivierungsenergie, die Thorsteinson et al. [11] angeben, könnte ein Hinweis darauf sein, daß in deren Messungen Stofftransporteinflüsse die Kinetik überlagert haben, was bei den verwendeten großen Partikeln (6,4 mm), wahrscheinlich ist.

Außer den Arbeiten von Thorsteinson et al. [11] und Vieth [33] gibt es keine weitere Arbeiten zur Kinetik der Oxidation von Ethan zu Essigsäure. Burch und Swarnakar [37] haben die oxidative Dehydrierung von Ethan zu Ethen am Katalysator  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,5}\text{Nb}_{0,167}\text{O}_x$  untersucht und dabei unter ihren Reaktionsbedingungen keine Essigsäure gefunden (643...683 K; 0,1 MPa). In der Arbeit wurden die Reaktionsordnungen der Reaktion in Bezug auf Ethan ( $\approx 1$ ) und Sauerstoff (0 bis 0,5) bestimmt. Bei niedriger Temperatur war die Reaktion unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck; bei hoher Temperatur und niedrigem Sauerstoffpartialdruck wurde eine Ordnung von 0,5 gefunden. Die Änderung der Reaktionsordnung bzgl. Sauerstoff führen

die Autoren auf die Geschwindigkeit der Katalysator-Reoxidation zurück, die bei niedriger Temperatur schnell im Vergleich zur Reduktion erfolgt und daher die Reaktionsgeschwindigkeit der Ethanoxidation nicht beeinflusst; bei hoher Temperatur und niedrigem Sauerstoffpartialdruck erfolgen Reduktion und Reoxidation mit ähnlicher Geschwindigkeit, so daß eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck beobachtet wird. Der Einfluß von Wasser wurde nicht untersucht.

Ruth [10] folgt in seiner Arbeit zum Katalysator  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$  nicht der Ansicht von Thorsteinson et al. [11], daß die Bildung von Essigsäure über Ethen als Zwischenprodukt verläuft. Vielmehr diskutiert Ruth ein Ethoxid auf der Katalysatoroberfläche als gemeinsame Vorstufe für Ethen und Essigsäure. Als Bestätigung nennt der Autor Messungen bei unterschiedlicher Verweilzeit (d.h. unterschiedlichem Ethanumsatz), bei denen die Produktverteilung unverändert blieb. Im Gegensatz zu Ruth geben Karim et al. [25] in ihrem Patent für den ähnlichen Katalysator  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,4}\text{Nb}_{0,128}\text{P}_{0,037}\text{O}_x$ , einen abweichenden Zusammenhang zwischen Ethanumsatz und Essigsäureselektivität an: Die Selektivität zu Ethen nimmt bei den angegebenen Meßdaten mit steigendem Ethanumsatz ab, die Selektivität zu Essigsäure dagegen zu. Dies deutet auf die Bildung von Essigsäure über eine Folgereaktion mit Ethen als primärem Produkt der Ethanoxidation und widerspricht daher Ruths Ergebnissen [10].

Der Mechanismus der Ethanoxidation zu Essigsäure ist noch weitgehend unbekannt. Es werden verschiedene Vorschläge diskutiert. Thorsteinson et al. [11] schlagen für den ersten Schritt, die Bildung des Ethens, einen Redoxmechanismus mit Molybdän als Redoxzentrum vor. Zunächst wird Ethan an der starken Base  $\text{O}^{2-}$  (gebunden an  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ) unter Abspannung eines Protons aktiviert. Dabei bildet sich ein Ethoxids ( $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{-O-C}_2\text{H}_5$ ), das unter Reduktion des Molybdäns zu Wasser und Ethen zerfällt (siehe Abbildung 1.1).

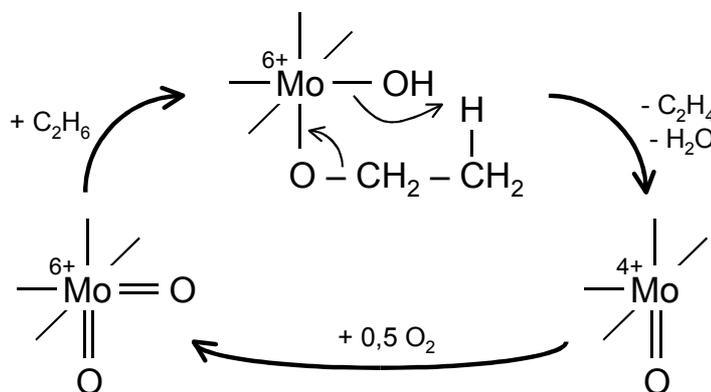
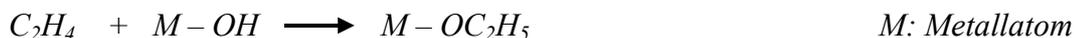


Abbildung 1.1: Vorschlag für den Mechanismus der oxidativen Dehydrierung von Ethan zu Ethen an Mo-V-Nb- $\text{O}_x$ -Katalysatoren von Thorsteinson et al. [11]

Nach Thorsteinson et al. beschleunigt das im Katalysator vorhandene Vanadium die Reoxidation des Molybdäns ( $\text{Mo}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{VI}}$ ). In der oben gezeigten Kinetik haben Thorsteinson et al. ihre eigenen Vorschläge zum Mechanismus jedoch nicht berücksichtigt; insbesondere nicht, daß die Reaktion über einen Redoxmechanismus abläuft.

Auch in den weiteren Arbeiten zur Oxidation von Ethan zu Essigsäure wird angenommen, daß die Reaktion nach einem Redoxmechanismus verläuft [9, 10, 13, 31, 23]. Von Merzouki et al. [9, 13] wird betont, daß Vanadium genauso gut wie Molybdän das aktive Redoxzentrum sein könnte. Da die Bildung von Essigsäure auch bei molybdän-freien Katalysatoren gefunden wurde, jedoch nie bei vanadium-freien, ist die Beteiligung von Vanadium an der aktiven Phase wahrscheinlich.

Für die Reaktion von Ethen zu Essigsäure vermuten Thorsteinson et al. [11], daß Ethen zunächst im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt mit einem Zentrum reagiert, das eine Hydroxylgruppe trägt:



Da die Konzentration dieser Zentren mit dem Partialdruck des Wassers in der Gasphase zunimmt, kann die fördernde Wirkung von Wasser auf die Bildung der Essigsäure erklärt werden. Eine andere Erklärung als Thorsteinson et al. [11] diskutieren Tessier et al. [15] für den Einfluß des Wassers. Die Autoren vermuten, daß die Desorption von Essigsäure geschwindigkeitsbestimmend ist und durch die Anwesenheit von Wasser beschleunigt wird, indem Wasser das Adsorptions – Desorptions – Gleichgewicht der Essigsäure gemäß



auf die Seite der Essigsäure verschiebt.

### Reaktionstechnische Durchführung

Die Oxidation von Ethan zu Essigsäure wird vorzugsweise im Bereich von 473 K bis 673 K und Drücken zwischen 1 MPa und 3 MPa durchgeführt. Ethan wird im stöchiometrischen Überschuß eingesetzt, wobei der Überschuß so groß gewählt wird, daß der Reaktor jenseits der oberen Explosionsgrenze betrieben wird. Die Verweilzeit wird so gewählt, daß vollständiger Sauerstoffumsatz erzielt wird.

Da die Oxidation von Ethan zu Essigsäure stark exotherm ist, muß sie in einem Reaktor durchgeführt werden, aus dem die frei werdende Reaktionswärme ausreichend schnell abgeführt werden kann. Hierzu eignen sich Rohrbündelreaktoren, die aus vielen parallelen Reaktionsrohren mit kleinem Durchmesser\* bestehen, die von einem Kühlmittel umströmt werden. In Rohrbündelreaktoren tritt praktisch keine Rückvermischung auf. Es entstehen jedoch radiale und axiale Temperaturgradienten in jedem Reaktorrohr, die nicht so groß

---

\* z.B. Rohrdurchmesser = 25 mm bei der Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid [72]

werden dürfen, daß ein thermisch empfindlicher Katalysator zerstört wird. Im Extremfall kann es zu einem Durchgehen und einer Zerstörung des Reaktors kommen.

In Wirbelschichtreaktoren können stark exothermer Reaktionen einfacher beherrscht werden. Die Wirbelschicht kann als nahezu isotherm angesehen werden, da die Wärme effektiv über direkt in die Wirbelschicht eingebaute Wärmetauscher abgeführt werden kann. Durch die Rückvermischung in einer Wirbelschicht kann es jedoch dazu kommen, daß die gebildeten Produkte (Ethen und Essigsäure) stärker zu  $\text{CO}_x$  weiter oxidiert werden als in einem Festbettreaktor mit annähernder Pfropfenströmung [38]. Nach Benkalowycz et al. [39] soll die Rückvermischung in der Wirbelschicht jedoch zu einer Erhöhung der Selektivität zu Essigsäure führen. Eine Begründung für diese Aussage wird nicht gegeben.

Ein Nachteil von Wirbelschichtreaktoren ist die starke mechanische Beanspruchung des Katalysators, die zu Abrieb und damit zu seinem Austrag als Feinstaub führt. Katalysatoren für einen Wirbelschichtreaktor müssen daher eine hohe mechanische Stabilität besitzen.

Für die technische Umsetzung der Oxidation von Ethan zu Essigsäure werden in der Patentliteratur zwei einander ähnliche Kreislaufprozesse vorgeschlagen [38, 39]. Bei beiden Varianten wird Ethan im Überschuß eingesetzt. Zur Erhöhung der Selektivität zu Essigsäure wird dem Eduktstrom Wasser zugegeben (5...30 % (v/v) [38]). Zur Oxidation wird reiner Sauerstoff verwendet. Die Essigsäure kann aufgrund ihres hohen Siedepunktes zusammen mit Wasser einfach aus dem Produktgas durch Kondensation entfernt werden. Nicht umgesetztes Ethan sowie als Nebenprodukt gebildetes Ethen werden erneut dem Eduktstrom zugegeben (siehe Abbildung 1.2). Die freiwerdende Reaktionswärme wird zur Dampferzeugung genutzt.

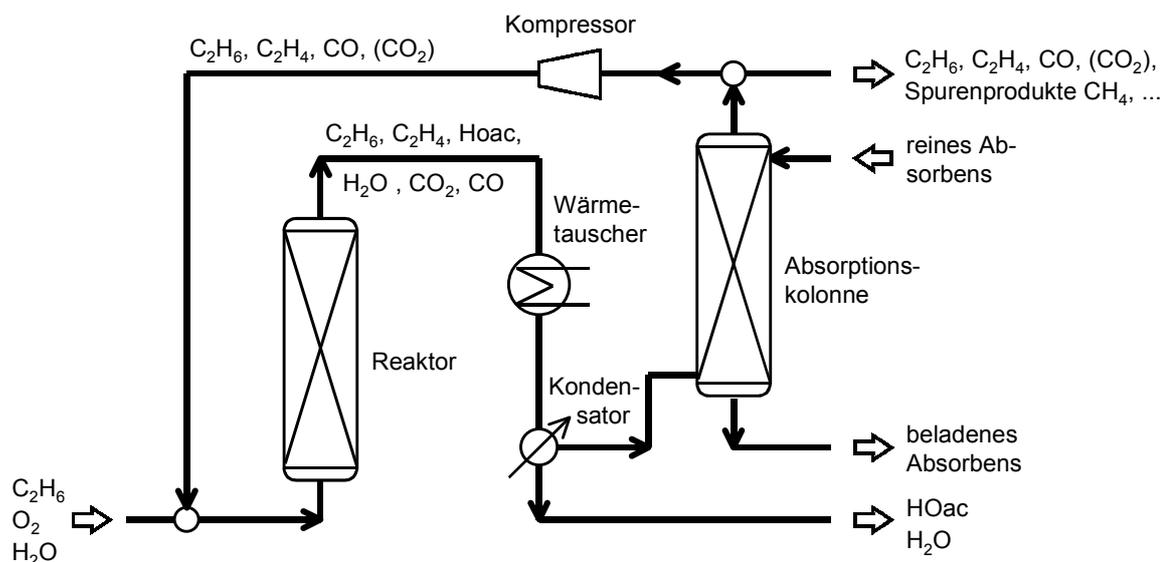


Abbildung 1.2: Fließbild des Kreislaufprozesses zur Herstellung von Essigsäure durch katalytische Oxidation von Ethan [38, 39]

In dem Patent von Benkalowycz et al. [39] wurde als Reaktor eine Wirbelschicht mit 5,1 m Durchmesser eingesetzt, die bei 533 K und 2,8 MPa betrieben wurde. Die im Kreis gefahrenen Gase CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O haben einen Anteil von 76 % (v/v) am Reaktoreingang. Die Absorptionskolonne dient im Patent von Benkalowycz et al. zur Entfernung der Restbestandteile an Essigsäure, die hinter dem Kondensator im Gasstrom verbleiben. Als Absorbens wird Wasser eingesetzt. Dem Kreislauf werden 0,4...3 % des Kreislaufgases entnommen, um eine zu starke Anreicherung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid im Kreislauf zu vermeiden.

Borchert et al. [38] schlagen für ihre Palladium-haltigen Katalysatoren, die im Gegensatz zu dem von Benkalowycz et al. [39] eingesetzten Mo-Re-V-Nb-Sb-Ca-O<sub>x</sub>-Katalysator praktisch kein Kohlenmonoxid bilden, einen veränderten Prozeß vor. Durch Abtrennung von Kohlendioxid in der Absorptionseinheit wird ein Kreislaufgas erhalten, das aus nicht umgesetzten Ethan, wenig Ethen und Spuren von Kohlenmonoxid besteht. Dies hat den Vorteil, daß dem Kreislauf gegenüber dem Verfahren von Benkalowycz et al. [39] viel weniger Gas entnommen werden muß, so daß dem Prozeß weniger Ethan ungenutzt entzogen wird. Außerdem reduziert sich der Energieverbrauch, da der Kompressor für das Kreislaufgas deutlich geringere Gasmengen durchsetzen muß. Da möglicherweise auch etwas Methan gebildet wird oder Methan als Verunreinigung des Ethans in den Prozeß gelangt [40], muß dem Kreislauf immer eine geringe Menge Gas entnommen werden, um eine Anreicherung von Methan im Kreislauf zu verhindern.

Als Reaktor wird für den Kreislaufprozeß nach Borchert et al. [38] eine Kaskade von zwei oder mehr Rohrbündelreaktoren vorgeschlagen. Zwischen den Reaktoren wird jeweils Sauerstoff zugeführt, ohne die Essigsäure abzutrennen. Hierdurch kann der Umsatz an Ethan erhöht werden, ohne daß im Prozeß explosionsfähige Gaszusammensetzungen auftreten. Außerdem wird eine höher konzentrierte Essigsäure erhalten, die geringere Kosten in der Aufarbeitung verursacht. Die Essigsäure, die im ersten Reaktor gebildet wird, wird nach Borchert et al. [38] im zweiten Reaktor nicht zu Kohlendioxid oxidiert.

Die meisten Anlagenteile können aus gewöhnlichem Kohlenstoffstahl bestehen, da gasförmige Essigsäure nicht korrosiv wirkt. Für die Teile, die mit dem Kondensat aus Wasser und Essigsäure in Berührung kommen, muß Edelstahl verwendet werden (z.B. Werkstoff 1.4301) [40]. Die Möglichkeit, übliche Materialien verwenden zu können, ist ein wirtschaftlicher Vorteil der Oxidation von Ethan gegenüber der Carbonylierung von Methanol.

### 1.2.3 Heterogen katalysierte selektive Oxidation von Ethen zu Essigsäure

Bei der Oxidation von Ethan zu Essigsäure wird Ethen als Nebenprodukt gebildet. Daher ist die Umsetzung von Ethen zu Essigsäure eine wichtige Teilreaktion in der Oxidation von Ethan zu Essigsäure.

In der Literatur gibt es zahlreiche Arbeiten zu einem heterogenen Äquivalent zur Wacker-Oxidation\*. Deren Ziel war die Entwicklung eines alternativen Prozesses für die Oxidation von Ethen zu Acetaldehyd. Dabei sollten durch Verwendung eines heterogenen Katalysators die mit der homogenen Wacker-Oxidation verbundenen Korrosionsprobleme umgangen werden. Es wurden verschiedene Katalysatoren getestet, an denen sich zum Teil neben Acetaldehyd auch Essigsäure bildete. Einen Überblick über einige in der Literatur beschriebene Katalysatorsysteme gibt Tabelle 1.5.

Die Reaktion wird im Temperaturbereich von 373 K bis 523 K bei einem Druck von 0,1 bis 0,8 MPa durchgeführt. Ethen wird meist im stöchiometrischen Unterschuß eingesetzt (Ausnahme [5]: 50 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 5 % O<sub>2</sub>). Bei der Reaktion wird dem Eduktstrom Wasser in Anteilen von typischerweise 10 % bis 30 % zugegeben. Durch Wasser wird sowohl die Aktivität erhöht als auch die Selektivität zu den Kohlenoxiden reduziert [42].

Evnin et al. [43] konnten erstmals einen über längere Zeit stabilen heterogenen Katalysator entwickeln, indem sie Palladium auf Vanadium(V)oxid aufbrachten. Die Idee zur Entwicklung dieses Katalysators war es, in Analogie zur homogenen Wacker-Oxidation Palladium(II) als katalytische Komponente einzusetzen und die Reoxidation des Palladiums (Pd<sup>0</sup> → Pd<sup>2+</sup>), die in homogener Phase durch Kupfer(II) erfolgt, mit einem Übergangsmetalloxid als

Tabelle 1.5: Katalytische Daten zu ausgewählten Katalysatoren für die Oxidation von Ethen zu Essigsäure

| Katalysator   | T   | P   | X <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> | S <sub>Hac</sub> | S <sub>HOac</sub> | RZA                                       | Lit. |
|---|-----|-----|---|------------------|-------------------|---|------|
|   | K   | MPa | %                                       | %                | %                 | kg <sub>HOac</sub> /<br>m <sup>3</sup> /h |      |
| Pd(0,8)-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (17)-α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>             | 413 | 0,1 | 72                                      | 70               | 18                | 2,7                                       | [43] |
| Pd(0,02)-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 503 | 0,1 | 100                                     | 3                | 60                | 200                                       | [42] |
| Pd(0,83)-Ru(0,48)-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (10,4)-α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 443 | 0,1 | 20                                      | 96               | 0,6               | 4   | [44] |
| Pd-H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>                                     | 423 | 0,5 | 100                                     | 5,5              | 78,5              | 93  | [5]  |
| Pd-Se(0,02)-H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>                            | 423 | 0,5 | 100                                     | 8,1              | 86,4              | 240                                       | [5]  |
| Pd-H <sub>5</sub> PMo <sub>10</sub> V <sub>2</sub> O <sub>40</sub>                      | 423 | 0,5 | 100                                     | 19,4             | 61,4              | 94  | [5]  |

Spalte 1: Die Werte in Klammern geben die prozentualen Massenanteile an.

\* Als Wacker-Oxidation wird die homogen katalysierte Oxidation von Ethen zu Acetaldehyd bezeichnet, die in saurer (pH < 1,4) wässriger Lösung mit PdCl<sub>2</sub> / CuCl<sub>2</sub> als Katalysator durchgeführt wird. Ethen wird dabei am [Pd<sup>2+</sup>Cl(OH)(OH<sub>2</sub>)]-Komplex unter Bildung von [Pd<sup>2+</sup>Cl(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(OH)(OH<sub>2</sub>)] aktiviert [41]. Dieser zerfällt unter Reduktion des Palladiums (Pd<sup>2+</sup> → Pd<sup>0</sup>), wobei Acetaldehyd gebildet wird. Die Aufgabe des Kupfers ist die schnelle Reoxidation des Palladiums (Pd<sup>0</sup> → Pd<sup>2+</sup>), wobei Kupfer reduziert wird (Cu<sup>2+</sup> → Cu<sup>+</sup>). Der letzte Schritt des katalytischen Zyklus ist die Reoxidation des Cu<sup>+</sup> durch Sauerstoff zu Cu<sup>2+</sup>.

Cokatalysator vorzunehmen. Das Metalloxid, hier Vanadium(V)oxid, wird dabei reduziert ( $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ ) und anschließend durch Sauerstoff wieder reoxidiert. Bei 413 K und Normaldruck wurde für diesen Katalysator bei 72 % Ethenumsatz eine Selektivität zu Acetaldehyd von 72 % erhalten. Als Nebenprodukt bildete sich neben Kohlenoxiden Essigsäure mit einer Selektivität von 18 %.

Von Seoane et al. [42] wurde der Katalysator Pd-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit einer geringeren Pd-Dotierung von 0,02 % (w/w) untersucht. Essigsäure wurde in dieser Arbeit, in der bei höheren Temperaturen (503 K) gearbeitet wurde, als Hauptprodukt gebildet ( $S_{\text{HOac}} = 60\%$ ). Messungen bei variiertem Verweilzeit zeigten, daß Essigsäure zum Teil in einer Folgereaktion aus Acetaldehyd gebildet wird [42]. Die Bildung von CO<sub>x</sub> kann nach Forni und Terzoni sowohl aus Ethen als auch aus Acetaldehyd und Essigsäure erfolgen [44].

Bedingt durch die höhere Selektivität zu Essigsäure und durch die höhere Temperatur, die zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit führt, wurde von Seoane et al. [42] eine gegenüber Evinin et al. [43] stark erhöhte Raumzeitausbeute von 200 kg<sub>HOac</sub>/m<sup>3</sup>/h erhalten.

Weitere Katalysatoren, an denen Ethen mit hoher Selektivität zu Essigsäure umgesetzt werden kann, sind mit Palladium dotierte Molybdän- oder Wolfram-Heteropolysäuren. Viele Heteropolysäuren deaktivieren innerhalb einiger Stunden (irreversibel) [45]. Durch Substitution der Protonen in den Heteropolysäuren mit Übergangsmetallkationen z.B. Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> [45] oder durch Zugabe weiterer Promotoren wie z.B. Selen [5] gelingt es jedoch, stabilere Heteropolysäuren zu erhalten, die sehr selektiv und aktiv sind. Mit der Heteropolysäure Pd-Se-H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> als Katalysator kann bereits bei 80 K niedrigerer Temperatur eine höhere Raumzeitausbeute als mit dem Katalysator Pd-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erhalten werden.

Versuche mit Palladium(II)salzen auf α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> haben gezeigt, daß die selektive Oxidation von Ethen zu Acetaldehyd nur für einen kurzen Zeitraum abläuft, bis das Palladium(II) vollständig reduziert ist ( $\text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd}^0$ ) [43]. Daher wird vermutet, daß Palladium(II) ein Bestandteil des aktiven Zentrums ist. In Analogie zur homogenen Wacker-Oxidation haben Evinin et al. [43] einen Mechanismus für die Oxidation von Ethen zu Acetaldehyd formuliert, in dem Palladium(II) das aktive Zentrum bildet und Vanadium die Reoxidation des Palladiums bewirkt (siehe Abbildung 1.3).

Die aktiven Palladium(II)-Zentren befinden sich an der Oberfläche des Vanadiumoxids. Ethen wird an Pd(II) aktiviert, das mindestens eine Hydroxylgruppe trägt. Diese Hydroxylgruppe am Palladium wird an das adsorbierte Ethen addiert. Der sich ergebende Komplex zerfällt schnell unter Bildung von Acetaldehyd und unter Reduktion des Palladiums. Anschließend wird das Palladium(0) durch den Träger schnell reoxidiert, wobei Vanadium(V) zu Vanadium(IV) reduziert wird. Den Abschluß des Zyklus bilden die Reoxidation des Vanadiums durch Luftsauerstoff und die erneute Ausbildung der Hydroxylgruppe am Palladium(II)-Zentrum

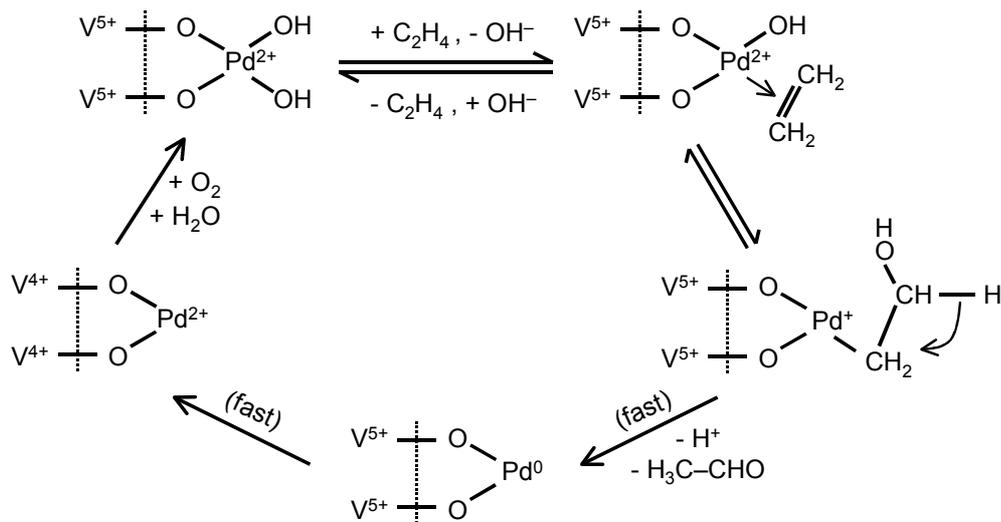


Abbildung 1.3: Vorschlag für den Mechanismus der heterogenen Wacker-Oxidation an Pd-dotiertem Vanadiumoxid nach Evnin et al. [43]

durch Adsorption von Wasser. Auf die Weiteroxidation von Acetaldehyd zu Essigsäure wird im Mechanismus nicht eingegangen. Die folgenden Schritte können in dem katalytischen Zyklus von Evnin et al. [43] geschwindigkeitsbestimmend sein:

- Reoxidation des Vanadiumoxids
- erneute Ausbildung der Hydroxylgruppe am Palladium
- Aktivierung von Ethen

Einen Hinweis darauf, daß Hydroxylgruppen tatsächlich am katalytischen Zentrum beteiligt sind, gibt die Arbeit von Van der Heide et al. [46]. Diese Autoren fanden bei der Oxidation von Ethen an Pd-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von Acetaldehyd direkt proportional zur Menge adsorbierten Wassers ist.

Wie in der homogenen Wacker-Oxidation ist auch in der heterogenen Wacker-Oxidation außer Palladium kein weiteres Element bekannt, mit dem selektive Katalysatoren erhalten werden können. Dabei beeinflußt Palladium auch die Reduzierbarkeit des Katalysators: Wie Evnin et al. [43] gezeigt haben, kann Vanadiumoxid, wenn es mit Palladium dotiert ist, bereits bei niedrigeren Temperaturen Redoxzyklen (V<sup>5+</sup>  $\leftrightarrow$  V<sup>4+</sup>) durchlaufen als palladium-freies Vanadiumoxid [43].

### 1.3 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Für die Untersuchung der Oxidation von Ethan zu Essigsäure wurde der Katalysator der Zusammensetzung  $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{Pd}_{0,0005}\text{O}_x$  ausgewählt, der als eines der neuartigen Palladium-dotierten Katalysatorsysteme von Borchert et al. [24] für diese Reaktion patentiert wurde und die technische Umsetzung der Reaktion aufgrund einer hohen Aktivität und Selektivität interessant macht.

In der Literatur herrscht bisher Unklarheit über das Reaktionsschema für die Oxidation von Ethan zu Essigsäure. Es wird sowohl die Bildung von Essigsäure über eine Folgereaktion mit Ethen als Zwischenprodukt als auch eine parallele Bildung von Ethen und Essigsäure diskutiert. Darüber hinaus gibt es keine sicheren Erkenntnisse darüber, ob und in welchem Umfang die Kohlenoxide aus Ethan, Ethen und/oder Essigsäure gebildet werden. Daher war die Aufklärung des Reaktionsschemas eine wichtige Aufgabe, insbesondere als Basis für eine zuverlässige kinetische Beschreibung der Reaktion.

In der Literatur wird vielfach über einer selektivitäts-steigernden Wirkung von Wasser in der Oxidation von Ethan zu Essigsäure berichtet; über den zugrundeliegende Mechanismus gibt es für den  $\text{MoVNbPdO}_x$ -Katalysator keine Informationen. Da jedoch ein ähnlicher Wassereinfluß in der Literatur zur heterogenen Wacker-Oxidation berichtet wird, bei der ebenfalls Palladium-dotierte Katalysatoren eingesetzt werden, sollte geprüft werden, ob Erkenntnisse zur heterogenen Wacker-Oxidation auf die Ethanoxidation übertragen werden können. Besonderes Augenmerk galt dabei der Rolle des Palladiums, über die im Zusammenhang mit der Ethanoxidation in der wissenschaftlichen Literatur noch nicht berichtet wurde.

Im Hinblick auf eine technische Umsetzung der Oxidation von Ethan zu Essigsäure ist die Ermittlung eines kinetisches Modell von großen Interesse, da mit seiner Hilfe durch Modellierungsrechnungen ein optimaler Reaktortyp sowie eine optimale Prozeßführung herausgefunden werden kann. Da die Kinetik der Oxidation von Ethan zu Essigsäure an den neuartigen Palladium-dotierten Katalysatoren bisher nicht bekannt ist, sollte ein Modell mit einem weiten Gültigkeitsbereich, das auch den Einfluß des Wassers wiedergeben kann, entwickelt werden. Das Ziel war ein kinetisches Modell, daß im Gegensatz zu den bisher für die Ethanoxidation zu Essigsäure bekannten Modellen stärker auf mechanistischen Vorstellungen basiert und damit eine gewisse Extrapolierbarkeit besitzt. Darüber hinaus sollte das kinetische Modell dazu dienen, durch Identifizierung der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte Ansatzpunkte für eine weitere Katalysatorentwicklung aufzuzeigen.

Zur Wahl eines geeignete Reaktors für die Oxidation von Ethan zu Essigsäure und eine optimale Reaktionsführung ist in der Literatur ebenfalls wenig bekannt. Daher sollten die Reaktortypen, die für eine technischen Umsetzung der Reaktion in Frage kommen (Festbett-, Wirbelschichtreaktor) simuliert werden, um Aussagen über ihre Vor- und Nachteile abzuleiten. Bei einem Festbettreaktor gilt es vor allem zu beachten, daß es durch die stark

exotherme Reaktion zu unerwünscht starken Temperaturgradienten kommen kann oder sogar zum thermischen Durchgehen des Reaktors, das letztlich zur Zerstörung des Katalysators oder Reaktors durch zu hohe Temperaturen führen kann. Für den Wirbelschichtreaktor, in dem prinzipiell auch stark exotherme Reaktionen beherrscht werden können, war zu prüfen, wie stark die Selektivität zu den Wertprodukten Ethen und Essigsäure im Vergleich zum Festbettreaktor durch die stärkere Rückvermischung herabgesetzt wird.

## 1.4 Lösungsweg

Zur Durchführung der katalytischen Experimente und der kinetischen Messungen wurde eine Laborapparatur zur Ethanoxidation zu Essigsäure unter erhöhtem Druck (bis  $P = 2,8$  MPa) aufgebaut, in der als Reaktor ein Festbettreaktor mit 12 mm Innendurchmesser eingesetzt wurde und die über eine On-Line-Analytik für alle Reaktionsprodukte (inkl. Wasser) verfügt. Zur Überprüfung, ob die in dem Labor-Festbettreaktor erzielten Ergebnisse für eine kinetische Auswertung geeignet sind, wurden einige Voruntersuchungen durchgeführt, die das Auftreten von Blindreaktionen, die Frage der Isothermie, das Vorliegen einer äußeren und/oder inneren Stoff- oder Wärmetransportlimitierung sowie die chemische Stabilität des Katalysators über die Zeit betreffen.

Das Ziel der katalytischen Messungen war, (i) das Reaktionsschema der Ethanoxidation zu Essigsäure aufzuklären und (ii) eine Datenbasis für die kinetische Modellierung zu erhalten. Die Experimente dazu wurden unter realitätsnahen Bedingungen durchgeführt, d.h. Bedingungen, die für eine technische Umsetzung der Reaktion interessant sind. Das Versuchsprogramm umfaßte Messungen zur Oxidation von Ethan bei

- verschiedenen Verweilzeiten,
- verschiedenen Ethan-, Sauerstoff- und Wasserpartialdrücken im Eduktstrom,
- verschiedenen Temperaturen,
- denen Reaktionsprodukte (Ethen, Essigsäure) dem Eduktstrom der Ethanoxidation zugesetzt wurden.

Darüber hinaus wurde auch die Oxidation von Ethen zu Essigsäure, die einen wichtigen Reaktionsschritt in der Oxidation von Ethan zu Essigsäure darstellt, bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Wasserpartialdrücken im Edukt untersucht. Neben den katalytischen Messungen im Festbettreaktor unter realitätsnahen Reaktionsbedingungen wurden weitere Experimente im Pulsreaktor unter Vakuum mit dem Ziel durchgeführt, ergänzende Informationen zum Reaktionsmechanismus zu erhalten.

Auf der Basis der katalytischen Messungen und der mechanistischen Untersuchungen wurden zwei verschiedene kinetische Modelle für die Oxidation von Ethan zu Essigsäure vorgeschlagen. Zur Prüfung, welches dieser Modelle die Kinetik der Reaktion besser beschreibt,

wurde unter Verwendung der experimentellen Daten eine Modelldiskriminierung durchgeführt.

Die Simulationsrechnungen zu Festbett- und Wirbelschichtreaktoren technischen Maßstabs wurden nach Ermittlung der Kinetik mit dem besten kinetischen Modell durchgeführt. Für beide Reaktortypen wurden aus der Literatur entnommene Reaktormodelle eingesetzt.

## 2 Experimentelles

Die experimentellen Grundlagen zu den katalytischen Messungen werden im folgenden erläutert. In einer Druckapparatur wurden stationäre Messungen in einem Festbettreaktor (Rohrreaktor) durchgeführt. Die Apparatur, die eingesetzte Analytik sowie der Katalysator werden in Abschnitt 2.1 beschrieben. Die Ergebnisse der stationären Experimente im Festbettreaktor (Umsätze und Selektivitäten bei verschiedenen Bedingungen) bilden die Basis für die kinetische Modellierung und die Ermittlung der entsprechenden kinetischen Parameter, auf die in Abschnitt 3 eingegangen wird.

Nach der Beschreibung der Apparatur (Abschnitt 2.1) werden der Versuchsablauf (Abschnitt 2.2) und der Katalysator beschrieben (Abschnitt 2.3). Eine Übersicht über die Bedingungen bei den katalytischen Messungen, die als Basis für die kinetische Modellierung verwendet wurden, wird in Abschnitt 2.4 gegeben. Die Auswertung der Versuche ist in Abschnitt 2.5 beschrieben. Im Rahmen einer Fehlerbetrachtung (Abschnitt 2.6) wird die Genauigkeit der Auswertung diskutiert. In Ergänzung zu den im folgenden beschriebenen stationären Messungen wurden instationäre Experimente im Temporal-Analysis-of-Products-(TAP)-Reaktor durchgeführt, die dazu dienen, ergänzende Informationen zum Reaktionsmechanismus zu erhalten. Diese Experimente werden im Anhang A-1 beschrieben.

### 2.1 Apparatur

Das Fließbild der verwendeten Druckapparatur ist in Abbildung 2.1 dargestellt. In dieser Apparatur können Messungen bis zu einem Gesamtdruck von  $P = 3 \text{ MPa}$  im Temperaturbereich von  $410 \text{ K}$  bis  $670 \text{ K}$  durchgeführt werden. Die Funktionsbereiche der Anlage Gasversorgung, Reaktor, Druckregelung, Probennahme und Analytik werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

#### 2.1.1 Gasversorgung

Zur Dosierung der Gase dienen Massendurchflußregler (FIC 1-3), die unabhängig vom Druck in der Apparatur arbeiten. Die Regler wurden durch Messung des Gasvolumens, das pro Zeit gefördert wird, für den gesamten Meßbereich kalibriert. Dabei wurde der Druck und die Temperatur im Labor gemessen und zur Umrechnung des Volumenstroms auf Standardbedingungen ( $T = 298,15 \text{ K}$ ,  $P = 101325 \text{ Pa}$ ) verwendet. Folgende Gase wurden eingesetzt:

Ethan (Messer Griesheim, Reinheit 2.5, nachweisbare Verunreinigungen:

Ethen  $< 2 \text{ ppm}$ ; Propan ca.  $20 \text{ ppm}$ ),

Ethen (Messer Griesheim, Reinheit 2.7),

Sauerstoff (Messer Griesheim, Reinheit 4.8).

Stickstoff (Messer Griesheim, Reinheit 5.0)

Die Dosierung von Wasser (gefiltert und deionisiert) erfolgt ebenfalls mit einem Massendurchflußregler (FIC 4), der aus einem Tank gespeist wird, der unter dem Druck der Anlage (PI 1) steht. Die für die Funktion des Massendurchflußreglers nötige Druckdifferenz zwischen Ein- und Ausgang wurde durch ein erhöhtes Anbringen des Wasservorratsgefäßes erreicht. Dieser Aufbau hat den Vorteil, daß leichte Druckschwankungen in der Anlage vom Massendurchflußregler nicht wahrgenommen werden, wodurch sich ein sehr konstanter Flüssigkeitsstrom ergibt. Zur Kalibrierung wurde die pro Zeit geförderte Flüssigkeitsmenge mit Hilfe einer Meßpipette gemessen. Bei Messungen, in denen zwei Flüssigkeiten verdampft werden mußten, wurde ein Gemisch der beiden Flüssigkeiten (z.B. Wasser und Essigsäure) über den Regler dosiert. Für jedes Gemisch wurde der Regler neu kalibriert.

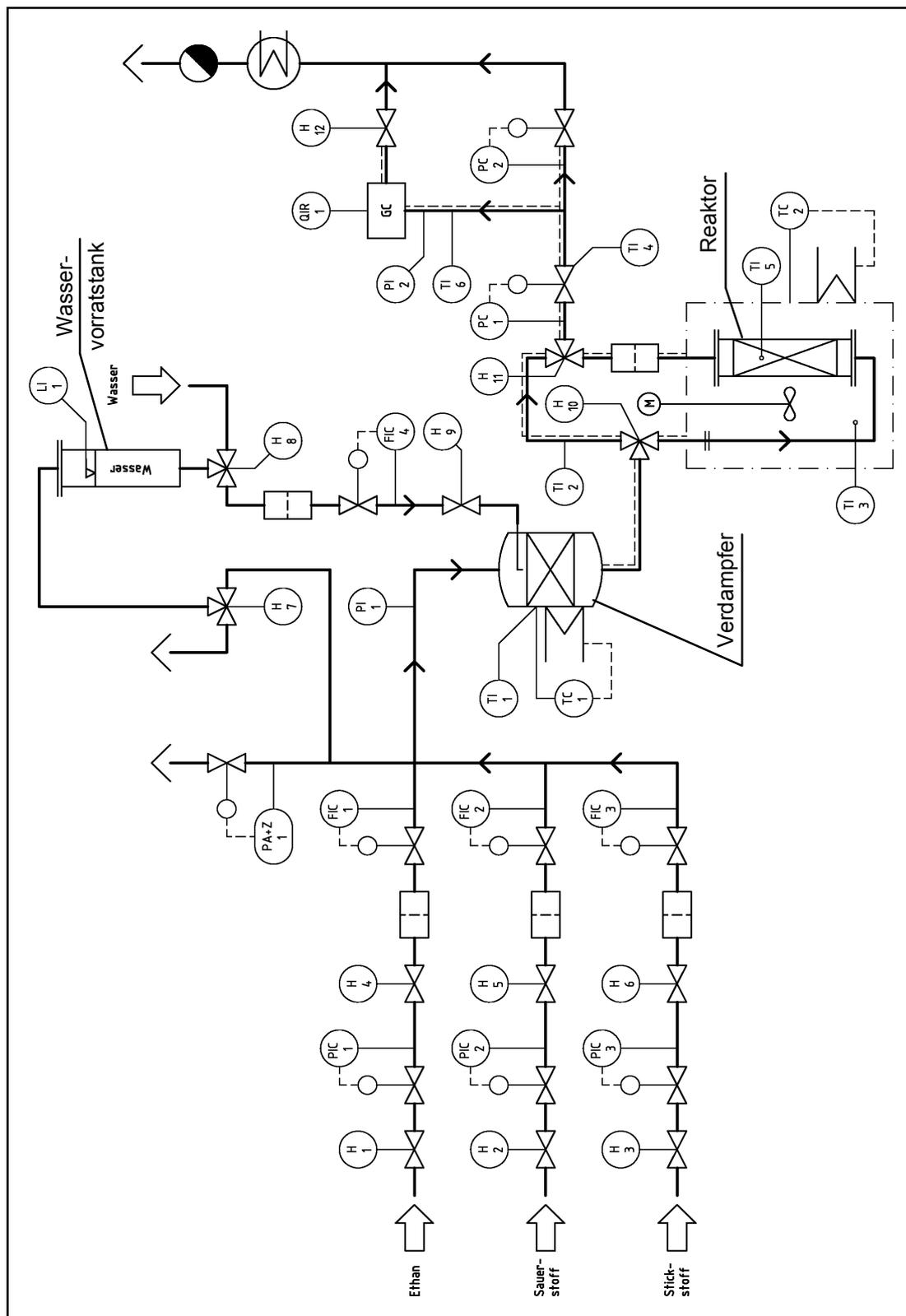
Im Verdampfer werden die gasförmigen Edukte mit dem zu verdampfenden Wasser vermischt. Der Verdampfer ist ein mit Quarzwolle gefülltes Rohr ( $D_i = 10$  mm), das an einem Ende mit einer Rohrheizpatrone beheizt wird. Mit einem PID-Regler wird die Temperatur der Heizpatrone auf 505...520 K (TC 1) eingestellt. In diesem Temperaturbereich wird eine gleichmäßige Verdampfung erzielt, wie Kontrollmessungen mit dem Gaschromatographen (QIR 4) bestätigten. Entlang des Verdampferrohres besteht ein starker Temperaturgradient vom Einlaß (ca. 323 K) zum Ausgang (ca. 520 K). Die gleichmäßige Verdampfung beruht zum einen darauf, daß die Temperatur des Wassers in der Flüssigkeitszuleitung weit unter dem Siedepunkt bleibt, und zum anderen, daß durch die Quarzwollfüllung ein Flüssigkeitsfilm verdampft. Blindreaktionen im Verdampfer traten mit den in der Arbeit benutzten Gasen und Flüssigkeiten nicht auf.

### 2.1.2 Reaktor

Das Eduktgemisch kann entweder über den Bypass oder über den Reaktor geführt werden. Der Rohrreaktor aus Edelstahl (Werkstoff 1.4541) hat einen Innendurchmesser von 12 mm. Zum Beheizen wird der Reaktor in eine Kalium- / Natrium- / Litiumnitrat-Salzschnmelze getaucht (Schmelzpunkt der eutektischen Mischung: 393 K), die mit einem Rührer umgewälzt wird, um den Wärmeübergang zwischen Salzbad und Reaktor zu verbessern.

Die Temperatur im Innern des Reaktors (TI 5) wird mit einem Thermoelement, Typ K, auf  $\pm 1$  K genau gemessen. Das Thermoelement befindet sich in einer Edelstahlkapillare ( $D_a = 2$  mm, Werkstoff 1.4541) und kann in axialer Richtung verschoben werden kann. Der Druck im Reaktor entspricht dem Druck an der Druckmeßstelle PI 1, der mit einem Manometer auf  $\pm 100$  kPa genau gemessen wird. Um die Ventile vor Feststoffpartikeln, die aus dem Reaktor austreten, zu schützen, befindet sich am Ausgang des Reaktors ein Edelstahlfilter (2  $\mu\text{m}$ ).

Abbildung 2.1: Fließbild der Druckapparatur zur Ethanoxidation unter Druck



### 2.1.3 Verrohrung & Druckregelung

Der Druck in der Anlage wird durch ein mechanisches Druckhalteventil (PC 1, siehe Abbildung 2.1) gehalten. Das zweite Druckhalteventil (PC 2) dient zur Regelung des Vordrucks (PI 2) für den on-line betriebenen Gaschromatographen (QIR 1). Der Abgasstrom wird nach dem Auskondensieren von Essigsäure und Wasser der Laborabluft zugeführt. Die Ventile und Verbindungsleitungen, die alle in Edelstahl ausgeführt sind, werden mit Heizbändern beheizt, um die Kondensation von Wasser und Essigsäure zu verhindern. Für die unter Druck betriebenen Teile der Anlage wurde eine Temperatur von 170 °C gewählt. Der Niederdruckteil mit der Zuleitung zum Gaschromatographen wurde auf 150 °C gehalten. Die Produkt-führenden Leitungen vom Reaktorausgang zum Druckhalteventil und die Verbindung zum Gaschromatographen wurden so kurz wie möglich ausgeführt, um die Menge Wasser und Essigsäure, die an den Rohren adsorbiert, gering zu halten.

### 2.1.4 Analytik

Zur On-Line-Analyse des Edukt- und Produktstroms wird ein Hewlett Packard HP 5890 Serie II Gaschromatograph eingesetzt. Die Aufzeichnung und Auswertung der Chromatogramme erfolgt unter Einsatz der Software HP 3365 Chemstation (Version A.01.14) auf einem PC. Zur Trennung der Komponenten wurde eine Applikation entwickelt, die die Detektion aller Reaktionsprodukte (auch von Wasser) erlaubt, so daß sowohl C- als auch H- und O- Bilanzen berechnet werden konnten. Im folgenden werden die Trennsäulen und ihre Verschaltung anhand eines Fließbildes des Gaschromatographen näher erläutert.

Die Trennung der Komponenten erfolgt mit Hilfe von drei Trennsäulen. Wie aus dem Fließbild (Abbildung 2.2) ersichtlich ist, wird die Probe durch Schalten der Mehrwegeventile aus der Probenschleife auf die jeweilige Trennsäule gespült. Die Probenaufgabe auf die PoraPlot-Q-Säule erfolgt mit einem 6-Wege-Ventil, die auf die 5-Å-Molsiebsäule mit einem 10-Wege-Ventil. Für die Verbindungen von den Ventilen zu den Trennsäulen im Ofen wurden möglichst kurze (< 20 cm) Edelstahlkapillaren eingesetzt, die totvolumenfrei mit den Säulen verbunden wurden. Das Vermeiden von Totvolumina und die Minimierung der Länge der Edelstahlleitung ist nötig, um besonders für die polaren Komponenten Essigsäure und Wasser sowohl ein Tailing als auch eine Peakverbreiterung zu vermeiden, die zu einer reduzierten Analysengenauigkeit führen.

Die Molsiebsäule dient zur Trennung der Komponenten Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxid und Methan. Da in der Probe aber auch Komponenten wie Wasser, Kohlendioxid, Ethan oder Essigsäure enthalten sind, die von der Molsiebsäule extrem langsam eluieren, wird vor die Molsiebsäule eine Hayesep-Q-Vorsäule geschaltet, die Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxid und Methan von den hier unerwünschten anderen Komponenten abtrennt. Durch eine entsprechende Wahl der Einschaltdauer des 10-Wege-Ventils wird diese Vortrennung erreicht: Mit dem Einschalten des 10-Wege-Ventils wird die Probe auf die Vorsäule auf-

gegeben. Wenn Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxid und Methan von der Vorsäule auf die nachgeschaltete Molsiebsäule eluiert sind, wird das Ventil wieder ausgeschaltet. Damit dreht sich die Strömungsrichtung in der Vorsäule um, so daß alle übrigen, noch nicht eluierten Komponenten ins Abgas gespült werden und die Säule für die nächste Probenaufgabe bereit ist. Die Trennung der anderen Komponenten wie Kohlendioxid, Wasser, Ethen, Ethan, Essigsäure und weiterer Nebenprodukte erfolgt auf der PoraPlot-Q-Säule.

Die Ausgänge der PoraPlot-Q- und der Molsiebsäule sind vor dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD bzw. TCD - Thermal Conductivity Detector) zusammengeführt. Hierzu wird ein desaktiviertes Y-Stück aus Fused Silica verwendet, um Signalverbreiterungen bei den polaren Substanzen Wasser und Essigsäure zu vermeiden. Auch das Zudosieren eines geringen Heliumstromes („Make-Up“-Gas) vor dem WLD dient diesem Zweck. Die Signale werden praktisch zeitgleich auf dem WLD und dem dahinter angebrachten Flammenionisationsdetektor (FID) registriert. Die Probenaufgabe durch die beiden Ventile erfolgt leicht zeitversetzt, so daß niemals zwei Komponenten gleichzeitig von der PoraPlot-Q- bzw. Molsiebsäule eluieren. Im Anhang befinden sich genauere Angaben zu den Betriebsparametern des Gaschromatographen. Die im Rahmen der Kalibrierung des Gaschromatographen angewandten Methoden sind ebenfalls im Anhang erläutert.

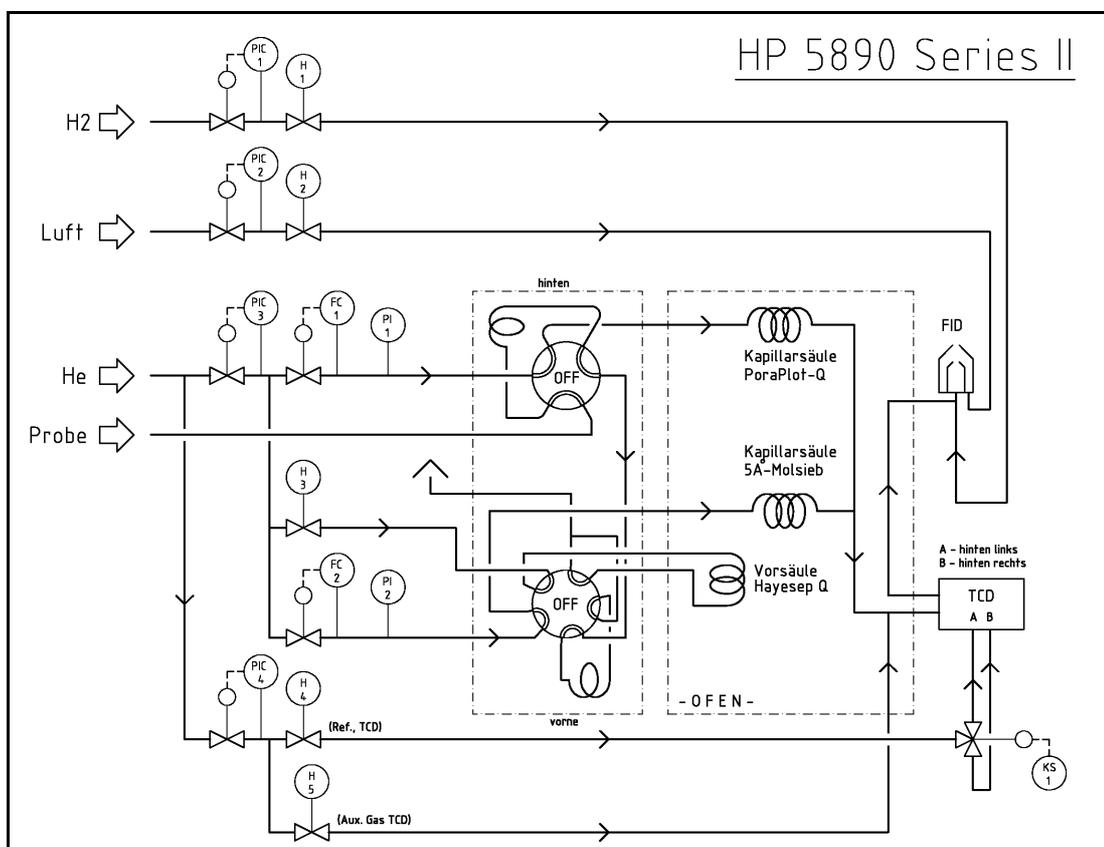


Abbildung 2.2: Fließbild zur Säulenschaltung im Gaschromatographen

## 2.2 Durchführung katalytischer Messungen zur Ethanoxidation

Um explosive Ethan-Sauerstoff-Gemische zu vermeiden, wurden die Versuche mit Ethankonzentrationen oberhalb der oberen Explosionsgrenze durchgeführt. Dabei mußte außerdem dafür gesorgt werden, daß beim Umschalten vom Bypass auf den Reaktor kein Druckstoß auf den Reaktor gegeben wurde, der zum teilweisen Austrag des Katalysators aus dem beheizten Teil des Reaktors führen könnte. Daher wurde folgender Versuchsablauf gewählt:

1. Strömungsweg durch Reaktor:
  - Einstellung des gewünschten Reaktionsdruckes sowie der Reaktionstemperatur im reinen Stickstoffstrom
2. Umschaltung auf Strömungsweg durch Bypass:
  - Einstellung der Sollwerte (nacheinander) für Stickstoff, Wasser und Ethan
  - Einstellung des Sauerstoffstroms mit einer geringen Verzögerung (etwa 1 min); durch die Verzögerung werden explosive Ethan/Sauerstoff-Verhältnisse vermieden.
  - Durchführung der Bypass-Analysen mit ca. 100 mbar Vordruck, bis konstante Peakflächen erreicht werden (etwa 6-8 Analysen)
3. Umschaltung auf Strömungsweg durch Reaktor:
  - Durchführung der Analysen des Produktstromes mit ca. 100 mbar Vordruck, bis konstante Peakflächen erreicht werden (ca. 8 bis 15 Analysen)

Der Katalysator wurde zwischen den Versuchen unter einem Stickstoffstrom (ca. 0,1 ml/s) bei  $T = 493 \text{ K}$  im Reaktor belassen. Nach jedem Katalysatorwechsel sowie nach Umbauten an der Anlage wurde die Dichtigkeit überprüft.

## 2.3 Katalysator

Die Präparation des eingesetzten Mischoxid-Katalysators  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{Pd}_{0,0005}\text{O}_x$  wird im folgenden Abschnitt beschrieben. Außerdem werden Ergebnisse der Charakterisierung zum Katalysator vorgestellt, und es wird erläutert, wie der Katalysator bei den katalytischen Messungen in den Reaktor eingebaut wird.

### 2.3.1 Präparation\*

Der Katalysator wurde entsprechend der Vorschrift von Borchert et al. [24] präpariert. Drei wäßrige Lösungen wurden hergestellt: 10,22 g Ammoniumvanadat wurden in 250 ml Wasser gelöst (Lösung 1), 61,75 g Ammoniummolybdat und 39 mg Palladiumacetat in 200 ml Wasser (Lösung 2) und 27,51 g Nioboxalat in 25 ml Wasser (Lösung 3). Nach 15-minütigem Rühren der Lösungen bei  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , wird die Lösung 3 zur Lösung 1 gegeben. Die vereinigten Mischun-

---

\* Die Präparation wurde bei der Höchst AG, jetzt Aventis, durchgeführt.

gen werden bei 90 °C für weitere 15 min gerührt bevor die Lösung 2 hinzu gegeben wird. Die erhaltene Mischung wird weitere 15 min bei 90 °C gerührt.

Durch unterschiedliche Methoden beim Eindampfen wurden zwei unterschiedlich Katalysatorchargen erhalten:

- Charge 1: Das enthaltenen Wasser wurde auf einer heißen Platte entfernt, bis eine dicke Paste entstanden war, die über Nacht im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet wurde. Der Katalysator wurde anschließend auf 0,35...2 mm Partikel zerstoßen.
- Charge 2: Durch Sprühtrocknung der wäßrigen Mischung wird ein trockenes feines Katalysatorpulver gewonnen.

Der Katalysator wird abschließend in stehender Luft bei 400 °C für 4 Stunden kalziniert.

### 2.3.2 Charakterisierung\*

Die Elementarzusammensetzungen der beiden Katalysatorchargen wurden überprüft mittels ICP-OES (Inductively coupled plasma - optical emission spectroscopy, Gerät: Perkin-Elmer Optima 3000 XL). Die Ergebnisse sind zusammen mit den spezifischen Oberflächen, die mit Hilfe der Stickstoff-BET-Methode (Gerät: Micromeritics Gemini III 2375) bestimmt wurden, in Tabelle 2.1 angegeben. Die gemessene Zusammensetzung beider Katalysatorchargen stimmt besonders für die Elemente Molybdän, Vanadium und Niob sehr gut mit der nach der Präparation zu erwarteten überein. Die leicht erhöhten Meßwerte für Palladium entsprechen innerhalb der Meßgenauigkeit ebenfalls dem Sollwert. Der Fehler der Palladium-Bestimmung

Tabelle 2.1: Elementarzusammensetzung (die letzte Stelle ist jeweils unsicher) und spezifische Oberflächen der beiden eingesetzten Katalysatorchargen

|   | Charge 1       | Charge 2      | Sollwert |
|---|----------------|---------------|----------|
| Elementarzusammensetzung                          |                |               |          |
| Mo / %  | 1,00           | 1,00          | 1,00     |
| V / %   | 0,254          | 0,252         | 0,25     |
| Nb / %  | 0,117          | 0,121         | 0,12     |
| Pd / %  | 0,00067        | 0,00066       | 0,0005   |
| Spezifische Oberfläche                            |                |               |          |
| $A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | $16,9 \pm 0,4$ | $9,3 \pm 0,2$ | -        |

\* Diese Ergebnisse wurden bereits in einem Publikationsmanuskript niedergelegt, das bei Journal of Catalysis eingereicht ist [47]. Die eingereichte Publikation umfaßt darüber hinaus die Ergebnisse weiterer Charakterisierungstechniken (TEM/EDX, SEM/EDX, XRD, XPS, TPD).

ist relativ groß ( $\pm 30\%$ ), da die Konzentration des Palladiums nur geringfügig über der Nachweisgrenze des ICP-OES-Gerätes liegt. Die spezifische Oberfläche der sprühtrockneten Katalysator-Charge 2 ist mit  $9,32\text{ m}^2$  deutlich geringer als die von Charge 1 mit  $16,9\text{ m}^2/\text{g}$ .

### 2.3.3 Einsatz des Katalysators in katalytischen Messungen

Beim Test des Katalysators im Strömungsrohrreaktor, der im folgenden Abschnitt genauer beschrieben wird, wurde eine Korngrößenfraktion von  $350\text{...}630\text{ }\mu\text{m}$  eingesetzt, die durch Sieben des in Stücke gebrochenen Katalysators gewonnen wurde. Die Schüttdichte des Katalysators dieser Korngrößenfraktion betrug ca.  $1,15\text{ g/ml}$ . Als Auflage für den Katalysator diente ein Stopfen aus Quarzwolle, auf den wiederum eine  $10\text{ mm}$  hohe Schicht an Quarzsplit geschüttet wurde. Bei den meisten Experimenten wurde der Katalysator mit der doppelten oder dreifachen Masse an Quarzsplit gleicher Korngröße verdünnt, um annähernde Isothermie der Katalysatorschüttung zu erreichen.

## 2.4 Bedingungen bei den kinetischen Messungen

Die Messungen zur Oxidation von Ethan zu Essigsäure wurden wie in anderen Arbeiten (siehe Abschnitt 1.2.2) im stöchiometrischen Überschuß von Ethan durchgeführt. Daher ist der maximal mögliche Ethanumsatz durch die verfügbare Menge Sauerstoff begrenzt (typisch  $X_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{max}} \approx 10\%$ ). Stickstoff wurde in allen Messungen als interner Standard eingesetzt.

Am Katalysator der Charge 2 wurde die Kinetik der Reaktion vermessen. Die Versuche wurden im Temperaturbereich von  $500\text{ K}$  bis  $580\text{ K}$  und im Partialdruckbereich von  $p_{\text{C}_2\text{H}_6} = 300\text{...}640\text{ kPa}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0\text{...}180\text{ kPa}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0\text{...}320\text{ kPa}$  durchgeführt. Dazu wurden die in Tabelle 2.2 aufgeführten Bedingungen eingestellt. Bei den Messungen kann unterschieden werden zwischen (vgl. Tabelle 2.2):

- Messungen über einen Bereich von Verweilzeiten bei jeweils drei Temperaturen ( $503\text{ K}$ ;  $539\text{ K}$ ;  $576\text{ K}$ ) für drei verschiedene Wasserpartialdrücke im Edukt ( $p_{\text{H}_2\text{O}, \text{e}} = 0$ ;  $108$ ;  $320\text{ kPa}$ ); dabei wurden der Volumenstrom und die Katalysatormasse so verändert, daß bei den beiden höheren Temperaturen Sauerstoffumsätze bis  $X_{\text{O}_2} = 100\%$  und bei  $T = 503\text{ K}$  bis  $X_{\text{O}_2} = 30\%$  erreicht wurden.
- Messungen bei verschiedenen Partialdrücken (Ethan, Sauerstoff, Wasser) bei jeweils drei Temperaturen ( $503\text{ K}$ ;  $539\text{ K}$ ;  $576\text{ K}$ ); die Verweilzeit wurde nicht variiert. Der Sauerstoffumsatz lag bei den Messungen bei  $503\text{ K}$  und  $539\text{ K}$  unter  $X_{\text{O}_2} = 15\%$  und bei  $576\text{ K}$  unter  $X_{\text{O}_2} = 50\%$ .
- Messungen bei erhöhtem Gesamtdruck; die dazu dienten, hohe Ethanpartialdrücke von bis zu  $1,25\text{ MPA}$  einzustellen. Dabei wurde darauf geachtet, daß der Sauerstoffumsatz nicht vollständig war ( $X_{\text{O}_2, \text{max}} = 92\%$ ). Der Wasseranteil wurde nicht variiert.

Tabelle 2.2: Übersicht über die eingestellten Bedingungen bei der Ermittlung kinetischer Daten zur Oxidation von Ethan an dem  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{Pd}_{0,0005}\text{O}_x$ -Katalystor (Charge 2)

| P <sub>tot</sub><br>MPa  | Partialdrücke p <sub>i,e</sub> / kPa |                |                  | Temperatur<br>K | m <sub>Kat</sub><br>g | Vol.strom<br>ml <sub>STP</sub> /s | Anzahl |
|--|--------------------------------------|----------------|------------------|-----------------|-----------------------|-----------------------------------|--------|
|  | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>        | O <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O |                 |                       |                                   |        |
| Variation der Verweilzeit bis zu vollem Sauerstoffumsatz               |                                      |                |                  |                 |                       |                                   | 78     |
| 1,30   | 650                                  | 130            | 0                | 503; 539; 576   | 1,0...13,7            | 1,5...11                          | 24     |
| 1,40   | 646                                  | 129            | 108              | 503; 539; 576   | 1,0...13,7            | 1,5...11                          | 29     |
| 1,60   | 640                                  | 128            | 320              | 503; 539; 576   | 1,0...13,7            | 1,5...11                          | 25     |
| Variation der Eingangs-Partialdrücke bei Sauerstoffumsätzen unter 50 % |                                      |                |                  |                 |                       |                                   | 36     |
| 1,60   | 320                                  | 128            | 0; 108; 320      | 503; 539; 576   | 2,0                   | 2,5...5,1                         | 8      |
| 1,60   | 640                                  | 128            | 0; 108; 320      | 503; 539; 576   | 2,0                   | 2,5...5,1                         | 19     |
| 1,60   | 640                                  | 192            | 0; 108; 320      | 503; 539; 576   | 2,0                   | 2,5                               | 9      |
| Messungen bei erhöhtem Gesamtdruck                                     |                                      |                |                  |                 |                       |                                   | 10     |
| 2,40   | 1100                                 | 120            | 300              | 503; 539        | 6,0; 13,7             | 6,0                               | 4      |
| 2,40   | 1100                                 | 200            | 300              | 503; 539        | 6,0; 13,7             | 6,0                               | 4      |
| 2,80   | 1250                                 | 120            | 300              | 539             | 4,0                   | 4,0; 8,0                          | 2      |

In einigen Versuchen zur Oxidation von Ethan wurde dem Eduktstrom Ethen oder Essigsäure in einer Konzentration zugegeben, die den Konzentrationen gleicht, die bei der Ethanoxidation erreicht werden. Außerdem wurden ergänzende Messungen zur Oxidation von Ethen zu Essigsäure durchgeführt; dabei wurde der Wasserpartialdruck variiert. Die genauen Bedingungen sind in Abschnitt 4 jeweils bei der Darstellung der Ergebnisse angegeben.

## 2.5 Auswertung der originären Meßdaten

Bei der Auswertung der Versuche wurden die Umsätze der Edukte sowie die Selektivitäten und Ausbeuten der Produkte aus den gemessenen Daten (Peakflächen) berechnet. Für die kinetische Modellierung siehe (Abschnitte 3.1 und 5) wurden außerdem die Molenbrüche aller Komponenten berechnet. Zur Kontrolle der Ergebnisse jedes Analysenlaufs auf Plausibilität wurden Bilanzen für Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff berechnet. Die Berechnungen werden im folgenden erläutert.

Molenbrüche

Die Sensitivitätsfaktoren  $F_i$  des Gaschromatographen werden in dieser Arbeit definiert als Peakfläche  $A_i$  pro Stoffmengenanteil  $\chi_i$  einer Komponente  $i$  in der Probenschleife bei  $T = 175^\circ\text{C}$  und  $P_{\text{tot}} = 110 \text{ kPa}$ . Damit ergibt sich der Molenbruch einer Komponente  $i$  aus

$$\chi_i = \frac{A_i}{F_i} \quad (2-1)$$

wenn bei der Messung exakt die gleichen Bedingungen wie in der Kalibrierung herrschen. Wenn der Druck in der Messung jedoch höher ist als bei der Kalibrierung, ist die Summe aller Molenbrüche größer als eins, da mehr Gasmoleküle in der Probenschleife sind, andernfalls kleiner als eins. Daher wurden die Molenbrüche für die kinetische Modellierung wie folgt berechnet: (hier:  $Z = \text{Zahl der Komponenten in der Probe}$ )

$$\chi_i = \frac{A_i}{F_i} \cdot \frac{1}{\sum_{k=1,Z} A_k / F_k} \quad (2-2)$$

Umsätze

Der Umsatz einer Komponente  $i$  für einen durchströmten Reaktor ist definiert als

$$X_i = 1 - \frac{\dot{n}_{i,a}}{\dot{n}_{i,e}} = 1 - \frac{\chi_{i,a}}{\chi_{i,e}} \cdot \frac{\dot{n}_{\text{ges},a}}{\dot{n}_{\text{ges},e}} \quad (2-3)$$

Da die Molenbrüche proportional zur Peakfläche sind, ist der Quotient  $\chi_{i,a} / \chi_{i,e}$  bekannt. Der zweite Quotient kann unter Berücksichtigung der Konstanz des Stickstoff-Stoffmengenstroms berechnet werden:

$$\dot{n}_{N_2,e} = \dot{n}_{N_2,a} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\dot{n}_{\text{ges},a}}{\dot{n}_{\text{ges},e}} = \frac{\chi_{N_2,e}}{\chi_{N_2,a}} \quad (2-4)$$

Damit kann der Umsatz an  $i$  auch für nicht volumenkonstante Reaktionen, wie die Oxidation von Ethan zu Essigsäure, aus den Peakflächen von Komponente  $i$  und dem Inertgas Stickstoff berechnet werden:

$$X_i = 1 - \frac{\chi_{i,a}}{\chi_{i,e}} \cdot \frac{\chi_{N_2,e}}{\chi_{N_2,a}} = 1 - \frac{A_{i,a}}{A_{i,e}} \cdot \frac{A_{N_2,e}}{A_{N_2,a}} \quad (2-5)$$

Mit dieser Formel wurde der Umsatz von Sauerstoff sowie der von Ethen in Experimenten mit Ethen als Kohlenwasserstoff berechnet. Dabei wurden die Werte für den Reaktoreingang (Index e) aus der Bypass-Messung verwendet. Da der Umsatz von Ethan in den Experimenten aufgrund des hohen stöchiometrischen Ethan-Überschusses klein ist, wurde die umgesetzte Menge Ethan aus der Menge an gebildeten Produkten berechnet. Diese Berechnungsmethode

wird allgemein bei kleinen Umsätzen angewandt, da ihr Fehler geringer ist. Unter Berücksichtigung der Stöchiometrie ergibt sich:

$$X_{C_2H_6} = \frac{\chi_{N_2,e}}{\chi_{N_2,a}} \cdot \frac{I}{\chi_{C_2H_6,e}} \left( \chi_{C_2H_4,a} + \chi_{HOac,a} + \frac{1}{2} \chi_{CO_2,a} + \dots \right) \quad (2-6)$$

bzw. formuliert mit gemessenen Größen (Peakflächen):

$$X_{C_2H_6} = \frac{A_{N_2,e}}{A_{N_2,a}} \cdot \frac{F_{C_2H_6}}{A_{C_2H_6,e}} \left( \frac{A_{C_2H_4,a}}{F_{C_2H_4}} + \frac{A_{HOac,a}}{F_{HOac}} + \frac{1}{2} \cdot \frac{A_{CO_2,a}}{F_{CO_2}} + \dots \right) \quad (2-7)$$

In der vorliegenden Arbeit wurden in der Umsatzberechnung für Ethan alle detektierten kohlenstoffhaltigen Produkte berücksichtigt.

### Selektivitäten und Ausbeuten

Die Selektivität  $S$  für ein Produkt bezogen auf ein bestimmtes Edukt gibt an, wieviel Produkt gebildet wird bezogen auf die umgesetzte Menge des Eduktes, wobei die Stöchiometrie so berücksichtigt wird, daß gilt  $0 \leq S \leq 1$ . In dieser Arbeit beziehen sich die Selektivitäten auf den eingesetzten Kohlenwasserstoff (Ethan bzw. Ethen). Für ein Produkt  $i$  ergibt sich z.B. die auf Ethan bezogene Selektivität  $S_i$  wie folgt aus den gemessenen Größen:

$$S_i = \frac{C\text{-Zahl in } i}{C\text{-Zahl in Ethan}} \cdot \frac{A_{i,a} / F_{i,a}}{\left( \frac{A_{C_2H_4,a}}{F_{C_2H_4}} + \frac{A_{HOac,a}}{F_{HOac}} + \frac{1}{2} \cdot \frac{A_{CO_2,a}}{F_{CO_2}} + \dots \right)} \quad (2-8)$$

Alle detektierten Produkte wurden im Nenner berücksichtigt. Die Anwendung der Gleichung setzt voraus, daß kein Produkt ( $C_2H_4$ ,  $HOac$ ,  $CO_2$ ) im Eduktstrom enthalten ist.

Die Ausbeuten  $Y_i$  für das Produkt  $i$  ergeben sich aus dem Produkt aus Ethanumsatz und der Selektivität zu  $i$ :

$$Y_i = X_{C_2H_6} \cdot S_i \quad (2-9)$$

### Bilanzen

Die Elementbilanz  $B_h$  eines Elements  $h$  ergibt sich für  $Z$  Komponenten aus

$$B_h = \frac{\sum_{i=1,Z} \beta_{h,i} \cdot \dot{n}_{i,a}}{\sum_{i=1,Z} \beta_{h,i} \cdot \dot{n}_{i,e}} \quad (2-10)$$

wobei  $\beta_{h,i}$  die Anzahl der Atome des Elements  $h$  in der Komponente  $i$  angibt. Aus den gemessenen Größen (Peakflächen) berechnet sich damit z.B. die Kohlenstoffbilanz wie folgt:

$$B_{C_2H_6} = \frac{A_{N_2,e}}{A_{N_2,a}} \cdot \frac{2 \frac{A_{C_2H_6,a}}{F_{C_2H_6}} + 2 \frac{A_{C_2H_4,a}}{F_{C_2H_4}} + 2 \frac{A_{HOac,a}}{F_{HOac}} + \frac{A_{CO_2,a}}{F_{CO_2}} + \dots}{2 \frac{A_{C_2H_6,e}}{F_{C_2H_6}} + 2 \frac{A_{C_2H_4,e}}{F_{C_2H_4}} + 2 \frac{A_{HOac,e}}{F_{HOac}} + \frac{A_{CO_2,e}}{F_{CO_2}} + \dots} \quad (2-11)$$

### Raum-Zeit-Ausbeute

Die Raumzeitausbeute (RZA) ist nur für Produkte definiert und gibt die pro Zeit und Katalysatormasse gebildete Masse an Produkt an. Die Raumzeitausbeute entspricht einem Mittelwert der Produktbildungs-Geschwindigkeit über einen bestimmten Umsatzbereich. Die Raumzeitausbeute RZA eines Produktes  $i$  ergibt sich aus

$$RZA_i = \frac{\dot{n}_{i,a} - \dot{n}_{i,e}}{m_{Kat}} \cdot M_i \quad (2-12)$$

## 2.6 Fehlerbetrachtung

Die Fehler der Meßgrößen werden im folgenden diskutiert.

- Molenbrüche

Die Molenbrüche werden mit dem Gaschromatographen bestimmt und ergeben sich aus zwei fehlerbehafteten Werten, dem Kalibrierfaktor und der Peakfläche für die jeweilige Substanz. Der relative Fehler der Kalibrierfaktoren beträgt ca. 3 %. Für eine ausreichend hohe Konzentration können die Peakflächen mit einer Genauigkeit von etwa 1 % bestimmt werden. Es ist jedoch zu beachten, daß der Fehler der Peakflächen bei sehr kleinen Konzentrationen erhöht ist und an der Nachweisgrenze 100 % beträgt.

- Gesamtdruck

Der Gesamtdruck wird mit einem kalibrierten mechanischen Manometer gemessen, daß eine Ablesegenauigkeit von 5 kPa aufweist. Bedingt durch das Druckhalteventil treten während einer Versuchsreihe jedoch leichte Schwankungen des Gesamtdruckes auf, so daß der Druck insgesamt mit einer Genauigkeit von  $\pm 10$  kPa angegeben werden kann.

- Temperatur

Die Temperatur des Katalysatorbettes wird mit einem Thermoelement (Typ K) mit einer Genauigkeit von  $\pm 1$  K gemessen.

- Volumenströme

Der relative Fehler der Massendurchflußregler beträgt nach Herstellerangaben  $\pm 0,5$  % [48]. Da die Genauigkeit der Regler unterhalb von 5 % des Regelbereiches vermindert ist, wurde dieser Bereich in den Messungen weitestgehend vermieden.

- Katalysatormasse

Der Katalysator wird auf einer Analysenwaage auf 1 mg genau abgewogen. Da die ein-

gesetzte Katalysatormasse immer über 1 g lag, ist der Fehler der Katalysatormasse vernachlässigbar klein im Vergleich zu den zuvor genannten Fehlern der anderen Meßgrößen.

Die Genauigkeit der aus den Meßwerten abgeleiteten Größen ergibt sich aus den Fehlern der Meßwerte durch Anwendung des Gaußschen-Fehlerfortpflanzungs-Gesetzes.



## 3 Methodik

Unter dem Oberbegriff „kinetische Modellierung“ wird in Abschnitt 3.1 neben dem Reaktormodell für den Festbettreaktor, der in den kinetischen Experimenten verwendet wurde, auch die Methodik der Ableitung kinetischer Modelle sowie der Parameterschätzung und Modellanalyse behandelt. Die Modellierung der Reaktortypen, die für eine technische Umsetzung der Reaktion in Frage kommen, wird in Abschnitt 3.2 erläutert. Betrachtet wird zum einen das Modell eines polytroper Festbettreaktors und zum anderen das Modell eines isothermen Wirbelschichtreaktors.

### 3.1 Kinetische Modellierung

Der Prozeß der kinetischen Modellierung beinhaltet die folgenden Schritte, die in den folgenden Abschnitten genauer erläutert werden:

Als erstes muß ein Reaktormodell aufgestellt werden, das den Reaktor beschreibt, in dem die zu modellierenden Experimente, die kinetischen Messungen, durchgeführt wurden. Um das Reaktormodell einfach zu halten, wurde bei den kinetischen Messungen darauf geachtet, daß die Messungen unter annähernd isothermen Bedingungen durchgeführt wurden und nicht durch Stoff- oder Wärmetransportvorgänge beeinflusst wurden. (Abschnitt 3.1.1)

Als zweites muß ein kinetisches Modell aufgestellt und in das Reaktormodell integriert werden. Zu einem kinetischen Modell gehört neben einem Reaktionsschema, das die Stöchiometrie beschreibt, auch ein Geschwindigkeitsansatz zu jeder Reaktion im Reaktionsschema.

Als drittes müssen die Parameter aller Geschwindigkeitsansätze (kinetische Konstanten, Aktivierungsenergien) bestimmt werden, die die Experimente optimal beschreiben. Zur Lösung dieser Optimieraufgabe bedarf es geeigneter Algorithmen, um die sogenannte Zielfunktion zu minimieren, die ein Maß für die Abweichungen zwischen Experiment und Modell darstellt. Abschließend müssen die Ergebnisse der Optimierung bewertet werden. (Abschnitt 3.1.2)

#### 3.1.1 Reaktormodell

Der in den kinetischen Messungen eingesetzte Laborreaktor wird als stationärer, isothermer, pseudo-homogener, eindimensionaler Strömungsrohrreaktor mit Pfropfenströmung beschrieben. Damit sind folgende Vereinfachungen verbunden:

- keine Konzentrations- und Temperaturgradienten zwischen Katalysatoroberfläche und Gasphase (pseudo-homogen). Die Gültigkeit dieser Annahme wird in Abschnitt 5.1 überprüft.
- keine Temperaturgradienten im Festbettreaktor (isotherm). Durch Verdünnung der katalytischen Schüttung mit Quarz wurden annähernd isotherme Bedingungen realisiert (siehe Abschnitt 4.1.1).

- kein Druckgradient über das Katalysatorbett. Dies ist unter den gewählten Bedingungen gerechtfertigt, da der Druckverlust in der katalytischen Schüttung gegenüber dem Gesamtdruck vernachlässigbar klein ist.
- keine axiale Dispersion (Pfropfenströmung). Aufgrund der Verdünnung des Katalysators mit Quarz gilt für die kinetischen Messungen  $L/d_p > 100$ . Damit darf die axiale Dispersion für durchströmte Schüttungen vernachlässigt werden [49].

Mit diesen Vereinfachungen für das Reaktormodell ergibt sich die folgende einfache Stoffbilanz für jede Komponente i:

$$d\dot{n}_i = \mathfrak{R}_i dm_{Kat} \quad (2-13)$$

$\mathfrak{R}_i$  ist die auf die Katalysatormasse  $m_{Kat}$  bezogene Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit für die Komponente i. Unter Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes kann die Gleichung umgeschrieben werden zu

$$d(p_i \dot{V}) = RT \cdot \mathfrak{R}_i dm_{Kat} \quad (2-14)$$

bzw. nach Einführung des Expansionsfaktors  $\alpha = \dot{V} / \dot{V}_e$  (Index e für Reaktoreingang) zu [66]

$$\frac{dp_i}{d(m_{Kat} / \dot{V}_{e,RTP})} = \frac{RT}{\alpha} \cdot \mathfrak{R}_i - \frac{p_i d\alpha}{\alpha d(m_{Kat} / \dot{V}_{e,RTP})}. \quad (2-15)$$

Da die in dieser Arbeit modellierten Reaktionen unter geringer Volumenänderung ablaufen und der ohnehin kleine Effekt einer Volumenänderung durch die Verdünnung mit Stickstoff weiter reduziert wird, kann die obige Gleichung weiter vereinfacht werden. Die Vernachlässigung der Volumenänderung führt zu:

$$\frac{dp_i}{d(m_{Kat} / \dot{V}_{e,RTP})} = RT \cdot \mathfrak{R}_i(T, p_1, p_2, \dots, p_i, \dots) \quad (2-16)$$

Dieses Differentialgleichungssystem wurde simultan für die Komponenten i mit Hilfe des Gear-Verfahrens [50] gelöst, das zur iterativen numerischen Lösung steifer Differentialgleichungssysteme dient. Es wurde für jede Messung separat über die modifizierte Verweilzeit ( $m_{Kat} / \dot{V}_{e,RTP}$ ) vom Zeitpunkt Null bis zur modifizierten Verweilzeit bei der jeweiligen Messung integriert, um für jede gemessene Zusammensetzung am Reaktorausgang eine zugehörige simulierte Zusammensetzung zu erhalten. Die Abweichung zwischen Simulation und Experiment dient in der kinetischen Modellierung als Qualitätsmaß für die Güte der Schätzwerte der kinetischen Parameter (siehe Abschnitt 3.1.2).

Die Kinetik beinhaltet neben dem Reaktionsschema, das die Stöchiometrie der Reaktion(en) festlegt, auch die Geschwindigkeitsansätze zu jeder einzelnen Reaktion im Reaktionsschema. Die in Gleichung (2-16) benötigte Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten  $\mathfrak{R}_i$  ergeben sich

für jede Spezies  $i$  aus der Stöchiometrie sowie den Reaktionsgeschwindigkeitsansätzen  $r_j$  der  $j$  Reaktionen, an denen diese Spezies  $i$  beteiligt ist:

$$\mathfrak{R}_i = \sum_j v_{ij} \cdot r_j \quad (2-17)$$

mit  $v_{ij}$  stöchiometrischer Koeffizient der Spezies  $i$  in der  $j$ -ten Reaktion

Für kinetische Modelle, die Adsorbate oder andere Spezies auf der Katalysatoroberfläche betrachten, ist es möglich, die Konzentration bzw. Bedeckungsgrade  $\theta$  dieser Oberflächenspezies in einem stationären Reaktor aus den Partialdrücken der Gasphasenspezies zu berechnen. Dazu wird für den Festbettreaktor die Massenbilanz zu jeder Oberflächenspezies  $k$  aufgestellt, die an einem Zentrum  $z$  adsorbiert. Da sich die Spezies genau wie der Katalysator selbst an fester Position im Reaktor befinden gilt im stationären Reaktor [56]:

$$\frac{d\theta_{k,z}}{d(m_{Kat} / \dot{V}_{e,RTP})} = \frac{N_a}{N_z \cdot A_{BET} \cdot \rho_{cat}} \sum_j v_{kj} r_j \stackrel{!}{=} 0 \quad (2-18)$$

mit  $v_{kj}$  stöchiometrischer Koeffizient des  $k$ -ten Oberflächenspezies  
in der  $j$ -ten Reaktion,

$r_j$  Reaktionsgeschwindigkeit der  $j$ -ten Reaktion

Das Ergebnis sind  $k$  Gleichungen, die je nach Form des Geschwindigkeitsgesetzes ( $r_j$ ) linear oder nichtlinear sind. Von diesen  $k$  Gleichungen sind  $(k-1)$  Gleichungen unabhängig, so daß zur Bestimmung der  $k$  unbekannt Bedeckungsgrade eine weitere Gleichung, die Zentrenbilanz, benutzt werden muß, um ein eindeutig lösbares Gleichungssystem zu erhalten. Wenn mehrere Zentren betrachtet werden, muß für jedes Zentrum  $z$  separat bilanziert werden:

$$I = \sum_k \theta_{k,z} \quad (2-19)$$

In nicht zu komplizierten Fällen ist eine analytische Lösung der Gleichungssysteme möglich, die für jedes Zentrum aus  $(k-1)$  Gleichungen (2-18) sowie der Gleichung (2-19) bestehen. Für das Finden der analytischen Lösung wurde in dieser Arbeit erstmals Maple V R. 5, eine Software für die formale Behandlung mathematische Probleme, eingesetzt [51, 52]. Neben der eigentlichen Lösung des Problems bietet dieses Programm die Möglichkeit, die erhaltenen Lösungen automatisch in Fortran-Programmcode umzuwandeln. Dabei kann der Code gleichzeitig so optimiert werden, daß die Zahl der Rechenoperationen minimal wird. Durch die Anwendung von Maple ergaben sich in dieser Arbeit einige Vorteile, da

- auch für komplexe kinetische Modelle analytische Lösungen für die Bedeckungsgrade abgeleitet werden konnten,
- Fehler im Programmcode durch die automatische Code-Erzeugung vermieden wurden,

- die Laufzeit der Programme durch Minimieren der Zahl der Rechenoperationen bei der Berechnung der Bedeckungsgrade reduziert wurde.

### 3.1.2 Optimierung der kinetischen Parameter

Bei der Bestimmung der kinetischen Parameter ist eine Optimieraufgabe zu lösen. Die Parameter des eingesetzten kinetischen Modells sind so zu schätzen, daß eine Zielfunktion, die ein Maß für den Grad der Abweichung zwischen Experiment und Simulation definiert, minimiert wird.

#### Definition der Zielfunktion

Bei der meist für nichtlineare Regressionen angewandten Maximum-Likelihood-Methode wird die Summe der Abweichungsquadrate minimiert [53]. Auch in dieser Arbeit wurde als Maß für die Qualität der Anpassung die Summe der quadratischen Abweichungen SSR (sum of squared residuals) als Zielfunktion berechnet:

$$SSR = \sum_n \sum_i (\chi_{i,n,exp} - \chi_{i,n,sim})^2 \rightarrow MIN \quad (2-20)$$

mit n Nummer der Messung  
i berücksichtigte Komponente

Wenn die Regression über die Summe der Abweichungsquadrate durchgeführt wird, gelten die folgenden für die Praxis wichtigen Annahmen [53]:

- a) Jeder Fehler ist normalverteilt um den Mittelwert Null.  
Die Annahme einer Normalverteilung führt dazu, daß die Summe der Abweichungsquadrate zu minimieren ist. Für die Gültigkeit dieser Annahme ist es empfehlenswert, die Reihenfolge der Experimente zufällig zu gestalten. Diese Annahme kann durch Vergleich der Abweichungen zwischen experimentellen Werten und den vom Modell vorhergesagten geprüft werden. Dazu eignen sich Parity-Plots, wie sie in Abschnitt 5.3 gezeigt werden.
- b) Alle Fehler haben gleiche Varianzen.  
Die eigentliche Bedeutung dieser Forderung ist, daß alle gemessenen Größen, die ins Modell eingehen, gleich unzuverlässig sind. Die Forderung ist nicht unbedingt nötig, da ungleiche Varianzen durch Einführung geeigneter Wichtungsfaktoren („weighted least squares“) berücksichtigt werden können [54].
- c) Die Fehler sind unabhängig verteilt.  
Hiermit ist gemeint, daß die Fehler verschiedener Experimente voneinander unabhängig sein müssen.

Bei der Optimierung der kinetischen Parameter wird die Summe der quadratischen Abweichungen der Molenbrüche für die Produkte Ethen, Essigsäure und Kohlendioxid minimiert. Die Beschränkung auf die drei Produkt-Molenbrüche hat folgende Gründe:

- Da in einer Reaktion bzw. einem Reaktionsnetzwerk die Bildungsgeschwindigkeit einer Spezies durch die Bildungsgeschwindigkeit der anderen Spezies über die Stöchiometrie gegeben ist, sind nicht alle Molenbrüche unabhängig voneinander. Für die Regression reicht es aus, einen Satz unabhängiger Molenbrüche zu betrachten, da sich alle anderen hieraus ergeben. Die Anzahl unabhängiger Molenbrüche ist gleich der Anzahl an Schlüsselkomponenten in einem Reaktionsnetzwerk. Sie ergibt sich aus der Zahl an Spezies weniger der Zahl an Elementen, aus denen die Spezies bestehen [49]. In der Modellierung der Ethanoxidation wurden 6 Spezies ( $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $HOAc$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ ) betrachtet, die aus 3 Elementen (C, H, O) bestehen, so daß  $6 - 3 = 3$  Schlüsselkomponenten (bzw. ihre Molenbrüche) ausreichen, die Bildung aller Spezies zu beschreiben.
- Da die Produkte Essigsäure, Ethen und Kohlendioxid in ähnlichen Mengen gebildet werden, haben ihre durch Gaschromatographie bestimmten Molenbrüche ähnliche Varianzen. Daher entspricht die Definition der Zielfunktion in Gleichung (2-20) auch ohne Einführung von Wichtungsfaktoren den Anforderungen der Maximum-Likelihood-Methode.
- Die Verwendung von Molenbrüchen in der Zielfunktion ist vorteilhaft gegenüber der Berechnung mit der Konzentration oder dem Partialdruck, weil der Fehler der Molenbrüche nicht von den Meßbedingungen abhängt (insbesondere dem Druck).

### Parameterschätzung

Die Aufgabe in der Parameterschätzung ist es, einen Satz von kinetischen Parametern zu finden, der die Zielfunktion, gegeben durch Gleichung (2-20), minimiert. Die Suche nach einem optimalen Satz von kinetischen Parametern ist oft schwierig, wenn das kinetische Modell so kompliziert ist, daß für einige Parameter Wertebereiche möglich sind, die sich über mehrere Größenordnungen erstrecken. Dies hat zur Folge, daß für die Parameter keine vernünftigen Startwerte angegeben werden können. Gute Startwerte sind jedoch eine Voraussetzung für die Anwendung vieler Optimierverfahren wie Gradientenverfahren (z.B. Levenberg-Marquardt, Gauss-Newton) oder direkt optimierende Verfahren (z.B. Nelder-Mead). Bei schlechten Startwerten werden diese lokal konvergenten Algorithmen zum nächsten lokalen Minimum konvergieren. Obwohl es grundsätzlich schwierig ist, ein globales Optimum zu finden, gibt es spezielle Optimierverfahren, die bei genügend langer Laufzeit ein globales Optimum finden können. Dies sind vor allem die Simulated-Annealing-Verfahren und die evolutionären Verfahren, zu denen die sogenannten genetischen Algorithmen gehören [55]. Neben der globalen Konvergenz muß an ein Optimierverfahren für kinetische Parameter auch die Forderung gestellt werden, daß es robust gegenüber stark korrelierten Parametern sein muß. Diese treten häufig in kinetischen Modellen auf, z.B. wenn das kinetische Modell eine

Adsorption mit Ad- und Desorptionskonstante beschreibt und das Gleichgewicht der Adsorption unter gewählten Reaktionsbedingungen eingestellt ist [56].

In dieser Arbeit wurde ein genetischer Algorithmus zur Optimierung verwendet, der mit einem lokal konvergenten Optimierverfahren kombiniert wurde. Der eingesetzte genetische Algorithmus wurde von Wolf und Moros [56] für die Bestimmung von kinetischen Parametern entwickelt und in den Arbeiten von Wolf et al. [57, 64, 65], Keipert et al. [66], Soick et al. [58, 67] und Höhenberger [59] erfolgreich eingesetzt. Obwohl der genetische Algorithmus zum Optimum konvergiert, ist es zweckmäßig, für die lokale Optimierung mit einem lokal konvergenten Verfahren zu arbeiten, da die Effizienz des genetischen Algorithmus für die lokale Optimierung gering ist [57]. Die genaue Funktionsweise des genetischen Algorithmus ist in [56] erläutert.

Als lokal konvergentes Optimierverfahren wird ein Nelder-Mead-Verfahren angewendet [60, 61]. Dieses gradientenfreie Verfahren hat gegenüber den meist schneller konvergierenden Gradientenverfahren den Vorteil, daß keine Ableitungen der Zielfunktion benötigt werden. Da sich die Zielfunktion (2-20) hier aus der Lösung eines Differentialgleichungssystems ergibt, müßte ein Gradient numerisch berechnet werden. Bei einer durch numerische Fehler verfälschten Gradientenberechnung kann es dazu kommen, daß ein Gradientenverfahren nicht konvergiert. Daher müßte das Differentialgleichungssystem möglichst exakt gelöst werden, um genaue Werte für den Gradienten zu erhalten. Die genügend exakte Lösung des Differentialgleichungssystems ist jedoch numerisch so aufwendig, daß sich die prinzipiellen Effizienzvorteile eines Gradientenverfahren nicht bemerkbar machen. Gradientenfreie Verfahren, wie das hier eingesetzte Nelder-Mead-Verfahren sind dagegen robuster und auch für „holprige“ (engl. non-smooth) Zielfunktionen, die sich aus der Lösung eines Differentialgleichungssystems ergeben, geeignet [62].

Bei der Optimierung des Satzes von kinetischen Parametern, der aus kinetischen Konstanten und den zugehörigen Aktivierungsenergien besteht, wurden zunächst die kinetischen Konstanten für jede der drei Temperaturen separat angepaßt. Anschließend wurden zu den kinetischen Parametern für die mittlere Temperatur, die als feste Werte vorgegeben wurden, die Aktivierungsparameter bestimmt, wobei quasi eine Transformation der Variable Temperatur vorgenommen wurde, um die Messungen um die mittlere Temperatur zu „zentrieren“:

$$k_j(T) = k_{j,T=539K} \cdot \exp \left[ -\frac{E_{a,j}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{539K} \right) \right] \quad (2-21)$$

Diese Maßnahme führt zu einem deutlich schnelleren Konvergieren des Algorithmus [53]. Im letzten Schritt der Parameterschätzung wurden alle Parameter des kinetischen Modells, die kinetischen Parameter und die Aktivierungsenergien, gleichzeitig optimiert, wobei die Daten wieder gemäß Gleichung (2-21), um die mittlere Temperatur von  $T_m = 539 \text{ K}$  zentriert wurden.

Das eingesetzte Programm ist in Fortran 77 geschrieben und benutzt die von Wolf und Moros [56] programmierten Routinen für den genetischen Algorithmus, den Nelder-Maed-Algorithmus aus den Numerical Recipies [61] und das Gear-Verfahren aus der Numerical-Algorithm-Group-(NAG)-Bibliothek [63].

#### Bewertung der geschätzten Parameter

Die Bewertung der optimalen Schätzwerte für die Parameter erfolgt sowohl hinsichtlich ihrer physikalischen Bedeutung als auch auf Basis statistischer Methoden.

Geschwindigkeitskonstanten und die zugehörigen Aktivierungsenergien müssen aufgrund ihrer physikalischen Bedeutung immer positiv sein. Der Aktivierungsparameter einer Adsorption, die Adsorptionsenthalpie, muß negativ sein, da die Adsorption ein exothermer Vorgang ist [72].

Im Rahmen der statistischen Bewertung der Parameter und der Untersuchung der Beschaffenheit der Zielfunktion in der Nähe des Optimums wurden die folgenden Aspekte betrachtet:

- Sensitivität der Zielfunktion auf Änderung einzelner Parameter.  
Eine Sensitivitätsanalyse ist im eingesetzten Programm standardmäßig vorgesehen. Berechnet wird, wie der Wert der Zielfunktion bei Änderung eines einzelnen Parameters um  $\pm 2\%$  zunimmt.
- Bestimmtheit von Parameter und Korrelation von Parametern.  
Entsprechend den Vorschlägen von Bates und Watts [53] wurden „Conditional-Joint-Parameter-Likelihood“-Regionen berechnet, um zu analysieren, wie das Modell (die Zielfunktion) auf die gleichzeitige Änderung von zwei Parametern reagiert. Um einer Kontur ein bestimmtes Konfidenzniveau  $(1-\alpha)$  zuzuordnen, muß die folgende Ungleichung erfüllt sein:

$$SSR \leq SSR_{opt} \cdot \left[ 1 + \frac{P}{N-P} \cdot F_{\alpha}(P, N-P) \right] \quad (2-22)$$

|     |                      |  |
|-----|----------------------|--|
| mit | $SSR_{opt}$          | Wert der Zielfunktion für den optimalen Parametersatz  |
|     | P                    | Zahl der Parameter                                     |
|     | N                    | Zahl der unabhängigen Datenpunkte                      |
|     | $F_{\alpha}(P, N-P)$ | Quantile der F-Verteilung für P und N-P Freiheitsgrade |

Für  $P = 2$  können die Ergebnisse dieser Gleichung in Form eines Höhenliniendiagramms (Konturdiagramm) dargestellt werden, in dem die beiden Parameter auf der x- und y-Achse dargestellt werden und die Höhenlinien jeweils ein bestimmtes Konfidenzniveau anzeigen. In dieser Arbeit werden Konfidenzniveaus von 1 %, 5 %, 20 % und 50 % betrachtet (siehe Abbildung 5.5, Seite 94). Bei mehr als zwei Parametern im Modell müssen mehrere Konturdiagramme erstellt werden. Da jeder Parameter gegen jeden aufgetragen werden muß, ergeben sich  $P \cdot (P-1) / 2$  Konturdiagramme. Diese Art der

Darstellung erlaubt das Erkennen von korrelierten Parameterpaaren und Aussagen über die Bestimmtheit der einzelnen Parameter.

### Diskriminierung zwischen verschiedenen kinetischen Modellen

Als Kriterium zur Modelldiskriminierung wurde ein F-Test durchgeführt, der betrachtet, ob sich die Varianz von zwei zu vergleichenden Modellen, A und B, signifikant unterscheidet. Die Hypothese  $s_A^2 = s_B^2$  wird gegen die Alternative  $s_A^2 > s_B^2$  für Normalverteilungen unter Berücksichtigung unabhängiger Stichproben getestet, wobei in diesem Fall die Stichprobe die Zahl der Meßpunkte darstellt. Das Modell B ist dann signifikant besser als das Modell A wenn die folgende Ungleichung erfüllt ist [120]:

$$\frac{s_A^2}{s_B^2} > F_\alpha(\varphi_A, \varphi_B) \quad (2-23)$$

$s^2$  Varianz der Stichprobe (für Modell A bzw. B)

$F_\alpha$  Quantile der F-Verteilung bei vorgegebenem Konfidenzniveau  $(1-\alpha)$

$\varphi$  Freiheitsgrade von Modell A bzw. B

Die Modelldiskriminierung sollte nicht allein auf dem F-Test beruhen. Es ist ebenso wichtig, den Fit des Modells an die Meßdaten kritisch auf mögliche systematische Abweichungen zu untersuchen. Dazu eignen sich Parity-Plots (siehe Abbildung 5.4).

## 3.2 Modellierung realer Reaktoren

Wie in der Einleitung (Abschnitt 1.2.2) erläutert wurde, werden für die technische Umsetzung der Oxidation von Ethan zu Essigsäure zwei unterschiedliche Reaktorkonzepte diskutiert: Zum einen der polytrop betriebene Festbettreaktor und zum anderen der Wirbelschichtreaktor. Die mathematischen Modelle, die in dieser Arbeit zur numerischen Beschreibung der beiden Reaktortypen eingesetzt wurden, werden im folgenden vorgestellt.

### 3.2.1 Modell eines polytropen Festbettreaktors

Die Auswahl eines Reaktormodells richtet sich nach den in der Modellierung verfolgten Zielen. Ziel in dieser Arbeit war es, die in technischen Festbettreaktoren auftretenden Temperaturen abzuschätzen und zu bestimmen, ob die Wärme der stark exothermen Reaktion ausreichend schnell abgeführt werden kann, um eine Überhitzung (hot-spot) zu vermeiden.

Die bei exothermen Reaktionen zu erwartenden radialen Temperaturgradienten erfordern ein Reaktormodell, das sowohl axiale als auch radiale Gradienten betrachtet und damit zweidimensional ist. Es hat sich jedoch gezeigt, daß ein eindimensionales Modell, bei dem der radiale Temperaturverlauf mit einer Parabel angenähert wird, zu einer ähnlich guten Beschreibung der Temperaturprofile führt, wie das echte zweidimensionale Modell [68, 69]. Dieses eindimensionale Reaktormodell wurde für die Modellierung von katalytischen Oxida-

tionen erfolgreich eingesetzt. Nagel und Adler [69] modellierten die Oxidation von *ortho*-Xylol zu Phthalsäureanhydrid, wobei axiale Temperaturgradienten von ca. 45 K und radiale Gradienten von ca. 30 K auftraten. Es ergab sich eine gute Übereinstimmung mit den Messungen und einem ebenfalls eingesetzten zweidimensionalen Reaktormodell. Von Hofmann [68] wurde das eindimensionale Reaktormodell bei der Modellierung der Oxidation von Methanol zu Kohlenmonoxid benutzt, wobei starke axiale Gradienten von  $\Delta T = 140$  K richtig beschrieben wurden.

Da in dieser Arbeit die Aufgabe eine erste Abschätzung der Temperaturgradienten in einem technischen Festbettreaktor ist, wurde das eindimensionale Reaktormodell mit einem radialem parabolischen Temperaturprofil als ausreichend genau angesehen. Wie eine Abschätzung der inneren und äußeren Stoff- und Wärmetransportwiderstände (siehe Abschnitt 5.1) ergab, müssen diese nicht berücksichtigt werden, so daß das katalytische Bett als pseudo-homogen hinsichtlich Temperatur und Konzentration angesehen werden kann. Die im hier eingesetzten Modell (homogen, eindimensional) enthaltenen Vereinfachungen sind nachfolgend zusammengestellt:

- keine Konzentrations- und Temperatur-Gradienten zwischen Gasphase und Katalysatoroberfläche (pseudo-homogen)
- keine radialen Konzentrations-Gradienten (eindimensional)
- keine axiale Dispersion
- konstanter Druck (Der Druckabfall im Festbett ist gegenüber dem Gesamtdruck vernachlässigbar.)
- einheitliche Temperatur des Kühlmittels entlang der Reaktorlänge
- Gültigkeit des allgemeinen Gasgesetzes

### Mathematische Modellgleichungen

Die mathematischen Modellgleichungen werden im folgenden abgeleitet. Ein technischer Festbettreaktor besteht aus vielen parallel durchströmten Reaktorrohren. Für die Modellierung wird ein Rohr als repräsentativer Ausschnitt des Festbettreaktors herausgegriffen. Für ein differentielles Katalysatorelement ergibt sich folgende Stoffbilanz

$$d\dot{n}_i - \mathfrak{R}_i dm_{Kat} = 0 \quad \text{für jede Gasphasenspezies } i \quad (2-24)$$

und folgende Wärmebilanz, in der zunächst keine radialen Gradienten berücksichtigt sind:

$$\sum_i (-h_i \cdot \mathfrak{R}_i) dm_{Kat} - \sum_i (C_{p,i} \cdot \dot{n}_i) dT + h_w \cdot dA \cdot (T_{Km} - T_{Kat}) = 0 \quad (2-25)$$

$dA$  bedeutet hier die Kontaktfläche, über die die Wärme aus dem Katalysatorelement  $dm_{Kat}$  an das Kühlmittel abgeführt werden kann. Wenn für den Wärmeübergang vom Katalysator in das

Kühlmittel alle drei Teilprozesse (Wärmeübergang Katalysator–Rohrinnenwand, Wärmeleitung durch die Reaktorrohrwand sowie Wärmeübergang Rohraußenwand–Kühlmittel) berücksichtigt werden, kann die Wärmebilanz-Gleichung (Gl. 2-25) umgeschrieben werden in [70]

$$\frac{\delta T}{\delta(m_{Kat} / \dot{V}_e)} = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot \sum_i C_{p,i} \cdot p_i} \left[ \sum_i (-h_i \cdot \mathfrak{R}_i) + \frac{4}{\rho_{Kat} \cdot d_{in}} h_w (T_{Km} - T) \right] \quad (2-26)$$

$$\text{mit } h_w = \left( \frac{1}{h_{w,in}} + \frac{d_{in} \cdot \ln(d_a / d_{in})}{2\lambda_w} + \frac{d_{in}}{d_a \cdot h_{w,a}} \right)^{-1} \quad (2-27)$$

Durch Einsetzen des idealen Gasgesetzes in die Stoffbilanz-Gleichung 2-24 ergibt sich

$$\frac{\delta(p_i \dot{V} / T)}{R \delta m_{Kat}} = \mathfrak{R}_i \quad (2-28)$$

Nach Einführung des Expansionsfaktors  $\alpha = V / \dot{V}_e$  und einigen mathematischen Umformungen erhält man schließlich

$$\frac{\delta \alpha}{\delta(m_{Kat} / \dot{V}_e)} = \frac{RT}{P} \sum_i \mathfrak{R}_i + \frac{\alpha}{T} \frac{\delta T}{\delta(m_{Kat} / \dot{V}_e)} \quad (2-29)$$

$$\frac{\delta p_i}{\delta(m_{Kat} / \dot{V}_e)} = \frac{RT}{\alpha} \mathfrak{R}_i - \frac{p_i}{\alpha} \frac{\delta \alpha}{\delta(m_{Kat} / \dot{V}_e)} + \frac{p_i}{T} \frac{\delta T}{\delta(m_{Kat} / \dot{V}_e)} \quad (2-30)$$

Um den Informationsgehalt dieses Reaktormodells hinsichtlich der Temperaturbeschreibung zu verbessern, wird zusätzlich ein radiales parabolisches Temperaturprofil angenommen. Dazu wird im Reaktormodell die Temperatur  $T$  durch eine repräsentative Temperatur  $T^*$  ersetzt, die der Temperatur an einer geeignet ausgewählten Stützstelle entspricht (siehe Abbildung 3.1), die zwischen  $r^*/r_R = 0,5$  und  $r^*/r_R = 0,71$  liegt [68, 69]. Die optimale Lage der Stützstelle wurde nach Nagel und Adler [69] aus der Biot-Kennzahl  $Bi$  berechnet, die den Wärmeübergangskoeffizienten  $h_w$  mit der radialen Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{rad}$  der Schüttung und dem Reaktordurchmesser ins Verhältnis setzt. In der Modellierung der Ethanoxidation ergibt sich für die dort gewählten Bedingungen aus der Biot-Kennzahl die Lage der Stützstelle zu  $r^*/r_R = 0,63$  (mit  $Bi = h_w \cdot r_R / \lambda_{rad} = 0,735 \dots 0,917$ ). Bei der Annahme des parabolischen radialen Temperaturprofils muß in der Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten  $h_w$  ein Term ergänzt werden:

$$h'_w = \left( \frac{1}{h_{w,in}} + \frac{d_{in} \cdot \ln(d_a / d_{in})}{2\lambda_w} + \frac{d_{in}}{d_a \cdot h_{w,ext}} + \frac{d_{in}}{4\lambda_{rad}} \left[ 1 - \left( \frac{r^*}{r_R} \right)^2 \right] \right)^{-1} \quad (2-31)$$

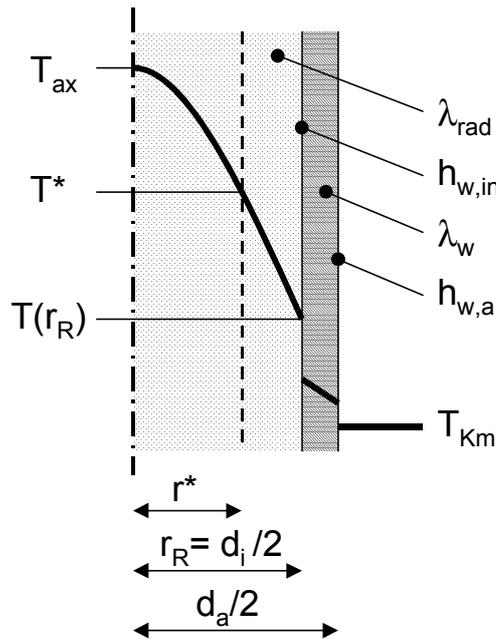


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des radialen parabolischen Temperaturprofils (fette Linie); die Positionen der verschiedenen Temperaturen, der Wärmeübergangswiderstände ( $h_{w,in}$ ,  $h_{w,a}$ ) und der Wärmeleitung ( $\lambda_{rad}$ ,  $\lambda_w$ ) sind angegeben.

Das parabolische Temperaturprofil kann an jedem Punkt des Reaktors aus der repräsentativen Temperatur  $T^*$  an der Stelle  $r^*/r_R$  mit folgender Gleichung konstruiert werden [71].

$$T(r) = T_{Km} + \frac{\frac{2}{Bi} + 1 - \left(\frac{r}{r_R}\right)^2}{\frac{2}{Bi} + 1 - \left(\frac{r^*}{r_R}\right)^2} (T^* - T_{Km}) \quad (2-32)$$

### Implementierung des Reaktormodells

Das Reaktormodell besteht aus einem gekoppelten Differentialgleichungssystem mit den Gleichungen 2-29, 2-30 und 2-26. Dieses Differentialgleichungssystem ist für bekannte Eingangsbedingungen ( $P$ ,  $\alpha_e$ ,  $T_e$ ,  $\dot{V}_e$ ,  $p_{i,e}$ ) zu lösen. Hierfür wurde ein Gear-Verfahren benutzt, das in ein Fortran-Computerprogramm eingebunden ist. Zur Verifizierung des Programms wurde die von Froment et al. [72, 73] durchgeführte Modellierung der Oxidation von *ortho*-Xylol zu Phthalsäureanhydrid nachgerechnet.

Der innere Wärmeübergangskoeffizient  $h_{w,in}$  und die radiale Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{rad}$  des katalytischen Bettes wurden nach Korrelationen von Schlünder und Tsotsas [74] berechnet. Für den äußeren Wärmeübergangskoeffizienten, der erheblich größer als der innere ist, wurde ein Wert von  $h_{w,a} = 400 \text{ W/m}^2/\text{K}$  eingesetzt. Dies stellt einen üblichen Wert für Rohrbündelwärmetauscher dar [75]. Die Wärmeübergangskoeffizienten und die radiale Wärmeleitfähigkeit wurden als konstant über die gesamte Reaktorlänge angesehen. Dies entspricht dem

üblichen Vorgehen [72, 74]. Als Wärmeleitfähigkeit des Reaktorrohres, für das eine Wandstärke von 2 mm angenommen wurde, wird die von Edelstahl verwendet ( $\lambda_w = 15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

### 3.2.2 Modell eines technischen Wirbelschichtreaktors

Für die Modellierung eines Wirbelschichtreaktors konnte auf ein Programm zurückgegriffen werden, das von Mleczko et al. [76, 77] an der Ruhr-Universität Bochum entwickelt wurde. Das kinetische Modell muß unmittelbar in den Source-Code integriert werden. Da auch die kinetische Modellierung mit Fortran-Programmen ausgeführt wurde, konnte die Kinetik aus dem Programm zur Modellierung der Kinetik unmittelbar in das Programm zur Modellierung der Wirbelschicht übernommen werden. Die Berechnung der dynamischen Viskosität erfolgte im Gegensatz zur ursprünglichen Programmversion in dieser Arbeit nach Lucas [78], da die ursprünglich verwendete Korrelation nur für Gase bei Normaldruck anwendbar war.

In den folgenden Abschnitten werden die Grundlagen der Modellierung eines Wirbelschichtreaktors beschrieben. Abbildung 3.2 zeigt auf der linken Seite schematisch eine Wirbelschicht. Ein Bett aus feinkörnigem Katalysator, das auf einem Gasverteilerboden ruht, wird von unten mit dem Reaktantgasgemisch durchströmt. Ab einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit, der sogenannten minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit  $u_{mf}$ , geht das Festbett in einen fluid-artigen Zustand über. Wird die Gasgeschwindigkeit über  $u_{mf}$  hinaus erhöht, entstehen in einer Wirbelschicht genau wie in einer Blasensäule Blasen\*, die durch das Bett aufsteigen und dabei aufgrund der Koaleszenz in ihrer Größe wachsen. Aus Untersuchungen an blasenbildenden Wirbelschichten (z.B. [79]) ist bekannt, daß die Blasen von einer feststoffarmen Schicht, der sogenannten Wolke, umgeben sind und eine Schleppe hinter sich herziehen.

Bei der Modellierung einer blasenbildenden Wirbelschicht werden entsprechend den Beobachtungen drei Phasen verschiedenen Feststoffgehaltes unterschieden: die feststofffreie Blasenphase, die feststoffarme Wolkenphase und die feststoffreiche Emulsionsphase, die vom Gas mit der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit  $u_{mf}$  durchströmt wird. Der restliche Gasstrom fließt mit höherer Geschwindigkeit ( $u > u_{mf}$ ) durch die Blasen- und Wolkenphase. Meist wird die feststofffreie Blasenphase zusammen mit der Wolkenphase bilanziert, so daß sich die Zahl der Phasen auf zwei reduziert: die feststoffarme Blasenphase und die feststoffreiche Emulsionsphase. Zwischen den einzelnen Phasen findet Stoffaustausch statt, dessen Geschwindigkeit mit Hilfe eines Stoffübergangskoeffizienten  $k_{BE}$  beschrieben wird. Diese Betrachtungsweise geht zurück auf die sogenannte Zweiphasentheorie der Fluidisierung von Davidson und Harrison [81].

---

\* Bei bestimmten Partikelgrößen und Bedingungen gibt es auch blasenfreie Wirbelschichten (siehe [80]). In dieser Arbeit wird ausschließlich die blasenbildende Wirbelschicht betrachtet.

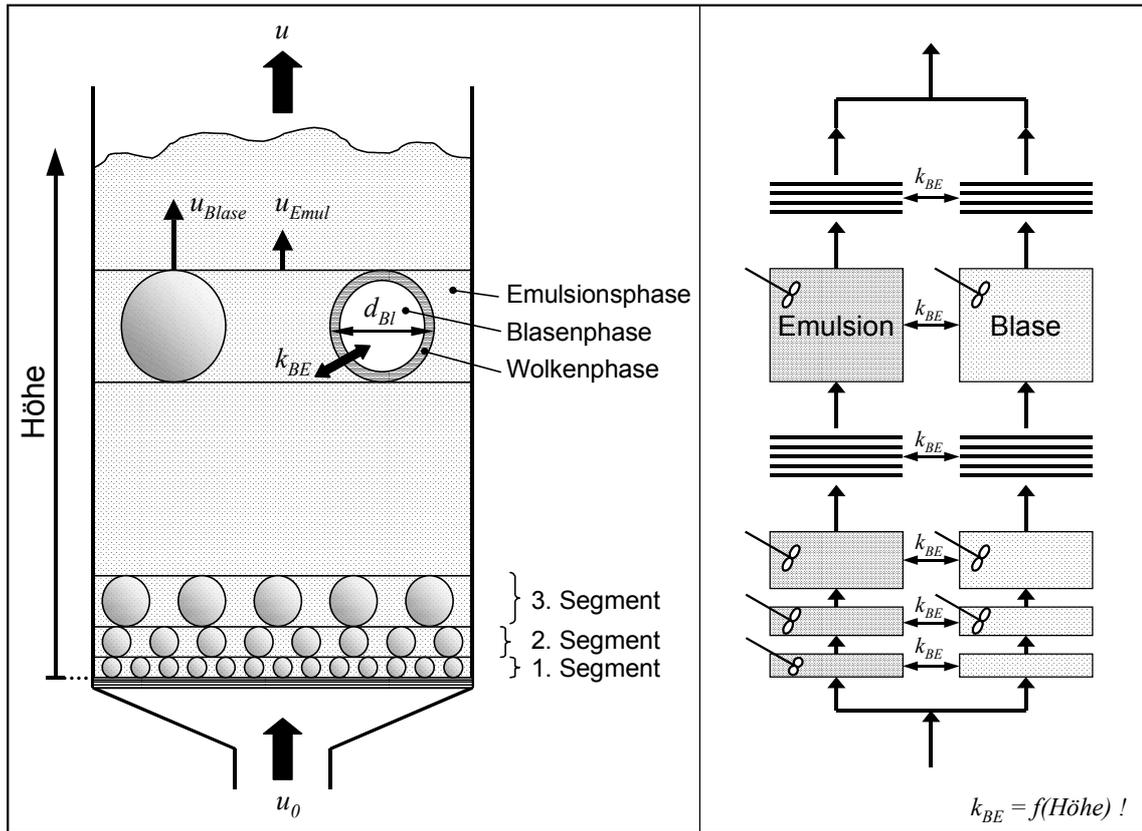


Abbildung 3.2: Grundlagen der Modellierung einer blasenbildenden Wirbelschicht am Beispiel des Bubble-Assemblage-Modells

Das in dieser Arbeit eingesetzte Bubble-Assemblage-Modell (BAM) ist ein Zweiphasenmodell von Kato und Wen [82]. Im BAM wird das Katalysatorbett axial in Segmente unterteilt (Abbildung 3.2, rechts). Die Höhe eines Segmentes entspricht dem lokalen Blasendurchmesser. In jedem Segment  $k$  werden die beiden Phasen (1. Emulsion, 2. Blase & Wolke) als ideal durchmischte Phasen beschrieben. Die Bilanzgleichungen lauten für die Emulsionsphase (Index E)

$$0 = A_R u_{mf} [c_{E,i,k-1} - c_{E,i,k}] + k_{BE,k} V_{Bl,k} [c_{Bl,i,k} - c_{E,i,k}] + \sum_j v_{i,j} r_{E,i,k} (1 - \varepsilon_{mf}) \rho_{Kat} V_{E,k} \quad (2-33)$$

und für die Blasenphase (Index Bl), die im BAM die Wolkenphase (Index W) einschließt:

$$0 = A_R (u_k - u_{mf}) [c_{Bl,i,k-1} - c_{Bl,i,k}] - k_{BE,k} V_{Bl,k} [c_{Bl,i,k} - c_{E,i,k}] + \sum_j v_{i,j} r_{Bl,i,k} (1 - \varepsilon_{mf}) \rho_{Kat} V_{W,k} \quad (2-34)$$

Die Bilanzgleichungen werden im Programm für jede Komponente  $i$  und jedes Segment  $k$  mit Hilfe des Wegstein-Algorithmus [83] simultan gelöst. Die Volumenanteile der einzelnen Phasen ergeben sich aus einer Korrelation von Murray [84] und sind von der Höhe über dem Gasverteiler abhängig. Blasen entstehen bereits am Gasverteiler und wachsen in Folge der

Koaleszenz mit zunehmendem Abstand vom Gasverteiler. Der Blasendurchmesser unmittelbar am Gasverteiler, die Blasengeschwindigkeit und das Blasengrößen-Wachstum werden in dieser Arbeit mit Korrelationen von Werther berechnet [85]. Als Gasverteiler wird ein Düsenbodenverteiler mit 800 Öffnungen/m<sup>2</sup> angenommen. Der Stoffübergangskoeffizient ( $k_{BE}$ ) zwischen Emulsion und Blase, der nach einer Korrelation von Sit und Grace [86] berechnet wird, ändert sich als Funktion der Höhe über dem Gasverteiler. Die Porosität der Emulsionsphase, die mit der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit  $u_{mf}$  durchströmt wird, wird als unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit betrachtet und entspricht der Porosität bei  $u_{mf}$ . Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit  $u_{mf}$  wird nach Wen und Yu [87] berechnet.

Neben dem Bubble-Assemblage-Modell wurde auch das CME-Modell (completely mixed emulsion) für die Simulation von Wirbelschichtreaktoren eingesetzt, um den Einfluß der Rückvermischung in der Emulsion abzuschätzen. In diesem Modell der Wirbelschicht wird die Emulsionsphase nicht in Abschnitte unterteilt, sondern als ein einziger idealer Rührkessel bilanziert. Daher ist der Grad der Rückvermischung im CME-Modell deutlich höher als nach dem BAM. Die Blasenphase wird im CME-Modell als feststofffrei betrachtet.

Aufgrund der guten Durchmischung des Feststoffes in einer Wirbelschicht wird der Reaktor als isotherm betrachtet. Außerdem wurde angenommen, daß wegen der kleinen Partikel in einer Wirbelschicht innere und äußere Stofftransportwiderstände keinen Einfluß haben. In der Modellierung wurden Partikelgrößen von 60 µm und 80 µm betrachtet. Die Partikel wurden in die Klasse A nach Geldart [80] eingestuft. Ihre Fluidisierung erfolgt gleichmäßig. Bei der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit werden noch keine Blasen gebildet; bei Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit über die Fluidisierungsgeschwindigkeit hinaus expandiert das Bett zunächst homogen und bildet erst bei Überschreiten der minimalen Blasenbildungsgeschwindigkeit Blasen.

## 4 Ergebnisse zur Katalyse und zum Mechanismus und deren Diskussion\*

### 4.1 Ergebnisse katalytischer Untersuchungen

Die Oxidation von Ethan wurde bei verschiedenen Temperaturen, verschiedenen Wasserpartialdrücken und bei verschiedenen Verweilzeiten untersucht, um den Einfluß der Reaktionsbedingungen auf Umsatz und Selektivität zu ermitteln und das Reaktionsschema aufzuklären. Eine Übersicht über die Reaktionsbedingungen wurde im experimentellen Teil (Abschnitt 2.4) gegeben. Weitere Experimente mit Zudosierung eines Produktes (Ethen bzw. Essigsäure) wurden durchgeführt, um den Einfluß der Reaktionsprodukte auf den Ethanumsatz und deren Neigung zur Totaloxidation zu studieren. Für die Oxidation von Ethen zu Essigsäure, die eine wichtige Reaktion in der Oxidation von Ethan zu Essigsäure ist, wurde ebenfalls der Einfluß der Temperatur sowie der Einfluß von Wasser auf den Reaktionsverlauf untersucht.

Zunächst werden Ergebnisse von Voruntersuchungen vorgestellt, die dazu dienen, die Eignung des experimentellen Aufbaues für die Untersuchung der Ethanoxidation zu zeigen. Untersucht wurde nicht nur, ob in Abwesenheit eines Katalysators Umsetzungen des Eduktes Ethan oder der Produkte Ethen und Essigsäure mit Sauerstoff stattfinden, sondern auch, ob die Reaktion annähernd isotherm geführt werden kann. Außerdem werden Ergebnisse zur Stabilität des Katalysators vorgestellt.

Die Hauptprodukte in der katalytischen Oxidation von Ethan an  $\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.12}\text{Pd}_{0.0005}\text{O}_x$  sind Ethen, Essigsäure und Kohlendioxid. Das wichtigste Nebenprodukt ist Acetaldehyd (Selektivität unter 1 %). Weitere Nebenprodukte sind Ethylacetat, Aceton, Methanol, Methan, Propen und Ethanol. Aufgrund der sehr geringen Konzentration wurden diese Nebenprodukte nicht in die Abbildungen aufgenommen. Kohlenmonoxid wurde im Temperaturbereich bis 576 K nicht detektiert.

#### 4.1.1 Voruntersuchungen

##### Blindversuche mit Ethan

Es wurde untersucht, ob Ethan oder die Produkte der Ethanoxidation wie Essigsäure und Ethen unter typischen Reaktionsbedingungen in Abwesenheit eines Katalysators umgesetzt werden. Die Katalysatorschüttung wurde bei diesen Versuchen durch eine Schüttung aus Quarzsplit ersetzt. Die Bedingungen dieser Vorversuche und deren Ergebnisse sind nachfolgend aufgeführt.

---

\* Die in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse sind zur Veröffentlichung eingereicht worden [47].

Folgende Bedingungen wurden eingestellt:

|                |   |
|----------------|---|
| Reaktorfüllung | 10 ml Quarz (Partikelgröße 350...630 $\mu\text{m}$ )  |
| Partialdrücke  | $\text{C}_2\text{H}_6 : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{N}_2 = 640 : 130 : 320 : 510 \text{ kPa}$ |
| Temperatur     | 523, 548, 573, 598 K  |
| Volumenstrom   | $\dot{V}_{\text{STP}} = 2,5 \text{ ml/s}$   |

Bei einer Reaktortemperatur von  $T = 523 \text{ K}$  und  $T = 548 \text{ K}$  wurde Ethan nicht umgesetzt. Bei  $T = 548^\circ\text{C}$  konnte Acetaldehyd in Spuren nachgewiesen werden. Die Konzentration lag an der Nachweisgrenze des FIDs, die etwa 3 ppm beträgt. Bei  $T = 573 \text{ K}$  und  $T = 598 \text{ K}$  werden Spuren an Ethen, Ethanol, Acetaldehyd und Methanol gefunden. Bei der höchsten Temperatur von  $T = 598 \text{ K}$  wurde Ethen mit einer Ausbeute von  $Y_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,1 \%$  gebildet. Sowohl die Kohlenmonoxid- als auch die Kohlendioxidkonzentration blieb bei allen Versuchen unter der Nachweisgrenze des WLDs (ca. 150 ppm bzw. 250 ppm).

#### Blindversuche mit Essigsäure

Folgende Bedingungen wurden eingestellt:

|                |   |
|----------------|---|
| Reaktorfüllung | 10 ml Quarz (Partikelgröße 350...630 $\mu\text{m}$ )  |
| Partialdrücke  | $\text{HOAc} : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{N}_2 = 22 : 130 : 330 : 530 \text{ kPa}$ |
| Temperatur     | 523, 548, 573 K   |
| Volumenstrom   | $\dot{V}_{\text{STP}} = 2,5 \text{ ml/s}$   |

Bei Temperaturen bis einschließlich 573 K wurden keine Produkte nachgewiesen. Essigsäure ist unter diesen Bedingungen stabil gegen Oxidation durch Sauerstoff.

#### Blindversuche mit Ethen

Zur Untersuchung der Blindreaktionen wurde ein hoher Ethenpartialdruck gewählt. Dadurch treten Blindreaktionen in größerem Umfang auf als bei der Oxidation von Ethan zu Essigsäure, in der die Partialdrücke von Ethen deutlich geringer sind ( $< 20 \text{ kPa}$ ). Folgende Bedingungen wurden eingestellt:

|                |   |
|----------------|---|
| Reaktorfüllung | 10 ml Quarz (Partikelgröße 350...630 $\mu\text{m}$ )  |
| Partialdrücke  | $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{N}_2 = 640 : 130 : 320 : 510 \text{ kPa}$ |
| Temperatur     | 523, 548, 573 K   |
| Volumenstrom   | $\dot{V}_{\text{STP}} = 2,5 \text{ ml/s}$   |

Bei den hier gewählten Reaktionstemperaturen bis zu 573 K blieb der Ethenumsatz unter 1 %. Bei  $T = 523 \text{ K}$  können keine Reaktionsprodukte nachgewiesen werden. Ab  $T = 548 \text{ K}$  wurden Spuren an Ethanol gefunden. Bei  $T = 573 \text{ K}$  konnte außerdem Kohlenmonoxid ( $Y_{\text{CO}} \approx 0,1 \%$ ), Kohlendioxid ( $Y_{\text{CO}_2} \approx 0,2 \%$ ) und Acetaldehyd in Spuren nachgewiesen werden. Die Summe

der Ausbeuten an Ethanol und Acetaldehyd lag unter 0,1 %. Das Verhältnis Acetaldehyd zu Ethanol betrug etwa 5 zu 1.

### Schlußfolgerungen aus den Blindversuchen

Die oben beschriebenen Blindversuche haben gezeigt, daß der experimentelle Aufbau für die Untersuchung der katalytische Oxidation von Ethan zu Essigsäure geeignet ist. Da keine nennenswerte Umsetzung von Ethan, Ethen oder Essigsäure im quarz-gefüllten Reaktor gefunden wurde, können die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Ergebnisse bis zu einer Temperatur von ca. 573 K eindeutig auf die katalytische Umsetzung zurückgeführt werden.

### Messungen zur Isothermie

Zunächst wurde getestet, ob die Ethanoxidation mit unverdünntem Katalysator annähernd isotherm durchgeführt werden kann.

### Unverdünnter Katalysator

Die Oxidation von Ethan wurde mit unverdünntem Katalysator bei den unter Abbildung 4.1 angegebenen Bedingungen durchgeführt. Während des Versuchs wurden Temperaturprofile entlang der Reaktorachse gemessen. Diese Temperaturprofile sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Tabelle 4.1 enthält die Selektivitäten und Umsätze, die zu den jeweiligen Temperaturprofilen gehören.

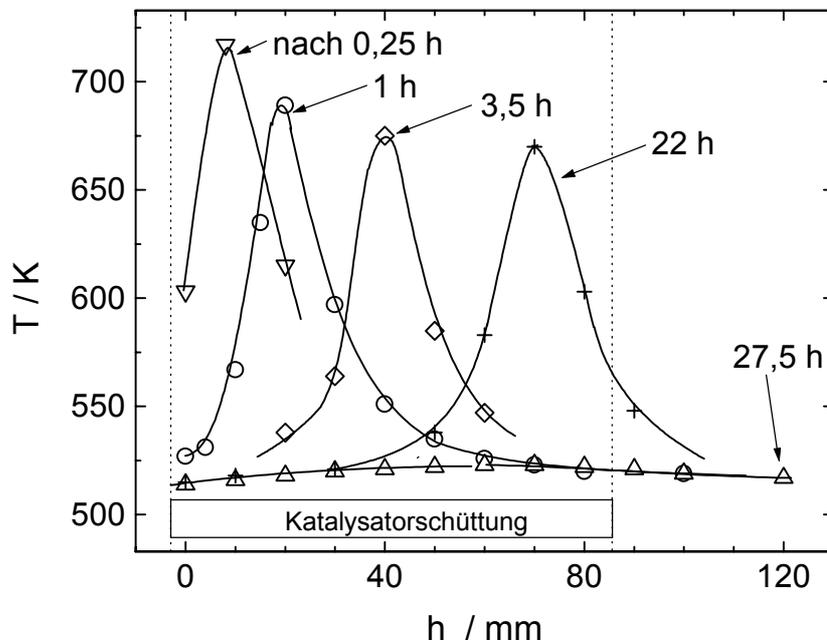


Abbildung 4.1: Temperaturprofile in axialer Richtung bei der Oxidation von Ethan mit unverdünntem Katalysator (Charge 1);

Partialdrücke  $C_2H_6 : O_2 : H_2O : N_2 = 640 : 130 : 320 : 510$  kPa,  $T_{Salzbad} = 514$  K,

$\dot{V}_{STP} = 10,0$  ml/s;  $m_{kat} = 11,5$  g ( $V_{Kat} = 10$  ml)

Tabelle 4.1: Selektive Ethanoxidation mit unverdünntem Katalysator, Bedingungen siehe Abbildung 4.1

| nach Std. | $\dot{V}_{\text{STP}}$ (ml/s) | $X_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (%) | $X_{\text{O}_2}$ (%) | $S_{\text{HOac}}$ (%) | $S_{\text{C}_2\text{H}_4}$ (%) | $S_{\text{CO}_2}$ (%) | $S_{\text{CO}}$ (%) |
|-----------|-------------------------------|--------------------------------|----------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|---------------------|
| 1         | 10,0                          | 9                              | 100                  | 13                    | 28                             | 49                    | 8                   |
| 22        | 10,0                          | 9                              | 100                  | 19                    | 28                             | 49                    | 4                   |
| 27,5      | 10,0                          | 1,3                            | 13                   | 66                    | 4                              | 30                    | -                   |

Die Ergebnisse zeigen, daß es in der Oxidation von Ethan zu Essigsäure im katalytischen Bett zu starken Temperaturgradienten (Hot-Spots) kommen kann, wenn unverdünnter Katalysator eingesetzt wird. Die Temperaturprofile änderten sich über die Versuchsdauer. Das Temperaturmaximum wanderte im Verlauf des Experimentes langsam in Richtung des Endes der Katalysatorschüttung. Die Messung wurde so lange fortgeführt, bis das Temperaturmaximum das Schüttungsende erreicht hatte. Ab diesem Zeitpunkt (nach 25 h) war die Schüttung annähernd isotherm. Die maximale Temperatur, die in der Schüttung auftrat, betrug 717 K. Beim Entnehmen des Katalysators zeigte sich, daß einige Partikel zu etwa 3 bis 5 mm großen Körnern zusammen gesintert waren.

Der Sauerstoffumsatz betrug 100 % solange der Hot-Spot beobachtet wurde. Nach 27,5 h war der Sauerstoffumsatz auf 13 % zurückgegangen. Damit verbunden war ein Anstieg der Selektivität zu Essigsäure und ein Rückgang der Selektivitäten zu Ethen und Kohlendioxid. Kohlenmonoxid wurde nur bei den hohen Temperaturen ( $> 620$  K) detektiert. Nach den 27,5 h war die Aktivität des Katalysators auf etwa 1/6 der Aktivität von frischem Katalysator gesunken. Die Selektivität zu Kohlendioxid betrug 30 % nach 27,5 h; bei ähnlichen Bedingungen wird mit frischem Katalysator (mit Quarz verdünnt, siehe unten) eine deutlich geringere Selektivität zu Kohlendioxid von  $S_{\text{CO}_2} = 14$  % gefunden. D.h., durch die hohen Temperaturen wird der Katalysator weniger selektiv für die gewünschten Produkte Ethen und Essigsäure.

Das Wandern des Temperaturmaximums kann wie folgt erklärt werden: Die Reaktionen finden nur in einem kleinen Bereich des Katalysatorbettes statt. Danach ist der verfügbare Sauerstoff verbraucht, so daß in dem Teil des Bettes hinter dem Hot-Spot die Temperaturen niedrig sind. Bei den hohen Temperaturen im Hot-Spot desaktiviert der Katalysator. Der desaktivierte Katalysator ist nun nicht mehr aktiv genug, um die Reaktion zu zünden, so daß der Ort der Zündung immer weiter Richtung Schüttungsende verschoben wird. Nachdem die gesamte Schüttung auf diese Weise desaktiviert ist, fällt die Reaktionstemperatur und damit auch der Umsatz stark ab.

Verdünnter Katalysator

Da es für die Auswertung kinetischer Messungen zweckmäßig ist, diese unter annähernd isothermen Bedingungen durchzuführen, wurde bei den im folgenden beschriebenen Messungen zur Kinetik und zur Stabilität des Katalysators verdünnter Katalysator eingesetzt. Beispielhafte Temperaturprofile mit verdünntem, nicht desaktiviertem Katalysator sind für  $T \approx 539$  K und  $T \approx 576$  K für zwei verschiedene Katalysatormassen in Abbildung 4.2 dargestellt. Der Temperaturgradient beträgt bei den Messungen bei 539 K etwa 3...4 K und bei den Messungen bei 576 K etwa 6...8 K.

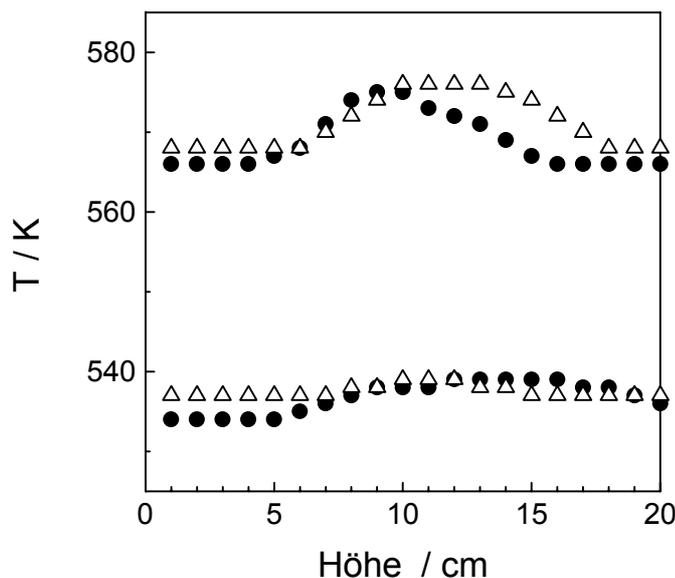


Abbildung 4.2: Temperaturprofile für  $T \approx 539$  K und  $T \approx 576$  K für Quarz-verdünnten Katalysator (Charge 2);  $m_{\text{Kat}} = 4$  g ( $\Delta$ ), 12 g ( $\bullet$ );  $V_{\text{STP}} = 10,0$  ml/s; Partialdrücke  $\text{C}_2\text{H}_6 : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{N}_2 = 640 : 130 : 320 : 510$  kPa

Stabilität des Katalysators

Zur Überprüfung der katalytischen Stabilität des Katalysators wurden in regelmäßigen Abständen Messungen an einem Standardmeßpunkt durchgeführt; die Bedingungen am Standardmeßpunkt sind in der Bildunterschrift von Abbildung 4.3 angegeben. Zwischen den einzelnen Messungen am Standardmeßpunkt wurden Experimente bei anderen Bedingungen durchgeführt. Dabei betrug die Reaktionstemperatur bis zu 576 K. Die Partialdrücke von Ethan (600 bis 1000 kPa), Sauerstoff (40 bis 140 kPa) und Wasser (0 bis 320 kPa) wurden ebenfalls variiert (die angegebenen Werte beziehen sich auf den Reaktoreingang). In einigen dieser Messungen wurde vollständiger Sauerstoffumsatz erzielt.

Die Ausbeuten an Essigsäure, Ethen und Kohlendioxid, die am Standardmeßpunkt erzielt wurden, sind in Abbildung 4.3 als Funktion der Betriebsdauer des Katalysators aufgetragen.

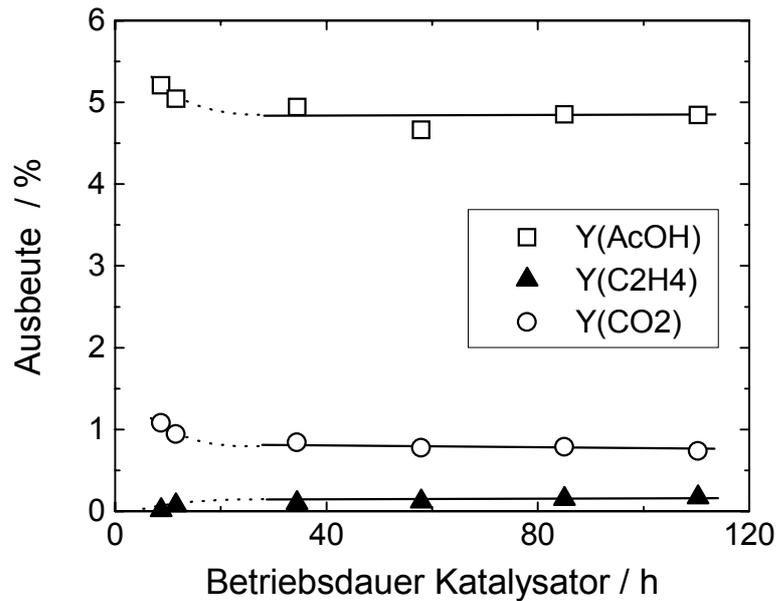


Abbildung 4.3: Ausbeuten in der Ethanoxidation in Abhängigkeit von der Betriebsdauer; Bedingungen:  $C_2H_6 : O_2 : H_2O : N_2 = 6,0 : 1,2 : 3,0 : 4,8$  bar;  $m_{Kat} = 6,013$  g (Charge 1);  $\dot{V}_{STP} = 2,5$  ml<sub>STP</sub>/s;  $T_{Kat} = 539$  K

Als Betriebsdauer wurde die Zeit unter Reaktionsgas gezählt. Nach einem anfänglichen leichten Rückgang der Ausbeuten an Essigsäure und Kohlendioxid und einem schwachen Anstieg der Ausbeute an Ethen bleiben die Ausbeuten konstant. D.h. der Katalysator zeigt nach einer kurzen Einlaufphase über einen langen Zeitraum trotz zwischenzeitlich variierender Bedingungen gleichbleibende katalytische Eigenschaften.

In den Experimenten zur Kinetik wurde keine Katalysatorfüllung länger als 100 h verwendet. Außerdem wurden in die Arbeit nur Ergebnisse einbezogen, die nach der Einlaufphase erhalten wurden. Die Zeit der Einlaufphase konnte dadurch verkürzt werden, daß jede neue Katalysatorschüttung zunächst für 2 bis 3 Stunden bei höherer Temperatur (576 K) für die Ethanoxidation eingesetzt wurde.

#### 4.1.2 Abhängigkeit der Produkt-Selektivitäten vom Umsatz bei der Ethanoxidation

Die Abhängigkeit der Produkt-Selektivitäten vom Umsatz wurde untersucht, indem die Verweilzeit variiert wurde. Die gemessenen Selektivitäten sind in Abbildung 4.4 als Funktion des Ethanumsatzes dargestellt. Die Selektivitäten zu Essigsäure und zu Ethen ändern sich stark mit zunehmender Verweilzeit; dagegen findet man für Kohlendioxid nur eine geringe Zunahme von ca.  $S_{CO_2} \approx 15$  % beim geringsten Ethanumsatz auf  $S_{CO_2} = 20$  % bei größerem Ethanumsatz ( $X_{C_2H_6} = 2,5$  %). Die Selektivität zu Ethen fällt von  $S_{C_2H_4} \approx 85$  % mit zu

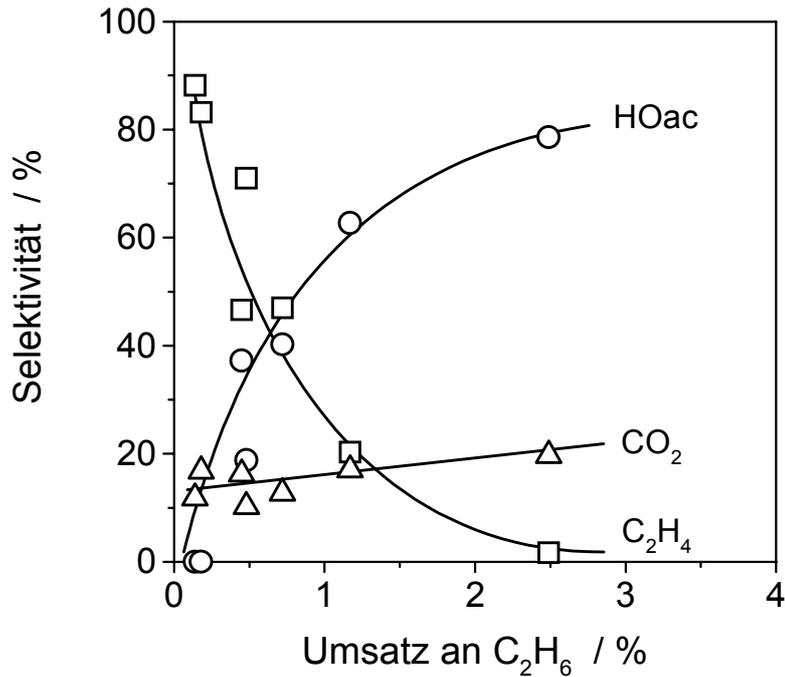


Abbildung 4.4: Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten Ethen, Essigsäure und Kohlendioxid als Funktion des Ethanumsatzes ohne Wasser im Eduktstrom  
 Bedingungen:  $T = 503 \text{ K}$ ;  $\tau_{m,RTP} = (1,5 \dots 65) \cdot 10^3 \text{ kg}_{\text{Kat}} \text{ s m}^{-3}$ ;  
 $p_{\text{C}_2\text{H}_6} = 650 \text{ kPa}$ ;  $p_{\text{O}_2} = 130 \text{ kPa}$ ;  $P = 1,3 \text{ MPa}$

nehmendem Ethanumsatz auf  $S_{\text{C}_2\text{H}_4} \approx 2\%$  bei einem Ethanumsatz von  $X_{\text{C}_2\text{H}_6} = 2,5\%$ . Im Gegensatz dazu steigt mit dem Ethanumsatz die Selektivität zu Essigsäure von etwa  $S_{\text{HOAc}} \approx 20\%$  auf  $S_{\text{HOAc}} = 80\%$  an. Bei sehr kleiner Verweilzeit und damit sehr geringen Ethanumsätzen ( $< 0,3\%$ ) fällt die Essigsäurekonzentration unter die Nachweisgrenze; die Selektivitäten können dann nicht mehr angegeben werden.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß Ethen als Primärprodukt bei der Oxidation von Ethan gebildet wird und anschließend in einer Folgereaktion zu Essigsäure umgesetzt wird. Kohlendioxid wird ebenfalls als Primärprodukt gebildet, da es auch beim geringsten Ethanumsatz ( $X_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,14\%$ ) mit signifikanter Selektivität gebildet wird. Die Zunahme der Kohlendioxidselektivität mit dem Ethanumsatz deutet an, daß Ethen und/oder Essigsäure teilweise zu Kohlendioxid umgesetzt werden. Zur Klärung wurden Experimente durchgeführt, bei denen Ethen bzw. Essigsäure dem Eduktstrom zugegeben wurde (siehe Abschnitt 4.1.5, 4.1.6).

#### 4.1.3 Einfluß der Wasserkonzentration im Eduktstrom auf die Produktverteilung bei der Ethanoxidation

Der Einfluß der Wasserkonzentration im Eduktstrom wurde bei  $T = 519 \text{ K}$  untersucht. Die Partialdrücke von Ethan und Sauerstoff wurden konstant gehalten. Bei konstantem Gesamtdruck von  $1,5 \text{ MPa}$  wurde der Partialdruck von Wasser variiert, indem Stickstoff teilweise durch Wasser ersetzt wurde.

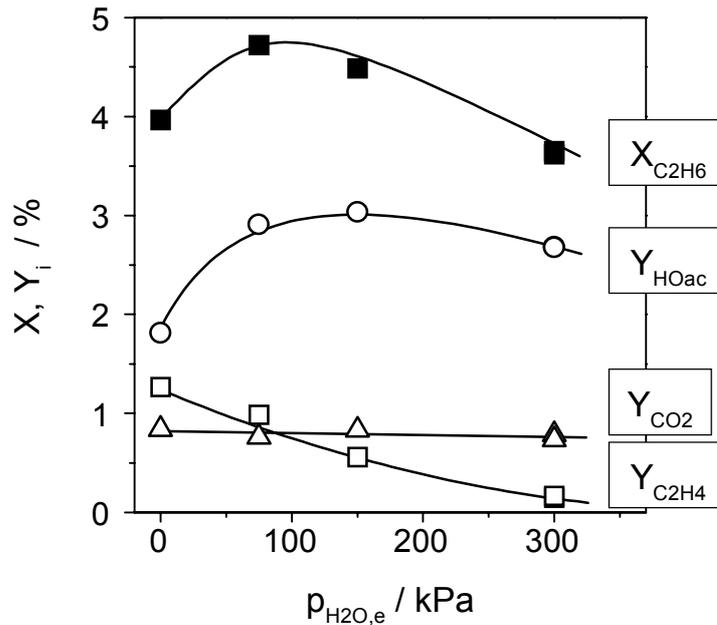


Abbildung 4.5: Umsatz an Ethan und Ausbeute an Ethen, Essigsäure und Kohlendioxid als Funktion des Wasserpartialdruckes am Reaktoreingang;  
 Bedingungen:  $T = 519 \text{ K}$ ;  $\tau_{m,\text{RTP}} = 1,96 \cdot 10^4 \text{ kg s} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $m_{\text{Kat}} = 6,0 \text{ g}$ ;  $p_{\text{C}_2\text{H}_6} = 6,0 \text{ bar}$ ;  
 $p_{\text{O}_2} = 1,2 \text{ bar}$ ;  $P = 1,5 \text{ MPa}$ )

Der Umsatz von Ethan und die Ausbeute an Ethen, Essigsäure und Kohlendioxid sind in Abbildung 4.5 als Funktion des Wasserpartialdruckes am Reaktoreingang dargestellt. Der Ethanumsatz nimmt von 4,0 % ohne Wasser im Edukt auf 4,7 % bei  $p_{\text{H}_2\text{O},e} = 0,1 \text{ MPa}$  zu und danach allmählich wieder ab, wenn der Wasserpartialdruck weiter erhöht wird. Die Ausbeute an Ethen sinkt mit zunehmendem Wasserpartialdruck stark ab. Dagegen wird für die Ausbeute an Essigsäure ein Maximum von  $Y_{\text{HOAc}} = 3,0 \%$  bei einem Wasserpartialdruck am Reaktoreingang von etwa  $p_{\text{H}_2\text{O},e} = 0,15 \text{ MPa}$  gefunden. Die Ausbeute an Kohlendioxid ist unabhängig vom Wasserpartialdruck. Der Einfluß des Wassers wird noch deutlicher beim Vergleich der Selektivitäten (nicht abgebildet). Die Selektivität zu Ethen fällt von 32 % ohne Wasser im Edukt auf 4 % bei  $p_{\text{H}_2\text{O},e} = 0,3 \text{ MPa}$ ; im Gegensatz dazu steigt die Selektivität zu Essigsäure von 45 % auf 74 % an.

Es muß betont werden, daß Wasser selbst ein Reaktionsprodukt ist. Somit ist die Oxidation von Ethan an  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{Pd}_{0,0005}\text{O}_x$  in bezug auf Wasser eine autokatalytische Reaktion, da Wasser bis zu einem bestimmten Wasserpartialdruck die Oxidation von Ethan beschleunigt.

Der Rückgang des Ethanumsatzes bei hohen Wasserpartialdrücken kann der Adsorption von Wasser oder auch von Essigsäure an aktiven Zentren des Katalysators zugeschrieben werden. Dies führt dazu, daß die Geschwindigkeit der Ethanoxidation herabgesetzt wird. Um herauszufinden, ob die Geschwindigkeit der Ethanoxidation durch Adsorption von Essigsäure

herabgesetzt wird, wurden Experimente durchgeführt, in denen dem Eduktstrom Essigsäure zugegeben wurde (siehe weiter unten, Abschnitt 4.1.5).

#### 4.1.4 Abhängigkeit der Produktbildung bei der Ethanoxidation von der Verweilzeit für unterschiedliche Temperaturen und Wasserkonzentrationen im Eduktstrom

Diese Experimente wurden mit dem Ziel durchgeführt, weitere Erkenntnisse zum Reaktionsschema zu erlangen. Darüber hinaus dienen die Daten als Basis für die in Abschnitt 5 beschriebene kinetische Modellierung der Reaktion.

Es wurden mehrere Meßreihen mit jeweils gleicher Edukt-Zusammensetzung durchgeführt, bei denen jeweils die Verweilzeit variiert wurde. Insgesamt wurden drei verschiedenen Eduktzusammensetzungen bei drei verschiedenen Temperaturen ( $T = 503 \text{ K}$ ,  $539 \text{ K}$ ,  $576 \text{ K}$ ) untersucht; die Ergebnisse sind in Abbildung 4.6 dargestellt.

Die Änderungen der Produkt-Selektivitäten, die in Abbildung 4.4 gezeigt wurden, können in Abbildung 4.6a wiedergefunden werden. Bei kurzer Verweilzeit und damit geringem Ethanumsatz wird Ethen als Hauptprodukt der Ethanoxidation gebildet; der Partialdruck von Ethen beträgt maximal  $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 2,5 \text{ kPa}$  bei einer Verweilzeit von  $\tau_{\text{mod}} = 10 \dots 15 \cdot 10^3 \text{ kg s m}^{-3}$ . Bei längerer Verweilzeit und damit größerem Ethanumsatz nimmt der Partialdruck von Ethen stark ab, und Essigsäure wird als Hauptprodukt der Ethanoxidation gebildet. Im Gegensatz dazu wird bei den Experimenten bei  $T = 503 \text{ K}$  mit Wasser im Edukt (Abbildung 4.6b und Abbildung 4.6c) nicht klar, ob Essigsäure hier auch in einer Folgereaktion mit Ethen als Zwischenprodukt gebildet wird. Essigsäure und Kohlendioxid werden als Hauptprodukte gebildet; Ethen entsteht nur in geringen Mengen ( $S_{\text{C}_2\text{H}_4} > 2 \%$ ). Dieses Ergebnis kann durch die beschleunigte Umsetzung von Ethen zu Essigsäure in Gegenwart von Wasser erklärt werden, die bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde. Die Folge der beschleunigten Ethen-Umsetzung ist eine reduzierte Konzentration des Zwischenproduktes Ethen, wie sie in Abbildung 4.6c erkennbar ist.

Auch der in Abbildung 4.5 für  $T = 519 \text{ K}$  gefundene Effekt von Wasser auf den Ethanumsatz wird in diesen Experimenten für die geringere Temperatur von  $T = 503 \text{ K}$  bestätigt (Abbildung 4.6a, b und c). Die umgesetzte Menge an Ethan, berechnet aus der Summe des Ethen-, Essigsäure- und des halben Kohlendioxid-Partialdruckes, ist in Abbildung 4.6b am höchsten. Durch Vergleich mit Abbildung 4.6a und Abbildung 4.6c wird sowohl der positive Einfluß geringer Wasserpartialdrücke auf die Ethanoxidation deutlich, als auch der negative Effekt hoher Wasserpartialdrücke.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei den niedrigen Temperaturen ( $T = 503 \text{ K}$ ,  $T = 539 \text{ K}$ ) wurden bei der höchsten Temperatur  $T = 576 \text{ K}$  im Hinblick auf das Reaktionsschema der Ethanoxidation andersartige Ergebnisse erhalten. Ohne Wasser im Edukt werden Ethen,

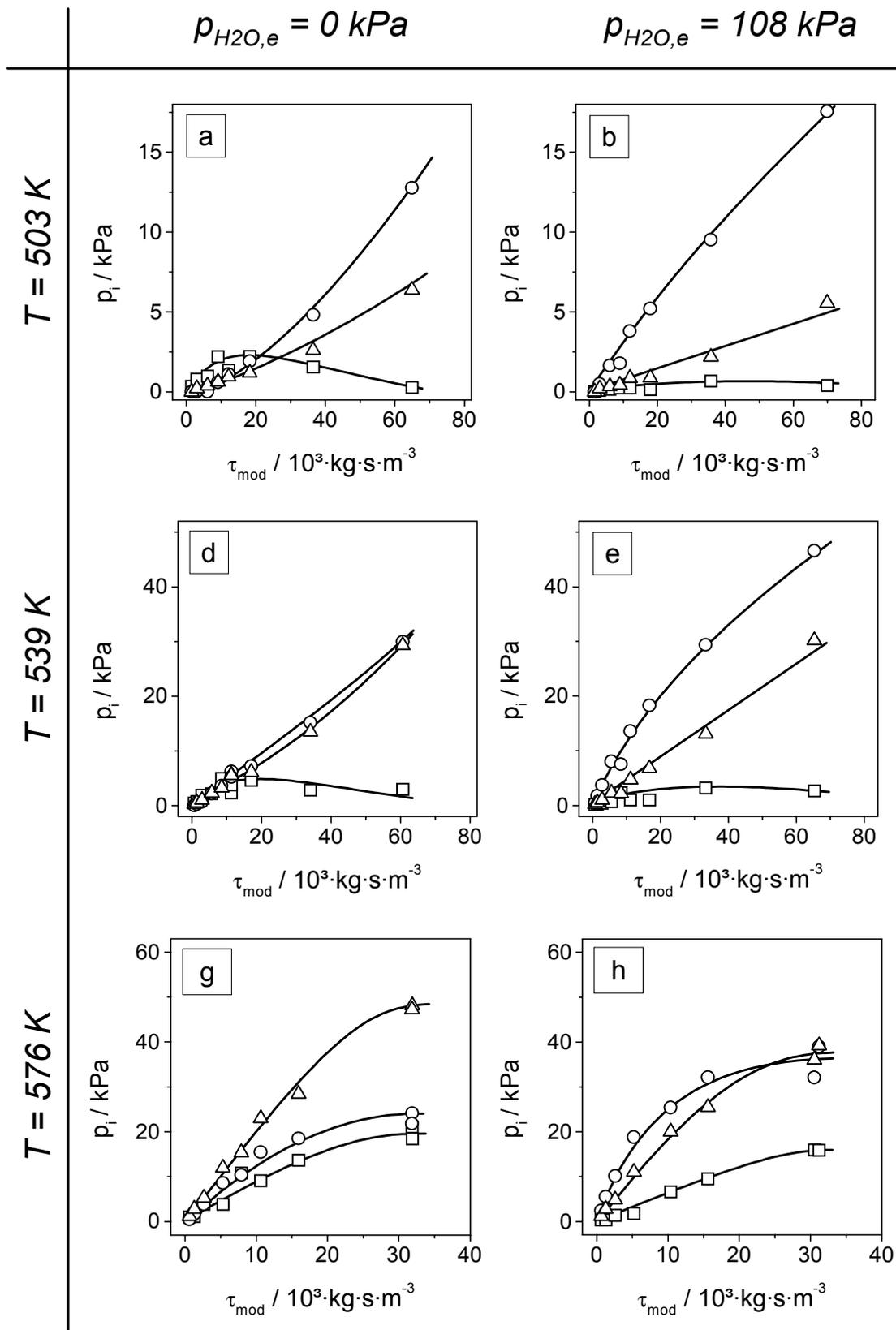
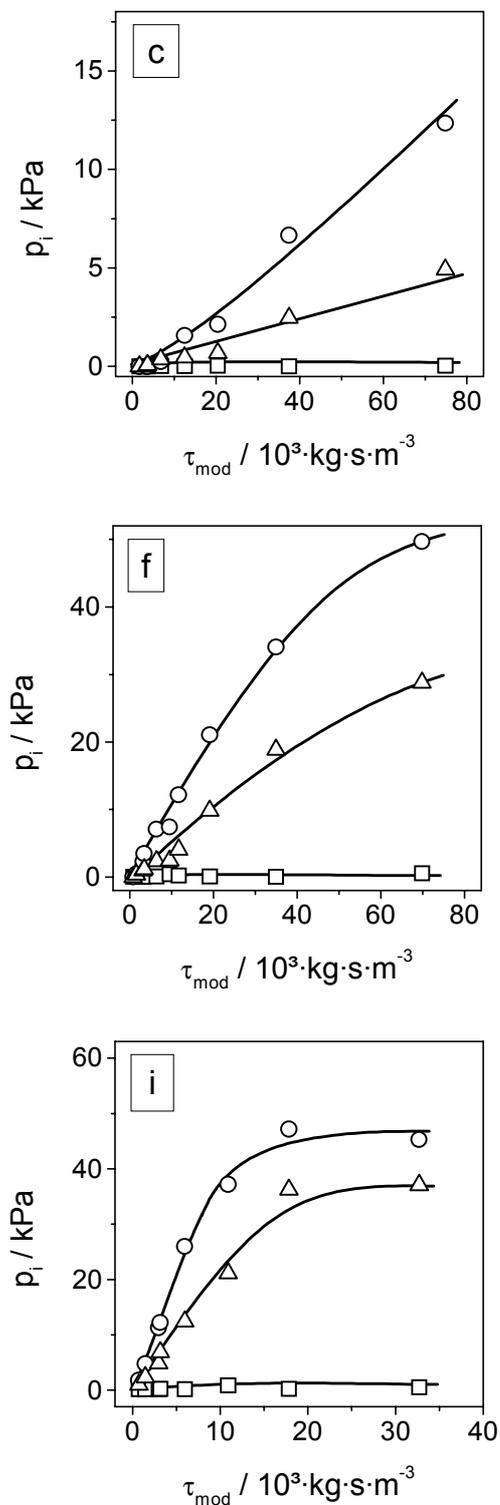


Abbildung 4.6: Partialdrücke der Reaktionsprodukte als Funktion der modifizierten Verweilzeit bei 3 Temperaturen und 3 Wasserpartialdrücken am Reaktoreingang; Bedingungen:  $P_{\text{tot}} = 1.3 / 1.4 / 1.6 \text{ MPa}$  für  $p_{\text{H}_2\text{O},e} = 0 / 108 / 320 \text{ kPa}$ ;  $p_{\text{C}_2\text{H}_6,e} = 640 \dots 650 \text{ kPa}$ ;  $p_{\text{O}_2,e} = 128 \dots 130 \text{ kPa}$ )

$$p_{\text{H}_2\text{O},e} = 320 \text{ kPa}$$



Essigsäure und Kohlendioxid parallel gebildet (Abbildung 4.6g). Das Auftreten einer Folge-reaktion von Ethan über Ethen zu Essigsäure, die bei der niedrigen Temperatur offensichtlich war, ist hier nun vollkommen überdeckt durch die parallelen Reaktionen von Ethan zu Ethen und von Ethan zu Essigsäure. Diese Ergebnisse deuten auf eine starke Temperaturabhängigkeit bestimmter Reaktionsschritte hin, die dazu führt, daß es mit steigender Temperatur zu einem Wechsel des Reaktionsverlaufs von einer Folge-reaktion über Ethen zu Essigsäure hin zu einer Parallelreaktion mit paralleler Bildung von Ethen und Essigsäure kommt.

Beim mittleren Wasserpartialdruck und niedriger Temperatur ( $T = 503 \text{ K}$ ,  $T = 539 \text{ K}$ ) wird Ethen nur in geringen Mengen gebildet (Abbildung 4.6b). Im Gegensatz dazu wird bei  $T = 576 \text{ K}$  (Abbildung 4.6h) keine Unterdrückung der Ethenbildung durch Zugabe von Wasser zum Eduktstrom beobachtet. Erst die weitere Erhöhung des Wasserpartialdruckes auf  $p_{\text{H}_2\text{O},e} = 320 \text{ kPa}$  führt zum Rückgang der Selektivität zu Ethen und damit zum Anstieg der Selektivität zu Essigsäure (Abbildung 4.6i).

Die Ergebnisse zeigen, daß bei hohen Temperaturen höhere Wasserpartialdrücke nötig sind, um die Ethenbildung zurückzudrängen und gleichzeitig die Bildung von Essigsäure mit möglichst hoher Selektivität zu erreichen. Dagegen wird bei niedriger Temperatur auch ohne Wasserzugabe zum Edukt eine hohe Essigsäureselektivität bei längerer Verweilzeit gefunden.

### 4.1.5 Oxidation von Ethan/Essigsäure-Mischungen

Die Experimente zur Oxidation von Ethan/Essigsäure-Mischungen wurden durchgeführt, um herauszufinden, ob Essigsäure zu Kohlendioxid umgesetzt wird und ob Essigsäure die Oxidation von Ethan hemmt.

Ethan wurde zunächst mit Sauerstoff im Beisein von Wasser ohne Zugabe von Essigsäure zum Eduktstrom oxidiert. Danach wurde Stickstoff teilweise durch Essigsäure ersetzt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 4.2 dargestellt.

Durch Zugabe von Essigsäure zum Eduktstrom wurde 1,5-mal mehr Kohlendioxid gebildet. Da die Blindversuche gezeigt haben, daß Essigsäure ohne Katalysator nicht umgesetzt wird, ist die zusätzlich gebildete Menge an Kohlendioxid eindeutig auf die katalytische Oxidation von Essigsäure zurückzuführen. Essigsäure wird also an dem Katalysator  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{Pd}_{0,0005}\text{O}_x$  teilweise zu Kohlendioxid umgesetzt.

Bei Zugabe von Essigsäure zum Eduktstrom wurde die umgesetzte Menge an Ethan nicht beeinflusst. In Abschnitt 4.1.3 konnte nicht unterschieden werden, ob der Rückgang der Geschwindigkeit der Ethanoxidation bei hohen Wasserpartialdrücken (siehe Abbildung 4.5) auf die Blockade von katalytisch aktiven Zentren durch Wasser oder aber durch Essigsäure zurückzuführen ist. Da Essigsäure die Oxidation von Ethan – wie hier gezeigt – nicht beeinflusst, kann die Abnahme der Geschwindigkeit der Ethanoxidation als hemmende Adsorption von Wasser gedeutet werden.

Tabelle 4.2: Einfluß der Zugabe von Essigsäure zum Eduktstrom in der Ethanoxidation auf den Ethanumsatz und die Ausbeuten der Haupt- und Spurenprodukte  
Bedingungen:  $T = 540 \text{ K}$ ;  $m_{\text{Kat}} = 6,0 \text{ g}$ ;  $\tau_{m,\text{RTP}} = 9,8 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  
 $p_{\text{C}_2\text{H}_6} : p_{\text{O}_2} : p_{\text{H}_2\text{O}} : (p_{\text{HOac}} + p_{\text{N}_2}) = 600 : 120 : 300 : 480 \text{ kPa}$ ;

| Essigsäure-Partialdruck im Edukt in kPa |                            | 0     | 26    |
|---|----------------------------|-------|-------|
| Umsatz in %                             | $X_{\text{C}_2\text{H}_6}$ | 3,47  | 3,51  |
| Ausbeute in %                           | $Y_{\text{HOac}}$          | 2,41  | 1,97  |
|   | $Y_{\text{C}_2\text{H}_4}$ | 0,075 | 0,069 |
|   | $Y_{\text{CO}_2}$          | 0,96  | 1,42  |
|   | $Y_{\text{CH}_3\text{OH}}$ | 0,003 | 0,006 |
|   | $Y_{\text{Hac}}$           | 0,003 | 0,003 |
|   | $Y_{\text{Aceton}}$        | 0,009 | 0,024 |
|   | $Y_{\text{acOet}}$         | 0,010 | 0,023 |

Die Bildung der Nebenprodukte wurde durch die Zugabe von Essigsäure zum Edukt beeinflußt. Mit Zugabe der Essigsäure nahm die Bildung der Spurenprodukte Methanol, Aceton und Ethylacetat zu. Dies zeigt, daß Essigsäure an der Bildung dieser Nebenprodukte beteiligt ist. Die Bildung von Acetaldehyd wird durch Essigsäure nicht beeinflußt.

#### 4.1.6 Oxidation von Ethen und von Ethan/Ethen-Mischungen

Die Oxidation von Ethen sowie die Oxidation von Ethan/Ethen-Mischungen wurde mit dem Ziel durchgeführt, den postulierten starken Einfluß von Wasser auf die Umsetzung von Ethen zu Essigsäure zu bestätigen. Wie zuvor wurden verschiedene Wasserpartialdrücke am Reaktoreingang eingestellt.

Die Ergebnisse der Oxidation von Ethen bei  $T = 520 \text{ K}$  zeigt Tabelle 4.3 für drei verschiedene Wasserpartialdrücke am Reaktoreingang. Alle Experimente wurden bei konstanter Verweilzeit durchgeführt. Der Sauerstoffpartialdruck entsprach etwa demjenigen in der Oxidation von Ethan. Es wurden verschiedene Wasserpartialdrücke bei gleichem Gesamtdruck eingestellt, indem Stickstoff bei gleichbleibendem Gesamtvolumenstrom teilweise durch Wasser ersetzt wurde.

Der Umsatz von Ethen betrug  $X_{\text{C}_2\text{H}_4} = 18,9 \%$  ohne Wasser im Eduktstrom und nahm bei 50 kPa Wasserpartialdruck im Eduktstrom auf  $X_{\text{C}_2\text{H}_4} = 77,2 \%$  zu. Eine weitere Erhöhung des Wasserpartialdruckes auf 200 kPa führte zu praktisch vollkommenem Umsatz von Ethen. Die Zugabe von Wasser hatte auch einen Anstieg der Selektivität zu Essigsäure von 73,3 % auf 92,9 % zur Folge. Dieser Anstieg der Selektivität mit zunehmendem Ethenumsatz ist ein ungewöhnliches Ergebnis für eine Selektivoxidation; üblicherweise sinkt mit zunehmenden Umsatz des Kohlenwasserstoffes die Selektivität zum partiellen Oxidationsprodukt aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit des Produktes, oder die Selektivität bleibt bei stabileren Produkten wie z.B. Maleinsäureanhydrid annähernd konstant.

Tabelle 4.3: Ethen- und Sauerstoffumsätze, Selektivitäten sowie Raumzeitausbeute (RZA) von Essigsäure in der Oxidation von Ethen mit Sauerstoff bei verschiedenen Wasserpartialdrücken im Eduktgas bei  $T = 520 \text{ K}$ ;  $m_{\text{Kat}} = 2,03 \text{ g}$ ;  
 $p_{\text{O}_2} : p_{\text{C}_2\text{H}_4} : (p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{N}_2}) = 120 : 10 : 400 \text{ kPa}$ ,  $\tau_{\text{m,RTP}} = 1,15 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$

| $p_{\text{H}_2\text{O,e}}$ | / kPa   | 0    | 50   | 200  |
|----------------------------|---|------|------|------|
| $X_{\text{C}_2\text{H}_4}$ | / %   | 18,9 | 77,2 | 99,4 |
| $X_{\text{O}_2}$           | / %   | 1,8  | 7,6  | 9,9  |
| $S_{\text{HOac}}$          | / %   | 73,3 | 88,8 | 92,9 |
| $S_{\text{CO}_x}$          | / %   | 23,8 | 10,4 | 6,8  |
| $\text{RZA}_{\text{HOac}}$ | / $\text{g}_{\text{HOac}} \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ | 60,2 | 298  | 401  |

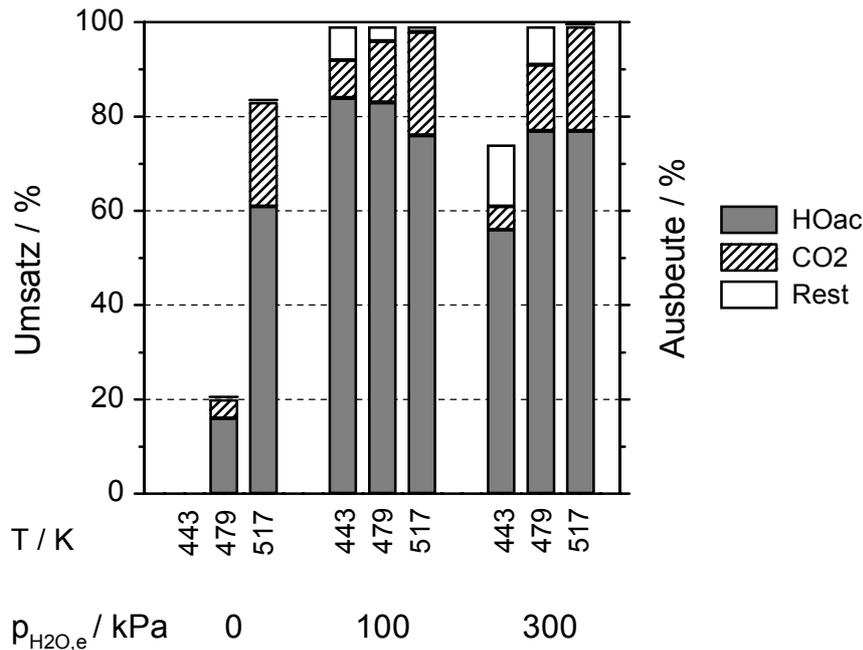


Abbildung 4.7: Ethenumsatz und Produktausbeuten bei der Oxidation von Ethan/Ethen-Mischungen mit Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen und Wasserpartialdrücken; Bedingungen:  $p_{\text{C}_2\text{H}_6} : p_{\text{C}_2\text{H}_4} : p_{\text{O}_2} = 600 : 30 : 120$  kPa;  $m_{\text{Kat}} = 6,0$  g;  $\tau_{\text{m,RTP}} = (11,7 / 10,8 / 10,0) \cdot 10^3$  kg·s·m<sup>-3</sup> bei T = 443 / 479 / 517 K

Um herauszufinden, ob die Ergebnisse zur Ethenoxidation auch im großen Überschuß von Ethan gültig sind, wurde die Oxidation mit verschiedenen Ethan/Ethen-Mischungen durchgeführt. Wie zuvor wurde der Wasserpartialdruck im Eduktstrom variiert. Die Verweilzeit, die annähernd konstant gehalten wurde, ist jedoch gegenüber der Ethenoxidation länger. Die Experimente wurden bei niedrigeren Temperaturen (T = 443 / 479 / 517 K) durchgeführt, da die zuvor beschriebenen Ergebnisse gezeigt haben, daß die Ethenoxidation erheblich schneller ist als die Ethanoxidation. Die Ergebnisse zur Oxidation der Ethan/Ethen-Mischungen (Ethan : Ethen = 20 : 1) zeigt Abbildung 4.7 für verschiedene Wasserpartialdrücke und Temperaturen. Der Umsatz an Ethen wurde unter der Annahme berechnet, daß Ethan nicht umgesetzt wird. Diese Annahme ist bei T = 443 K und T = 479 K gerechtfertigt, da Versuche zur Ethanoxidation ohne Ethen im Eduktstrom keinen Umsatz ergaben; bei T = 517 K stellt diese Annahme eine Näherung dar, da die Umsetzung von Ethan geringfügig zur Produktbildung beiträgt.

Die Ergebnisse bestätigen die bedeutende Rolle, die Wasser bei der Oxidation von Ethen zu Essigsäure spielt. Bei T = 443 K war der Umsatz ohne Wasser im Edukt unmeßbar klein. Durch Zugabe von Wasser zum Eduktstrom ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 100$  kPa) kann jedoch bereits bei dieser Temperatur ein vollständiger Umsatz von Ethen erzielt werden. Eine weitere Erhöhung des Wasserpartialdruckes führte zum Rückgang des Ethenumsatzes. Es gibt daher einen optimalen Wasserpartialdruck für die Oxidation von Ethen zu Essigsäure. Dieses Ergebnis ist eine

Analogie zur Ethanoxidation, bei der ebenfalls ein Optimum für den Wasserpartialdruck gefunden wurde (siehe Abbildung 4.5). Die übrigen Produkte, die detektiert wurden, waren Acetaldehyd, Aceton, Methanol und Ethanol. Die Ausbeute an diesen Nebenprodukten nahm mit steigender Temperatur und mit sinkendem Wasserpartialdruck ab. Die Abnahme der Nebenprodukte mit steigender Temperatur ist mit einer Zunahme der Ausbeute an Kohlendioxid verbunden. Dies deutet darauf hin, daß die Nebenprodukte bei höherer Temperatur zu Kohlendioxid umgesetzt werden.

#### 4.1.7 Mechanistische Aspekte

Zur Aufklärung des Mechanismus der Sauerstoffaktivierung wurden Transientenexperimente im Vakuum im Temporal-Analysis-of-Products-(TAP)-Reaktor am verwendeten Katalysator durchgeführt (siehe Anhang A-1). Um Informationen über die Adsorption von Sauerstoff an der oxidierten Katalysatoroberfläche und über einen möglicherweise stattfindenden Sauerstoffaustausch zwischen Gasphase und Katalysatoroberfläche zu gewinnen, wurde eine Gas Mischung  $^{18}\text{O}_2/\text{Ne}$  (1:1) bei  $T = 539\text{ K}$  über den Katalysator gepulst. Das Antwortsignal zeigte exakt die gleiche Form wie das des Inertgases Neon, bis auf die leichte Verschiebung aufgrund des unterschiedlichen Knudsen-Diffusionskoeffizienten. Produkte, die auf einen Sauerstoffaustausch mit der Oberfläche oder dem Volumen des Katalysators hindeuten, wie  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  oder  $^{16}\text{O}_2$ , wurden nicht detektiert. D.h. es findet weder eine Adsorption noch eine Aktivierung von Sauerstoff auf der oxidierten Katalysatoroberfläche statt.

Mit Ethen wurden weitere TAP-Experimente durchgeführt. Bei der Oxidation von Ethen unter höherem Druck (siehe Abschnitt 4.1.6) wurde eine starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit für die Umsetzung von Ethen vom Wasserpartialdruck gefunden. Daher sind Experimente im Vakuum, bei denen der Wasserpartialdruck minimal ist, interessant. Bei den TAP-Experimenten mußte die Temperatur gegenüber den Experimenten bei Normaldruck stark erhöht werden, um einen signifikanten Umsatz an Ethen zu erzielen. Bei  $T = 573\text{ K}$  wurde eine 1:1-Neon/Ethen-Mischung über den Katalysator gepulst. Die normierten Antwortsignale der Reaktionsprodukte Acetaldehyd (Hac), Kohlenmonoxid und Kohlendioxid zeigt Abbildung 4.8.

Die Form und die Abfolge der Antwortsignale zeigt, daß Kohlendioxid und Kohlenmonoxid in einer Folgereaktion über Acetaldehyd als Zwischenprodukt aus Ethen gebildet werden. Die Ergebnisse sind deutlich verschieden von den Ergebnissen, die bei erhöhtem Druck in stationären Experimenten erzielt wurden. Essigsäure wurde nicht detektiert; dafür wurden jedoch Acetaldehyd und Kohlenmonoxid als Reaktionsprodukte gefunden, die unter stationären Bedingungen praktisch nicht gebildet wurden. Die Selektivität zu  $\text{CO}_x$  ( $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$ ) ist in den TAP-Experimenten deutlich höher. Die Bildung von  $\text{CO}_x$  unter Abwesenheit von Gasphasensauerstoff zeigt, daß Gittersauerstoff an unselektiven Oxidationsschritten

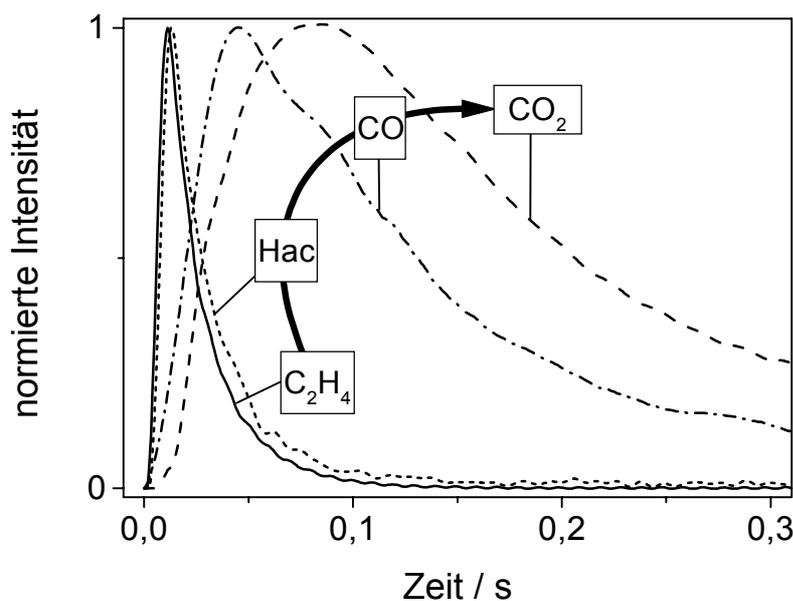


Abbildung 4.8: Normierte Antwortsignale nach Ethen/Neon-(1:1)-Pulsen  
 $m_{\text{Kat}} = 210 \text{ mg}$ ;  $T = 573 \text{ K}$ ;  $X_{\text{C}_2\text{H}_4} = 19 \%$ ,  $S_{\text{CO}_2} = 23 \%$ ,  $S_{\text{CO}} = 25 \%$ ;  $S_{\text{Hac}} = 52 \%$

beteiligt ist. Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse, daß die Gegenwart von Wasser und/oder Sauerstoff in der Gasphase nötig ist, um Ethen effektiv und selektiv zu Essigsäure zu oxidieren.

Weitere TAP-Experimente, in denen  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ne}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{Ne}$ -Pulse über den Katalysator gegeben wurden, führten weder zur Bildung detektierbarer Mengen an Essigsäure noch zu einer signifikanten Erhöhung des Ethenumsatzes.

## 4.2 Diskussion

Die folgende Diskussion ist zunächst auf des Reaktionsschema und den Mechanismus der katalytischen Reaktion ausgerichtet. Schließlich werden Schlußfolgerungen für eine Maximierung der Essigsäureausbeute gezogen.

### 4.2.1 Reaktionsschema und Mechanismus

Nach Thorsteinson et al. [11] erfolgt die Bildung von Essigsäure in einer Folgereaktion über Ethen als Zwischenprodukt; die Bildung von  $\text{CO}_x$  ist nach Thorsteinson et al. [11] Folge der unselektiven Oxidation von Ethen. Die unselektive Oxidation von Ethan bzw. Essigsäure findet demnach nicht statt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Thorsteinsons et al. steht der in dieser Arbeit gefundene Zusammenhang zwischen  $\text{CO}_2$ -Selektivität und Ethanumsatz. Die Ergebnisse in Abbildung 4.4 zeigen deutlich, daß Kohlendioxid nicht nur aus Ethen gebildet wird; bereits bei den geringsten Ethanumsätzen wurde Kohlendioxid mit signifikanter

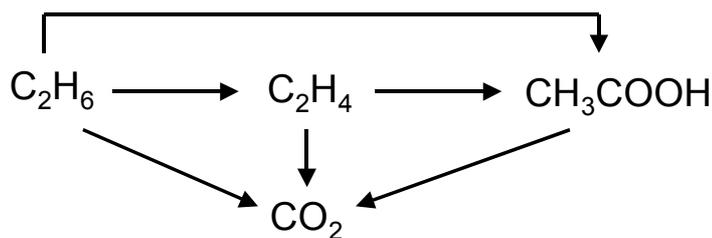


Abbildung 4.9: Reaktionsschema für die Oxidation von Ethan zu Essigsäure

Selektivität gebildet. Daher muß für die Bildung von Kohlendioxid an dem hier untersuchten Katalysator auch die direkte Oxidation von Ethan zu Kohlendioxid berücksichtigt werden. Die Experimente mit Ethan/Essigsäure-Mischungen haben außerdem gezeigt, daß auch die Totaloxidation von Essigsäure zur Bildung von Kohlendioxid beiträgt.

Auf Basis der Ergebnisse wurde ein Reaktionsschema für die Oxidation von Ethan zu Essigsäure aufgestellt (Abbildung 4.9). Dieses Schema enthält sowohl die Folgereaktion zu Essigsäure, die über Ethen als Zwischenprodukt verläuft, als auch die parallele Bildung von Ethen und Essigsäure aus Ethan. Die Bildung von Kohlendioxid kann sowohl durch Totaloxidation von Ethan als auch durch Totaloxidation der Produkte Ethen und Essigsäure erfolgen. Der beobachtete Wechsel des Reaktionsweges mit steigender Temperatur deutet hin auf unterschiedliche Aktivierungsenergien für die direkte Bildung von Essigsäure aus Ethan, die bei hoher Temperatur bevorzugt wird, und für die Bildung von Essigsäure via Ethen als Zwischenprodukt, die bei niedriger Temperatur bevorzugt abläuft; die Aktivierungsenergie der Oxidation von Ethan zu Ethen muß daher geringer sein als die der direkten Oxidation von Ethan zu Essigsäure.

#### Aktivierung von Sauerstoff

Die Transientenexperimente mit Sauerstoff haben gezeigt, daß am oxidierten Katalysator keine Adsorption von Sauerstoff stattfindet. Daher wird für den hier untersuchten Katalysator eine Arbeitsweise gemäß dem Mars-Van-Krevelen-Mechanismus [96] vorgeschlagen: Der Katalysator wird während der Reaktion unter Abgabe von Gittersauerstoff reduziert und anschließend durch den Sauerstoff aus der Gasphase reoxidiert. Der Mars-van-Krevelen-Mechanismus wurde bereits von mehreren Autoren für die Oxidation von Ethan an Mo-V-Nb-O<sub>x</sub>-Katalysatoren, die jedoch nicht mit Palladium dotiert waren, vorgeschlagen [11, 23, 37].

Schwach gebundene Sauerstoffspezies, von denen angenommen wird, daß sie für die Totaloxidation verantwortlich sind [88], existieren nicht auf der Oberfläche des hier untersuchten Katalysators. Dies folgt ebenfalls aus den Pulsexperimenten mit Sauerstoff. Daher muß die unselektive Oxidation zu Kohlendioxid dem Gittersauerstoff zugeschrieben werden. Eine Bestätigung hierfür sind die TAP-Experimente mit Ethen, in denen in Abwesenheit von Gasphasensauerstoff die Bildung von CO<sub>x</sub> beobachtet wurde.

Aktivierung von Ethan

Für die Aktivierung von Ethan sind auf der Katalysatoroberfläche stark saure Kationen wie  $V^{4+}$  oder  $Mo^{6+}$ , gebunden an stark basische Sauerstoffionen, nötig [9, 11]. Nach Adsorption des Ethanmoleküles in Form eines Ethoxids auf der Katalysatoroberfläche kann Ethen durch Eliminierung eines  $\beta$ -H-Atoms gebildet werden. Für die direkte Bildung von Essigsäure aus Ethan, die bei hoher Temperatur bevorzugt wird (siehe Abbildung 4.6g und Abbildung 4.6h), ist der Einbau eines Sauerstoffatoms in das intermediär auftretende Adsorbat nötig.

Mechanistische Deutung des Wassereinflusses

Die Bildungsgeschwindigkeit von Kohlendioxid wird durch Wasser anders beeinflusst als die Oxidationsgeschwindigkeit von Ethan oder auch die von Ethen. Sowohl die Ethan- als auch die Ethenoxidation werden durch Wasser bis zu einem gewissen Grad beschleunigt. Dagegen wird die Geschwindigkeit der Kohlendioxidbildung durch Wasser praktisch nicht beeinflusst. Zur Erklärung dieses unterschiedlichen Wassereinflusses müssen mindestens zwei verschiedenartige katalytisch aktive Zentren auf dem Katalysator vorliegen, die sich in der Art und Weise unterscheiden, wie sie von Wasser beeinflusst werden. Im nächsten Kapitel (5) wird auf die Modellierung der Reaktionskinetik eingegangen, in der zwischen zwei verschiedenen kinetischen Modellen diskriminiert wird, die beide zwei unterschiedliche aktive Zentren annehmen. Der Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit der Ethan- und der Ethenoxidation bei hohen Wasserpartialdrücken kann mit konkurrierender Adsorption von Wasser an Zentren erklärt werden, an denen entweder Ethan bzw. Ethen aktiviert werden oder die Reoxidation des Katalysators erfolgt.

Nach Tessier et al. [15] dient Wasser in der Oxidation von Ethan zum Verdrängen der adsorbierten Essigsäure vom aktiven Zentrum M gemäß folgender Reaktionsgleichung:



Diese Desorption von Essigsäure wird von Tessier et al. [15] als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Oxidation von Ethan zu Essigsäure an  $VO_x$ - und VPO-Katalysatoren auf  $TiO_2$  als Träger angesehen. Gemäß dieser Erklärung hängt die maximale Bildungsgeschwindigkeit der Essigsäure nur von dem Partialdruck des Wassers ab. Daher sollte, egal ob Ethan- oder Ethen oxidiert wird, bei gleichem Wasserpartialdruck ungefähr die gleiche Raumzeitausbeute an Essigsäure erhalten werden. Für den hier untersuchten  $Mo_1V_{0,25}Nb_{0,12}Pd_{0,0005}O_x$ -Katalysator liegen jedoch die Raumzeitausbeuten für Essigsäure in der Oxidation von Ethan ( $37 \text{ g}_{HOac}/\text{kg}_{cat}/\text{h}$ ) bei  $T = 539 \text{ K}$  erheblich unter der Raumzeitausbeute von Essigsäure in der Oxidation von Ethen, die  $400 \text{ g}_{HOac}/\text{kg}_{cat}/\text{h}$  bei  $T = 520 \text{ K}$  beträgt (siehe Tabelle 4.3). Aufgrund der stark unterschiedlichen Raumzeitausbeuten in der Oxidation von Ethan bzw. Ethen bei vergleichbarem Wasserpartialdruck, kann Tessiers [15] Erklärung für den Wassereinfluß für den in dieser Arbeit eingesetzten Katalysator nicht herangezogen werden.

Daher werden hier für die beschleunigende Wirkung von Wasser auf die Ethanoxidation zwei abweichende Mechanismen vorgeschlagen, zwischen denen in der Modellierung der Kinetik diskriminiert werden soll (siehe Abschnitt 5):

- Es wird angenommen, daß die Geschwindigkeit der Ethanoxidation indirekt beschleunigt wird, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation von Ethen zunimmt. Die indirekte Beschleunigung kommt dadurch zustande, daß Ethen an Zentren adsorbiert, die an der Oxidation von Ethan beteiligt sind. Folglich ist die Ethanoxidation bei hohen Ethenpartialdrücken, die gerade bei niedrigen Wasserpartialdrücken beobachtet werden, langsam, da dann durch Ethen Zentren für die Ethanoxidation blockiert werden. Mit zunehmendem Wasserpartialdruck wird Ethen schneller zu Essigsäure umgesetzt, wodurch die Zahl der Zentren abnimmt, die durch Ethen blockiert werden. Damit steigt indirekt auch die Geschwindigkeit der Ethanoxidation an. Diese Annahme wurde in der Modellierung der Kinetik erfolgreich getestet.
- Daneben ist auch denkbar, daß durch Wasser die Oberfläche des Katalysators modifiziert wird und dadurch Zentren entstehen, die Ethan aktivieren können. Bei Erhöhung des Wasserpartialdruckes steigt demnach die Konzentration der aktiven Zentren für die Ethanoxidation und damit ihre Geschwindigkeit.

Der starke Einfluß von Wasser auf die Oxidation von Ethen zu Essigsäure ist aus der Literatur zur heterogenen Wacker-Oxidation, der Oxidation von Ethen zu Acetaldehyd und/oder Essigsäure, bereits bekannt [42, 43]. Wie schon erwähnt kann diese Reaktion z.B. mit Palladiumdotiertem Vanadium(V)oxid als Katalysator durchgeführt werden. In diesen Katalysatoren wirkt Pd als Wacker-Katalysator und  $V_2O_5$  als Redoxpartner, der die Reoxidation von  $Pd^0$  zu  $Pd^{2+}$  bewirkt, wobei Vanadium  $V^{5+}$  zu  $V^{4+}$  reduziert wird (vgl. Abschnitt 1.2.3). Der in dieser Arbeit untersuchte Katalysator ist ähnlich aufgebaut: geringe Mengen Palladium sind im Redoxsystem  $MoVNbO_x$  eingelagert. Daher wird hier für die Erklärung des Wassereinflusses auf die in der Literatur zur Wacker-Oxidation vorhandene Erkenntnisse und Hypothesen zurückgegriffen, zumal auch die katalytischen Eigenschaften von  $Mo_1V_{0,25}Nb_{0,12}Pd_{0,0005}O_x$  in der Ethanoxidation vergleichbar sind mit denen der heterogenen Wacker-Katalysatoren. So wurde bei vollständigem Ethenumsatz für  $Mo_1V_{0,25}Nb_{0,12}Pd_{0,0005}O_x$  eine Selektivität zu Essigsäure von bis zu 93 % gefunden (vgl. Tabelle 4.3). Dieser Wert liegt sogar über den aus der Literatur zur heterogenen Wacker-Oxidation bekannten Selektivitäten (max.  $S_{HOac} = 86\%$ , vgl. Tabelle 1.5). Die Raumzeitausbeute an Essigsäure ist mit dem  $Mo_1V_{0,25}Nb_{0,12}Pd_{0,0005}O_x$ -Katalysator ebenfalls höher (ca.  $480 \text{ kg/m}_{Kat}^3/\text{h}$  im Vergleich zu  $240 \text{ kg/m}_{Kat}^3/\text{h}$  [5]); diese hohe Raumzeitausbeute wurde jedoch bei höherer Temperatur erzielt als bei der heterogenen Wacker-Oxidation angewendet wurden (520 K im Vergleich zu 423 K [5]).

Es wurde bereits festgestellt, daß die beschleunigende Wirkung von Wasser nicht mit der wasser-induzierten Desorption von Essigsäure erklärt werden kann. In dieser Arbeit wird daher – in Übereinstimmung mit der Literatur zur heterogenen Wacker-Oxidation [42, 44] –

der beschleunigende Effekt des Wassers mit der Bildung von Hydroxylgruppen erklärt, die an einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der Oxidation von Ethen zu Essigsäure beteiligt sind. Einen katalytischen Zyklus, der die Beteiligung von Hydroxylgruppen an der Katalysatoroberfläche berücksichtigt, zeigt Abbildung 4.10. Es wird angenommen, daß Ethen an einem katalytischen Zentrum, das Hydroxylgruppen trägt, aktiviert wird und dann die Wacker-Oxidation durchläuft. Die aktiven Zentren bilden sich durch Adsorption von Wasser. Daher ist die Konzentration der aktiven Zentren für die heterogene Wacker-Oxidation eine Funktion des Wasserpartialdruckes in der Gasphase. Es wird vermutet, daß zunächst Acetaldehyd gebildet wird, wie es die TAP-Experimente andeuten. Anschließend wird Acetaldehyd entweder durch Gasphasen- oder durch Gittersauerstoff zu Essigsäure oxidiert. Der katalytische Zyklus wird durch einen Reoxidationsschritt geschlossen. Einen indirekten Hinweis für die Bedeutung der Hydroxylgruppen gibt die geringe Reaktionsgeschwindigkeit für die Ethenoxidation, die in den Vakuum-Puls-Experimenten gefunden wurde. Diese geringe Geschwindigkeit kann als Folge des Verlustes der Hydroxylgruppen im Vakuum erklärt werden, ohne die die Wacker-Oxidation nach dem vorgeschlagenen Mechanismus (Abbildung 4.10) nicht ablaufen kann.

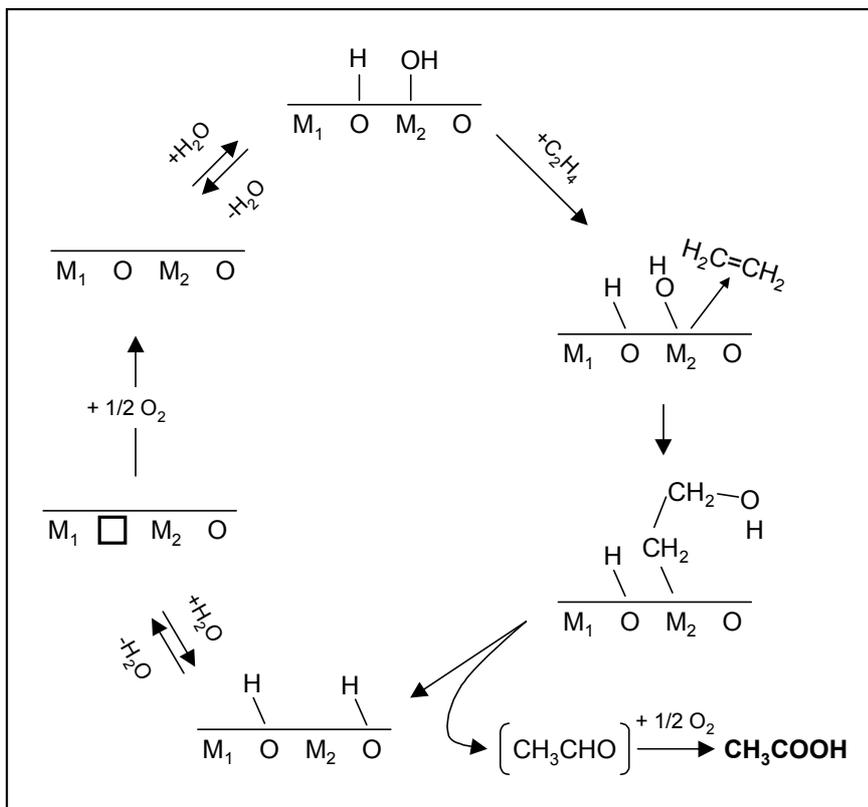


Abbildung 4.10: Katalytischer Zyklus für die Oxidation von Ethen zu Acetaldehyd und/oder Essigsäure (heterogene Wacker-Oxidation); das leere Quadrat bedeutet eine Sauerstoffleerstelle

Zur Oxidation von Ethan ist bei der höchsten Temperatur ( $T = 576 \text{ K}$ ) mehr Wasser nötig, um das gebildete Ethen zu Essigsäure zu oxidieren (siehe Abbildung 4.6). Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß mit steigender Temperatur die Konzentration der für die Wacker-Oxidation aktiven Hydroxylgruppen reduziert wird.

Die erhaltenen Ergebnisse geben Hinweise auf die Rolle von Palladium im untersuchten  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{Pd}_{0,0005}\text{O}_x$ -Katalysator. Wie aus der Literatur hervorgeht (siehe Abschnitt 1.2.3), ist Palladium eine entscheidende Katalysatorkomponente in aktiven Katalysatoren für die heterogene Wacker-Oxidation. Im Vergleich zum Palladium-freien  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$ -Katalysator wird mit dem hier untersuchten Palladium-haltigen Katalysator eine deutlich höhere Selektivität zu Essigsäure (typisch  $S_{\text{HOac}} = 80 \%$ ) erzielt; im Vergleich dazu beträgt die Selektivität zu Essigsäure am Palladium-freien Katalysator nur  $S_{\text{HOac}} = 26 \%$ , wie von Thorsteinson et al. [11] berichtet wurde. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß durch die Addition von Palladium zum bekannten Mo-V-Nb-O<sub>x</sub>-Katalysatorsystem eine zusätzliche Aktivität für die Wacker-Oxidation eingeführt wurde, die eine schnellere Umsetzung von Ethen zu Essigsäure gestattet. Die Unterschiede in der Selektivität zu Essigsäure sind somit hauptsächlich auf die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation von Ethen zu Essigsäure an Palladium-haltigen und Palladium-freien Katalysatoren zurückzuführen. Im katalytischen Zyklus aus Abbildung 4.10 kann demnach  $M_2$  dem Palladium zugeordnet werden.  $M_1$  ist ein reduzierbares Metallatom (vermutlich  $\text{V}^{5+}$  [47]), das entweder die Reoxidation von  $\text{Pd}^0$  zu  $\text{Pd}^{2+}$  unterstützt oder Palladium in der Oxidationsstufe II stabilisiert.

#### 4.2.2 Optimale Bedingungen für die Bildung von Essigsäure aus Ethan

Der ausgeprägteste Einfluß von Wasser wurde mit Ethen im Eduktstrom beobachtet (siehe Abschnitt 4.1.6). Die Ergebnisse der Oxidation von Ethen aber auch die der Oxidation von Ethan/Ethen-Mischungen zeigen, daß die Geschwindigkeit der Ethenoxidation mit steigendem Wasserpartialdruck zunimmt, bis ein Maximum erreicht wird. Daher gibt es ein Optimum für den Wasserpartialdruck, bei dem die Essigsäureausbeute ein Maximum zeigt. Es ist zu beachten, daß durch Zugabe von Wasser zum Eduktstrom zwar die Selektivität zu Essigsäure erhöht werden kann, jedoch mit der Folge, daß eine stärker mit Wasser verdünnte Essigsäure erhalten wird, die in einem industriellen Prozeß zu erheblich höheren Kosten in der Aufkonzentrierung der Essigsäure führt.

Um mit dem untersuchten Katalysator für einen industriellen Prozeß eine ausreichend hohe Raumzeitausbeute an Essigsäure zu erhalten ( $> 100 \text{ kg/m}_{\text{Kat}}^3/\text{s}$  [100]), muß die Oxidation von Ethan bei Temperaturen oberhalb von  $550 \text{ K}$  durchgeführt werden. Die Erhöhung der Raumzeitausbeute durch Erhöhung der Temperatur hat den Nachteil, daß ein höherer Wasserpartialdruck benötigt wird, um die hohe Selektivität zu Essigsäure beizubehalten. Wie bereits betont, ist diese Zugabe von Wasser in dem Prozeß der Oxidation zu Essigsäure nachteilig, da der Energiebedarf in der Aufarbeitung mit der Wasserkonzentration proportional ansteigt.

Nachfolgend wird diskutiert, welche Reaktionsschritte bei welchen Bedingungen für die Bildung von Essigsäure geschwindigkeitsbestimmend sind:

- (i) Bei hohen Wasserpartialdrücken ist Essigsäure auch bei höherer Temperatur das Hauptprodukt; das Intermediat Ethen tritt nur in Spuren auf (Abbildung 4.6i). Dies bedeutet, daß die Umsetzung von Ethen zu Essigsäure schnell ist und folglich nicht geschwindigkeitsbestimmend für die Essigsäurebildung sein kann. Auch die Desorption von Essigsäure ist für den hier untersuchten Katalysator kein geschwindigkeitsbestimmender Schritt, wie bereits zuvor diskutiert wurde. Weitere geschwindigkeitsbestimmende Schritte können die Aktivierung von Ethan oder die Reoxidation des Katalysators darstellen. Aus den Experimenten zur Oxidation von Ethan und zur Oxidation von Ethen wurde jeweils die Geschwindigkeit der Reoxidation aus dem Sauerstoffumsatz und dem Sauerstoffzustrom abgeschätzt gemäß:

$$\mathfrak{R}_{O_2} = \frac{X_{O_2} \cdot \dot{n}_{e,O_2}}{m_{Kat}}$$

Im Fall der Ethanoxidation beträgt die Verbrauchsgeschwindigkeit von Sauerstoff  $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  bei  $T = 539 \text{ K}$  und liegt damit deutlich unter dem Wert von  $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ , der in der Ethenoxidation bei etwas niedrigerer Temperatur von  $T = 520 \text{ K}$  erhalten wurde. Unter der Voraussetzung, daß der Reoxidationsschritt für beide Reaktionen am selben Zentrum stattfindet, kann die Reoxidation als geschwindigkeitsbestimmender Schritt in der Oxidation von Ethan zu Essigsäure ausgeschlossen werden. Daher kann gefolgert werden, daß die Aktivierung von Ethan (C-H-Bindungsbruch) den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der Oxidation von Ethan zu Essigsäure darstellt.

- (ii) Bei geringen Wasserpartialdrücken und hohen Temperaturen werden Ethen und Essigsäure parallel als Hauptprodukte gebildet (siehe Abbildung 4.6g, Abbildung 4.6h). Die Bildung von Ethen mit deutlich höherer Selektivität als bei niedriger Temperatur zeigt, daß unter diesen Bedingungen die Umsetzung von Ethen zu Essigsäure langsam verläuft. Daher kann hier die Aktivierung von Ethan nicht als einziger langsamer (geschwindigkeitsbestimmender) Schritt für die Essigsäurebildung betrachtet werden; ein zweiter Reaktionsschritt in der Umsetzung von Ethen zu Essigsäure, z.B. die Bildung der aktiven Zentren für die Wacker-Oxidation, muß mit einer Geschwindigkeit vergleichbarer Größenordnung ablaufen.

Für die Verbesserung des hier untersuchten Katalysators ergeben sich aus der bisherigen Diskussion folgende Schlußfolgerungen:

Die weitere Entwicklung eines Katalysators für die Oxidation von Ethan zu Essigsäure muß einerseits auf eine Beschleunigung der Aktivierung von Ethan als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ausgerichtet sein. Obwohl die in dieser Arbeit erzielten Raumzeitausbeuten an

Essigsäure bis zu  $144 \text{ kg/m}_{\text{Kat}}^3/\text{h}$  betragen und der Katalysator damit im Vergleich zu den in der Literatur bekannten zu den aktivsten gehört (vgl. Tabelle 1.3), ist eine Steigerung der Aktivität wichtig, da die Reaktion dann bei niedrigerer Temperatur ausgeführt werden kann, wodurch sich eine reduzierte Neigung zur Totaloxidation ergeben würde.

Andererseits muß für eine Erhöhung der Selektivität zu Essigsäure über die hier typischen  $S_{\text{HOac}} \approx 80 \%$  hinaus muß außerdem die Neigung zur Totaloxidation unterdrückt werden. Dazu muß die Bildung bestimmter unerwünschter Phasen wie  $\text{MoO}_3$ , die hauptsächlich zu Totaloxidation führen, zugunsten der katalytisch aktiven Phase für die Oxidation von Ethan zu Essigsäure zurückgedrängt werden. Als aktive Phase wird eine amorphe  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ -ähnliche Phase vermutet, in die Vanadium und Palladium eingebettet sind [47]. Der Anteil der aktiven Phase könnte wahrscheinlich erhöht werden, indem z.B. bestimmte Schritte in der Präparation modifiziert werden oder indem die Katalysatorzusammensetzung geringfügig modifiziert wird (z.B. Zugabe von Elementen, die die gewünschte Struktur stabilisieren können oder bei ihrer Entstehung mitwirken).

Ein weiteres Ziel zukünftiger Katalysatorentwicklung ist die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von Ethen bei niedrigen Wasserpartialdrücken. Dies ist besonders wichtig, da in einem chemischen Prozeß eine niedrige Wasserkonzentration bei maximaler Essigsäureausbeute wünschenswert ist.



## 5 Kinetik\*

Es wird über die Modellierung der Reaktionskinetik der Oxidation von Ethan zu Essigsäure an  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{Pd}_{0,0005}\text{O}_x$  berichtet. Das Ziel der kinetischen Modellierung ist, den experimentell gefundenen Einfluß der Betriebsbedingungen auf den Reaktionsverlauf quantitativ zu beschreiben. Es werden zwei kinetische Modelle mit je zwei Zentren vorgeschlagen und anhand der experimentellen Ergebnisse diskriminiert. Beide Modelle berücksichtigen Prozesse an der Katalysatoroberfläche, wie die Reduktion des Katalysators durch Ethan bzw. Ethen, die Reoxidation durch Sauerstoff sowie die Hydroxylierung der Oberfläche durch Adsorption von Wasser; diese Prozesse stellen wichtige Teilschritte im Reaktionsmechanismus dar. Die beiden Modelle unterscheiden sich darin, wie die selektiven und unselektiven Reaktionsschritte den beiden katalytischen Zentren zugeordnet werden.

### 5.1 Einfluß von Transportvorgängen auf die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit

Zur Überprüfung, ob die gemessenen kinetischen Daten durch Transporteffekte überlagert werden, wurde der Einfluß von innerem und äußerem Stoff- und Wärmetransport rechnerisch abgeschätzt. Außerdem wurde in diesem Zusammenhang überprüft, ob bei den Bedingungen der Modellierung eines angenommenen technischen Festbettreaktors (Abschnitt 6.1) Transporteffekte vorliegen.

#### Einfluß äußerer Transportvorgänge

Die Partialdruck- und Temperaturgradienten  $\Delta p_A$  bzw.  $\Delta T$  zwischen der äußeren Katalysatoroberfläche und der strömenden Gasphase können unter Anwendung der Colburn-Faktoren  $j_D$  und  $j_H$  abgeschätzt werden, die der Ermittlung der äußeren Stoffübergangszahl  $k_{g,A}$  bzw. Wärmeübergangszahl  $h_g$  dienen [90, 91].

$$j_D = \frac{k_{g,A} M_m p_{fA}}{G} Sc^{2/3} \quad (5-1)$$

$$j_H = \frac{h_g}{C_p G} Pr^{2/3} \quad (5-2)$$

$$\text{mit } p_{fA} = P - p_A \cdot (a+b-c-d)/a \quad \text{für } a A + b B \rightarrow c C + d D$$

Für die hier auftretenden kleinen Re-Zahlen kann  $j_D$  über folgende Gleichung abgeschätzt werden [90, 92]:

$$j_D = 1,82 \cdot Re^{-0,51} \quad \text{gilt für } Re < 350 \quad (5-3)$$

---

\* Die in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse sind teilweise zur Veröffentlichung eingereicht worden [89].

Nach Thodos und Gupta [93] ist  $j_H$  proportional zu  $j_D$ :

$$j_H = 1,076 \cdot j_D \quad (5-4)$$

Aus der Massen- bzw. Wärmebilanz

$$R_A = k_{g,A} \cdot a_{ext} \cdot \Delta p_A \quad (5-5)$$

$$R_A \cdot \Delta H_R = h_g \cdot a_{ext} \cdot \Delta T \quad (5-6)$$

erhält man Näherungswerte für die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen Gasphase und Katalysatoroberfläche und für die Partialdruckdifferenz  $\Delta p_A$  zwischen Gasphase und Katalysatoroberfläche. Die Rechnungen wurden für Sauerstoff durchgeführt ( $A = O_2$ ), da Sauerstoff die stöchiometrisch limitierende Komponente in der Ethanoxidation zu Essigsäure ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit am Betriebspunkt wurde mit dem kinetischen Modell A (siehe Tabelle 5.2) berechnet.

Die Bedingungen wurden so gewählt, daß der Einfluß der Transportvorgänge möglichst groß ist, d.h. insbesondere eine hohe Temperatur (580 K) und damit hohe Reaktionsgeschwindigkeit sowie eine geringe Strömungsgeschwindigkeit. Die Abschätzung wurde für zwei verschiedene Bedingungen durchgeführt:

- Fall 1: Typische Bedingungen für die kinetischen Messungen, d.h. kleine Partikel (500  $\mu\text{m}$ ) und niedrige Gasgeschwindigkeiten
- Fall 2: Bedingungen, für die die Modellierung des polytropen Festbettreaktors durchgeführt wurde, d.h. große Partikel (5 mm) und höhere Strömungsgeschwindigkeiten (siehe dazu Abschnitt 6.1)

Die genauen Bedingungen, alle für die Berechnung nötigen Größen sowie die Ergebnisse der Abschätzung für den Einfluß äußerer Transportvorgänge sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Die Stoffdaten wurden nach von Reid, Prausnitz, Poling [78] empfohlenen Korrelationen berechnet.

Die Ergebnisse zeigen, daß die kinetischen Messungen nicht durch äußere Transportvorgänge beeinflußt werden. Sowohl die Temperaturdifferenz zwischen Gasphase und Katalysator ist klein (max. 1 K) als auch die Partialdruckdifferenz zwischen Oberfläche und Gasphase (max. 0,17 %). Auch für die größeren Partikel (5 mm) ist die Partialdruckdifferenz noch vernachlässigbar klein (2,1 %). Die Abschätzung ergibt jedoch einen Temperaturgradient von 12 K zwischen Gasphase und Katalysatoroberfläche. Hierauf wird in Abschnitt 6.1 nochmals eingegangen.

Tabelle 5.1: Größen zur Abschätzung des Einflusses von Transportvorgängen bei der Ethanoxidation zu Essigsäure an  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{Pd}_{0,0005}\text{O}_x$  für Fall 1 (kleine Partikel) und Fall 2 (große Partikel)

| Größen  | Einheit  | Fall 1                    | Fall 2               |
|---|--|---------------------------|----------------------|
| <b>Geometrische</b>   |  |                           |                      |
| $d_p$   | mm   | 0,5                       | 5,0                  |
| $d_R$   | mm   | 12                        | 25                   |
| $a_{\text{ext}}$  | $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$                      | 6                         | 0,6                  |
| $\rho_p$ (Pelletdichte)   | $\text{kg}/\text{m}^3$                           | 2000                      |                      |
| <b>Prozeß</b>   |  |                           |                      |
| $\chi_{\text{C}_2\text{H}_6} : \chi_{\text{O}_2} : \chi_{\text{H}_2\text{O}} : \chi_{\text{N}_2}$ |  | 0,40 : 0,08 : 0,20 : 0,32 |                      |
| T   | K  | 580                       |                      |
| P   | MPa  | 1,6                       |                      |
| $R_{\text{O}_2}$  | $\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$               | $1,87 \cdot 10^{-3}$      |                      |
| $E_a$   | $\text{kJ mol}^{-1}$                             | 97                        |                      |
| $\Delta H_{R,580\text{K}}^*$  | $\text{kJ mol}^{-1}$                             | 397                       |                      |
| $p_{f,\text{O}_2}$  | MPa  | 1,55                      |                      |
| $V_{\text{STP},0}$  | $\text{ml s}^{-1}$                               | 2,0                       | 63                   |
| $G = u_{\text{RTP}} \rho_{\text{Gas},m}$  | $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$                 | $1,96 \cdot 10^{-2}$      | 0,143                |
| $k_{g,\text{O}_2}$  | $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Pa}^{-1}$ | $1,55 \cdot 10^{-6}$      | $1,27 \cdot 10^{-6}$ |
| $h_g$   | $\text{J s}^{-1} \text{K}^{-1} \text{m}^{-2}$    | 122                       | 100                  |
| <b>Stoffliche</b>   |  |                           |                      |
| $C_{p,m}$   | $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$                | 54,2                      |                      |
| $\rho_{\text{Gas},m}$   | $\text{kg m}^{-3}$                               | 9,01                      |                      |
| $\eta$  | Pa s   | $2,35 \cdot 10^{-5}$      |                      |
| $\lambda_m$   | $\text{J s}^{-1} \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$  | $4,7 \cdot 10^{-2}$       |                      |
| $D_{\text{O}_2,m}$  | $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$                       | $3,3 \cdot 10^{-6}$       |                      |
| $M_m$   | $\text{kg mol}^{-1}$                             | $27,2 \cdot 10^{-3}$      |                      |
| <b>Kennzahlen</b>   |  |                           |                      |
| $Re_p = D_p G / \eta$   |  | 0,417                     | 30,4                 |
| $Sc = \eta / (\rho_{\text{Gas},m} D_{\text{O}_2,m})$  |  | 0,790                     |                      |
| $Pr = \eta C_{p,m} / (\lambda_m M_m)$   |  | 0,996                     |                      |
| $j_D$   |  | 2,843                     | 0,3190               |
| $j_H$   |  | 3,059                     | 0,3432               |
| <b>Ergebnis</b>   |  |                           |                      |
| $\Delta T$  | K  | 1,0                       | 12                   |
| $\Delta p_{\text{O}_2} / p_{\text{O}_2,\text{gas}}$   | %  | 0,17                      | 2,1                  |

\* für  $S_{\text{CO}_2} = 25\%$ ,  $S_{\text{HOAc}} = 75\%$ ,  $\Delta H_R$  für Umsetzung von 1 mol  $\text{O}_2$

### Einfluß innerer Transportvorgänge

Nach Mears [94, 95] kann das Vorhandensein von Temperaturgradienten im Partikel ausgeschlossen werden, wenn die folgende Ungleichung erfüllt ist:

$$\frac{|\Delta H_R| R_{O_2} \rho_p d_p^2}{4 \lambda_p T} < \frac{T R}{E_a} \quad (5-7)$$

Mit dem Schätzwert  $\lambda_p = 0,4 \text{ J s}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  [72] für die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_p$  des Katalysatorpartikels erhält man:

$$4,00 \cdot 10^{-4} < 4,97 \cdot 10^{-2} \quad \text{für die Bedingungen 1 (kleine Partikel)}$$

$$4,00 \cdot 10^{-2} < 4,97 \cdot 10^{-2} \quad \text{für die Bedingungen 2 (große Partikel)}$$

Das Kriterium ist damit für beide Bedingungen aus Tabelle 5.1 erfüllt; d.h. es treten keine signifikanten Temperaturgradienten im Katalysatorpellet auf.

Das Vorhandensein von Konzentrations- bzw. Partialdruckgradienten im Katalysatorpellet kann ebenfalls nach Mears [94, 95] abgeschätzt werden. Wenn die Ungleichung

$$\frac{R_{O_2} \rho_p d_p^2 RT}{4 D_e p_{O_2}} < \frac{R_{O_2}}{p_{O_2} R'_{O_2}} \quad (5-8)$$

erfüllt ist, liegt der Porennutzungsgrad über 95 %, d.h. die Porendiffusion beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit nicht signifikant. Mit dem aus dem molekularen Diffusionskoeffizienten abgeschätzten effektiven Diffusionskoeffizienten [49]

$$D_e = \varepsilon / \tau_p \cdot D_{O_2,m} \approx 0,1 \cdot D_{O_2,m} \quad (5-9)$$

und \*

$$p_{O_2} \cdot R'_{O_2} = 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$$

erhält man für die Bedingungen aus Tabelle 5.1:

$$0,027 < 1,60 \quad \text{für die Bedingungen Fall 1 (kleine Partikel)}$$

$$2,67 > 1,60 \quad \text{für die Bedingungen Fall 2 (große Partikel)}$$

Für die kleinen Partikel, die in den experimentellen Untersuchungen eingesetzt wurden, liegt kein Porendiffusionseinfluß vor. Dagegen kann im Fall der großen Partikel ein Porendiffusionseinfluß insbesondere bei höheren Reaktionstemperaturen ( $T > 570 \text{ K}$ ) nicht ausgeschlossen werden.

---

\* Die Ableitung  $R'_{O_2} = dR_{O_2} / dp_{O_2}$  wurde berechnet für Modell A (siehe Tabelle 5.2).

## 5.2 Kinetische Modelle

### 5.2.1 Basis der kinetischen Modelle

Ein kinetisches Modell für die katalytische Oxidation von Ethan zu Essigsäure am  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{Pd}_{0,0005}\text{O}_x$ -Katalysator muß die folgenden Schlüsselbeobachtungen wiedergeben können, die sich aus den experimentellen Ergebnissen ableiten:

- (a) Die Änderung des Reaktionsweges mit der Temperatur: Während bei niedriger Temperatur Ethan über das in der Gasphase nachweisbare Zwischenprodukt Ethen zu Essigsäure oxidiert wird, dominiert bei hoher Temperatur die direkte Bildung von Essigsäure; Ethen und Essigsäure werden dann parallel gebildet. Ein geeignetes kinetisches Modell muß daher zwei Bildungswege für Essigsäure enthalten, von denen der eine bei niedriger Temperatur dominiert und der andere bei hoher Temperatur.
- (b) Die deutliche Erhöhung der Geschwindigkeit der Oxidation von Ethen zu Essigsäure bei Anwesenheit von Wasser.
- (c) Die schwache Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Ethanoxidation vom Wasserpartialdruck. In Abhängigkeit vom Wasserpartialdruck durchläuft die Geschwindigkeit der Ethanoxidation ein Maximum, dessen Auftreten ein kinetisches Modell beschreiben können muß.

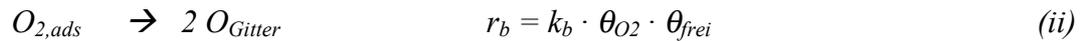
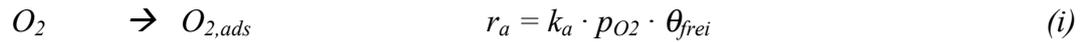
Vor Erläuterung der beiden kinetischen Modelle, werden vorab die wichtigsten Gemeinsamkeiten und Unterschiede beschrieben. Für beide Modelle gilt:

- Es müssen zwei katalytisch aktive Zentren berücksichtigt werden; kinetische Modelle, die nur ein Zentrum betrachten, können – wie bereits diskutiert – die erhaltenen Ergebnisse nicht beschreiben. Dies ist hauptsächlich eine Folge des unterschiedlichen Wassereinflusses auf die Oxidation von Ethan und die Oxidation von Ethen einerseits und andererseits auf die Bildungsgeschwindigkeit von Kohlendioxid, die vom Wasserpartialdruck praktisch unabhängig ist.
- Für die Geschwindigkeit der Reoxidation wird, gemäß dem Mars-Van-Krevelen-Mechanismus [96], angenommen, daß sie proportional zum Sauerstoffpartialdruck und der Zahl der reduzierten Zentren ist.
- Da der  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{Pd}_{0,0005}\text{O}_x$ -Katalysator die typischen Eigenschaften eines Katalysators für die heterogene Wacker-Oxidation besitzt, wie geringe Anteile von Palladium, die Fähigkeit, Redoxzyklen zu durchlaufen, und die beschleunigende Wirkung von Wasser in der Ethenoxidation, werden Konzepte aus der Literatur zur heterogenen Wacker-Oxidation verwendet, um die kinetischen Modelle abzuleiten. Die Bildung der aktiven Zentren für die Ethenoxidation durch Adsorption von Wasser wird als Voraussetzung dafür angesehen, daß eine Umsetzung von Ethen zu Essigsäure stattfinden kann.

Die beiden Modelle unterscheiden sich in den beiden Sachverhalten:

- Die selektiven Oxidationsreaktionen zu Ethen und Essigsäure auf der einen Seite und die Bildung von Kohlendioxid auf der anderen Seite werden unterschiedlich beschrieben. In Modell A wird angenommen, daß an einem der katalytischen Zentren die Oxidation von Ethan zu Ethen, die direkte Bildung von Essigsäure aus Ethan, die über ein Intermediat an der Oberfläche verläuft, und die Totaloxidation ablaufen können. Daneben gibt es ein zweites Zentrum, das ausschließlich die selektive Oxidation von Ethen zu Essigsäure über den Wacker-Mechanismus katalysiert. Im Gegensatz dazu wird in Modell B davon ausgegangen, daß alle selektiven Reaktionsschritte an einem einzigen katalytischen Zentrum ablaufen während am zweiten Zentrum ausschließlich die Totaloxidationsreaktionen erfolgen.
- Die Abhängigkeit der Ethanoxidation vom Wasserpartialdruck wird in den Modellen A und B unterschiedlich wiedergegeben. Die beiden betrachteten Varianten werden im Zusammenhang mit den weiter unten angegebenen Reaktionsschemata erläutert.

Auf Basis einer mechanistisch basierten Formulierung der Ethanoxidation zu Essigsäure, die in den mittleren und unteren Teilen von Abbildung 5.1 (Seite 82) und Abbildung 5.2 (Seite 85) dargestellt ist, wurden Geschwindigkeitsansätze für jede Reaktion des Modells A und des Modells B formuliert (Tabelle 5.2 und Tabelle 5.3). In der Formulierung des Mechanismus wurde das Ziel verfolgt, mit einer möglichst kleinen Anzahl an Reaktionsschritten die experimentellen Ergebnisse wiedergeben zu können; d.h. bei der Formulierung der Reaktionen wurde nicht jeder Elementarschritt betrachtet. Vielmehr wurde für eine Folge von Reaktionsschritten ein Schritt als geschwindigkeitsbestimmend angesehen. Z.B. wurde für Reaktion Nr. 9 (Tabelle 5.2), die tatsächlich eine Folge von Oxidationsschritten darstellt, die Aktivierung von Ethan am Zentrum „Z-O“ als geschwindigkeitsbestimmender Schritt betrachtet. D.h. dieser Schritt beschreibt die Geschwindigkeit der Kohlendioxidbildung aus Ethan. Da das Gleichgewicht der Oxidationsreaktion auf der Seite der Produkte liegt, wurde die zugehörige Rückreaktion nicht betrachtet. Diese Annahmen führen zu einem Geschwindigkeitsgesetz, in dem die Geschwindigkeit proportional zum Partialdruck von Ethan und der Konzentration der Zentren „Z-O“ ist. Adsorptions- und Desorptionsreaktionen wurden als Elementarschritte formuliert. Außerdem wurde Langmuir-Adsorption vorausgesetzt, d.h. es wird angenommen, daß alle Adsorptionsplätze, unabhängig vom Grad der Bedeckung, gleiche Energie besitzen. Die Geschwindigkeitskonstante der Desorption wird ausgedrückt als Quotient der Geschwindigkeitskonstante der Adsorption ( $k_i$ ) und der Gleichgewichtskonstante der Adsorption ( $K_i$ ). Für die Reoxidation des Katalysators wird in der Literatur oft ein Verlauf in zwei Schritten angenommen [97, 98]; zunächst wird im ersten Schritt ein Sauerstoffmolekül reversibel am Katalysator adsorbiert. Anschließend findet eine Dissoziation statt:



Da die Pulsexperimente im TAP-Reaktor (siehe Abschnitt 4.1.7) gezeigt haben, daß kein adsorbierter Sauerstoff an der Katalysatoroberfläche existiert, muß Reaktion (ii) für den hier untersuchten Katalysator sehr viel schneller als Reaktion (i) sein. Daher ist die Geschwindigkeit der Reoxidation durch die erste Gleichung gegeben; die Geschwindigkeitsansätze in Tabelle 5.2 und Tabelle 5.3 wurden dementsprechend formuliert (in Tabelle 5.2 Gl. 4, 5 und in Tabelle 5.3 Gl. 6, 12).

Im oberen Teil von Abbildung 5.1 (für Modell A) bzw. Abbildung 5.2 (für Modell B) ist das Reaktionsschema dargestellt, daß dem jeweiligen kinetischen Modell zugrunde liegt. Auf jedem Reaktionspfeil ist das Zentrum angegeben, an dem der Reaktionsschritt abläuft; die ebenfalls angegebene Nummer dient der Zuordnung der Reaktion zu den Geschwindigkeitsansätze in Tabelle 5.2 (für Modell A) bzw. Tabelle 5.3 (für Modell B). Die Abkürzungen für die unterschiedlichen Zustände des katalytischen Zentrums, z.B. „Z–O“ oder „T–O“ für die oxidierte Form von Zentrum Z bzw. T, die in der Formulierung der Geschwindigkeitsansätze benutzt wurden (Tabelle 5.2, Tabelle 5.3), sind ebenfalls in Abbildung 5.1 bzw. Abbildung 5.2 angegeben.

### 5.2.2 Modell A

(siehe Abbildung 5.1, Tabelle 5.2)

Der Wechsel im Reaktionsverlauf mit der Temperatur wird in Modell A berücksichtigt, indem sowohl eine Folgereaktion zu Essigsäure über Ethen als Zwischenprodukt, das in der Gasphase auftaucht (Reaktionen 1, 3, 6), als auch eine quasi-direkte Oxidation von Ethan zu Essigsäure, die über ein Intermediat auf der Katalysatoroberfläche verläuft (Reaktionen 1, 2), betrachtet werden.

Zur Erklärung der starken Beschleunigung der Ethenoxidation zu Essigsäure in Gegenwart von Wasser wird angenommen, daß das katalytische Zentrum nur für diese Reaktion aktiv ist, wenn es – in Analogie zur heterogenen Wacker-Oxidation – Hydroxylgruppen trägt. Durch Adsorption von Wasser an der oxidierten Form „X–O“ des Zentrums X wird die für die heterogene Wacker-Oxidation aktive Form „X–OHOH“ gebildet (Reaktion 8). Daher ist die Adsorption von Wasser eine Voraussetzung, um Ethen zu Essigsäure umsetzen zu können. Da die Konzentration der aktiven Form „X–OHOH“ des Zentrums X mit dem Wasserpartialdruck zunimmt, nimmt auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Wacker-Oxidation (Reaktion 3) mit dem Wasserpartialdruck zu.

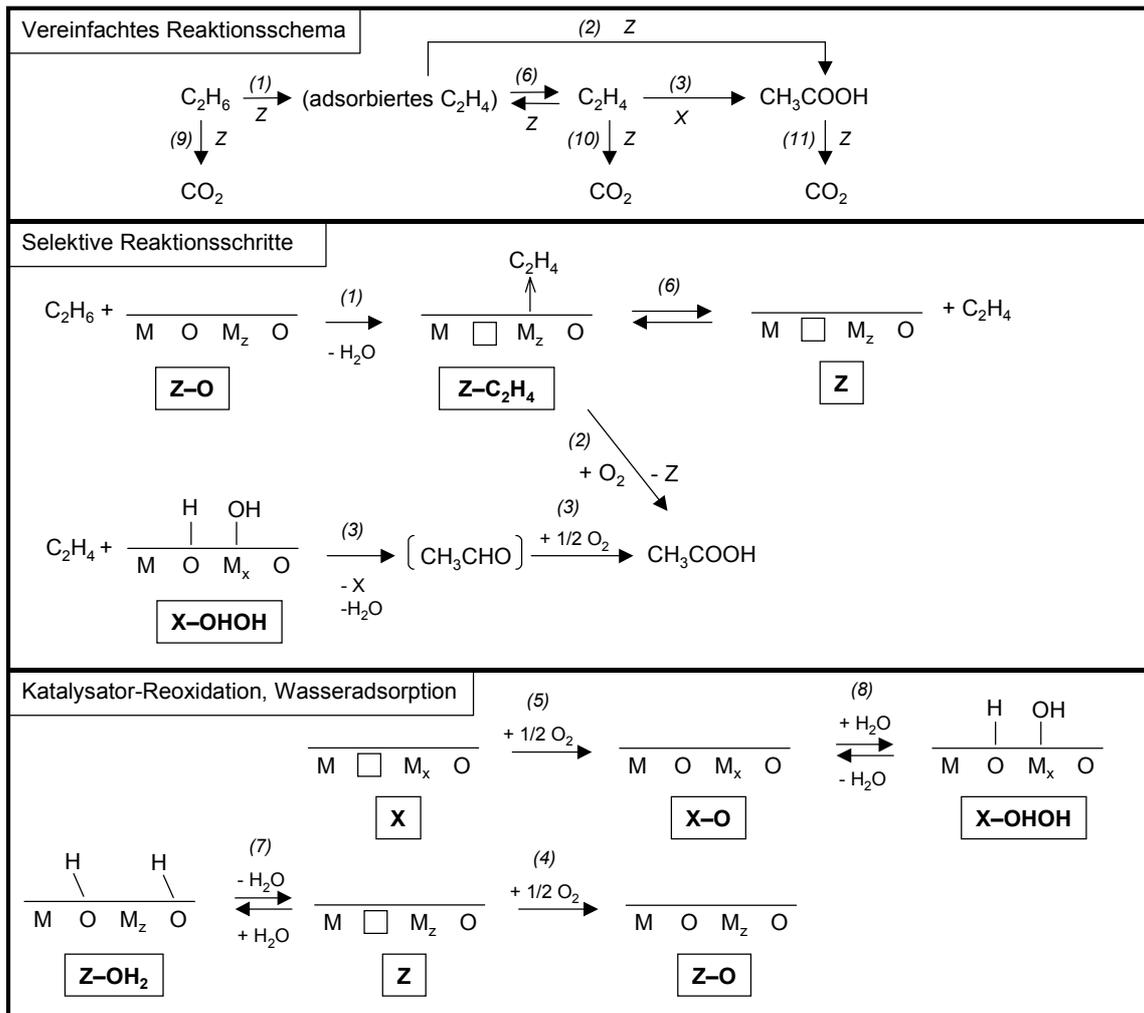


Abbildung 5.1: Reaktionsschema und vereinfachte mechanistische Basis zu Modell A. Die Zahlen in Klammern dienen der Zuordnung zu den Geschwindigkeitsansätzen in Tabelle 5.2; Sauerstoff-Fehlstellen sind durch ein leeres Quadrat angedeutet.

Für die Ethanoxidation hatte sich ein deutlich geringerer Wassereinfluß als für die Ethenoxidation ergeben (siehe Abschnitt 4.1.3). Der Ethanumsatz zeigt mit steigendem Wasserdampfdruck ein schwach ausgeprägtes Maximum, das in Modell A in folgender Weise berücksichtigt ist: Die Oxidation von Ethan zu Ethen erfolgt am Zentrum Z, das dazu in oxidierter Form „Z-O“ vorliegen muß. Dies entspricht einer Aktivierung von Ethan (C-H-Bindungsbruch) an der starken Base O<sup>2-</sup>. Die reduzierte Form „Z“ ist inaktiv für die Ethanoxidation, kann aber Ethen und Wasser adsorbieren. Die Adsorption von Ethen (Reaktion 6) bzw. von Wasser (Reaktion 7) führt damit zur Blockierung der reduzierten Zentren „Z“. Als Folge der Adsorption von Wasser nimmt neben der Konzentration der Zentren „Z“ auch die Konzentration der oxidierten Zentren „Z-O“ ab. Da die Geschwindigkeit der Ethanoxidation proportional zur Konzentration der Zentren „Z-O“ ist, führt die Adsorption von Ethen bzw. Wasser indirekt zu einer Verringerung der Geschwindigkeit

Tabelle 5.2: Reaktionen, Geschwindigkeitsansätze und optimale Parameter der Geschwindigkeitskonstanten für Modell A

| j  | Reaktion   | Geschwindigkeitsansatz  | Geschw. Konstante bei 539 K   | E <sub>a</sub> oder ΔH <sub>ads</sub>                    |
|--|--|---|---|--|
| <i>Ethan Aktivierung (Bildung adsorbierten Ethens)</i> |  |   |   |  |
| 1  | $C_2H_6 + Z-O \longrightarrow Z-C_2H_4 + H_2O$                                       | $r_1 = k_1 p_{C_2H_6} \theta_{Z-O}$                           | $k_1 = 1,665 \cdot 10^{-9} \text{ mol (s kg Pa)}^{-1}$  | 99,7 kJ·mol <sup>-1</sup>                                |
| <i>Bildung der Essigsäure</i>                          |  |   |   |  |
| 2  | $Z-C_2H_4 + O_2 \longrightarrow Z + CH_3COOH$  | $r_2 = k_2 p_{O_2} \theta_{Z-C_2H_4}$                         | $k_2 = 1,251 \cdot 10^{-9} \text{ mol (s kg Pa)}^{-1}$  | 92,6 kJ·mol <sup>-1</sup>                                |
| 3  | $C_2H_4 + X-OHOH + 0,5 O_2 \longrightarrow CH_3COOH + X + H_2O$                      | $r_3 = k_3 p_{C_2H_4} \theta_{X-OHOH}$                        | $k_3 = 1,254 \cdot 10^{-5} \text{ mol (s kg Pa)}^{-1}$  | 144 kJ·mol <sup>-1</sup>                                 |
| <i>Katalysator-Reoxidation</i>                         |  |   |   |  |
| 4  | $0,5 O_2 + Z \longrightarrow Z-O$  | $r_4 = k_4 p_{O_2} \theta_Z$                                  | $k_4 = 1,713 \cdot 10^{-8} \text{ mol (s kg Pa)}^{-1}$  | 123 kJ·mol <sup>-1</sup>                                 |
| 5  | $0,5 O_2 + X \longrightarrow X-O$  | $r_5 = k_5 p_{O_2} \theta_X$                                  | $k_5 = 4,453 \cdot 10^{-9} \text{ mol (s kg Pa)}^{-1}$  | 85,2 kJ·mol <sup>-1</sup>                                |
| <i>Adsorption / Desorption von Ethen und Wasser</i>    |  |   |   |  |
| 6  | $C_2H_4 + Z \rightleftharpoons Z-C_2H_4$   | $r_6 = k_6 p_{C_2H_4} \theta_Z - k_6 / K_6 \theta_{Z-C_2H_4}$ | $k_6 = 6,633 \cdot 10^{-8} \text{ mol (s kg Pa)}^{-1}$<br>$K_6 = 2,484 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ | -137 kJ·mol <sup>-1</sup><br>-176 kJ·mol <sup>-1</sup>   |
| 7  | $H_2O + Z \rightleftharpoons Z-OH_2$   | $r_7 = k_7 p_{H_2O} \theta_Z - k_7 / K_7 \theta_{Z-OH_2}$     | —<br>$K_7 = 1,359 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$  | —<br>-220 kJ·mol <sup>-1</sup>                           |
| <i>Bildung der Wacker-ähnlichen Zentren</i>            |  |   |   |  |
| 8  | $X-O + H_2O \rightleftharpoons X-OHOH$   | $r_8 = k_8 p_{H_2O} \theta_{X-O} - k_8 / K_8 \theta_{X-OHOH}$ | $k_8 = 2,634 \cdot 10^{-9} \text{ mol (s kg Pa)}^{-1}$<br>$K_8 = 5,396 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$ | -25,7 kJ·mol <sup>-1</sup><br>-38,8 kJ·mol <sup>-1</sup> |
| <i>Unselektive Reaktionsschritte</i>                   |  |   |   |  |
| 9  | $C_2H_6 + Z-O + 3 O_2 \longrightarrow [ * ] \longrightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O + Z$     | $r_9 = k_9 p_{C_2H_6} \theta_{Z-O}$                           | $k_9 = 3,363 \cdot 10^{-10} \text{ mol (s kg Pa)}^{-1}$   | 123 kJ·mol <sup>-1</sup>                                 |
| 10   | $C_2H_4 + Z-O + 2,5 O_2 \longrightarrow [ * ] \longrightarrow 2 CO_2 + 2 H_2O + Z$   | $r_{10} = k_{10} p_{C_2H_4} \theta_{Z-O}$                     | $k_{10} = 2,019 \cdot 10^{-8} \text{ mol (s kg Pa)}^{-1}$   | 43,3 kJ·mol <sup>-1</sup>                                |
| 11   | $CH_3COOH + Z-O + 1,5 O_2 \longrightarrow [ * ] \longrightarrow 2 CO_2 + 2 H_2O + Z$ | $r_{11} = k_{11} p_{HOac} \theta_{Z-O}$                       | $k_{11} = 2,892 \cdot 10^{-9} \text{ mol (s kg Pa)}^{-1}$   | 105 kJ·mol <sup>-1</sup>                                 |

der Ethanoxidation. Bei geringen Wasserpartialdrücken dominiert die Adsorption von Ethen an den reduzierten Zentren „Z“, da die Ethenkonzentration unter diesen Bedingungen am höchsten ist. Als Folge der Adsorption von Ethen wird bei geringen Wasserpartialdrücken die Konzentration der „Z–O“-Zentren und damit die Geschwindigkeit der Ethanoxidation reduziert. Wenn der Wasserpartialdruck erhöht wird, wird auch die Wacker-Oxidation beschleunigt, da mehr Zentren für die Wacker-Oxidation „X–OHOH“ gebildet werden. Dies führt zu einem Rückgang der Ethenkonzentration in der Gasphase und damit auch zu einem Rückgang der Konzentration der Zentren Z, die durch Adsorption von Ethen blockiert werden. Als Folge davon steigt auch die Geschwindigkeit der Ethanoxidation an.

Die Adsorption von Wasser an den reduzierten Zentren „Z“ ist nur bei hohen Wasserpartialdrücken von Bedeutung, wo sie den Rückgang der Geschwindigkeit der Ethanoxidation verursacht. Die unselektiven Oxidationsreaktionen zu Kohlendioxid und die Aktivierung von Ethan erfolgen an einem katalytischen Zentrum Z. Die drei berücksichtigten Totaloxidationsreaktionen werden initiiert durch die Reaktion von Ethan, Ethen bzw. Essigsäure mit der aktiven oxidierten Form des Zentrums „Z–O“ (Reaktionen 9, 10, 11).

Als Ergänzung zu den Geschwindigkeitsansätzen in Tabelle 5.2 sind im Anhang A-3 die mathematischen Gleichungen zur Berechnung der Bedeckungsgrade für die Adsorbate an den Zentren Z und X sind für das Modell A angegeben.

### 5.2.3 Modell B

(Abbildung 5.2, Tabelle 5.3)

Der Wechsel im Reaktionsverlauf mit steigender Temperatur wird in Modell B auf ähnliche Art berücksichtigt wie in Modell A (siehe Reaktionsschema in Abbildung 5.2). Wie zuvor werden sowohl eine Folgereaktion von Ethan zu Essigsäure, die über Ethen als Zwischenprodukt verläuft (Reaktion 1, 2, 4, 5), und eine quasi-direkte Reaktion von Ethan zu Essigsäure (Reaktion 1, 3, 5) betrachtet. Die zwei katalytischen Zentren im Modell B sind ein Zentrum Z für selektive Oxidationsreaktionen und ein Zentrum T für Totaloxidationsreaktionen (Reaktionen 9, 10, 11). Der Hintergrund für die Annahme eines Zentrums, das nur die Totaloxidationsreaktionen katalysiert, besteht darin, daß bei der Präparation des Katalysators bestimmte unerwünschte Phasen ( $\text{MoO}_3$ ) entstehen, die ausschließlich die Totaloxidation katalysieren. Die Reaktionen an diesem Zentrum T wurden nicht in die Abbildung 5.2 aufgenommen. Für dieses Zentrum T werden zwei Formen unterschieden: die oxidierte Form „T–O“ und die reduzierte Form „T“. Alle Reaktionen des Modells B sind mit den zugehörigen Geschwindigkeitsansätzen in Tabelle 5.3 aufgeführt.

Der Hauptunterschied zwischen Modell A und Modell B liegt in der Aktivierung des Ethans, die auf verschiedene Weise erfolgt: In Modell B wird angenommen, daß die Oberfläche des Katalysators sowohl für die Oxidation von Ethan als auch für die Oxidation von Ethen durch Adsorption von Wasser aktiviert wird.

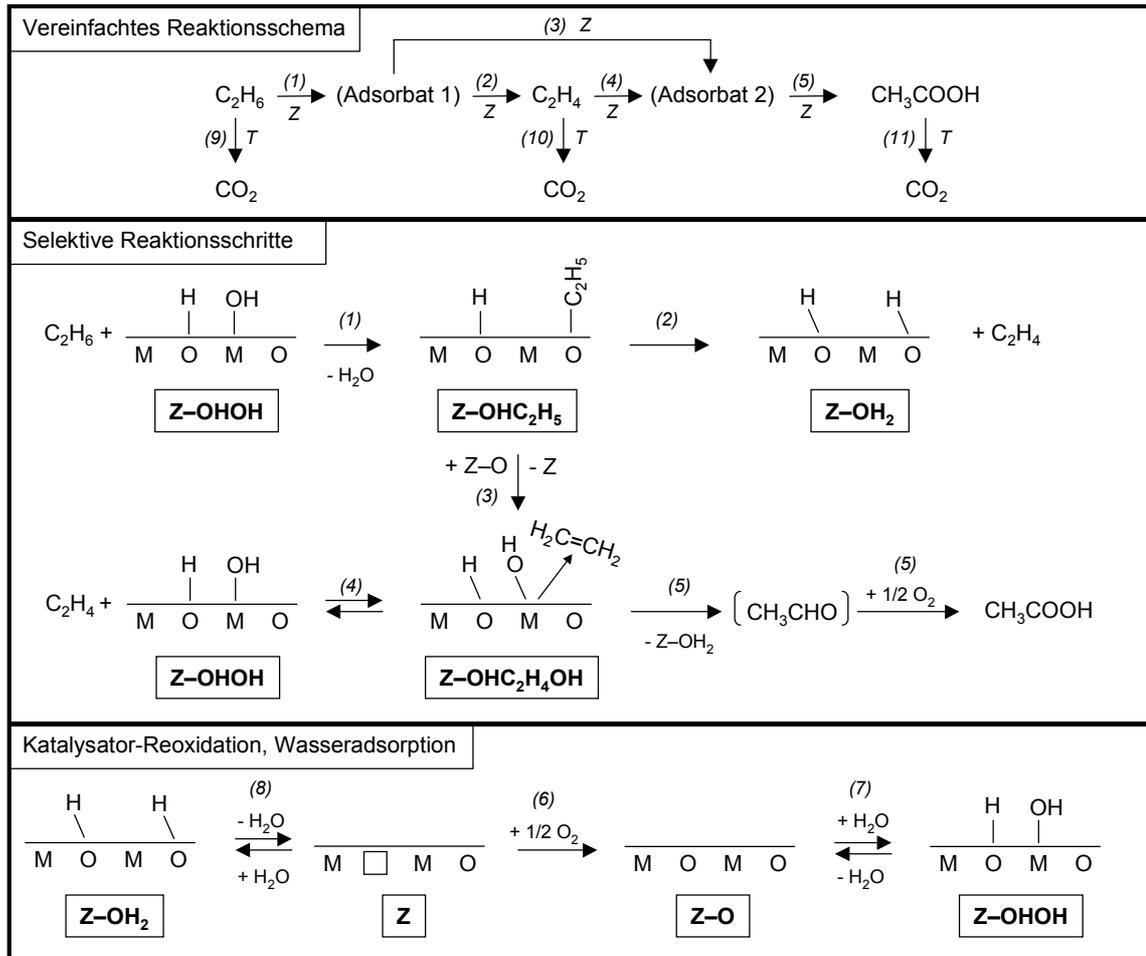


Abbildung 5.2: Reaktionsschema und vereinfachte mechanistische Basis zu Modell B; Die Zahlen in Klammern dienen der Zuordnung zu den Geschwindigkeitsansätzen in Tabelle 5.3; Sauerstoffleerstellen sind durch ein leeres Quadrat angedeutet.

Auf diese Weise kann Modell B sowohl den Anstieg der Geschwindigkeit der Ethanoxidation mit steigendem Wasserpartialdruck als auch den Anstieg der Geschwindigkeit der Ethenoxidation mit steigendem Wasserpartialdruck beschreiben. Da die Adsorption von Wasser auch an der reduzierten Form „Z“ erfolgen kann (Reaktion 8), kann die Geschwindigkeit der Ethanoxidation durch Erhöhung des Wasserpartialdruckes nicht über einen bestimmten Grenzwert erhöht werden; Wasser verlangsamt die Reoxidation des Katalysators durch Adsorption an der reduzierten Form „Z“ und damit indirekt auch die Ethanoxidation. Die aktive hydroxylierte Form „Z-OHOH“ von Zentrum Z entsteht durch Adsorption von Wasser am oxidierten Zentrum „Z-O“ (Reaktion 7)

Es bestehen zwei weitere geringfügige Unterschiede zu Modell A. Zum einen wird in Modell B das Intermediat „Z-OHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH“ in der heterogenen Wacker-Oxidation berücksichtigt und zum anderen wird die Adsorption von Ethen an der reduzierten Form „Z“ des Zentrums Z nicht berücksichtigt. Die Betrachtung dieser Adsorption von Ethen war in Modell A die Grundvoraussetzung dafür, die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Ethan-

oxidation vom Wasserpartialdruck beschreiben zu können. Diese ist in Modell B jedoch auf eine andere Art berücksichtigt.

Tabelle 5.3: Reaktionen und Geschwindigkeitsansätze für Modell B

| j   | Reaktion   | Geschwindigkeitsansatz  |
|---|--|---|
| <i>Reaktionen am selektiven Zentrum Z</i>   |  |   |
| 1   | $C_2H_6 + Z-OHOH \longrightarrow Z-OHC_2H_5 + H_2O$            | $r_1 = k_1 p_{C_2H_6} \theta_{Z-OHOH}$                                |
| 2   | $Z-OHC_2H_5 \longrightarrow C_2H_4 + Z-OH_2$                   | $r_2 = k_2 \theta_{Z-OHC_2H_5}$                                       |
| 3   | $Z-OHC_2H_5 + Z-O \longrightarrow Z-OHC_2H_4OH + Z$            | $r_3 = k_3 \theta_{Z-OHC_2H_5}$                                       |
| 4   | $C_2H_4 + Z-OHOH \rightleftharpoons Z-OHC_2H_4OH$              | $r_4 = k_4 p_{C_2H_4} \theta_{Z-OHOH} - k_{r4} \theta_{Z-OHC_2H_4OH}$ |
| 5   | $Z-OHC_2H_4OH + 0,5 O_2 \longrightarrow CH_3COOH + Z-OH_2$     | $r_5 = k_5 \theta_{Z-OHC_2H_4OH}$                                     |
| 6   | $Z + 0,5 O_2 \longrightarrow Z-O$                              | $r_6 = k_6 p_{O_2} \theta_Z$  |
| 7   | $Z-O + H_2O \rightleftharpoons Z-OHOH$                         | $r_7 = k_7 p_{H_2O} \theta_{Z-O} - k_{r7} \theta_{Z-OHOH}$            |
| 8   | $Z-OH_2 \rightleftharpoons H_2O + Z$                           | $r_8 = k_8 \theta_{Z-OH_2} - k_{r8} p_{H_2O} \theta_Z$                |
| -----                                       |  |   |
| <i>Reaktionen am unselektiven Zentrum T</i> |  |   |
| 9   | $C_2H_6 + T-O + 3 O_2 \longrightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O + T$     | $r_9 = k_9 p_{C_2H_6} \theta_{T-O}$                                   |
| 10  | $C_2H_4 + T-O + 2,5 O_2 \longrightarrow 2 CO_2 + 2 H_2O + T$   | $r_{10} = k_{10} p_{C_2H_4} \theta_{T-O}$                             |
| 11  | $CH_3COOH + T-O + 1,5 O_2 \longrightarrow 2 CO_2 + 2 H_2O + T$ | $r_{11} = k_{11} p_{HOac} \theta_{T-O}$                               |
| 12  | $T + 0,5 O_2 \longrightarrow T-O$                              | $r_{12} = k_{12} p_{O_2} \theta_T$                                    |

### 5.3 Ergebnisse der kinetischen Modellierung

Für die optimalen Parametersätze für die beiden Modell A und B werden im folgenden die Ergebnisse, die damit in Simulationsrechnungen erhalten wurden, mit den experimentell erhaltenen Werten verglichen. Die nachfolgende Tabelle zeigt für beide kinetischen Modelle die Varianzen  $s^2$ , berechnet aus der Summe der Abweichungsquadrate SSR (Gl. (2-20), Seite 40) und der Zahl der Freiheitsgrade, die sich aus der Zahl der Parameter und der Datenpunkte ergibt.

Tabelle 5.4: Vergleich der Varianzen  $s^2$  für Modell A und B bei den einzelnen Temperaturniveaus 530 K 539 K, 576 K

| Datensatz                | Modell A              |       | Modell B              |       | $s^2(\text{B}) / s^2(\text{A})$ |
|--------------------------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|---------------------------------|
|                          | $s^2(\text{A})$       | $N_p$ | $s^2(\text{B})$       | $N_p$ |                                 |
| T = 503 K ( $N_d = 72$ ) | $8,395 \cdot 10^{-8}$ | 13    | $23,42 \cdot 10^{-8}$ | 15    | 2,79                            |
| T = 539 K ( $N_d = 87$ ) | $6,799 \cdot 10^{-7}$ | 13    | $14,36 \cdot 10^{-7}$ | 15    | 2,11                            |
| T = 576 K ( $N_d = 75$ ) | $3,858 \cdot 10^{-6}$ | 13    | $9,884 \cdot 10^{-6}$ | 15    | 2,87                            |

Zum Test, ob Modell A signifikant besser als Modell B ist, wurde der F-Test angewendet (z.B. [120]). Die Zahl der Datenpunkte  $N_d$  und die Zahl der Parameter  $N_p$ , die zur Bestimmung der Freiheitsgrade nötig sind, sind in Tabelle 5.4 angegeben. Für den F-Test wurde ein Konfidenzniveau von 99 % gewählt. Bei diesem Konfidenzniveau ist Modell A signifikant besser als Modell B, wenn  $s^2(\text{B}) / s^2(\text{A})$  größer ist als 1,85 bei der Temperatur T = 503 K, größer als 1,73 bei T = 539 K und als 1,82 bei T = 576 K. Dies ist bei allen drei Temperaturen erfüllt. Modell A beschreibt die Meßdaten damit signifikant besser als Modell B.

Dieses Ergebnis wird bestätigt durch den Vergleich der berechneten und gemessenen Molenbrüche als Funktion der modifizierten Verweilzeit, die in Abbildung 5.3 dargestellt sind. Es ist deutlich zu erkennen, daß Modell B die Bildung und die Umsetzung des Zwischenproduktes Ethen bei niedriger Temperatur und geringen Wasserpartialdrücken im Eduktstrom nicht beschreiben kann. Auch den Wechsel im Reaktionsverlauf von einer Folgereaktion von Ethan über Ethen als Zwischenprodukt zu Essigsäure, die bei niedriger Temperatur bevorzugt abläuft, zu einer parallelen Bildung von Ethen und Essigsäure, die bei hoher Temperatur dominiert, kann Modell B nicht wiedergeben. Im Gegensatz dazu beschreibt Modell A die Bildung der Produkte im Bereich der Bedingungen, die bei den Experimenten eingestellt wurden.

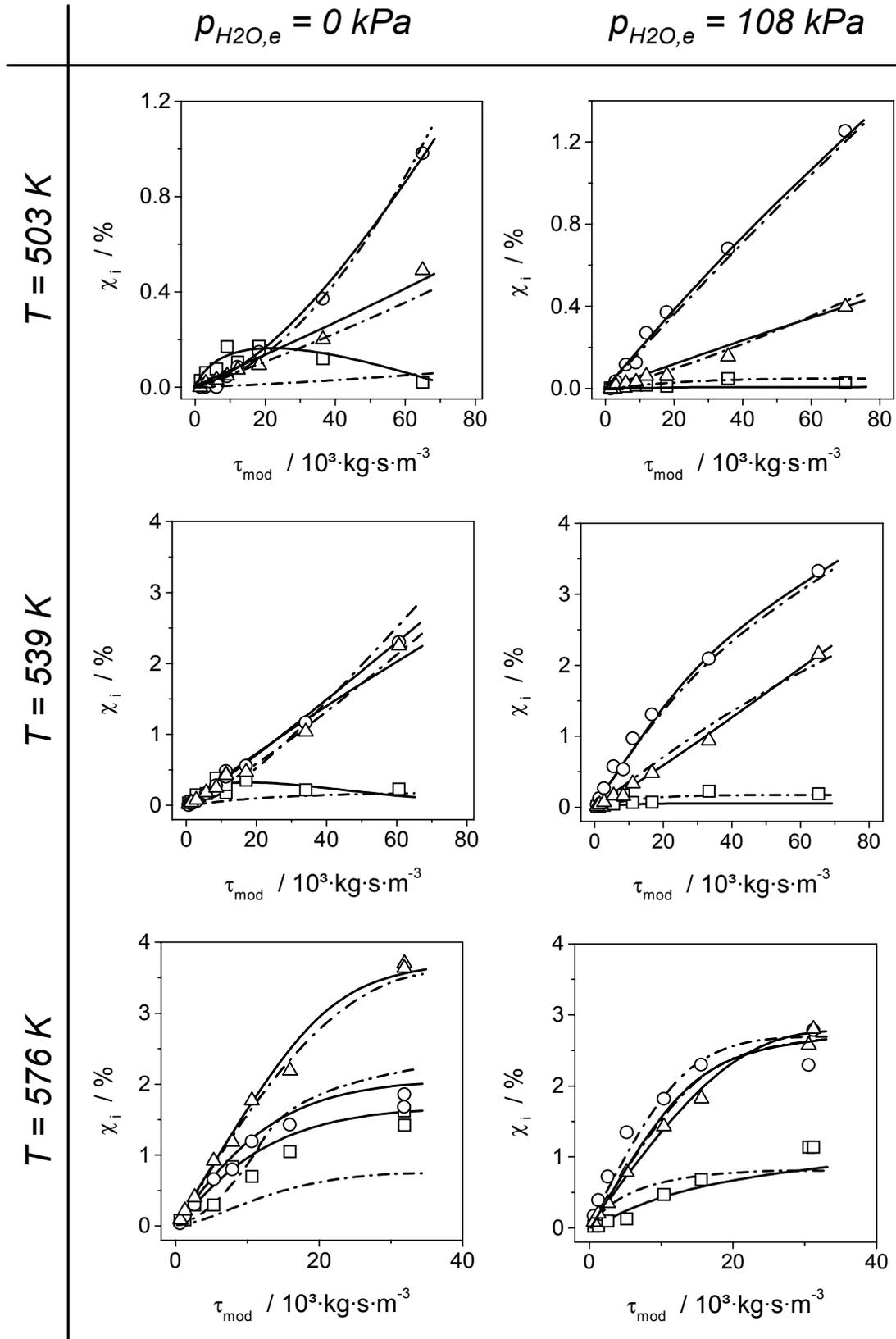
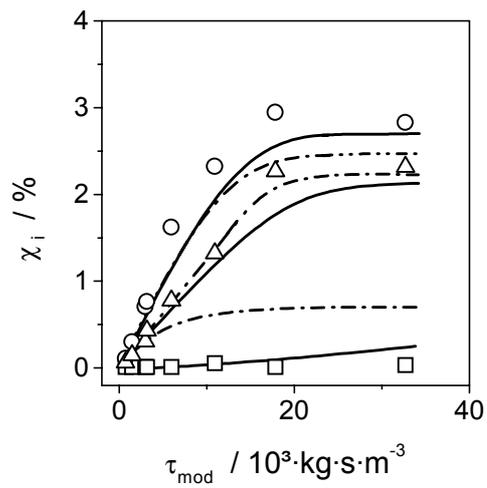
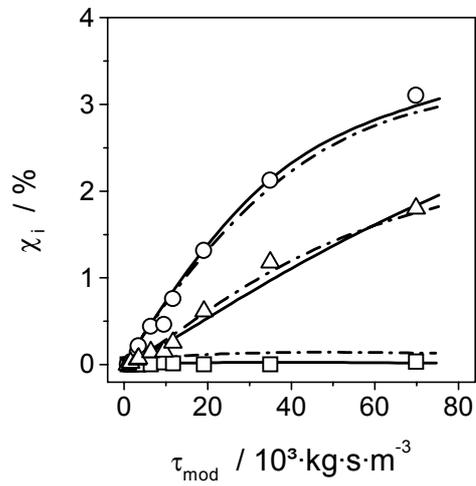
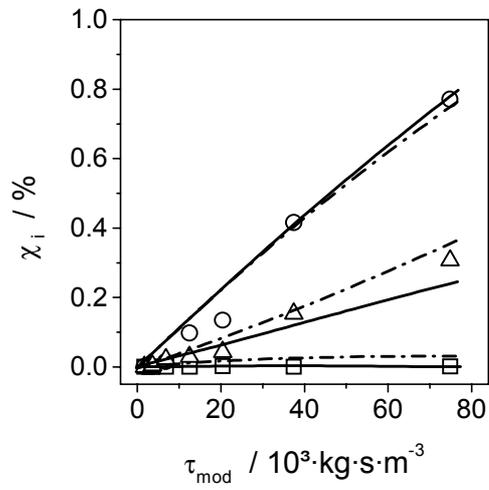


Abbildung 5.3: Vergleich der simulierten mit den gemessenen Molenbrüchen der Produkte als Funktion der modifizierten Verweilzeit für das Modell A (durchgezogene Linien) und Modell B (gestrichelte Linien)

$$p_{H_2O,e} = 320 \text{ kPa}$$



Da nur Modell A in der Lage ist, die experimentellen Daten adäquat zu beschreiben, muß Modell B und damit auch seine mechanistischen Grundlagen verworfen werden. Es muß betont werden, daß die erfolgreiche Beschreibung der experimentellen Daten mit Modell A andererseits keinen Beweis für die Richtigkeit des angenommenen Mechanismus darstellt. Es wird lediglich gezeigt, daß der dem Modell A zugrundeliegende Mechanismus plausibel ist.

Für das überlegene kinetische Modell A zeigt Abbildung 5.4 in Form eines Paritätsdiagramms einen Vergleich der experimentellen Daten mit den dazugehörigen berechneten Werten, für alle Experimente, die in der Parameterschätzung berücksichtigt wurden (siehe Abschnitt 2.4). Die Diagramme zeigen keine systematischen Abweichungen. Die gleichmäßige Streuung aller Punkte um die Diagonalen zeigt, daß die Fehler, die zu den Abweichungen führen, hauptsächlich Meßfehler sind und nicht auf einem fehlerhaften Modell beruhen.

Die optimalen kinetischen Parameter für das überlegene Modell A sind zusammen mit der jeweiligen Reaktion in Tabelle 5.2 angegeben.

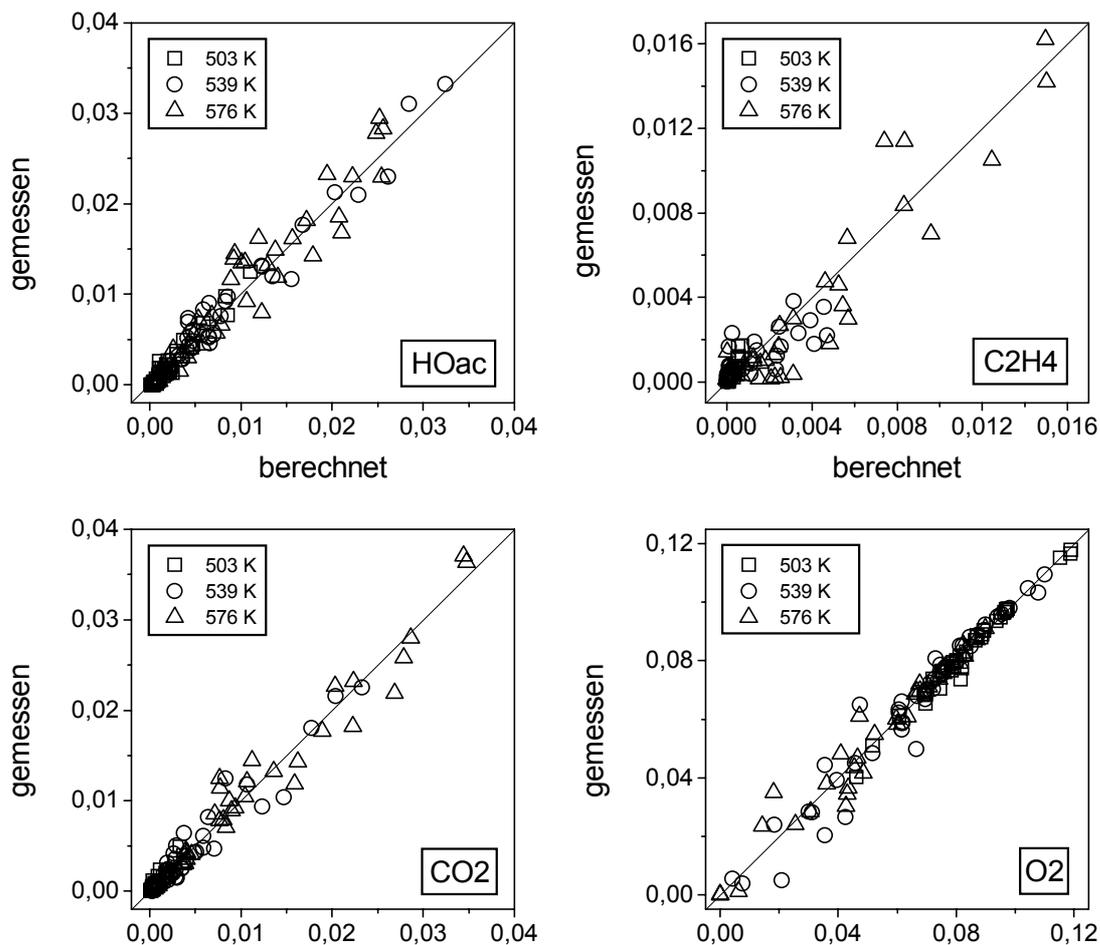


Abbildung 5.4: Paritätsdiagramm der simulierten und gemessenen Molenbrüche für Modell A; es sind alle Experimente enthalten, die in der Parametersuche berücksichtigt wurden (siehe dazu Abschnitt 2.4).

## 5.4 Diskussion

Bereits in Abschnitt 4.2.1 wurde diskutiert, welche Schritte für die Bildung von Essigsäure wahrscheinlich geschwindigkeitsbestimmend sind. Die Desorption der Essigsäure konnte als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ausgeschlossen werden, da die Bildungsgeschwindigkeit von Essigsäure in der Oxidation von Ethen an dem  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{Pd}_{0,0005}\text{O}_x$ -Katalysator wesentlich über der bei der Oxidation von Ethan liegt. Diese Ergebnisse hatten außerdem gezeigt, daß die Reoxidation des Katalysators ebenfalls nicht geschwindigkeitsbestimmend sein kann, da die Sauerstoffaufnahme bei der Ethanoxidation mit  $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  bei  $T = 539 \text{ K}$  deutlich unter der in der Ethenoxidation von  $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  bei  $T = 520 \text{ K}$  liegt. In Abhängigkeit vom Wasserpartialdruck und der Temperatur wurden für die Bildung von Essigsäure folgende Schritte als geschwindigkeitsbestimmende diskutiert:

- Die Aktivierung von Ethan ist bei niedriger Temperatur ( $< 539 \text{ K}$ ) geschwindigkeitsbestimmend.
- Bei hoher Temperatur ( $576 \text{ K}$ ) und wasserfreiem Edukt (bzw. geringem Wasserpartialdruck) ist die Umsetzung von Ethen zu Essigsäure eine zweite Reaktion, die mit ähnlicher Geschwindigkeit abläuft, und damit die Bildungsgeschwindigkeit der Essigsäure bestimmt. Wenn die Umsetzung von Ethen zu Essigsäure durch Erhöhung des Wasserpartialdruckes beschleunigt wird, dann ist die Aktivierung von Ethan wie bei niedriger Temperatur allein geschwindigkeitsbestimmend.

Die Betrachtung der Werte für die kinetischen Parameter, die zu den Totaloxidationsreaktionen in Modell A gehören, geben einen Einblick, auf welche Weise die Kohlendioxidbildung erfolgt. Da alle Geschwindigkeitskonstanten für die gleiche Temperatur von  $539 \text{ K}$  angegeben sind, kann aus den Zahlenwerten direkt abgelesen werden, daß Kohlendioxid bei dieser Temperatur und typischen Reaktionsbedingungen (wie in Abbildung 5.3) zu etwa gleichem Umfang aus Ethan, Ethen und Essigsäure gebildet wird. Die unterschiedlichen Aktivierungsparameter der Totaloxidationsreaktionen zeigen, daß bei niedriger Temperatur Kohlendioxid vermehrt aus Ethen gebildet wird und daß bei hoher Temperatur die Bildung aus Ethan dominiert.

Die Überlegenheit von Modell A bestätigt die Vermutung aus der Diskussion der experimentellen Ergebnisse (Abschnitt 4.2.1) über die Rolle, die Palladium in der Oxidation von Ethan zu Essigsäure an dem hier untersuchten Katalysator spielt. Palladium ist, wie die Literatur zeigt, für eine effektive heterogene Wacker-Oxidation notwendig (Abschnitt 1.2.3). Im Vergleich zum  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$ -Katalysator zeigt der hier verwendete Palladium-dotierte Katalysator  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{Pd}_{0,0005}\text{O}_x$  eine deutlich höhere Selektivität zu Essigsäure von typischerweise etwa 80 %, im Vergleich zu 26 %, die für den Palladium-freien Katalysator von Thorsteinson et al. angegeben werden [11]. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß mit der Einführung von Palladium in den  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$ -Katalysator auch eine deutliche

Aktivität für die Wacker-Oxidation eingeführt wurde, die es erlaubt, das gebildete Ethen schnell in Essigsäure umzusetzen. Mit dieser Erklärung ist auch verständlich, warum die Selektivität zu Essigsäure auf Kosten der Selektivität zu Ethen ansteigt, wenn Palladium zum  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$ -Katalysator hinzugefügt wird. Von Borchert et al. [24] werden Ergebnisse sowohl für den Katalysator mit als auch ohne Palladium angegeben, die zeigen, daß die Geschwindigkeit der Ethanoxidation nur geringfügig von Palladium beeinflusst wird ( $X_{\text{C}_2\text{H}_6} = 9\%$  ohne bzw.  $X_{\text{C}_2\text{H}_6} = 10\%$  mit Pd). Dies bestätigt die Annahme, daß Palladium hauptsächlich die Oxidation von Ethen zu Essigsäure beeinflusst. In Übereinstimmung mit Modell A kann eine leichte Zunahme des Ethanumsatzes durch Addition von Palladium erwartet werden. Im Vergleich zum Palladium-freien Katalysator wird die Geschwindigkeit der Ethanoxidation nach Modell A dadurch erhöht, daß durch die beschleunigte Umsetzung von Ethen zu Essigsäure weniger Zentren Z durch Ethen blockiert werden.

Wie Evnin et al. [43] gezeigt haben, kann Palladium die Reduzierbarkeit von Vanadiumoxid beeinflussen: bei Dotierung mit Palladium kann Vanadium(V)oxid bereits bei niedrigeren Temperaturen Redoxzyklen ( $\text{V}^{5+} \leftrightarrow \text{V}^{4+}$ ) durchlaufen als ohne Palladium. Für den in dieser Arbeit untersuchten Katalysator könnte dieser Sachverhalt ebenfalls von Bedeutung sein. Da jedoch keine vergleichende Messungen an Pd-freiem  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$  durchgeführt wurden, sind keine Aussagen darüber möglich, ob Palladium die Reduzierbarkeit beeinflusst.

Im folgenden wird für das überlegene kinetische Modell A die Bestimmtheit der Parameter, die Linearität des Modells (Reaktormodell inkl. Kinetik) und die Korrelationen zwischen einzelnen Parametern analysiert. Eine empfehlenswerte Methode diese Informationen zu gewinnen, stellt nach Bates und Watts [53] die Berechnung der „Conditional-Joint-Parameter-Likelihood“-Regionen dar, die für Modell A in Abbildung 5.5 grafisch für verschiedene Konfidenzniveaus dargestellt sind. Wolf und Moros [56] haben gezeigt, daß aus den Diagrammen der „Conditional-Joint-Parameter-Likelihood“-Regionen ermittelt werden kann, ob bestimmte Reaktionen im Vergleich zu anderen schnell ablaufen oder ob das Gleichgewicht bei bestimmten Reaktionen schnell eingestellt ist. Außerdem kann erkannt werden, ob bestimmte Parameter miteinander korreliert sind. Korrelationen zeigen sich als langgezogene „Täler“, entlang deren Minimum die beiden Parameter verändert werden können, ohne die Zielfunktion zu beeinflussen.

Für lineare Modelle ist die Form der „Conditional-Joint-Parameter-Likelihood“-Regionen ähnlich einer Ellipse. Je exakter ein Parameter bestimmt ist, desto stärker ist die Ellipse in der Richtung dieses Parameters gestaucht. Für Modell A findet man für einige Parameterpaare diese ellipsen-ähnliche Form (z.B.  $k_1/k_2$ ,  $k_1/k_6$ ,  $k_2/k_6$ ,  $k_2/K_6$ ,  $k_2/k_9$ ,  $k_2/k_{10}$ ,  $k_2/k_{11}$ ). Im Gegensatz dazu zeigen andere Konturdiagramme erhebliche Abweichungen von der Ellipsen-Form, die darauf hinweisen, daß diese Parameter miteinander korreliert sind oder daß Modell A in bezug auf den oder die Parameter nichtlinear ist. Ein typisches Diagramm für zwei linear korrelierte Parameter stellt das Diagramm von  $k_6$  gegen  $K_6$  dar. Als Folge der Korrelation sind

alle Plots von  $k_6$  und  $K_6$  gegen einen anderen Parameter sehr ähnlich. Nach Wolf und Moros [56] zeigt die starke Korrelation zwischen der Adsorptionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_6$  und der Gleichgewichtskonstanten der Adsorption  $K_6$ , daß das Gleichgewicht dieser Reaktion, die Adsorption von Ethen am reduzierten Zentrum „Z“ schnell eingestellt ist. Für Parameter  $K_7$  zeigen alle Diagramme „Täler“, die zu beiden Seiten offen sind. Dies bedeutet für die zugehörige Reaktion, die Adsorption von Wasser am reduzierten Zentrum „Z“, daß sie bei  $T = 539$  K und den in den Experimenten eingestellten Partialdrücken bedeutungslos ist. Wenn alle Konturdiagramme eines Parameters zur rechten Seite bzw. nach oben offen sind, kann für die zugehörige Reaktion geschlußfolgert werden, daß sie nicht geschwindigkeitsbestimmend ist, da ihre Geschwindigkeitskonstante erhöht werden kann, ohne deutliche Änderungen in der Modellvorhersage zu verursachen. Diese Form der Konturdiagramme wurde für die Parameter  $k_3$  und  $K_8$  gefunden. Die Konturdiagramme von  $k_3$  ermöglichen daher die Schlußfolgerung, daß die heterogene Wacker-Oxidation (Reaktion 3) schnell ist im Vergleich zur Bildung der aktiven Form „X–OHOH“ des Wacker-Zentrums X (Reaktion 8). Die Form des Konturdiagramms für  $K_8$  zeigt, daß die Geschwindigkeit der Desorption des Wassers vom Zentrum X (Reaktion 8), die sich aus dem Quotienten  $k_8 / K_8$  ergibt, im Vergleich zur Adsorption so langsam ist, daß sie nicht relevant ist.

Für die Bildung von Kohlendioxid werden für den kinetischen Parameter der Totaloxidation von Ethan die kleinsten „Conditional-Joint-Parameter-Likelihood“-Regionen aller Totaloxidationsreaktionen gefunden. Die größeren „Conditional-Joint-Parameter-Likelihood“-Regionen für die Parameter der Totaloxidation von Ethen und Essigsäure zeigen, daß die zugehörigen kinetischen Parameter statistisch weniger exakt bestimmt sind als bei der Totaloxidation von Ethan.

Im folgenden Abschnitt wird diskutiert, ob die Parameter, die für das Modell A gefunden wurden (Tabelle 5.2), physikalisch sinnvoll sind. In Übereinstimmung mit Van't Hoff's Gesetz wurden negative Werte für die Adsorptionenthalpien erhalten (Reaktionen 6, 7, 8). Darüber hinaus sind die Aktivierungsenergien der Reaktionen 1 bis 5 und 9 bis 11 positiv, wie es zu erwarten ist. Für die Geschwindigkeitskonstante  $k_6$ , die zur Adsorption von Ethen gehört, wurde jedoch eine stark negative Aktivierungsenergie gefunden. Wie aus den zuvor diskutierten „Conditional-Joint-Parameter-Likelihood“-Regionen hervorgeht, sind die Parameter  $k_6$  und  $K_6$  des Modells A stark miteinander korreliert (Abbildung 5.5). Daher kann die Aktivierungsenergie von  $k_6$  und die Adsorptionenthalpie von  $K_6$  nicht unabhängig voneinander bestimmt werden. Die starke Korrelation bedeutet, daß nur der Quotient  $k_6 / K_6$  signifikant ist und daher auch nur für diesen Quotienten ein Aktivierungsparameter bestimmbar ist, der sich aus der Differenz  $E_{a,k_6} + \Delta H_{ad,K_6} = 39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  der beiden Parameter ergibt. Die Differenz entspricht der Aktivierungsenergie der Desorption; der errechnete Wert ist positiv und damit physikalisch sinnvoll.

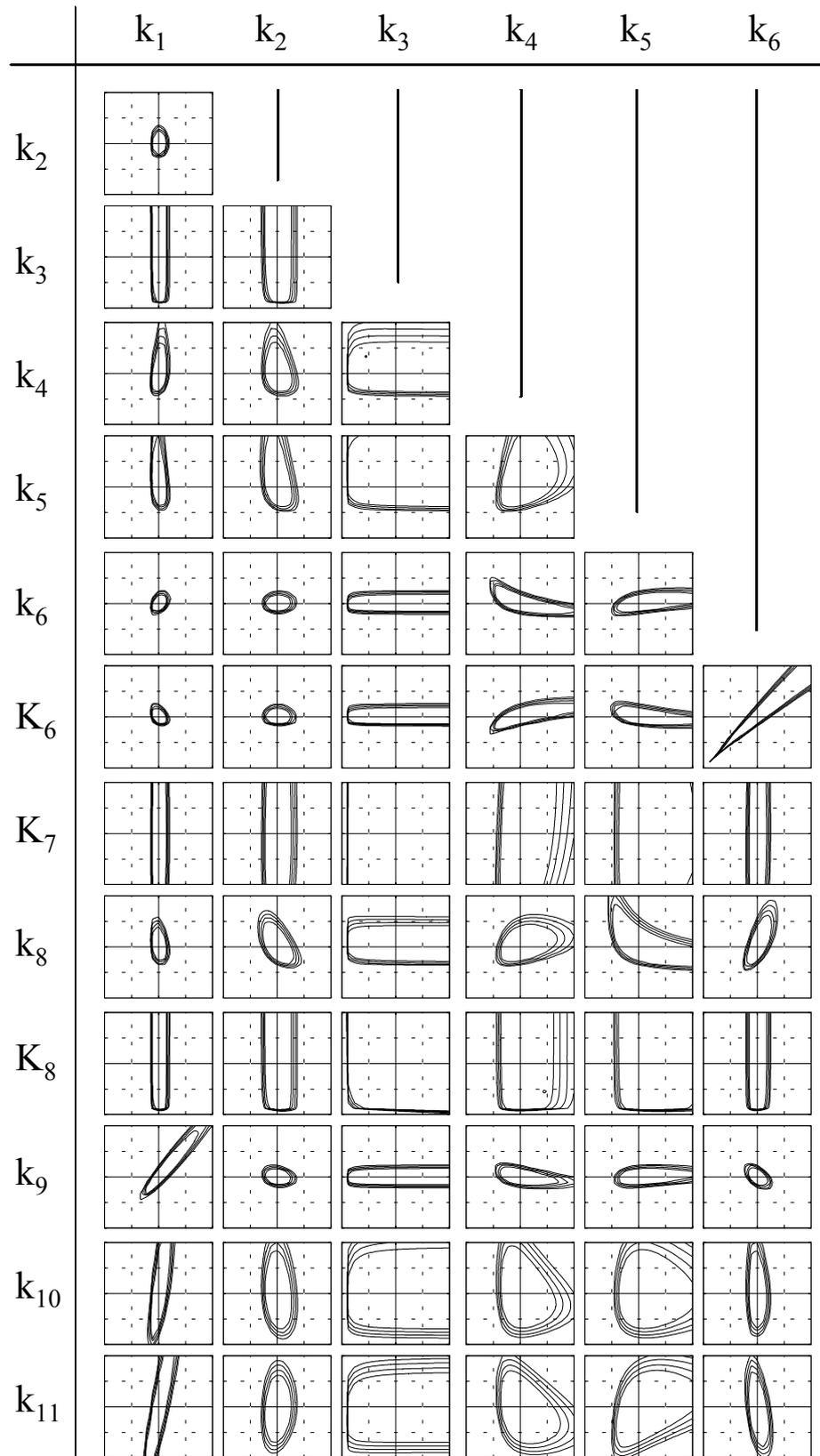
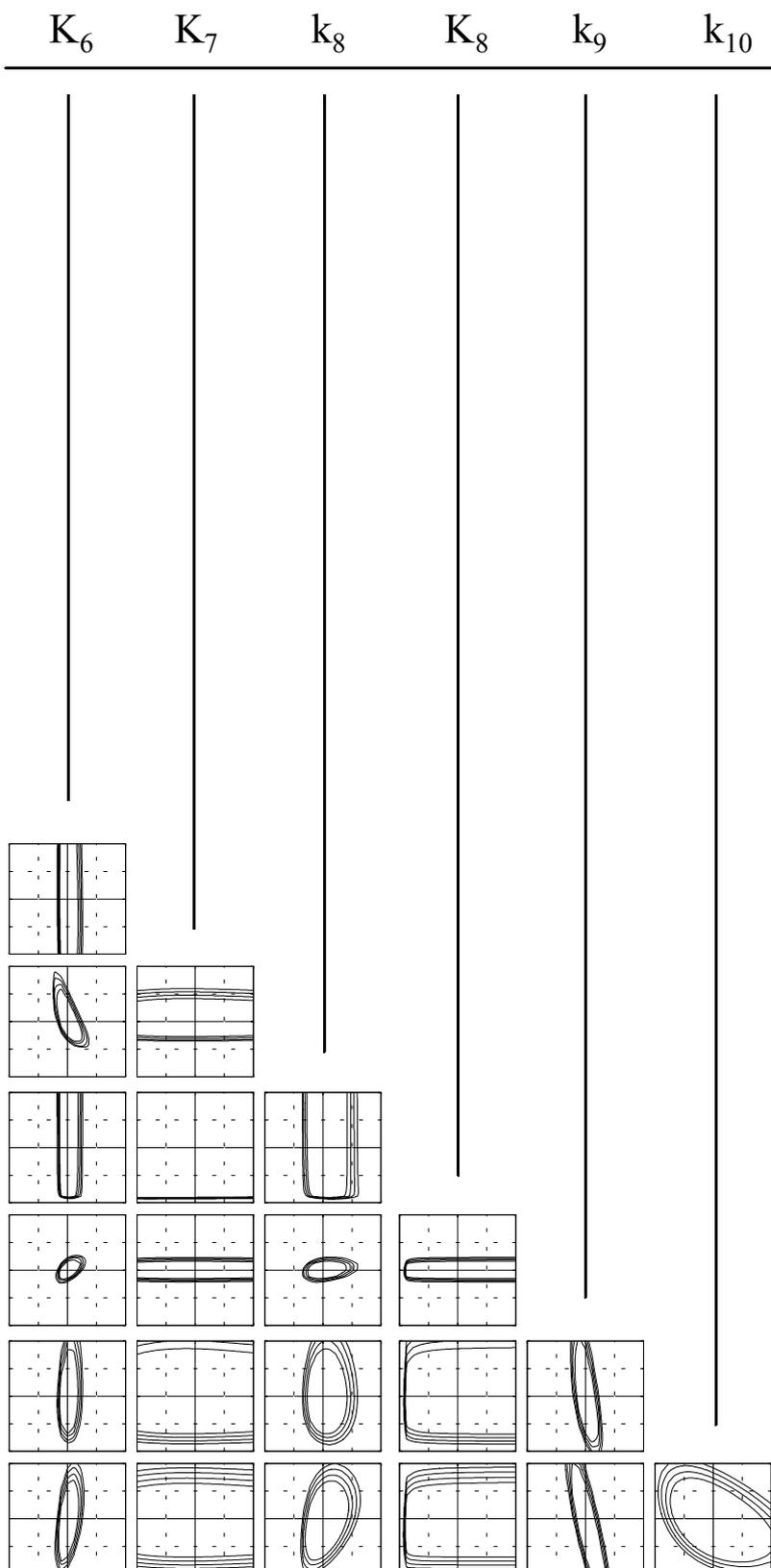


Abbildung 5.5: „Conditional-Joint-Parameter-Likelihood“-Regionen für Modell A; in jedem Diagramm wurden die Parameter zwischen 0 und  $2 \cdot k_i$  bzw. 0 und  $2 \cdot K_i$  variiert; die Höhenlinien gehören zu Konfidenzniveaus von 99 %, 95 %, 80 % und 50 %.



Für die Bildungsreaktion der aktiven Form „X-OHOH“ des Wacker-ähnlichen Zentrums X (Reaktion 8) wurde ein negativer Wert von  $-25,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  gefunden. Für diese Reaktion zeigt die obige Analyse, daß für die Rückreaktion (Wasserdesorption) kein signifikanter Wert bestimmt werden kann, da die Umsetzung der Wacker-Zentren „X-OHOH“ über Reaktion 3 schneller ist. Daher läuft die Rückreaktion (Wasserdesorption) praktisch nicht ab, solange Ethen vorhanden ist, das zum Verbrauch der gebildeten „X-OHOH“ Zentren führt. Die Bildung der Wacker-Zentren ist daher ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der Bildung der Essigsäure aus Ethen. Daher ist der negative Wert für die Bildungsreaktion der Wacker-Zentren signifikant. Eine mögliche mechanistische Erklärung für diesen Befund ist die Abnahme der Zahl der (Wacker-) Zentren X mit steigender Temperatur aufgrund einer Umwandlung des Katalysators (z.B. Phasenübergang). Für das Vorliegen einer reversiblen Veränderung des Katalysators, die bei etwa  $T = 550 \text{ K}$  stattfindet, geben DSC-Experimente Hinweise [101].

## 6 Modellierung des reaktionstechnischen Verhaltens von Festbett- und Wirbelschichtreaktoren\*

Die Ergebnisse der Modellierung von Festbett- und Wirbelschichtreaktoren für die partielle Oxidation von Ethan zu Essigsäure werden beschrieben und diskutiert. Als kinetisches Modell wird das gegenüber Modell B überlegene Modell A verwendet. Wie im experimentellen Teil beschrieben, wird der Festbettreaktor als polytroper 1-dimensionaler Festbettreaktor mit radialem parabolischen Temperaturprofil modelliert. Für die Modellierung des Wirbelschichtreaktors wird das Bubble-Assemblage-Modell (BAM) verwendet. Zur Abschätzung des Einflusses der Rückvermischung in der Emulsion wurde zusätzlich ein Wirbelschichtreaktor mit dem „Completely-Mixed-Emulsion“-Modell (CME) simuliert.

Die Simulation des Festbettreaktors soll zeigen, ob und unter welchen Bedingungen die stark exotherme Oxidation von Ethan zu Essigsäure in einem Festbettreaktor durchgeführt werden kann, ohne daß es zu unerwünscht starken Temperaturgradienten oder sogar zum thermischen Durchgehen des Reaktors kommt, das letztlich zur Zerstörung des Katalysators durch zu hohe Temperaturen führt, wie die Ergebnisse in Abschnitt 4.1.1 gezeigt haben. Für den Wirbelschichtreaktor, in dem prinzipiell auch stark exotherme Reaktionen beherrscht werden können, ist zu prüfen, wie stark die Selektivität zu den Wertprodukten Ethen und Essigsäure im Vergleich zum Festbettreaktor durch die stärkere Rückvermischung herabgesetzt wird.

### 6.1 Festbettreaktor

Wie die Abschätzung zum Einfluß von Stofftransporteinflüssen in Abschnitt 5.1 gezeigt hat, müssen beim Einsatz eines Vollkatalysators in Form größerer Partikel innere und äußere Stofftransportvorgänge berücksichtigt werden. In den folgenden Simulationen wird jedoch angenommen, daß sich das aktive Material nur auf der obersten Schicht des Katalysatorpellets mit einer Schichtdicke von weniger als 500  $\mu\text{m}$  befindet. Dies entspricht einer Beladung des Katalysatorträgers von 20 bis 50 % für die hier eingesetzten Partikelgrößen von 3 bzw. 5 mm. Aufgrund der geringen Schichtdicke ist der innere Stofftransport nicht limitierend und muß daher im Reaktormodell nicht berücksichtigt werden. Auch der äußere Stofftransport kann für Temperaturen unterhalb von ca. 580 K vernachlässigt werden, da die Reaktionsgeschwindigkeit pro Volumen gegenüber dem Vollkatalysator so weit reduziert ist, daß keine signifikanten Gradienten zwischen Oberfläche und Fluid entstehen.

Aus den experimentellen katalytischen Ergebnissen ergibt sich für das Reaktionsgemisch aus Tabelle 6.1 etwa eine maximale Ausbeute von Essigsäure von 7,5 % bei  $T = 539 \text{ K}$  und  $P = 1,6 \text{ MPa}$ . Dieses würde bei einem Reaktordurchmesser von 25 mm, einer Gasgeschwindigkeit von  $0,045 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  unter Reaktionsbedingungen und etwa 50.000 parallelen Reaktor-rohren eine Anlagenkapazität von 50.000 t/Jahr entsprechen. Um den Effekt der Betriebs-

---

\* Die in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse sind teilweise vorab veröffentlicht worden [102].

bedingungen auf die thermische Stabilität eines Festbettreaktors zu untersuchen, wurden zwei verschiedene Fälle simuliert: Zum einen wurden Bedingungen gewählt, die zu einer schlechten Wärmeabfuhr führen (Wärmeübergangskoeffizient katalytisches Bett – Wand:  $h'_w = 25,3 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ), d.h. vor allem eine niedrige Strömungsgeschwindigkeit und zum anderen Bedingungen, die zu einer besseren Wärmeabfuhr führen ( $h'_w = 47,7 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ), d.h. eine höhere Gasgeschwindigkeit\*. Die modifizierte Verweilzeit ist für beide Fälle gleich. Die Werte der Parameter für die Simulation sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt.

In den Simulationsrechnungen wurden für beide Fälle die Eingangstemperaturen variiert. Die Kühlmitteltemperatur wurde jeweils gleich der Eingangstemperatur gesetzt. Als Ergebnis der Simulation wurden axiale Temperaturprofile erhalten, die in Abbildung 6.1 dargestellt sind. Die ebenfalls erhaltenen Umsätze und Selektivitäten sind in Tabelle 6.2 für die verschiedenen Bedingungen aufgelistet. Außerdem sind in Tabelle 6.2 die Selektivitäten zu Essigsäure bei gleichem Sauerstoffumsatz von  $X_{O_2} = 25 \%$  angegeben, um Aussagen zur Abhängigkeit der Essigsäureselektivität von der Eingangstemperatur machen zu können.

Tabelle 6.1: Übersicht zu den unterschiedlichen Bedingungen in den Simulationsrechnungen zur thermischen Stabilität des Festbettreaktors in der Ethanoxidation

| BEDINGUNGEN   | ( 1 )            | ( 2 )                                 |
|---|------------------|---------------------------------------|
| Reaktorlänge  | 2,0              | 6,0 m                                 |
| Katalysatormasse  | 0,589            | 1,767 kg                              |
| Katalysatorpartikelgröße (Zylinder)                                   | 3 x 3            | 5 x 5 mm                              |
| Leerrohrgeschwindigkeit (RTP)   | 0,015            | 0,045 $\text{m s}^{-1}$               |
| Volumenstrom (STP)  | 63               | 189 $\text{ml s}^{-1}$                |
| Radiale Wärmeleitfähigkeit der Schüttung                              | 0,43             | 0,65 $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |
| Wärmeübergangskoeffizient   |                  |                                       |
| • von Schüttung an Rohrrinnenwand                                     | 27,1             | 54,5 $\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ |
| • Gesamt (von Schüttung an Kühlmittel)                                | 25,3             | 47,7 $\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ |
| Gesamtdruck   | 1,6              | MPa                                   |
| $\text{C}_2\text{H}_6 : \text{O}_2 : \text{N}_2 : \text{H}_2\text{O}$ | 40 : 8 : 32 : 20 |                                       |
| Reaktordurchmesser  | 0,025            | m                                     |
| Schüttungsporosität   | 0,35             | –                                     |
| aktive Katalysatormasse pro Volumen                                   | 600              | $\text{kg m}^{-3}$                    |
| Kühlmitteltemperatur = Eingangstemperatur                             |                  |                                       |

\* Der Einfluß der Partikelgröße (3 bzw. 5 mm) auf den Wärmeübergangskoeffizient  $h'_w$  ist gering (< 10%).

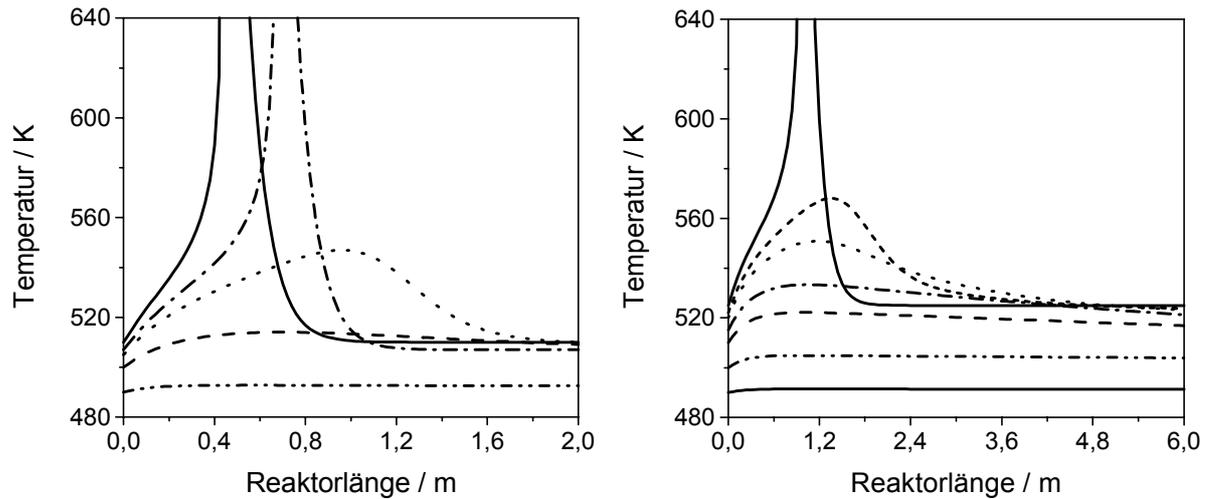


Abbildung 6.1: Simulierte axiale Temperaturprofile im Festbettreaktor in der Ethanoxidation bei verschiedenen Temperaturen  $T_e$  am Reaktoreingang (Eingangs- = Kühlmitteltemperatur); zugehörige Umsätze und Selektivitäten sind in Tabelle 6.2 angegeben.  
 links: Bedg. 1 ( $u = 0,015 \text{ m/s}$ ,  $d_p = 3 \text{ mm}$ ),  $T_e = 490, 500, 505, 507, 510 \text{ K}$   
 rechts: Bedg. 2 ( $u = 0,045 \text{ m/s}$ ,  $d_p = 5 \text{ mm}$ ),  $T_e = 490, 500, 515, 520, 522, 525 \text{ K}$

Tabelle 6.2: Umsätze, Selektivitäten, Ausbeuten und maximale Temperaturen in den Simulationsrechnungen zur Ethanoxidation im Festbettreaktor bei verschiedenen Temperaturen am Reaktoreingang (zugehörige axiale Temperaturprofile in Abbildung 6.1)

| $T_e$<br>K   | $T_{\max}$<br>K | $X_{\text{C}_2\text{H}_6}$<br>%          | $X_{\text{O}_2}$<br>% | $S_{\text{C}_2\text{H}_4}$<br>% | $S_{\text{HOac}}$<br>% | $S_{\text{CO}_2}$<br>% | $S_{\text{HOac}}$<br>bei $X_{\text{O}_2} = 25 \%$ |
|--|-----------------|--|-----------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------|---|
| Bedingungen (1): $u = 0,015 \text{ m s}^{-1}$ , $d_p = 3 \text{ mm}$ |                 |  |                       |                                 |                        |                        |   |
| 490  | 492,8           | 0,93                                     | 9,28                  | 0,47                            | 87,67                  | 11,87                  | -   |
| 500  | 514             | 3,94                                     | 40,79                 | 0,19                            | 83,69                  | 16,12                  | 84,6  |
| 505  | 547             | 7,43                                     | 79,75                 | 0,08                            | 78,81                  | 21,10                  | 83,3  |
| 507  | 832             | unkontrolliertes Durchgehen des Reaktors |                       |                                 |                        |                        |   |
| Bedingungen (2): $u = 0,045 \text{ m s}^{-1}$ , $d_p = 5 \text{ mm}$ |                 |  |                       |                                 |                        |                        |   |
| 490  | 491,4           | 0,81                                     | 8,08                  | 0,50                            | 87,86                  | 11,64                  | -   |
| 500  | 504,8           | 2,64                                     | 27,07                 | 0,25                            | 85,30                  | 14,44                  | 85,4  |
| 510  | 522             | 5,72                                     | 60,26                 | 0,16                            | 81,50                  | 18,34                  | 83,6  |
| 515  | 533             | 7,33                                     | 78,16                 | 0,25                            | 79,30                  | 20,45                  | 82,6  |
| 520  | 551             | 8,47                                     | 91,15                 | 0,80                            | 76,57                  | 22,63                  | 81,5  |
| 522  | 560             | 8,77                                     | 95,03                 | 1,14                            | 74,73                  | 24,14                  | 81,2  |
| 525  | 821             | unkontrolliertes Durchgehen des Reaktors |                       |                                 |                        |                        |   |

Für beide Fälle zeigt die Abbildung 6.1 das Auftreten eines Temperaturmaximums im vorderen Teil des Reaktors. Nach einer kurzen Zone, in der die Bildung der selektiven Produkte Ethen und Essigsäure bevorzugt abläuft, kommt es durch die freiwerdende Reaktionswärme zu einem starken Anstieg der Temperatur. Mit dem Anstieg der Temperatur ist auch ein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit verbunden, so daß mehr Wärme pro Zeit frei wird. Hierdurch wird mehr Wärme frei, als über die Kühlung abgeführt werden kann; dies führt zu einem unkontrollierten Temperaturanstieg und damit zum „Durchgehen“ des Reaktors. Mit dem Anstieg der Temperatur ist auch eine stärkere Kohlendioxidbildung im Vergleich zur isothermen Reaktorfahrweise verbunden.

Bei der geringen Gasgeschwindigkeit und der damit schlechteren Wärmeabfuhr wird das Durchgehen des Reaktors bei einer Eingangstemperatur von  $T_e = 507$  K beobachtet. Bereits eine kleine Änderung der Eingangstemperatur führt bei diesen Bedingungen zu einer starken Änderung der Temperaturprofile; der Reaktor reagiert sehr empfindlich auf Schwankungen der Eingangstemperatur. Bei Bedingungen mit besserer Wärmeabfuhr wird eine deutlich höher liegende Temperaturschwelle gefunden, ab der ein Durchgehen des Reaktors auftritt ( $T_e = 524$  K). Außerdem ist der Reaktor weniger empfindlich auf Änderungen der Eingangstemperatur; die Temperaturprofile ändern sich weniger stark bei gleicher Änderung der Eingangstemperatur als im Fall der schlechten Wärmeabfuhr. Die Werte für die Selektivität bei gleichem Sauerstoffumsatz (Tabelle 6.2) zeigen, daß die Selektivität zu Essigsäure mit steigender Temperatur abnimmt (zugunsten von Kohlendioxid). Daher unterstützt eine gute Wärmeabfuhr die Bildung von Essigsäure mit hoher Selektivität.

Um herauszufinden, ob die Ergebnisse der Modellierung des Festbettreaktors von den Vereinfachungen im gewählten eindimensionalen Reaktormodell abhängen, wurde die Simulation des Festbettreaktors für die Bedingungen 1 (Tabelle 6.1) mit einem zweidimensionalen Reaktormodell wiederholt [102]. Für diese Simulation wurde ein kommerzielles CFD- (computational fluid dynamics)-Programm (Fluent, Version 4) eingesetzt. Die Voraussagen hinsichtlich der thermischen Stabilität des Reaktors stimmen gut überein. Für die Bedingungen 1 wurde mit dem zweidimensionalen Modell ein thermisches Durchgehen des Reaktors bei einer Temperatur von  $T_e = 509$  K gefunden (eindimensional:  $T_e = 507$  K). Die axialen Temperaturprofile für den Fall des thermischen Durchgehens sind für das zweidimensionale Reaktormodell gegenüber dem eindimensionalen Modell etwas verbreitert, da nur im zweidimensionalen Modell die axiale Wärmeleitung der Schüttung sowie der Reaktorwand berücksichtigt werden. Die Ergebnisse hinsichtlich Selektivität und Umsatz werden von der Art des Reaktormodells nicht signifikant beeinflusst. Das eindimensionale Modell ist daher ausreichend genau, um verlässliche Aussagen zur thermischen Stabilität des Reaktors abzuleiten. Die zusätzliche Berücksichtigung der radialen Konzentrationsgradienten und der axialen Wärmeleitung in der Schüttung und in der Rohrwand im zweidimensionalen Modell haben nur geringe Auswirkungen auf die Ergebnisse; ihre Anwendung ist daher für den hier verfolgten Zweck nicht erforderlich.

## 6.2 Wirbelschichtreaktor

Im Festbettreaktor können wegen der schlechten Wärmeabfuhr nur geringe Raumzeit- ausbeuten (bezogen auf das Reaktorvolumen) erzielt werden. Wie der vorherige Abschnitt gezeigt hat, kann auch bei verdünnt eingesetztem Katalysator und bei Bedingungen für eine relativ gute Wärmeabfuhr nur bei einer relativ geringen Temperatur ( $T_e \approx 520 \text{ K}$ ) gearbeitet werden. Im Wirbelschichtreaktor kann durch direktes Einbringen von Wärmeaustauschflächen in das katalytische Bett die Reaktionswärme viel effektiver abgeführt werden, da der Wärmetransport zum Wärmetauscher über die bewegten Katalysatorpartikel mit ihrer hohen Wärmekapazität erfolgt und zu hohen Wärmeübergangskoeffizienten Schicht-Kühlwand führt. Auf Grund der guten Wärmeabfuhr und der starken Durchmischung des Feststoffes kann die Wirbelschicht in der Modellierung als isotherm betrachtet werden.

Die folgende Modellierung des Wirbelschichtreaktors hat das Ziel, optimale Parameter für den Betrieb eines Wirbelschichtreaktors aufzuzeigen. Die erzielten Ausbeuten und Selektivitäten sollen mit den Ergebnissen aus dem Festbettreaktor verglichen werden. Zu diesem Zweck wurde der Einfluß der Temperatur, des Wasserpartialdruckes im Eduktstrom und des Stofftransportes zwischen Blasen- und Emulsionsphase auf die Produktzusammensetzung untersucht.

Bei der Modellierung des Wirbelschichtreaktors wurde ein Reaktordurchmesser von 4 m angenommen. Auf Basis einer maximalen Ausbeute an Essigsäure von ca. 7 %, die im Labor-Festbettreaktor bei typischen Bedingungen erzielt wird ( $P = 1,6 \text{ MPa}$ ,  $C_2H_6 / O_2 / H_2O / N_2 = 0,40 / 0,08 / 0,20 / 0,32$ ), kann für den Wirbelschichtreaktor eine Kapazität an Essigsäure von 200.000 t/Jahr abgeschätzt werden (mit  $\dot{V}_{STP,e} = 5,4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ).

### 6.2.1 Temperatureinfluß

Die Abhängigkeit der Ausbeute an Essigsäure von der modifizierten Verweilzeit ist in Abbildung 6.2 (links) für verschiedene Temperaturen dargestellt. Die höchste Ausbeute an Essigsäure wird im Temperaturbereich zwischen 533 K und 553 K erzielt. Wie die Auftragung der Produkt-Selektivitäten gegen den Ethanumsatz in Abbildung 6.2 (rechts) zeigt, nimmt bei gleichem Umsatz die Selektivität zu Ethen zugunsten der Selektivität zu Essigsäure mit steigender Temperatur zu. Der Grund hierfür ist die höhere Aktivierungsenergie der Ethenbildung im Vergleich zur Essigsäurebildung. Die Selektivität zu Kohlendioxid (nicht dargestellt) nimmt ebenfalls mit Erhöhung der Temperatur zu.

Der Temperatureinfluß für die Ethanoxidation im Wirbelschichtreaktor wurde zusätzlich für Bedingungen ohne Wasserzugabe zum Eduktstrom untersucht. Ein Vergleich der Ergebnisse für beide Bedingungen (die Anwesenheit und die Abwesenheit von Wasser im Eduktstrom) zeigt Abbildung 6.3. Dargestellt ist die Abhängigkeit der Ausbeute an Essigsäure sowie die Ausbeute an Wertprodukten (Ethen und Essigsäure) als Funktion der Betriebstemperatur.

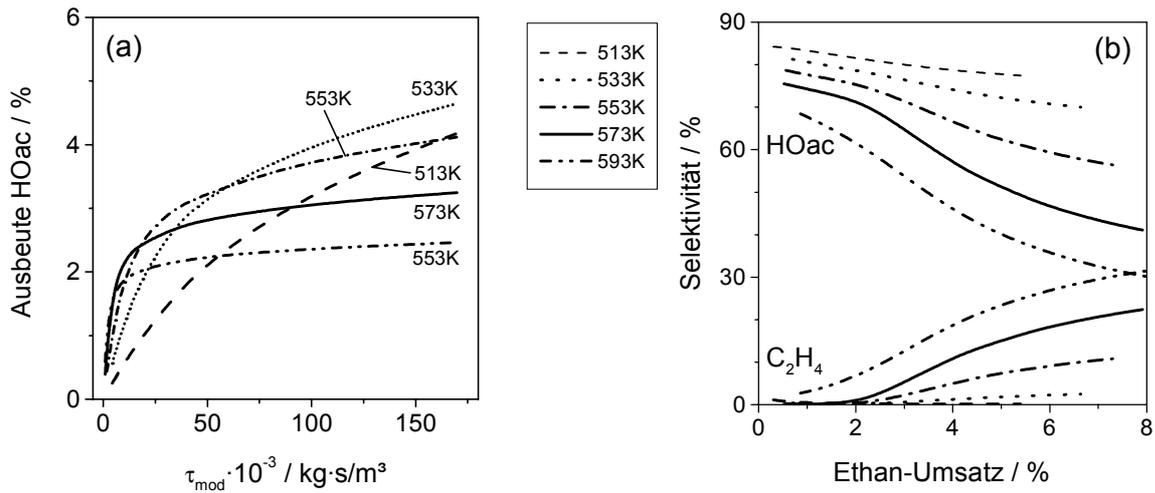


Abbildung 6.2: Simulationsergebnisse zur Ethanoxidation im Wirbelschichtreaktor bei verschiedenen Temperaturen; ( $d_p = 80 \mu\text{m}$ ;  $u / u_{\text{mf}} = 8$ ;  $P = 1,6 \text{ MPa}$ ;  $\dot{V}_{\text{STP}} = 4,67 \dots 5,4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ;  $\rho_p = 3100 \text{ kg m}^{-3}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_6 / \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O} / \text{N}_2 = 0,40 / 0,08 / 0,20 / 0,32$ )  
 (a) Ausbeute an Essigsäure als Funktion der modifizierten Verweilzeit;  
 (b) Abhängigkeit der Selektivität vom Umsatz

Die Darstellung zeigt deutlich, daß die Essigsäureausbeute im Fall der Wasserzugabe weniger stark abfällt, wenn die Temperatur erhöht wird. Außerdem wird bei Wasserzugabe eine geringfügig höhere Essigsäureausbeute erhalten (4,65 % im Vergleich zu 4,35 %). Die Ausbeute an Wertprodukten (Essigsäure + Ethen) bleibt oberhalb einer Temperatur von etwa  $T = 530 \text{ K}$  praktisch konstant. Der Einfluß des Wassers auf die Ausbeute an Wertprodukten ist nur schwach ausgeprägt.

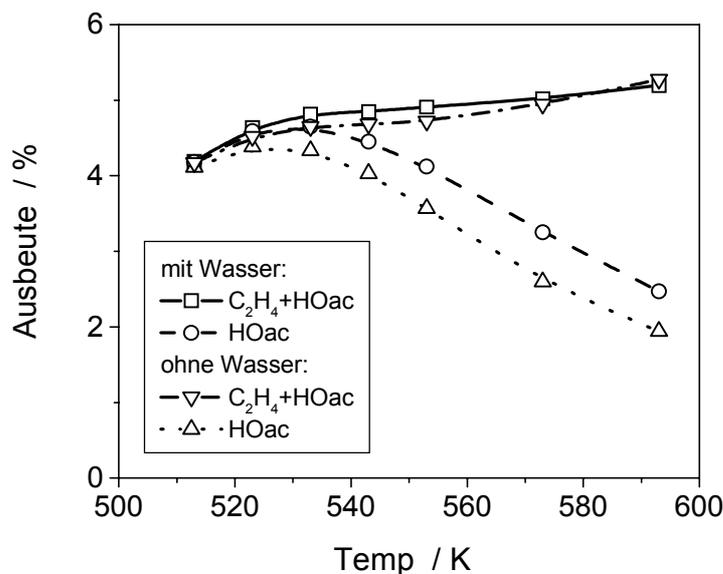


Abbildung 6.3: Simulationsergebnisse zur Ethanoxidation im Wirbelschichtreaktor bei verschiedenen Temperaturen; Ausbeute an Essigsäure und an Wertprodukten ( $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HOAc}$ ) als Funktion der Reaktionstemperatur; Bedingungen wie in Abbildung 6.2

### 6.2.2 Einfluß von Partikel- und Blasengröße auf die Produktverteilung

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Produktverteilung von der Partikelgröße wurden Simulationsrechnungen für zwei Partikelgrößen, 60  $\mu\text{m}$  und 80  $\mu\text{m}$ , durchgeführt. Die Partikelgröße hat entscheidenden Einfluß auf die Blasengröße und damit die Betthydrodynamik. Abbildung 6.4 zeigt das Anwachsen der Blasen mit zunehmendem Abstand vom Gasverteiler. Im Fall der kleineren Partikel ist die maximale Blasengröße limitiert auf einen Durchmesser von ca. 4 cm. Dagegen werden mit den größeren Partikeln von 80  $\mu\text{m}$  erheblich größere Blasen von bis zu 12 cm Durchmesser gebildet.

In den Konzentrationsprofilen zeigen sich für die beiden untersuchten Partikelgrößen deutliche Unterschiede (Abbildung 6.5, Abbildung 6.6). In der Emulsionsphase wird der Sauerstoff unabhängig von der Partikelgröße schnell umgesetzt (Abbildung 6.5). Dagegen ist die Geschwindigkeit der Sauerstoffabnahme in den Blasen deutlich langsamer, da beide Vorgänge, die zur Abnahme beitragen, die chemische Reaktion und der Stoffübergang in die Emulsionsphase, langsam sind. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Abreaktion von Sauerstoff ist aufgrund der geringen Feststoffkonzentration in der Blasenphase gering. Die Geschwindigkeit des Stoffübergangs hängt von der Stoffaustauschfläche und dem Stoffübergangskoeffizienten  $k_{BE}$  ab. Bei den kleineren Partikeln (60  $\mu\text{m}$ ) ist die Stoffaustauschfläche als Folge der

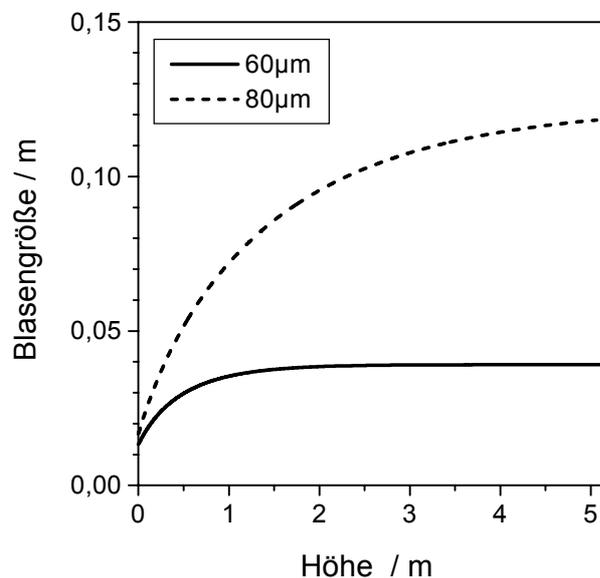


Abbildung 6.4: Simulierte Blasengröße im Wirbelschichtreaktor für die Partikeldurchmesser 60  $\mu\text{m}$  und 80  $\mu\text{m}$  als Funktion der Höhe über dem Gasverteiler; ( $u/u_{mf} = 8$ ;  $P = 1,6 \text{ MPa}$ ;  $T = 553 \text{ K}$ ,  $\dot{V}_{\text{STP}} = 2,82 / 5,01 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  für  $d_p = 60 \mu\text{m} / 80 \mu\text{m}$ ;  $\rho_p = 3100 \text{ kg m}^{-3}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_6 / \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O} / \text{N}_2 = 0,40 / 0,08 / 0,20 / 0,32$ )

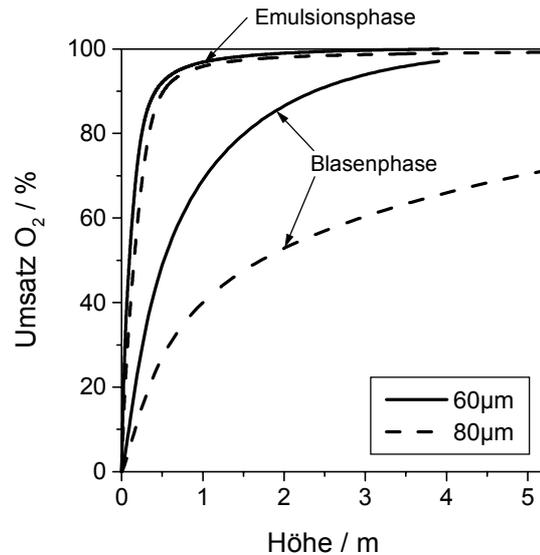


Abbildung 6.5: Simulierter Sauerstoffumsatz in der Ethanoxidation als Funktion der Höhe über dem Gasverteiler in Blasen- und Emulsionsphase; Bedingungen wie in Abbildung 6.4

kleineren Blasen deutlich größer, so daß der Sauerstoff schneller aus der Blasenphase in die Emulsionsphase übergeht; daher sinkt die Sauerstoffkonzentration in der Blasenphase mit zunehmender Höhe für die kleinen Partikel (60 µm) schneller ab als für die großen Partikel (80 µm).

Die Auswirkungen der verschiedenen Partikeldurchmesser (60 / 80 µm) auf die Produktverteilung in der Blasen- und Emulsionsphase zeigt Abbildung 6.6. Die Produktkonzentration in der Emulsionsphase ist generell höher. Die Konzentration an Essigsäure in der Emulsionsphase erreicht ihr Maximum, wenn der Sauerstoff in der Emulsionsphase verbraucht ist (vgl. Abbildung 6.5); danach nimmt die Essigsäurekonzentration mit zunehmender Höhe aufgrund des Stoffübergangs in die Blasenphase ab. Die Konzentration von Ethen und Kohlendioxid nimmt dagegen monoton zu. Wenn der Sauerstoff in der Emulsion verbraucht ist und nur durch Stoffübergang aus Blasen in die Emulsion nachgeliefert wird, ist die Sauerstoffkonzentration in der Emulsionsphase sehr gering. Die geringe Sauerstoffkonzentration führt zur bevorzugten Bildung von Ethen (gegenüber Essigsäure), da bei geringen Sauerstoffkonzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation von Ethen zu Essigsäure gering ist. In der Blasenphase steigt die Konzentration aller Produkte mit zunehmender Höhe. Die Konzentrationen der Produkte in der Blasenphase sind geringer als in der Emulsionsphase, da der Stoffübergang aus der Emulsionsphase, in der aufgrund der hohen Feststoffkonzentration hauptsächlich die Produktbildung stattfindet, in die Blasenphase langsam erfolgt. Im Fall der kleineren Partikel ist der Stoffübergang schneller, so daß geringere Differenzen zwischen Emulsions- und Blasenphase bestehen und der Konzentrationsausgleich schneller abläuft (Abbildung 6.6, rechts).

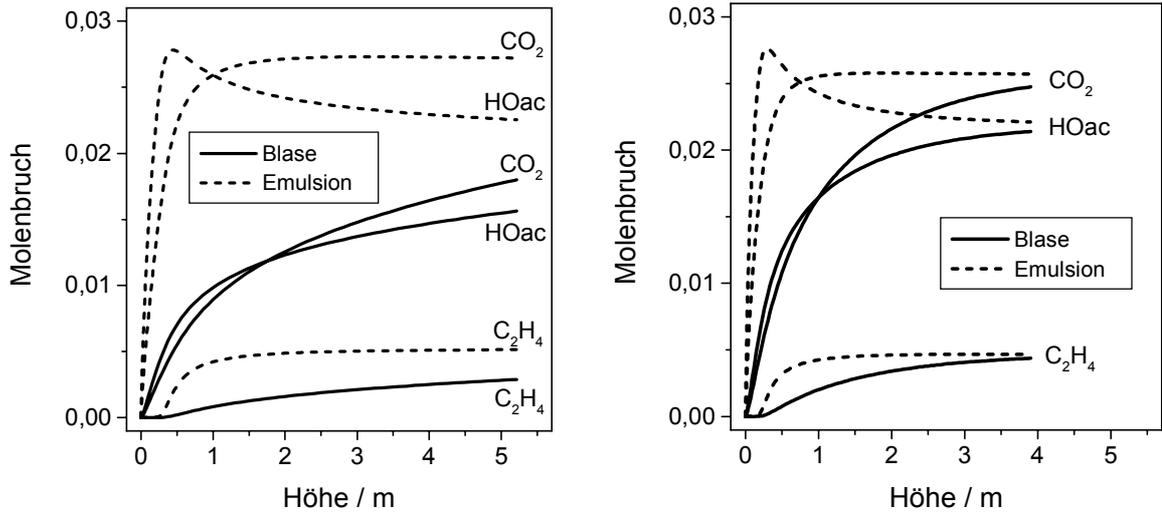


Abbildung 6.6: Simulierte Produktanteile in der Ethanoxidation als Funktion der Höhe über dem Gasverteiler in Blasen- und Emulsionsphase; Bedingungen wie in Abbildung 6.4; links: Partikelgröße  $d_p = 80 \mu\text{m}$  ; rechts: Partikelgröße  $d_p = 60 \mu\text{m}$

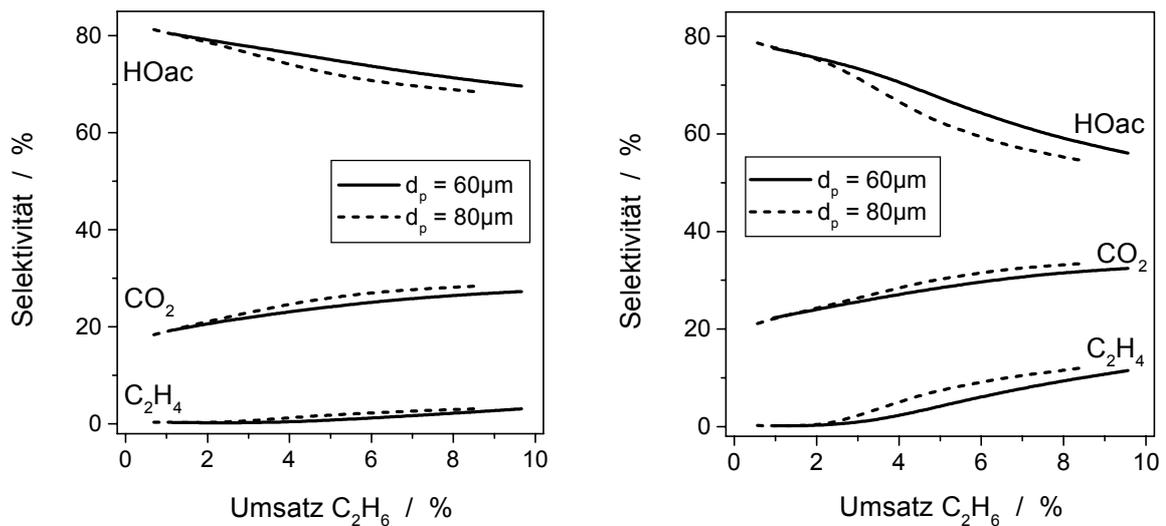


Abbildung 6.7: Simulierte Abhängigkeit der Selektivität zu den Produkten als Funktion des Ethanumsatzes für zwei Temperaturen und zwei Partikelgrößen; ( $u/u_{mf} = 8$ ;  $P = 1,6 \text{ MPa}$ ;  $\rho_p = 3100 \text{ kg m}^{-3}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_6 / \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O} / \text{N}_2 = 0,40 / 0,08 / 0,20 / 0,32$ )  
links:  $T = 533 \text{ K}$ ,  $\dot{V}_{\text{STP}} = 2,93 / 5,20 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  ( $d_p = 60 \mu\text{m} / 80 \mu\text{m}$ )  
rechts:  $T = 553 \text{ K}$ ,  $\dot{V}_{\text{STP}} = 2,82 / 5,01 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  ( $d_p = 60 \mu\text{m} / 80 \mu\text{m}$ )

Der Einfluß der Partikelgröße auf die Umsätze und Selektivitäten ist für zwei Temperaturen in Abbildung 6.7 dargestellt. Je nach Temperatur steigt die Selektivität zu Essigsäure um 2 % bis 3,5 %, wenn der Partikeldurchmesser von  $80 \mu\text{m}$  auf  $60 \mu\text{m}$  verkleinert wird. Die Bildung von Kohlendioxid wird durch den kleineren Partikeldurchmesser zurückgedrängt. Da die kleinen

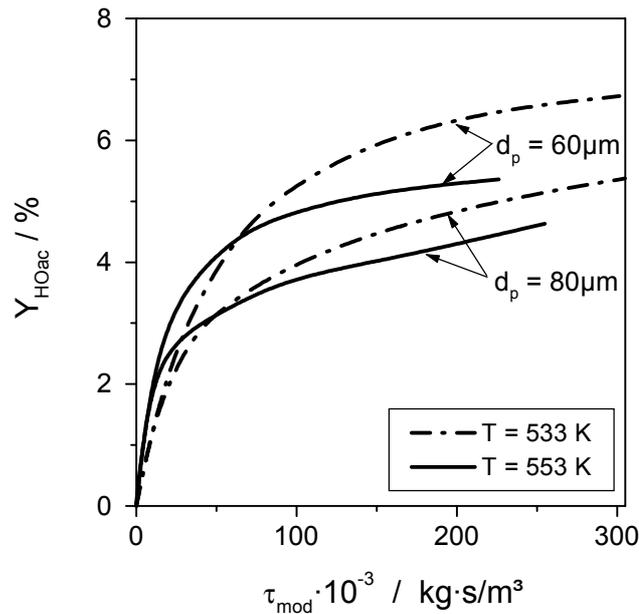


Abbildung 6.8: Simulierte Abhängigkeit der Essigsäureausbeute als Funktion der modifizierten Verweilzeit; Bedingungen wie in Abbildung 6.7

Partikel zur Bildung kleinerer Blasen und damit zu einem verbesserten Stoffübergang zwischen Blasen- und Emulsionsphase führen, sind im oberen Teil der Wirbelschicht im Fall kleinerer Partikel weniger hohe Konzentrationen von Sauerstoff in der Blasenphase vorhanden (Abbildung 6.5); daher wird die Totaloxidation von Essigsäure zu Kohlendioxid zurückgedrängt. Außerdem geht bei kleineren Partikeln der Grad der Rückvermischung zurück, da nach dem BAM-Wirbelschichtmodell die Höhe einer Zelle, für die eine ideale Rückvermischung angenommen wird, dem lokalen Blasendurchmesser entspricht (vgl. Abschnitt 3.2.2). Die Verringerung der Rückvermischung trägt ebenfalls zu einer Erhöhung der Ausbeute an Essigsäure (Zwischenprodukt) bei und reduziert die Kohlendioxidbildung aus Essigsäure und Ethen. Durch Verringerung der Partikelgröße kann daher eine Erhöhung der Raumzeitausbeute an Essigsäure erreicht werden (Abbildung 6.8).

### 6.2.3 Einfluß der Rückvermischung in der Emulsionsphase auf die Produktverteilung

Der Einfluß der Rückvermischung in der Emulsionsphase auf die Ethanoxidation wurde untersucht, indem der Wirbelschichtreaktor unter Einsatz verschiedener Reaktormodelle, dem BAM und dem CME-Modell, simuliert wurde. Im CME-Modell wird vollständige Rückvermischung der Emulsionsphase angenommen. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abbildung 6.9 für den Fall der Wasserzugabe zum Eduktstrom und in Abbildung 6.10 für einen wasserfreien Eduktstrom dargestellt. Bei niedrigem Ethanumsatz (geringer Verweilzeit) werden vom CME-Modell geringfügig höhere Ausbeuten an Essigsäure vorhergesagt. Die Selektivität zu Kohlendioxid ist für beide Wirbelschichtmodelle ähnlich. Bei niedrigem und

mittlerem Umsatz wird mit dem BAM etwas mehr Kohlendioxid vorhergesagt; bei hohem Ethanumsatz nimmt für das CME-Modell die Kohlendioxidselektivität stark zu und übersteigt die des BAM. Diese Ergebnisse sind unabhängig davon, ob Wasser im Eduktstrom vorhanden ist oder nicht.

Dagegen beeinflusst die Zugabe von Wasser zum Eduktstrom die Vorhersagen des BAM und CME-Modells für die Essigsäureselektivität. Mit Wasser im Edukt (Abbildung 6.9) sagt das BAM nur bei höherem Ethanumsatz eine höhere Selektivität zu Essigsäure voraus als das CME-Modell. Dagegen ist die Selektivität zu Essigsäure ohne Wasser im Edukt bei geringer Rückvermischung in der Emulsionsphase höher (BAM, Abbildung 6.10). Dies kann durch den katalytischen Effekt des Reaktionswassers auf die Umsetzung von Ethen zu Essigsäure erklärt werden. Da nach dem BAM mehr Kohlendioxid gebildet wird, entsteht auch mehr Reaktionswasser, so daß die Oxidation von Ethen zu Essigsäure schneller abläuft. Daher ist die Selektivität zu Essigsäure mit dem BAM höher und die Selektivität zu Ethen mit dem CME-Modell. Der Grund für die geringere Kohlendioxidselektivität bei kleinen Umsätzen, die für das CME-Modell gefunden wurde, ist die Verteilung des Sauerstoffs über die ganze Emulsion im CME-Modell. Aus den vorliegenden Ergebnissen kann kein genereller Vorteil der stärkeren Rückvermischung in der Emulsion erkannt werden. Die maximale Ausbeute an Essigsäure ist nach dem CME-Modell geringer als nach dem BAM ( $Y_{\text{HOac}} = 6,14 \% / 6,72 \%$  mit Wasser im Edukt  $Y_{\text{HOac}} = 5,98 \% / 6,32 \%$  ohne Wasserzugabe).

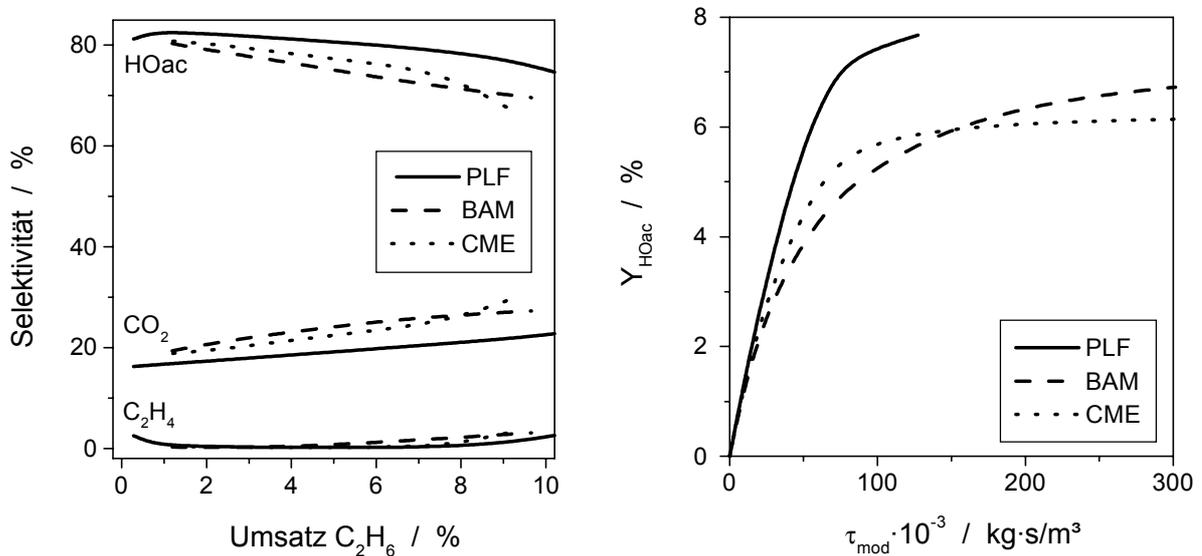


Abbildung 6.9: Simulation der Ethanoxidation mit Wasser im Eduktstrom für Wirbelschichtreaktoren nach dem BAM und CME-Modell sowie für einen idealen, isothermen Festbettreaktor (PLF)

links: Vergleich der Produkt-Selektivitäten als Funktion des Ethanumsatzes,

rechts: Ausbeute an Essigsäure als Funktion der modifizierten Verweilzeit

Bedingungen:  $d_p = 60 \mu\text{m}$ ;  $u / u_{mf} = 8$ ;  $T = 533 \text{ K}$ ;  $\dot{V}_{\text{STP}} = 2,93 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ;  $P = 1,6 \text{ MPa}$ ;  
 $\rho_p = 3100 \text{ kg m}^{-3}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_6 / \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O} / \text{N}_2 = 0,40 / 0,08 / 0,20 / 0,32$

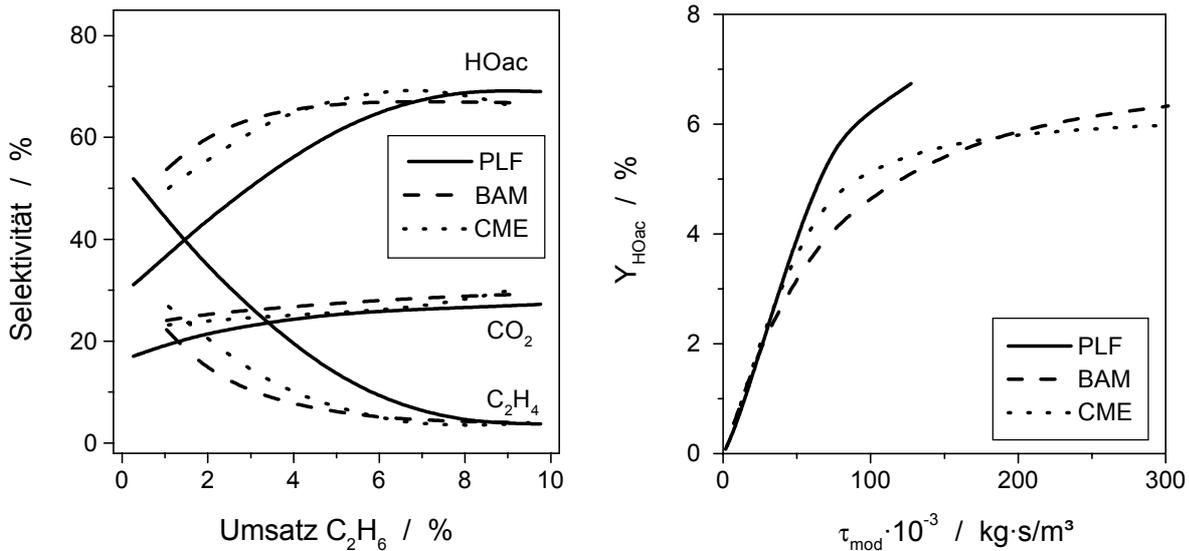


Abbildung 6.10: Simulation der Ethanoxidation ohne Wasser im Eduktstrom für Wirbelschichtreaktoren nach dem BAM und CME-Modell sowie für einen idealen, isothermen Festbettreaktor (PLF);

links: Vergleich der Produkt-Selektivitäten als Funktion des Ethanumsatzes,

rechts: Ausbeute an Essigsäure als Funktion der modifizierten Verweilzeit

Bedingungen wie in Abbildung 6.9, außer C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> / O<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O / N<sub>2</sub> = 0,40 / 0,08 / 0 / 0,52

### 6.3 Vergleich zwischen Wirbelschicht- und idealem Festbettreaktor

In Abbildung 6.9 und Abbildung 6.10 sind zum Vergleich auch die Simulationsergebnisse für einen idealen isothermen Festbettreaktor dargestellt. Die Ausbeute an Essigsäure ist bei gleicher Verweilzeit im Festbettreaktor deutlich höher; demnach sind im idealen Festbettreaktor bezogen auf die Katalysatormasse höhere Raumzeitausbeuten an Essigsäure möglich als im Wirbelschichtreaktor. Da ein Festbettreaktor in der Realität mit verdünntem Katalysator betrieben werden muß (bei wie Bedingungen in Tabelle 6.1), um ein Durchgehen zu verhindern, ist die auf das Reaktorvolumen bezogene Raumzeitausbeute im Festbettreaktor jedoch niedriger als im Wirbelschichtreaktor.

Der Unterschied zwischen Festbett- und Wirbelschichtreaktor ist stärker ausgeprägt, wenn dem Eduktstrom Wasser zugesetzt wird. Der Verlust an Selektivität beim Übergang vom Wirbelschicht- zum Festbettreaktor ist mit Wasser im Edukt deutlich höher: Mit Wasser beträgt die Selektivität zu Essigsäure im Festbettreaktor  $S_{\text{HOAc}} = 74,65\%$  im Vergleich zu  $S_{\text{HOAc}} = 69,61\%$  im Wirbelschichtreaktor (BAM); ohne Wasser werden im Festbett  $S_{\text{HOAc}} = 69,01\%$  und im Wirbelschichtreaktor  $S_{\text{HOAc}} = 66,75\%$  (jeweils bei  $X_{\text{C}_2\text{H}_6} \approx 10\%$ ) erhalten. Auch die Kurven für die Abhängigkeit der Selektivität vom Ethanumsatz zeigen unterschiedliche Verläufe für die An- bzw. Abwesenheit von Wasser im Edukt. Mit Wasser im Edukt werden im Festbettreaktor über den ganzen Umsatzbereich höhere Selektivitäten gefunden als im Wirbelschichtreaktor (Abbildung 6.9). Dagegen zeigt die Simulation ohne

Wasser im Edukt, daß Essigsäure im Wirbelschichtreaktor über einen weiten Umsatzbereich mit höherer Selektivität gebildet wird als im Festbettreaktor (Abbildung 6.10). Erst bei annähernd vollständigem Sauerstoffumsatz ist die Selektivität zu Essigsäure im Festbettreaktor höher. Die höhere Selektivität zu Essigsäure bei geringen Ethanumsätzen im Wirbelschichtreaktor ist die Folge der Rückvermischung, die dazu führt, daß im Wirbelschichtreaktor durch das auch zum Reaktoreingang rückvermischte Reaktionswasser die Reaktion von Ethen zu Essigsäure schneller abläuft als im Festbettreaktor. Wird jedoch die Selektivität zu den Wertprodukten (Ethen und Essigsäure) betrachtet, ist der Festbettreaktor dem Wirbelschichtreaktor über den gesamten Umsatzbereich überlegen.

Die Simulation des Festbettreaktors hatte gezeigt (Abschnitt 6.1), daß der Betrieb mit Problemen in der Temperaturkontrolle verbunden ist. Im Prinzip kann die Sicherheit des Reaktors verbessert werden durch eine stärkere, eventuell abschnittsweise Verdünnung der aktiven Katalysatormasse oder durch eine Herabsetzung des Ethan- und/oder Sauerstoffpartialdruckes. Diese Maßnahmen führen jedoch zu einer Reduzierung der Raumzeitausbeute (bezogen auf das Reaktorvolumen). Zur Verbesserung der Wärmeabfuhr kann außerdem die Strömungsgeschwindigkeit erhöht werden. Um jedoch auch bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten hohe Umsätze ( $X_{O_2} > 95\%$ ) erzielen zu können, müssen ungewöhnlich lange Rohre ( $> 6\text{ m}$ ) eingesetzt werden. Als weitere Möglichkeit bietet sich die Verringerung des Durchmessers der Reaktionsrohre unter den hier angenommenen Durchmesser von 25 mm an, wodurch jedoch die Kosten für die Herstellung des Reaktors ansteigen (es werden mehr Rohre benötigt um das gleiche Katalysatorvolumen unterzubringen).

Eine Alternative könnte die Durchführung der Ethanoxidation im Wirbelschichtreaktor darstellen, da im Wirbelschichtreaktor größere Reaktionswärmen sicher beherrscht werden können. Die Selektivität zu Essigsäure bei hohem Sauerstoffumsatz ist im Wirbelschichtreaktor jedoch geringer als im Festbettreaktor, da sowohl die hohe Sauerstoffkonzentration in den Blasen im oberen Teil der Wirbelschicht als auch die Rückvermischung zu einer verstärkten Totaloxidation der Produkte Essigsäure und Ethen führen. Eine Möglichkeit die Wirbelschicht zu verbessern, ist der Einsatz kleiner Partikelgrößen. Durch die kleineren Blasen und den damit verbesserten Stofftransport wird verhindert, daß hohe Sauerstoffkonzentrationen über die Blasen in den oberen Bereich des Bettes gelangen und dort zu verstärkter Totaloxidation der Produkte Ethen und Essigsäure führen. Der positive Effekt der geringeren Sauerstoffkonzentration in den Blasen durch verbesserten Stoffübergang Blase/Emulsion kann auch durch andere Maßnahmen erreicht werden, wie z.B. durch Einbauten, die das Blasenwachstum begrenzen, durch den Betrieb bei geringerer Wirbelschichtzahl ( $u / u_{mf} < 8$ ) oder in einer mehrstufigen Wirbelschicht. Die mehrstufige Wirbelschicht ermöglicht als zusätzliche selektivitätserhöhende Maßnahme auch eine verteilte Zufuhr des Sauerstoffs.

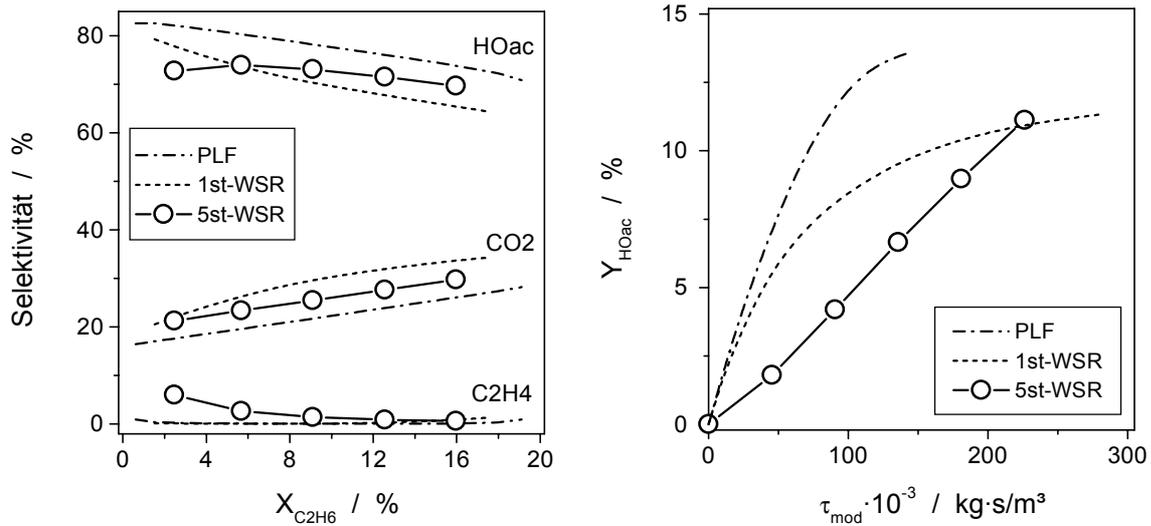


Abbildung 6.11: Umsatz-Selektivitätskurven und Essigsäureausbeute in Abhängigkeit der Verweilzeit für Festbett-, 1-stufige Wirbelschicht und 5-stufige Wirbelschicht mit verteilter Sauerstoffzufuhr; die Punkte geben die Zusammensetzung am Ausgang jeder Stufe an; Bedingungen:  $T = 533 \text{ K}$ ,  $P_{tot} = 1,6 \text{ MPa}$ ,  $d_p = 60 \text{ }\mu\text{m}$ , Edukt-Zusammensetzung  $C_2H_6 : O_2 : H_2O : N_2 = 40 : 16 : 20 : 32$  (bei verteilter Sauerstoffzufuhr in der 1. Stufe:  $40 : 3,2 : 20 : 32$ )

Zur Bestätigung dieser Überlegung wurde eine 5-stufige Wirbelschicht mit verteilter Sauerstoffzufuhr simuliert, bei der in jeder Stufe derselbe Sauerstoffstrom zugeführt wird. Die Simulation wurde für ein insgesamt höheres Sauerstoff/Ethan-Verhältnis durchgeführt, um einen höheren Ethanumsatz und damit eine höhere Essigsäureausbeute zu erreichen. Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen sind in Abbildung 6.11 dargestellt.

Durch die verteilte Sauerstoffzufuhr wird bei gleichem Ethanumsatz gegenüber dem einstufigen Wirbelschichtreaktor eine deutlich höhere Selektivität zu Essigsäure erzielt (bei  $X_{C_2H_6} = 16 \%$ :  $S_{HOAc,1-st} = 65,4 \%$  bzw.  $S_{HOAc,5-st} = 69,7 \%$ ). Der Selektivitätsverlust in der 5-stufigen Wirbelschicht ist gegenüber dem idealen, isothermen Festbett relativ gering ( $S_{HOAc,PLF} = 73,6 \%$ ).

## 7 Schlußfolgerungen

In dieser Arbeit wurde die partielle Oxidation von Ethan zu Essigsäure an dem Katalysator der Zusammensetzung  $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,12}\text{Pd}_{0,0005}\text{O}_x$  untersucht, der als eines der neuartigen Palladium-dotierten Katalysatorsysteme von Borchert et al. [24] patentiert wurde und die technische Umsetzung der Oxidation von Ethan zu Essigsäure aufgrund seiner hohen Aktivität und Selektivität interessant macht. Die Kinetik der Oxidation von Ethan zu Essigsäure wurde für Bedingungen ( $T = 530\text{...}580\text{ K}$ ,  $P = 1,1\text{...}2,8\text{ MPa}$ ), die für eine technische Umsetzung interessant sind, in einem Festbettreaktor ( $D_i = 12\text{ mm}$ ) ermittelt. Zusätzlich wurden Transienten-Experimente im Vakuum durchgeführt, um ergänzende Informationen zum Reaktionsmechanismus zu gewinnen. Die folgende Ergebnisse wurden erhalten im Hinblick auf

### Reaktionsmechanismus und –kinetik:

- Es konnte erstmals gezeigt werden, daß sich in Abhängigkeit von der Temperatur ein Wechsel im Reaktionsweg ergibt: Während bei niedriger Temperatur ( $T = 503\text{ K}$ ) die Bildung von Essigsäure in einer Folgereaktion über Ethen als Intermediat verläuft, werden Essigsäure und Ethen bei hoher Temperatur ( $T = 576\text{ K}$ ) überwiegend parallel gebildet. Die Bildung von Kohlendioxid erfolgt sowohl aus Ethan als auch aus den Produkten Ethen und Essigsäure.
- Der aus der Literatur bekannte positive Einfluß von Wasser wurde bestätigt: Es konnte gezeigt werden, daß die Anwesenheit von Wasser in der Oxidation von Ethan die Selektivität zu Essigsäure auf Kosten der Selektivität zu Ethen steigert.
- Die Steigerung der Essigsäureselektivität durch Wasserzugabe konnte erklärt werden, indem für die Umsetzung von Ethen zu Essigsäure ein zur heterogenen Wacker-Oxidation analoger Reaktionsmechanismus angenommen wurde (siehe Abbildung 4.10, Seite 70). Gemäß diesem aus der Literatur bekannten Mechanismus ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Ethenumsetzung proportional zur Konzentration der OH-Gruppen an der Katalysatoroberfläche. Die Reaktion des Ethens mit den OH-Gruppen ist für diese Reaktion geschwindigkeitsbestimmend. In der Literatur wurde dieser Mechanismus für Pd/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Katalystoren vorgeschlagen. Da der in dieser Arbeit untersuchte Katalysator analog aufgebaut ist (sehr wenig Palladium in einem Redoxsystem) erscheint es gerechtfertigt, diesen Mechanismus zu übernehmen, zumal weitere Experimente mit Ethen als Edukt bestätigten, daß Wasser – analog zur heterogenen Wacker-Oxidation – eine starke Beschleunigung der Oxidation von Ethen zu Essigsäure bewirkt. Für den hier untersuchten Katalysator liegt die Aktivität und Selektivität in der Oxidation von Ethen zu Essigsäure auf dem Niveau der besten derzeit bekannten heterogenen Wacker-Katalysatoren. Möglicherweise ist die durch sehr geringe Mengen Pd bedingte Aktivität für die heterogene Wacker-Oxidation, die Erklärung für die hohen Essigsäureselektivitäten, die für die

neuen Pd-dotierten Katalystorsysteme in der Patentliteratur zur Ethanoxidation, beschrieben sind.

- Der Einfluß von Wasser auf die Geschwindigkeit der Ethanoxidation ist gering. In Abhängigkeit vom Wasserpartialdruck durchläuft die Geschwindigkeit der Ethanoxidation ein schwach ausgeprägtes Maximum.
- Durch Experimente im Pulsreaktor unter Vakuum (TAP) konnte gezeigt werden, daß Gittersauerstoff sowohl für die Bildung von partiell oxidierten Produkten als auch für die unselektive Oxidation zu Kohlendioxid verantwortlich ist. Darüber hinaus haben die Transienten-Experimente gezeigt, daß kein Sauerstoff auf dem Katalysator adsorbiert ist. Daher wurde geschlußfolgert, daß die Oxidation von Ethan eine Redoxreaktion vom Mars-Van-Krevelen Typ ist.
- Unter Berücksichtigung der zuvor genannten Ergebnisse wurde die Oxidation von Ethan zu Essigsäure kinetisch modelliert. Es wurde ein kinetisches Modell abgeleitet, daß die gemessenen Daten gut beschreibt und im Gegensatz zu den in der Literatur bisher bekannten Modellen über einen größeren Bereich von Reaktionsbedingungen gültig ist. Erstmals wurde zur Modellierung der Ethanoxidation ein Modell mit mechanistischen Grundlagen verwendet, das Adsorbate auf der Katalysatoroberfläche sowie die Reduktion der Katalysatoroberfläche durch Ethan oder Ethen und die Reoxidation durch Sauerstoff betrachtet. Durch Berücksichtigung der mechanistischen Vorstellungen aus der heterogenen Wacker-Oxidation konnte die oben beschriebene Wirkung der Wasseraddition in der Ethanoxidation beschrieben werden.

Gemäß dem Modell werden Ethan und Ethen an zwei unterschiedlichen Redox-Zentren aktiviert. An den Zentren an denen Ethan aktiviert wird, findet eine konkurrierende Adsorption von Ethen und Wasser statt. Die Umsetzung von Ethen zu Essigsäure am zweiten Zentrum, an dem vermutlich Palladium beteiligt ist, verläuft über einen Mechanismus analog zur heterogenen Wacker-Oxidation, d.h. die Reaktivität dieses Zentrums ist an das Vorhandensein von OH-Gruppen gebunden, die durch Adsorption von Wasser gebildet werden.

Aus der Analyse der experimentellen Ergebnisse, der Werte der kinetischen Parameter, der Korrelationen zwischen kinetischen Parametern und der Signifikanz der Parameter konnten Rückschlüsse auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die Bildung von Essigsäure gezogen werden:

- Bei hohen Wasserpartialdrücken ist die Umsetzung von Ethen zu Essigsäure auch bei höherer Temperatur schnell und folglich nicht geschwindigkeitsbestimmend für die Essigsäurebildung. Unter diesen Bedingungen ist die Aktivierung von Ethan (C-H-Bindungsbruch) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Oxidation von Ethan zu Essigsäure.

- Bei geringen Wasserpartialdrücken und hohen Temperaturen werden Ethen und Essigsäure parallel als Hauptprodukte gebildet. Die Bildung von Ethen mit deutlich höherer Selektivität als bei niedriger Temperatur zeigt, daß unter diesen Bedingungen die Umsetzung von Ethen zu Essigsäure langsam verläuft. Daher kann hier die Aktivierung von Ethan nicht als einziger langsamer (geschwindigkeitsbestimmender) Schritt für die Essigsäurebildung betrachtet werden; ein zweiter Reaktionsschritt in der Umsetzung von Ethen zu Essigsäure, z.B. die Bildung der aktiven Zentren für die Wacker-Oxidation, läuft mit einer Geschwindigkeit vergleichbarer Größenordnung ab.

#### Katalysatoroptimierung:

Die weitere Entwicklung eines Katalysators für die Oxidation von Ethan zu Essigsäure muß einerseits auf eine Beschleunigung der Aktivierung von Ethan als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ausgerichtet sein. Obwohl die in dieser Arbeit erzielten Raumzeitausbeuten an Essigsäure bis zu  $144 \text{ kg/m}_{\text{Kat}}^3/\text{h}$  betragen und der Katalysator damit im Vergleich zu den in der Literatur bekannten zu den aktivsten gehört (vgl. Tabelle 1.3), ist eine Steigerung der Aktivität wichtig, da die Reaktion dann bei niedrigerer Temperatur ausgeführt werden kann, wodurch sich eine reduzierte Neigung zur Totaloxidation ergeben würde.

Andererseits muß für eine Erhöhung der Selektivität zu Essigsäure über die hier typischen  $S_{\text{HOac}} \approx 80\%$  hinaus die Neigung zur Totaloxidation unterdrückt werden. Dazu muß die Bildung bestimmter unerwünschter Phasen wie  $\text{MoO}_3$ , die hauptsächlich zu Totaloxidation führen, zugunsten der katalytisch aktiven Phase für die Oxidation von Ethan zu Essigsäure zurückgedrängt werden. Als aktive Phase wird eine (röntgen-) amorphe  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ -ähnliche Phase vermutet, in die Vanadium und Palladium eingebettet sind [47]. Der Anteil der aktiven Phase könnte wahrscheinlich erhöht werden, indem z.B. Schritte in der Präparation modifiziert werden (z.B. Bedingungen der Kalzinierung) oder indem die Katalysatorzusammensetzung modifiziert wird (z.B. durch Zugabe von Elementen, die die aktive Phase stabilisieren können oder ihre Entstehung fördern).

Für die technische Umsetzung der Reaktion ist es wünschenswert, daß dem Eduktgas wenig oder kein Wasser zu dosiert wird, damit eine möglichst konzentrierte Essigsäure erhalten wird. Der Grund dafür ist, daß der Energiebedarf und damit die Kosten der Aufarbeitung der Essigsäure mit dem Wasseranteil proportional ansteigt. Daher ist eine weitere Aufgabe zukünftiger Katalysatorentwicklung, die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von Ethen zu Essigsäure bei niedrigen Wasserpartialdrücken zu erhöhen. Das Ziel ist, das allein die gebildete Menge an Reaktionswasser ausreicht, eine hohe Essigsäureselektivität und -ausbeute zu erzielen.

Bei jeder Modifikationen des Katalysators muß beachtet werden, daß insbesondere eine stärkere Bildung von Kohlenmonoxid oder Methan unerwünscht ist, da die Abtrennung dieser Produkte aus dem Kreislaufgas eines Kreisprozesses zusätzliche Kosten verursacht.

Reaktionstechnik:

Unter Verwendung der in dieser Arbeit ermittelten Kinetik wurde der Betrieb von Festbettreaktoren und Wirbelschichtreaktoren auf Basis Reaktormodellen simuliert, die aus der Literatur entnommen wurden. Für den Festbettreaktor ergab die Simulation, daß der Betrieb mit Problemen in der Temperaturkontrolle verbunden ist. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß die Sicherheit des Reaktors durch eine Verdünnung der aktiven Katalysatormasse und durch eine die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit verbessert werden kann. Für den als Alternative zum Festbettreaktor angesehenen Wirbelschichtreaktor, in dem größere Reaktionswärmen sicher beherrscht werden können, wurde gezeigt, daß die Selektivität zu Essigsäure bei hohem Sauerstoffumsatz ( $X_{O_2} > 90 \%$ ) geringer ist als im Festbettreaktor. Dies wurde auf die stärkere Rückvermischung in der Wirbelschicht zurückgeführt, die zu einer verstärkten Totaloxidation der Produkte Essigsäure und Ethen führt. Es konnte gezeigt werden, daß durch Einsatz kleinerer Katalysatorpartikel, die zur Beschleunigung des Stofftransportes und zur Reduzierung der Rückvermischung führen, die Ausbeute an Essigsäure in der Wirbelschicht und auch die Essigsäureselektivität bei gleichem Ethanumsatz gesteigert werden kann. Die Essigsäureselektivität bleibt jedoch immer unterhalb derjenigen im Festbettreaktor.

Bei der Entscheidung, welches Reaktorkonzept für die technische Umsetzung der Oxidation von Ethan zu Essigsäure am besten geeignet ist, eine ein- oder mehrstufige Wirbelschicht oder doch ein Festbettreaktor, müssen die unterschiedlichen Invest- und Betriebskosten betrachtet werden, z.B. muß geprüft werden, ob der Nachteil der geringeren Selektivität im Wirbelschichtreaktor, durch Vorteile bei den Invest- und Betriebskosten kompensiert werden kann. Mit der in dieser Arbeit ermittelten Kinetik steht dem Verfahrensentwickler jetzt ein Werkzeug zur Verfügung, mit dem diese Fragen zur Reaktorauswahl sowie Fragen zum optimalen Prozeßdesign durch Simulation verschiedener Varianten beantwortet werden können.

## Literatur

- [1] Kung, H.H. in Eley, D.D.; Pines, H.; Haag, W.O. (Ed.) *Advances in Catalysis* **1994**, 40, 1-38.
- [2] Baerns, M.; Buyevskaya, O. *Catal. Today* **1998**, 45, 13-22.
- [3] Baerns, M. "Catalytic Oxidative conversion of alkanes to olefins and oxygenates" in DGMK-Conference "Selective Oxidations in Petrochemistry", Hamburg, Okt. 8.-9., **1998**.
- [4] Aguiló, A.; Hobbs, C.C.; Zey, E.G. In *Ullmann's Encyclopedic of Industrial Chemistry*, 5. Aufl., VCH: Weinheim, **1991**; Bd. A1, 45-64.
- [5] Sano, K.I.; Uchida, H.; Wakabayashi, S. *Catal. Surv. Jpn.* **1999**, 3, 55-60.
- [6] Dingerdissen, U. *private Mitteilung*, Juli **2000**.
- [7] Watson, D.J. *15th NAM Chicago, Illinois, May 18-22, 1997*, Technical Programm.
- [8] Weissermel, K.; Arpe, H.J. *Industrielle Organische Chemie*, 3. Aufl., Verlag Chemie: Weinheim, **1988**.
- [9] Merzouki, M.; Taouk, B.; Monceaux, L.; Bordes, E.; Courtine, P. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1992**, 72 (New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis), 165-179.
- [10] Ruth, K. *Dissertation*, Universität Louis Pasteur, Straßburg, **1996**. (zugehörigen Veröffentlichungen [23], [31], [32])
- [11] Thorsteinson, E.M.; Wilson, T.P.; Young, F.G.; Kasai, P.H. *J. Catal.* **1978**, 52, 116-132.
- [12] Cong, P.; Dehestani, A.; Doolen, R.; Giaquinta, D.M.; Guan, S.; Markov, V.; Poojary, D.; Self, K.; Turner, H.; Weinberg, W.H. *Appl. Phys. Sci.* **1999**, 96, 11077-80.
- [13] Merzouki, M.; Taouk, B.; Bordes, E.; Courtine, P. in Guzzi, L. et al. (Ed.) *New Frontiers in Catalysis - Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, 75, 753-764.
- [14] Blaise, F.; Bordes, E.; Gubelmann, M.; Tessier, L. (Rhone-Poulenc Chimie) *European Patent Application EP 0 627 401*, **1994**.
- [15] Tessier, L.; Bordes, E.; Gubelmann-Bonneau, M. *Catal. Today* **1995**, 24, 335-340.
- [16] Blum, P.R.; Pepera, M.A. (Standard Oil) *US Patent 005 300 682*, **1994**.

- [17] Barthe, P.; Gilbert, B. (Rhône-Poulenc) *European Patent Application EP 0 479 692*, **1992**.
- [18] Blum, P.R.; Pepera, M.A. (Standard Oil) *European Patent Application EP 0 518 548*, **1992**.
- [19] Roy, M.; Gubelmann-Bonneau, M.; Ponceblanc, H.; Volta, J.-M. *Catal. Lett.* **1996**, 42, 93-97.
- [20] Ueda, W.; Chen, N.F.; Oshihara, K. *Chem. Commun.* **1999**, 6, 517-518.
- [21] Ueda, W.; Chen, N.F.; Oshihara, K. *Kinet. Catal.* **1999**, 40 (3), 447-451.
- [22] Bordes, E.; Gubelmann-Bonneau, M.; Tessier, L. (Rhône-Poulenc) *European Patent Application EP 0 683 153*, **1995**.
- [23] Ruth, K.; Kieffer, R.; Burch, R. *J. Catal.* **1998**, 175, 27-39.
- [24] Borchert, H.; Dingerdissen, U. (Hoechst) *Ger. Offen. DE 19 630 832*, **1998**.
- [25] Karim, K.; Al-Hazmi, M.H.; Mamedov, E. (Saudi Basic Industries) *US Patent 5,907,056*, **1999**.
- [26] Kitson, M. (BP Chemicals) *US Patent 5 210 293*, **1993**.
- [27] Kitson, M. (BP Chemicals) *European Patent Application EP 0 407 091*, **1991**.
- [28] Borchert, H.; Dingerdissen, U.; Weiguny, J. (Hoechst) *Ger. Offen. DE 19 620 542*, **1997**.
- [29] Borchert, H.; Dingerdissen, U.; Roesky, R. (Hoechst) *Ger. Offen. DE 197 17 076 A 1*, **1998**.
- [30] Hallet, C. (BP Chemicals) *European Patent Application EP 0 480 594*, **1992**.
- [31] Burch, R.; Kieffer, R.; Ruth, K. *Topics in Catalysis* **1996**, 3, 355-364.
- [32] Ruth, K.; Kieffer, R.; Burch, R. *J. Catal.* **1998**, 175, 16-26.
- [33] Vieth, J. *Diplomarbeit*, Ruhr-Universität Bochum, **1996**.
- [34] Cavani, F.; Koutyrev, M.; Trifirò, F. *Topics in Catalysis* **1996**, 28, 319-333.
- [35] Bañares, M.A. *Catal. Today* **1999**, 51, 319-348.
- [36] Hougen, O.A.; Watson, K.M. *Chemical Process Principles*, Wiley: New York, **1947**.
- [37] Burch, R.; Swarnakar, R. *Appl. Catal.* **1991**, 70, 129-148.

- [38] Borchert, H.; Dingerdissen, U.; Roesky, R (Hoechst) *Ger. Offen. DE 197 17 075 A 1*, **1998**.
- [39] Benkalowycz, N.C.; Blum, P.R.; Wagner, D.R. (Standard Oil) *US Patent 5 300 684*, **1994**.
- [40] Brockwell, J.L.; Kendall, J.E. *Arabian J. Sc. Eng.* **1985**, 10, 351-360.
- [41] Espeel, P.H.; Peuter, G. de; Tielen, M.C.; Jacobs, P.A. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11588-11596.
- [42] Seoane, J.L.; Boutry, P.; Montarnal, R. *J. Catal.* **1980**, 63, 191-200.
- [43] Evin, A.B.; Rabo, J.A.; Kasai, P.H. *J. Catal.* **1973**, 30, 109-117.
- [44] Forni, L.; Terzoni, G. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* **1977**, 16(3), 288-293.
- [45] Nowinska, K.; Dudko, D. *Appl. Catal. A* **1997**, 159, 75-87.
- [46] Van der Heide, E.; De Wind, M.; Gerritsen, A.W.; Scholten, J.J.F. *Proc. 9th Int. Congr. Catal.* **1990**, 1648-1655.
- [47] Linke, D.; Wolf, D.; Baerns, M.; Timpe, O.; Schlögl, R.; Dingerdissen, U.; Zeyß, S. "Catalytic Partial Oxidation of Ethane to Acetic Acid over  $Mo_1V_{0.25}Nb_{0.12}Pd_{0.0005}O_x$  - Part I: Catalyst Performance and Reaction Mechanism" eingereicht bei *J. Catal.* am 27.11.2000.
- [48] Bronkhorst Hitec Nederland B.V. *Unterlagen zu Massendurchflußreglern*, **1997**.
- [49] Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken, A. *Chemische Reaktionstechnik - Lehrbuch der technischen Chemie Bd.1*, 2. Aufl., Thieme: Stuttgart, **1992**.
- [50] Gear, C.W. *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*, Prentice-Hall: New Jersey, **1971**.
- [51] Heal, K.M., Hansen, M.L., Rickard, K.M. *Maple V – Learning Guide*, Springer: New York, **1998**.
- [52] Monagan M.B., Geddes, K.O., Heal, K.M., Labahn, G., Vorkoetter, S.M. *Maple V – Programming Guide*, Springer: New York, **1998**.
- [53] Bates, D.M., Watts, D.G. *Nonlinear Regression Analysis and its Applications*, Wiley: New York, 1988.
- [54] Montgomery, D.C.; Peck, E.A. *Introduction to Linear Regression Analysis*, Wiley: New York, **1982**.
- [55] Gray, P.; Hart, W.; Painton, L.; Phillips, C.; Trahan, M. Wagner, J. *A Survey*

*of Global Optimization Methodes (Report)*, Sandia National Laboratories, **1997**.

- [56] Wolf, D.; Moros, R. *Chem. Eng. Sci.* **1997**, 52(7), 1189-1199.
- [57] Wolf, D. *Habilitationschrift*, Ruhr-Universität Bochum, **1998**.
- [58] Soick, M. *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum, **2000**.
- [59] Höhenberger, M. *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum, **2000**.
- [60] Nelder, J.A., Mead, R. *Computer Journal* **1965**, 7, 308-313.
- [61] Press, W.H.; Teukolsky, S.A.; Vetterling W.T.; Flannery, B.P. *Numerical Recipes in Fortran 77*, 2.Aufl., Cambridge University Press: Cambridge, **1991**.
- [62] Visual Numerics Inc., *User's Manual for IMSL Fortran Math/Library 3.0*, 1998.
- [63] Numerical Algorithm Group Ltd, *NAG Fortran Library - Mark 16*, **1994**.
- [64] Wolf, D. *Catal. Lett.* **1994**, 27, 207-220.
- [65] Wolf, D.; Barré-Chassonery, M.; Höhenberger, M.; Van Veen, A.; Baerns, M. *Catal. Today* **1998**, 40, 147-156.
- [66] Keipert, O.P.; Wolf, D.; Schulz, P.; Baerns, M. *Appl. Catal. A* **1995**, 131, 347-365.
- [67] Soick, M.; Wolf, D.; Baerns, W. *Chem. Eng. Sci.* **2000**, 55, 2875-2882.
- [68] Hofmann, H. *Chemie-Ing.-Techn.* **1974**, 46 (6), 236-242.
- [69] Nagel, G.; Adler, R. *Chem. Techn.* **1971**, 23 (6), 335-341.
- [70] Baehr, H.D.; Stephan, K. *Wärme- und Stoffübertragung*, 3. Aufl., Springer: Berlin, **1998**.
- [71] Adler, R.; Henkel, K.-D.; Hertwig, K.; Nagel, G. *Chem. Techn.* **1973**, 25 (1), 10-15.
- [72] Froment, G.F.; Bischoff, K.B. *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2. Aufl., Wiley: New York, **1990**.
- [73] Welsenaere, R.J. Van; Froment, G.F. *Chem. Eng. Sci.* **1970**, 25, 1503-1516.
- [74] Schlüder, E.-U.; Tsotsas, E. *Wärmeübertragung in Festbetten, durchmischten Schüttgütern und Wirbelschichten*, Thieme: Stuttgart, 1988.
- [75] *VDI-Wärmeatlas*, 6. Aufl., VDI-Verlag: Düsseldorf, **1991**.

- [76] a) Mleczko, L. *Habilitationsschrift*, Ruhr-Universität Bochum, **1997**.  
b) Mleczko, L. *Chem. Tech.* **1996**, 48(3), 130-138.
- [77] Mleczko, L.; Rothaemel, M.; Ostrowski, T.; Pannek, U.; Wurzel, T. *Programmpaket zu Simulation von Wirbelschichtreaktoren*, Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Technische Chemie, **1995**.
- [78] Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Poling, B.E. *The Properties of Gases and Liquids*, 4. Aufl., McGraw-Hill: New York, **1987**.
- [79] Yates, J.G.; Cheesman, D.J.; Sergev, Y.A. *Chem. Eng. Sci.* **1994**, 49, 1885-1895.
- [80] Geldart, D. *Powder Technol.* **1973**, 7, 285-292.
- [81] Davidson, J.F.; Harrison, D. *Fluidized Particles*, Cambridge University Press: New York, **1963**.
- [82] Kato, K.; Wen, C.H. *Chem. Eng. Sci.* **1969**, 24, 1351-1368.
- [83] Myers, A.L.; Seider, W.D. *Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations*, Prentice Hall: Englewood Cliffs, **1976**.
- [84] Murray, J.D. *J. Fluid. Mech.* **1965**, 21, 465.
- [85] Werther, J. *Chem. Eng. Sci.* **1992**, 47 (9-11), 2457-2462.
- [86] Sit, S.P.; Grace, J.R. *Chem. Eng. Sci.* **1981**, 36, 327-335.
- [87] Wen, C.Y.; Yu, Y.H. *AIChE J.* **1966**, 12, 610.
- [88] Zanthoff, H.W.; Buchholz, S.A., Pantazidis, A., Mirodatos, C. *Chem. Eng. Sci.* **1999**, 54, 4397-4405.
- [89] Linke, D.; Wolf, D.; Baerns, M.; Dingerdissen, U.; Zeyß, S. "Catalytic Partial Oxidation of Ethane to Acetic Acid over  $Mo_1V_{0.25}Nb_{0.12}Pd_{0.0005}O_x$  - Part II: Kinetic Modelling" eingereicht bei *J. Catal.* am 27.11.2000.
- [90] Perry, R.H.; Green, D. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 6th ed., McGraw-Hill: New York, **1984**, 4-38.
- [91] Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N. *Transport Phenomena*, Wiley: New York, **1969**.
- [92] Hougen, O.A., Watson, K.M., *Chemical Process Principals, part III*, Wiley: New York, **1947**.
- [93] Sen Gupta, A.; Todos, G. *AIChE J.* **1962**, 8, 608.
- [94] Maers, D.E. *J. Catal.* **1971**, 20, 127-131.

- [95] Maers, D.E. *Ind Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1971**, 10, 541-547.
- [96] Mars, P.; Van Krevelen, D.W. *Chem. Eng. Sci.* **1954**, 3, 41-59.
- [97] Kondratenko, E.V.; Buyevskaya, O.V.; Soick, M.; Baerns, M. *Catal. Lett.* **1999**, 63, 153-159.
- [98] Freund, F.; Maiti, G.C.; Batllo, F.; Baerns, M. *J. Chim. Phys.* **1990**, 87, 1467.
- [99] Schoemaker, D.P.; Garland, C.W.; Nibler, J.W. *Experiments in Physical Chemistry*, 5. ed., McGraw Hill: New York, **1989**.
- [100] Dingerdissen, U. *private Mitteilung*, Dez. 1997.
- [101] Timpe, O. (Fritz-Haber-Institut) *Unveröffentlichte Ergebnisse*, **1997**.
- [102] Linke, D.; Wolf, D.; Baerns, M.; Dingerdissen, U.; Zeyß, S.; Mleczko, L. *"Catalytic Partial Oxidation of Ethane to Acetic Acid over  $\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.12}\text{Pd}_{0.0005}\text{O}_x$  - Reactor Operation"* eingereicht bei *Chem. Eng. Sci.* am 11.12.2000.
- [103] Gleaves, J.T.; Ebner, J.R.; Kuechler, T.C. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1988**, 30(1), 49-116.
- [104] Gleaves, J.T.; Yablonski, G.S.; Phanawadee, P.; Schuurman, Y. *Appl. Catal. A* **1997**, 160, 55-88.
- [105] a) Rothaemel, M.; Baerns, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35(5), 1556-1565.  
b) Rothaemel, M. *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum, **1995**.
- [106] Othmer, D.F.; McKetta, J.J.; Mark, H.F.; Standen, A. (Ed.) *Encyclopaedia of Chemical Technology*, 4. Aufl., Wiley: New York, **1994**, 1, 126.
- [107] MacDougall, F.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 2585-91.
- [108] Ritter, H.L.; Simons, J.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 757-762.

# Anhang

## A-1 Transienten-Experimente im TAP-Reaktor

### A-1.1 Grundlagen des TAP-Reaktors

Der in dieser Arbeit verwendete Temporal-Analysis-of-Products-(TAP)-Reaktor (TAP-2, Mitha Technologies Inc.) ist ein Reaktorsystem, in dem Pulsexperimente im Vakuum durchgeführt werden können. Der schematische Aufbau ist in Abbildung A-1 dargestellt. Bei den Pulsexperimenten werden sehr kleine Gasmengen ( $10^{13}$  bis  $10^{17}$  Moleküle) aus einem der beiden Vorratstanks durch kurzzeitiges Öffnen des Pulsventils in den Reaktor gegeben. Durch die kleinen Pulsgrößen erfolgt der Stofftransport durch die Katalysatorschüttung in Richtung des Quadrupolmassenspektrometers (QMS – UTI Model 100C) im wesentlichen durch Knudsendiffusion, da die freie Weglänge der Gasmoleküle groß gegenüber den Reaktordimensionen ist. Damit sind Kollisionen der Gasmoleküle miteinander so selten, daß Gasphasenreaktionen ausgeschlossen werden können. Stoff- und Wärmetransportvorgänge spielen wegen der kleinen Pulsgrößen keine Rolle.

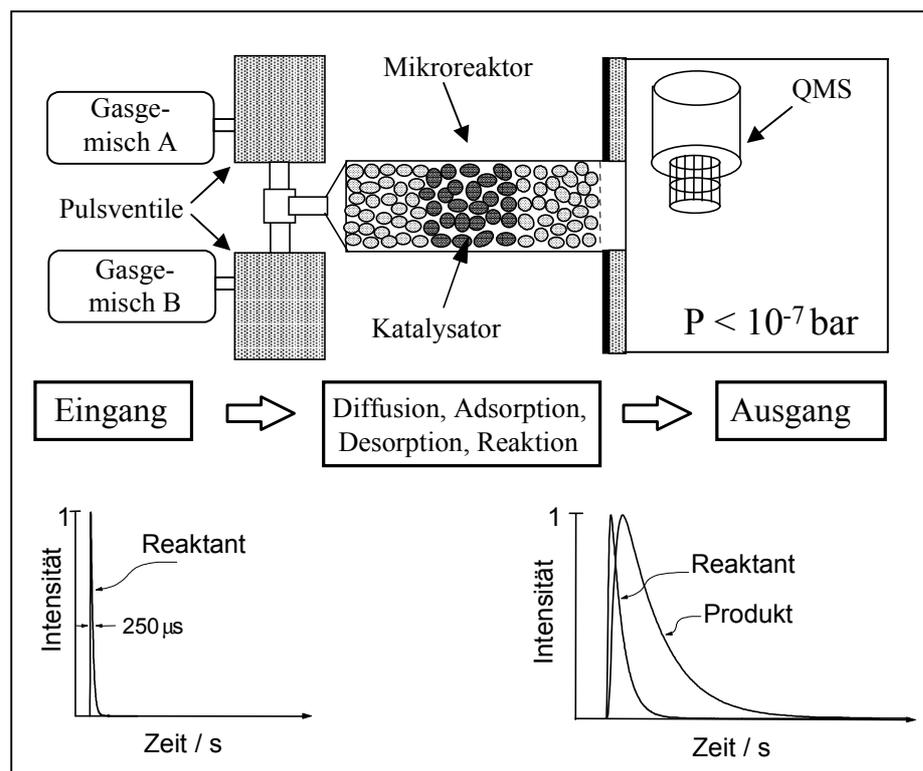


Abbildung A-1: Schematischer Aufbau und Ablauf der TAP-Experimente. Der untere Teil der Abbildung zeigt, wie sich die Pulse vom Reaktoreingang zum Reaktorausgang durch Diffusion, Ad- und Desorption sowie Reaktion verändern.

Im Reaktor kommt es durch die am Katalysator ablaufenden Adsorptions- und Desorptionsvorgänge sowie eventuell ablaufende Reaktionen zu einer Veränderung der Form des

Reaktantpulses, der am Ausgang gemessen wird. Auch die Entwicklung der Produkte kann am Reaktorausgang verfolgt werden. Die Pulse werden durch das Massenspektrometer mit hoher Zeitaufösung ( $< 1$  ms) detektiert. Bei einem Puls wird jeweils nur eine Masse der maximal 8 auswählbaren Massen aufgezeichnet. Um die Pulsform für alle 8 Massen aufzuzeichnen, sind folglich 8 Pulse über den Katalysator nötig. Die Analyse der Pulsformen liefert sowohl Informationen über die im Reaktor ablaufenden Adsorptions-, Desorptionsvorgänge als auch über eventuell ablaufende Reaktionen.

Detaillierte Beschreibungen zum TAP-Reaktor und zur mathematischen Auswertung der Messungen finden sich in den Arbeiten von Gleaves et al. [103, 104], Rothaemel und Baerns [105] sowie Soick et al. [67].

### A-1.2 Durchführung und Auswertung der Experimente

210 mg des Katalysators (Charge 1) wurden in den Experimenten eingesetzt. Der Katalysator befand sich zwischen zwei Lagen aus Quarzpartikeln gleicher Kornfraktion, die von Edelstahlnetzen gehalten wurden. Der Reaktor aus Edelstahl hatte einen Innendurchmesser von 4,5 mm bei einer Länge von 25 mm. Vor den Experimenten wurde der Katalysator bei  $T = 573$  K für 30 min im Sauerstoffstrom (20 ml/min) vorbehandelt. Nach dem Evakuieren des Reaktors bis auf einen Druck von ca.  $10^{-4}$  Pa wurde die Reaktant-Gasmischung über den Katalysator gepulst. Die Pulsgröße betrug etwa  $2 \cdot 10^{15}$  Moleküle.

In den TAP-Experimenten wurden die folgenden Gasmischungen, aus den Gasen Ethen (Messer Griesheim, Reinheit 3.5),  $^{16}\text{O}_2$  (Messer Griesheim, Reinheit 4.5),  $^{18}\text{O}_2$  (Cambridge Isotope Laboratories Reinheit 95...98 %) und Neon (Messer Griesheim, Reinheit 4.8), das als interner Standard benutzt wird, eingesetzt:

- Ethen-Neon-Mischung mit  $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{Ne} = 1 : 1$
- Ethen-Sauerstoff-Neon-Mischung mit  $\text{C}_2\text{H}_4 : ^{16}\text{O}_2 : \text{Ne} = 1 : 1 : 2$
- Sauerstoff (Isotop  $^{18}\text{O}$ )-Neon-Mischung aus  $^{18}\text{O}_2 : \text{Ne} = 1 : 1$

Zur Identifizierung der Edukte und Produkte mit dem Massenspektrometer wurden die in Tabelle A-1 angegebenen Massenzahlen benutzt. Die Produkte, die nicht eindeutig über ihre Massenzahlen identifizierbar sind, wurden berechnet. Beispielsweise wurden bei der Berechnung des Kohlenmonoxidanteils von der Intensität des Massenpeaks  $m/z = 28$  diejenigen Intensitätsanteile abgezogen, die von Kohlendioxid, Ethen und Acetaldehyd herrühren. Für diese Methode muß das Fragmentierungsmuster der einzelnen Substanzen bekannt sein, das in separaten Experimenten bestimmt wurde. Dadurch, daß sich der Kohlenmonoxidanteil aus der Berechnung mit mehreren fehlerbehafteten Werte ergibt, kann er nur mit geringerer Genauigkeit bestimmt werden als die Anteile der direkt identifizierbaren Komponenten (wie z.B. Ethen über  $m/z = 27$ ).

Tabelle A-1: Massenzahlen zur Identifizierung der Produkte in den TAP-Experimenten

| in Ethen-Puls-Experimenten    |                | in Sauerstoff-Puls-Experimenten |     |
|-------------------------------|----------------|---------------------------------|-----|
| Spezies                       | m/z            | Spezies                         | m/z |
| CO                            | 28             | $^{16}\text{O}_2$               | 32  |
| CO <sub>2</sub>               | 28, 44         | $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$    | 34  |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 27, 28         | $^{18}\text{O}_2$               | 36  |
| Hac                           | 28, 41, 43, 44 | Ne                              | 20  |
| Ne                            | 20             |                                 |     |

## A-2 Betriebsparameter und Kalibrierung des Gaschromatographen

### A-2.1 Betriebsparameter

Tabelle A-2: Betriebsparameter des Gaschromatographen

|                     |  |                      |                   |
|---------------------|--|----------------------|-------------------|
| Gase                | He (5.0) mit Molsieb 5Å und Aktivkohle nachgereinigt;<br>H <sub>2</sub> (5.0); synthetische Luft (alle Gase von Messer Griesheim)  |                      |                   |
| Trennsäulen         | a) Kapillarsäule Molsieb 5Å (15 m x 0,53 mm, Film 50 µm)<br>mit Vorsäule Hayesep Q (1,8m x 1/8“, 80...100 mesh)<br>b) Kapillarsäule PoraPlot Q (30 m x 0,53 mm, Film 20 µm)<br>(alle Säulen von Hewlett Packard) |                      |                   |
| Detektoren          | Mikro-Wärmeleitfähigkeits-Detektor (WLD) und<br>Flammen-Ionisations-Detektor (FID) in Reihe geschaltet   |                      |                   |
| Temperaturprogramm  | Start  | 60 °C                | Haltezeit 2 min   |
|                     | heizen auf   | 75 °C mit 7,5 °C/min |                   |
|                     | heizen auf   | 180 °C mit 20 °C/min | Haltezeit 4,5 min |
|                     | abkühlen auf   | 120 °C mit 40 °C/min |                   |
| Temperaturen        | Ventilblock, Probenschleife  | 175 °C               |                   |
|                     | FID  | 250 °C               |                   |
|                     | WLD  | 220 °C               |                   |
| Ventil-Schaltzeiten | V1 (6-Wege-Ventil)   | ein0,00 min          | / aus2,45 min     |
|                     | V2 (10-Wege-Ventil)  | ein2,60 min          | / aus2,70 min     |

## A-2.2 Kalibrierung

Bei allen Kalibrierungsmessungen wurde der Druck in den Probenschleifen konstant gehalten. Für jede Hauptkomponente wurden mehrere Konzentrationen zur Kalibrierung verwendet. Die Empfindlichkeit der Detektoren war unabhängig von der Konzentration der Komponente. Die Detektoren wurden demnach nicht überlastet. Die für die Kalibrierung des Gaschromatographen erforderlichen Gasgemische wurden mit drei verschiedenen Methoden erhalten:

### 1. Herstellung eines Gasgemisches mit kalibrierten Massendurchflußreglern

Mit dieser Methode wurden mit Hilfe des Massendurchflußreglers für Flüssigkeiten auch die Kalibrierung für Essigsäure und Wasser vorgenommen, wobei der Durchflußregler zuvor für die jeweilige Flüssigkeit kalibriert wurde.

### 2. Herstellung von Kalibriergasgemischen mit einer Gasmischanlage (Setaram)

Die Einstellung der gewünschten Konzentrationen erfolgt über die Partialdrücke der Gase. Die Gültigkeit des idealen Gasgesetzes wird bei dieser Methode vorausgesetzt. Der Druck der hergestellten Gasgemische betrug maximal 1 MPa.

### 3. Verdampfung einer Flüssigkeit (u.a. Essigsäure) bei definierter Temperatur

Ein Gasstrom (Synthetische Luft) wurde zunächst mit der Flüssigkeit übersättigt. Dann wurde bei genau bekannter niedrigerer Temperatur die „überschüssige“ Menge auskondensiert. Zur Temperaturmessung wurde ein geeichtes Thermometer eingesetzt (absoluter Fehler 0,2 K). Die Konzentration der verdampften Flüssigkeit im Gas ist bei dieser Methode unabhängig vom Volumenstrom. Beim gewählten Aufbau wurde die Temperatur des Sättigers mindestens 10 K höher eingestellt als die des Kondensators. Der zur Berechnung der Konzentration benötigte Dampfdruck der Flüssigkeiten wurde mit der Wagner-Gleichung [78] ermittelt. Aus dem Quotienten des Partialdruckes der Flüssigkeit  $i$  bei der entsprechenden Kondensatortemperatur und dem absoluten Druck in der Probenschleife ergibt sich die Konzentration (Molenbruch) im Kalibriergas:

$$\chi_{HOac-Monomer} = p_i / P_{tot}$$

Für Essigsäure muß berücksichtigt werden, daß der Dampf durch die Bildung von Dimeren eine andere molare Masse besitzt, als sich aus der Summenformel ergibt [106, 107, 108]; z.B. beträgt die molare Masse von Essigsäuredampf bei  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$   $M = 108,8 \text{ g/mol}$  und ist damit 1,8-mal größer als die von reiner Essigsäure ( $60,05 \text{ g/mol}$ ). Die Berechnung des Essigsäuremolenbruchs im Kalibriergas ist daher wie folgt zu modifizieren:

$$\chi_{HOac-Monomer} = (p_{HOac} / P_{tot}) \cdot (M_{HOac,gas} / M_{HOac,Monomer})$$

### A-3 Berechnung der Bedeckungsgrade zu Modell A

**Tabelle A-3:** Gleichungen für die Berechnung der Bedeckungsgrade  $\theta_i$  für die beiden Zentren Z und X für das überlegene kinetische Modell (Modell A); die Gleichungen wurden mit der Software Maple gemäß Gl. (2-19) aus Abschnitt 3.1.1 erhalten.

---


$$\theta_{X\_OHOH} = k_8 p_{O_2} p_{H_2O} / (k_3 p_{O_2} p_{C_2H_4} + k_8 p_{O_2} p_{H_2O} + k_3 k_8/k_5 p_{C_2H_4} p_{H_2O} + k_8/K_8 p_{O_2})$$

$$\theta_{X\_O} = (k_3 p_{C_2H_4} + k_8/K_8) p_{O_2} / (k_3 p_{O_2} p_{C_2H_4} + k_8 p_{O_2} p_{H_2O} + k_3 k_8/k_5 p_{C_2H_4} p_{H_2O} + k_8/K_8 p_{O_2})$$

$$\theta_X = 1 - \theta_{X\_OHOH} - \theta_{X\_O}$$


---

$$\theta_{Z\_O} = k_4 p_{O_2} (k_2 K_6 p_{O_2} + k_6) / [(k_2 K_6 p_{O_2} + k_6) (k_1 p_{C_2H_6} + k_9 p_{C_2H_6} + k_{10} p_{C_2H_4} + k_{11} p_{HOac}) + K_7 p_{H_2O} (k_2 K_6 k_1 p_{C_2H_6} p_{O_2} + k_2 K_6 k_9 p_{C_2H_6} p_{O_2} + k_2 K_6 k_{10} p_{O_2} p_{C_2H_4} + k_2 K_6 k_{11} p_{O_2} p_{HOac} + k_6 k_1 p_{C_2H_6} + k_6 k_9 p_{C_2H_6} + k_6 k_{10} p_{C_2H_4} + k_6 k_{11} p_{HOac}) + K_6 (k_4 k_1 p_{C_2H_6} p_{O_2} + k_6 k_1 p_{C_2H_6} p_{C_2H_4} + k_6 k_9 p_{C_2H_6} p_{C_2H_4} + k_6 k_{10} (p_{C_2H_4})^2 + k_6 k_{11} p_{C_2H_4} p_{HOac}) + k_4 p_{O_2} (k_2 K_6 p_{O_2} + k_6)]$$

$$\theta_{Z\_C_2H_4} = K_6 (k_4 k_1 p_{C_2H_6} p_{O_2} + k_6 k_1 p_{C_2H_6} p_{C_2H_4} + k_6 k_9 p_{C_2H_6} p_{C_2H_4} + k_6 k_{10} (p_{C_2H_4})^2 + k_6 k_{11} p_{C_2H_4} p_{HOac}) / [(k_2 K_6 p_{O_2} + k_6) (k_1 p_{C_2H_6} + k_9 p_{C_2H_6} + k_{10} p_{C_2H_4} + k_{11} p_{HOac}) + K_7 p_{H_2O} (k_2 K_6 k_1 p_{C_2H_6} p_{O_2} + k_2 K_6 k_9 p_{C_2H_6} p_{O_2} + k_2 K_6 k_{10} p_{O_2} p_{C_2H_4} + k_2 K_6 k_{11} p_{O_2} p_{HOac} + k_6 k_1 p_{C_2H_6} + k_6 k_9 p_{C_2H_6} + k_6 k_{10} p_{C_2H_4} + k_6 k_{11} p_{HOac}) + K_6 (k_4 k_1 p_{C_2H_6} p_{O_2} + k_6 k_1 p_{C_2H_6} p_{C_2H_4} + k_6 k_9 p_{C_2H_6} p_{C_2H_4} + k_6 k_{10} (p_{C_2H_4})^2 + k_6 k_{11} p_{C_2H_4} p_{HOac}) + k_4 p_{O_2} (k_2 K_6 p_{O_2} + k_6)]$$

$$\theta_{Z\_OH_2} = K_7 p_{H_2O} (k_2 K_6 k_1 p_{C_2H_6} p_{O_2} + k_2 K_6 k_9 p_{C_2H_6} p_{O_2} + k_2 K_6 k_{10} p_{O_2} p_{C_2H_4} + k_2 K_6 k_{11} p_{O_2} p_{HOac} + k_6 k_1 p_{C_2H_6} + k_6 k_9 p_{C_2H_6} + k_6 k_{10} p_{C_2H_4} + k_6 k_{11} p_{HOac}) / [(k_2 K_6 p_{O_2} + k_6) (k_1 p_{C_2H_6} + k_9 p_{C_2H_6} + k_{10} p_{C_2H_4} + k_{11} p_{HOac}) + K_7 p_{H_2O} (k_2 K_6 k_1 p_{C_2H_6} p_{O_2} + k_2 K_6 k_9 p_{C_2H_6} p_{O_2} + k_2 K_6 k_{10} p_{O_2} p_{C_2H_4} + k_2 K_6 k_{11} p_{O_2} p_{HOac} + k_6 k_1 p_{C_2H_6} + k_6 k_9 p_{C_2H_6} + k_6 k_{10} p_{C_2H_4} + k_6 k_{11} p_{HOac}) + K_6 (k_4 k_1 p_{C_2H_6} p_{O_2} + k_6 k_1 p_{C_2H_6} p_{C_2H_4} + k_6 k_9 p_{C_2H_6} p_{C_2H_4} + k_6 k_{10} (p_{C_2H_4})^2 + k_6 k_{11} p_{C_2H_4} p_{HOac}) + k_4 p_{O_2} (k_2 K_6 p_{O_2} + k_6)]$$

$$\theta_Z = 1 - \theta_{Z\_O} - \theta_{Z\_C_2H_4} - \theta_{Z\_OH_2}$$


---



# Lebenslauf

David Linke

geboren am 20.02.1970 in Hildesheim

Deutscher

## Schulbildung

08/76 - 06/80

Grundschule in Köln-Porz-Grengel

08/80 - 05/89

Maximilian-Kolbe-Gymnasium in Köln-Porz-Wahn

Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

## Wehrdienst

06/89 - 08/90

Grundwehrdienst in Rotenburg / Wümme

## Hochschulstudium

10/90

Immatrikulation an der Universität zu Köln im Fach Chemie

05/93

Diplom-Chemiker-Vorprüfung (Vordiplom)

04/93 - 06/95

Hauptstudium

Schwerpunktfächer: Technische Chemie und Physikalische Chemie

07/95 - 04/96

Diplomarbeit am Lehrstuhl für Technische Chemie

"Photokatalytische Oxidation organischer Abluftbestandteile mit UV-Strahlung und Titandioxid"; die Arbeit wurde in der zentralen Forschung der Bayer AG durchgeführt und von Prof. Dr.-Ing. K. Elgeti betreut.

05/96

Abschluß des Studiums als Diplom-Chemiker

## Promotion

seit 06/96

Am Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V. (ACA) unter der Betreuung von Prof. Dr. Manfred Baerns

Die Arbeit wurde im Rahmen einer Kooperation mit dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft und der Aventis Research and Technologies GmbH & Co KG durchgeführt.