

**Eine DRIFTS- und TP-Reaktions-Studie  
über die silberkatalysierte Direktoxidation von Ethen**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt



zur  
Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Alfons Drochner  
aus Koblenz

Berichterstatter:

Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

Mitberichterstatter:

Prof. Dr. K. P. Dinse

Tag der Einreichung:

23.05.2002

Tag der mündlichen Prüfung:

08.07.2002

Darmstadt 2002

D17

## **Danksagung**

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom Februar 1997 bis Mai 2002 am Institut für Chemische Technologie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel für die ausgezeichnete Betreuung, seine stete Diskussionsbereitschaft und das entgegengebrachte Vertrauen sowie sein grenzenloses Engagement in allen Lebenslagen,

Herrn Prof. Dr. K. P. Dinse für die freundliche Übernahme des Korreferats,

Herrn Dipl.-Ing. J. Kunert für die schöne Zusammenarbeit und die überdurchschnittliche Hilfs- und Leidensbereitschaft sowie für die Durchsicht der Arbeit,

den Herren Dr.-Ing. M. Fehlings und Dr.-Ing. K. Krauß für die sehr gute Zusammenarbeit, die vielen fachlichen Diskussionen und ihre Freundschaft,

den Herren Dipl.-Ing. A. Griebel und Dipl.-Ing. M. Wolf, die im Rahmen ihrer Diplomarbeiten Vorschub leisteten,

Herrn Dr.-Ing. I. Lappas für die freundliche Unterstützung bei der Charakterisierung der Katalysatoren,

den Mitarbeitern des AK Vogel sowie den Mitarbeitern der Werkstätten für die stete Hilfsbereitschaft.

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Literaturübersicht</b>	<b>5</b>
<b>2.1</b>	<b>Industrielle Darstellung einfacher Epoxide</b>	<b>5</b>
2.1.1	Ethylenoxid	5
2.1.2	Propylenoxid	7
2.1.2.1	Chlorhydrinverfahren	8
2.1.2.2	Indirekte Oxidationsverfahren	9
<b>2.2</b>	<b>Mechanismus der silberkatalysierten Ethenoxidation</b>	<b>13</b>
2.2.1	Silber/Sauerstoff-System	13
2.2.2	Rolle von Promotoren	19
2.2.3	Struktursensitivität der Ethenoxidation an Silber	20
2.2.4	Modelle zur Kinetik der Ethenoxidation an Silberkatalysatoren	21
2.2.4.1	Potenzansätze	22
2.2.4.2	Ansätze vom Langmuir-Hinshelwood-Typ	23
<b>2.3</b>	<b>IR-Spektroskopie an Festkörpern</b>	<b>26</b>
2.3.1	DRIFTS	27
2.3.2	Kubelka-Munk-Modell	29
2.3.3	DRIFTS-Reaktormesszellen für die heterogene Katalyse	37
2.3.4	IR-Spektroskopie bei der Ethenepoxidation	38
2.3.4.1	Messungen in Transmission	38
2.3.4.2	Messungen in Reflektion (DRIFTS)	39
<b>2.4</b>	<b>Instationäre Untersuchungsmethoden</b>	<b>40</b>
2.4.1	Anwendungsmöglichkeiten transienter Methoden	43
2.4.2	Temperatur-Programmierte-Methoden	43
2.4.2.1	TP-Desorption	44
2.4.2.2	TP-Reduktion	44
2.4.2.3	TP-Oxidation	46
2.4.2.4	TP-Reaktion und TP-Oberflächenreaktion	46
2.4.3	Konzentrations-Programmierte-Methoden	47
2.4.3.1	CP-Desorption	48
2.4.3.2	CP-Reduktion	48
2.4.3.3	CP-Oxidation	49
2.4.3.4	CP-Reaktion und CP-Oberflächenreaktion	49

2.4.4	Allgemeine Voraussetzung für transiente Untersuchungsmethoden.....	50
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>52</b>
<b>3.1</b>	<b>Instationäre Untersuchungen .....</b>	<b>52</b>
3.1.1	Versuchsaufbau .....	53
3.1.1.1	Gasdosierung (Herstellung der Gasmischungen).....	56
3.1.1.2	Dosierung flüssiger Komponenten mittels Sättigern.....	57
3.1.1.3	Reaktor.....	62
3.1.1.4	Verweilzeitverhalten .....	65
3.1.1.5	Analyse und Meßwerterfassung .....	69
3.1.1.6	Kalibrierung .....	72
3.1.1.7	Online-Bestimmung des Volumenanteils .....	76
<b>3.2</b>	<b>TG/DTA .....</b>	<b>78</b>
<b>3.3</b>	<b>DRIFTS.....</b>	<b>81</b>
3.3.1	Versuchsaufbau .....	81
3.3.1.1	Spektrometer.....	81
3.3.1.2	DRIFTS-Zubehör.....	82
3.3.1.3	Spiegelsystem.....	83
3.3.1.4	Reaktormesszelle .....	85
3.3.1.5	Gasdosierung und Fließbild .....	89
3.3.2	Spektrenarten / Begriffsdefinitionen .....	90
<b>4</b>	<b>Bilanzierung der TP-Reaktionen .....</b>	<b>97</b>
<b>4.1</b>	<b>Selektivitäten und Umsätze aus TP-Reaktionen .....</b>	<b>97</b>
<b>4.2</b>	<b>Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffbilanz.....</b>	<b>102</b>
<b>5</b>	<b>Charakterisierung der Katalysatoren .....</b>	<b>108</b>
<b>6</b>	<b>Ergebnisse der TP-Untersuchungen .....</b>	<b>112</b>
<b>6.1</b>	<b>TP-Reaktions-Methode bei der Ethenoxidation.....</b>	<b>112</b>
6.1.1	Allgemeiner Verlauf.....	113
6.1.2	Variation der Katalysatormasse .....	116
6.1.3	TG/DTA-Analyse der TP-Reaktionen.....	126
6.1.4	Variation der Eduktanteile .....	134
6.1.5	Variation der Heizrate .....	137
6.1.6	Vergleich der TP-Reaktionen an reinem und geträgertem Silber .....	139
6.1.7	Irreversible und temporäre Desaktivierung .....	143
<b>6.2</b>	<b>Propenoxidation .....</b>	<b>145</b>

6.2.1	Variation der Katalysatormasse .....	147
<b>6.3</b>	<b>Modellierung der Katalysatormassenvariation .....</b>	<b>150</b>
<b>6.4</b>	<b>Modellierung der TP-Reaktionen .....</b>	<b>157</b>
6.4.1	Grundlage der Modellierung.....	160
6.4.2	Potenzansätze für die Parallel- und Folgeoxidation (Modell A).....	168
6.4.3	Sauerstoffeinbau in den Bulk (Modell B).....	170
6.4.4	Partielle, irreversible Desaktivierung des Katalysators (Modell C).....	173
6.4.5	Vergleich der Modellansätze vs. Experiment.....	175
<b>7</b>	<b>Ergebnisse der DRIFTS-Untersuchungen.....</b>	<b>179</b>
<b>7.1</b>	<b>Vorbehandlung .....</b>	<b>180</b>
<b>7.2</b>	<b>Adsorption von Ethen.....</b>	<b>182</b>
7.2.1	Temperaturstabilität der Adsorbate ex und in situ .....	183
7.2.2	Adsorption von Kohlendioxid und -monoxid.....	185
7.2.3	Adsorption von Ethylenoxid.....	186
7.2.4	Adsorption an $\alpha$ -Aluminiumoxid .....	187
<b>7.3</b>	<b>Einfluß der Gasphase auf In-situ-DRIFTS-Messungen.....</b>	<b>189</b>
7.3.1	Adsorptionseffekte.....	190
7.3.2	Inhomogenität der Gasphase.....	190
7.3.3	Änderung des Reflexionsgrads.....	192
7.3.4	Modell zum Gasphaseneinfluß auf den Reflexionsgrad .....	201
7.3.5	Einfluß des Reflexionsgrads auf Gasphasenspektren .....	206
7.3.5.1	Transmission durch die Gasphase außerhalb der Probenschüttung .....	208
7.3.5.2	Absorptionsbeitrag innerhalb der Probenschüttung.....	215
7.3.5.3	Überlagerung der Absorptionsbeiträge im Gasphasenspektrum.....	216
7.3.5.4	Korrelation von Experiment und Modell.....	220
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>231</b>
<b>9</b>	<b>Symbole und Abkürzungen.....</b>	<b>236</b>
<b>10</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>244</b>
<b>10.1</b>	<b>Liste der verwendeten Chemikalien .....</b>	<b>244</b>
<b>10.2</b>	<b>Liste der verwendeten Geräte .....</b>	<b>245</b>
<b>10.3</b>	<b>Abschätzung der Stoffkonstanten.....</b>	<b>247</b>
10.3.1	Gasdichte .....	247
10.3.2	Diffusionskoeffizienten .....	248

10.3.2.1 Binäre Gasgemische.....	248
10.3.2.2 Mischungen mehrerer Gase.....	252
10.3.3 Viskosität.....	253
<b>10.4 Kennzahlen für den Stofftransport.....</b>	<b>257</b>
<b>10.5 TP-Reaktionen.....</b>	<b>260</b>
10.5.1 Ethenoxidation - Variation der Katalysatormasse.....	260
10.5.2 Propenoxidation - Variation der Katalysatormasse.....	263
<b>10.6 TG/DTA-Messungen.....</b>	<b>266</b>
10.6.1 Referenzmessung ohne Katalysator.....	266
10.6.2 Ethenoxidation - Variation der Katalysatormasse.....	267
10.6.3 Ethenoxidation - Heizratenvariation.....	269
<b>10.7 Vergleich unterschiedlicher Reaktormodelle.....</b>	<b>270</b>
10.7.1 Reaktion 1. Ordnung.....	271
10.7.1.1 Rührkessel (RK):.....	271
10.7.1.2 Differentialreaktor (DR):.....	272
10.7.1.3 Rohrreaktor (RR):.....	272
10.7.1.4 Abweichung des angenommenen Reaktormodells.....	273
10.7.1.5 Relative Abweichung zum Rührkessels (RK).....	274
10.7.1.6 Relative Abweichung zum Differentialreaktor (DR).....	274
10.7.2 Reaktion 2. Ordnung.....	275
10.7.2.1 Rohrreaktor (RR).....	276
10.7.2.2 Abweichung des angenommenen Reaktormodells.....	277
10.7.2.3 Relative Abweichung zum Rührkessel (RK).....	278
10.7.2.4 Relative Abweichung zum Differentialreaktor (DR).....	278
<b>10.8 Mathematica-Protokolle der Modellierung der TP-Reaktionen.....</b>	<b>280</b>
10.8.1 Modell A: Potenzansätze für die Parallel- und Folgeoxidation.....	280
10.8.2 Modell B: Sauerstoffeinbau in den Bulk.....	283
10.8.3 Modell C: Partielle, irreversible Desaktivierung des Katalysators.....	285
10.8.4 Modell D: Zwei unterschiedlich, aktive Sauerstoffspezies.....	287
<b>11 Literaturverzeichnis.....</b>	<b>290</b>

# 1 Einleitung

Katalytische Prozesse sind aus heutiger Sicht in der industriellen Chemie nicht mehr wegzudenken. Durch den Einsatz von Katalysatoren konnten viele Syntheserouten erst realisiert oder bezüglich der Ausbeuten optimiert und damit ökonomische sowie ökologische Vorteile gewonnen werden. Heute beinhalten die meisten Verfahren mindestens einen Abschnitt, an dem ein Katalysator beteiligt ist. Bezogen auf die Produktionsleistung der chemischen Industrie beträgt der Anteil der auf katalytischem Weg hergestellten Produkte ca. 75 Prozent [HAG-96].

Dementsprechend ist die Historie der industriellen Chemie durch die Katalyse stark geprägt [Hag-96, Tho-97, Gat-92]. Einige Beispiele der letzten 200 Jahre sind in Tab. 1-1 aufgeführt.

Tab. 1-1 Auswahl geschichtlicher Daten zur industriellen Katalyse [Hag-96, Tho-97, Gat-92].

Produkt o. Reaktion	Katalysator	Entdecker, Jahr
Schwefelsäure (Bleikammer-Prozeß)	NO <sub>x</sub>	Désormes, Clement, 1806
Chlorgewinnung durch HCl-Oxidation	CuSO <sub>4</sub>	Deacon, 1867
Schwefelsäure (Kontaktverfahren)	Pt, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Winkler, 1875; Knietsch, 1888
Salpetersäure durch NH <sub>3</sub> -Oxidation	Pt/Rh-Netze	Ostwald, 1906
Fetthärtung	Ni	Normann, 1907
Ammoniak-Synthese aus N <sub>2</sub> und H <sub>2</sub>	Fe	Mittasch, Haber, Bosch, 1908
Kohlehydrierung zu Kohlenwasserstoffen	Fe, Mo, Sn	Bergius, 1913; Pier, 1927
Benzol bzw. Naphthalin zu MSA bzw. PSA	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Weiss, Downs, 1920
Methanol aus CO und H <sub>2</sub>	ZnO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mittasch, 1923
Kohlenwasserstoffe aus CO und H <sub>2</sub>	Fe, Co, Ni	Fischer, Tropsch, 1925
Oxidation von Ethen zu Ethylenoxid	Ag	Lefort, 1931
Alkylierung von Olefinen mit Isobutan	AlCl <sub>3</sub>	Ipatieff, Pines, 1932
Cracken von Kohlenwasserstoffen	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	Houndry, 1937
Hydroformylierung von Ethen zu Propanal	Co	Roelen, 1938
Cracken in der Wirbelschicht	Alumosilicate	Lewis, Gilliland, 1939
Ethen-Polymerisation (Niederdruck-Verf.)	Ti-Verbindungen	Ziegler, Natta, 1954
Oxidation von Ethen zu Acetaldehyd	Pd/Cu-chloride	Hafner, Smidt
Ammonoxidation von Propen zu Acrylnitril	Bi/Mo	Idol, 1959
Olefin-Metathese	Re, W, Mo	Banks, Bailey, 1964
Hydrierung, Isomerisierung, Hydroformylier.	Rh-, Ru-Komplexe	Wilkinson, 1964
Methanol-Umwandl. in Kohlenwasserstoffe	Zeolithe	Fa. Mobil, 1975

Ein Meilenstein der Katalyse ist die silberkatalysierte Ethenoxidation zu Ethylenoxid (EO), deren Entdeckung im Jahre 1931 auf T. E. Lefort [Lef-31] zurückzuführen ist und deren technische Umsetzung bereits einige Jahre später durch die Fa. UCC erfolgte [Oze-84, Caw-80]. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidation des Ethens direkt mit Luft bzw. Sauerstoff durchgeführt werden kann. Bis zu den siebziger Jahren wurde das alte Chlorhydrinverfahren gegen die Direktoxidationsroute vollständig substituiert. Parallel dazu stieg der Bedarf an EO ständig an. Die Weltjahresproduktion an Ethylenoxid beträgt heute über 11 Millionen Tonnen [Eth-99].

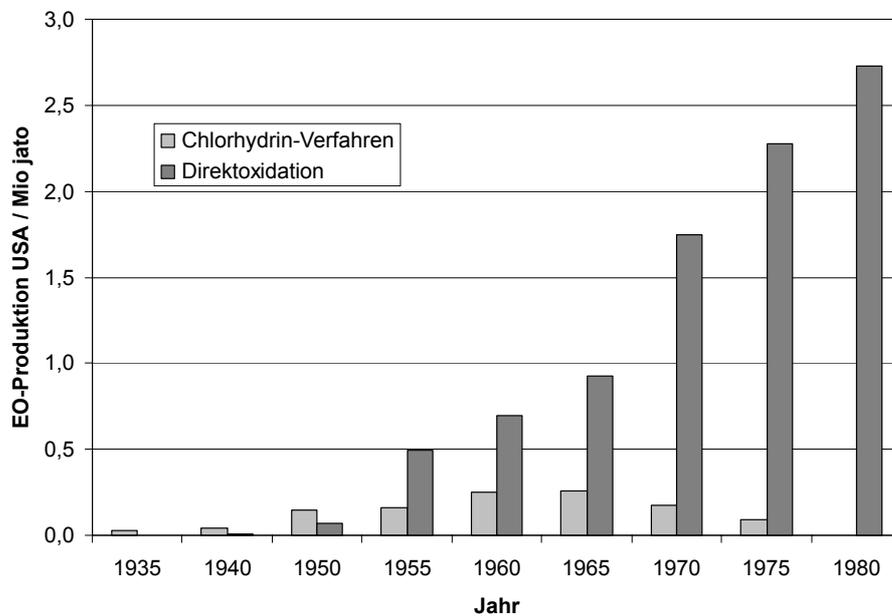


Abb. 1-1 Produktionsleistungen an Ethylenoxid in der USA, die aus dem Chlorhydrin- und dem Direktoxidations-Verfahren resultierten [Oze-84]

Den Traum, das ebenso bedeutende Propylenoxid ( $> 4 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$ ) über eine Direktoxidation mit einer wirtschaftlich vertretbaren Ausbeute zu gewinnen, konnte man bisher nicht verwirklichen. Oft überwiegt die Totaloxidation oder es entstehen andere Produkte, wie z. B. Acrolein [Car-88, Gra-81, Kri-82]. Derzeit sind es zwei Syntheserouten, welche die Propylenoxid-Produktion bestimmen. Zum einen handelt es sich um das bereits erwähnte Chlorhydrinverfahren. Dabei wird Propen

mit hypochloriger Säure zu Epichlorhydrin und anschließend unter Eliminierung mit einer Base zu Propylenoxid umgesetzt. Dieses Verfahren leidet an totalem Chlorverlust, der sich als Salzfracht im Abwasser wiederfindet. Umweltfreundlicher ist die zweite großtechnisch angewendete Variante, bei der die Epoxidation des Propens mit Hilfe von organischen Hydroperoxiden erfolgt. Dabei fällt zusätzlich in stöchiometrischen Mengen ein weiteres Produkt (Koppelprodukt) an, dessen Art sich je nach der eingesetzten peroxidischen Verbindung unterscheidet. Derzeit besitzen diese Verfahren die niedrigsten Herstellungskosten für Propylenoxid. Nachteilig ist aber die große Abhängigkeit von der Absatzsituation der sogenannten Koppelprodukte [Wei-94].

Es zeigte sich, daß Silber im Bereich der Olefinepoxidation via Direktoxidation ein Unikat ist. Derart hohe Selektivitäten zum Ethylenoxid (heute > 80 %) konnten bisher mit keiner anderen Aktivkomponente erzielt werden. Diese unikate Stellung des Silbers und die Tatsache, daß die Epoxidation auf diesem Weg in der Reihe der n-Alkene lediglich mit Ethen in befriedigender Ausbeute gelingt, führte zu einer enormen Anzahl an Forschungsbestrebungen. Trotz dieser Bemühungen ist es bis heute nicht gelungen alle mechanistischen Details aufzuklären.

So stehen zahlreiche Ergebnisse bezüglich des Silber/Sauerstoff-Systems aus Einkristall- und UHV-Untersuchungen zur Verfügung, während für die Reaktion unter technischen Betriebsbedingungen (in Anwesenheit von Ethen und Sauerstoff bei über 200 °C und > 1 bar) an industriell eingesetzten Katalysatoren (inklusive Träger und Promotoren) vergleichsweise ein Forschungsdefizit herrscht. Oft fehlen die Informationen inwieweit die Ergebnisse, die aus „idealisierten“ Versuchen stammen, eine Übertragbarkeit auf technisch relevante Bedingungen bzw. Systeme gewährleisten. Dieses Manko erstreckt sich allerdings auf viele Bereiche der Heterogenen Katalyse und spiegelt sich in modernen Begriffen wie „materials gap“ und „pressure gap“ wider.

Die Trends zur In-situ-Untersuchung von heterogen katalysierten Systemen lassen sich in zwei strategische Richtungen aufteilen (Hybride existieren auch). Eine basiert auf der Beobachtung des Katalysators (stationäre Phase) unter Einsatz von elektromagnetischer Strahlung (NMR, IR, UV, VIS, X-Ray), die eine reaktive

Atmosphäre durchdringen kann. Die andere Möglichkeit ist die Anwendung von stationären oder instationären kinetischen Methoden mit einer Analyse der Reaktanten (fluide Phase).

Anknüpfungspunkt der vorliegenden Arbeit ist es, inwieweit sich instationäre, kinetische Methoden und die Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) zur Untersuchung der Gasphasenepoxidation an möglichst technisch relevanten Katalysatoren eignen.

## 2 Literaturübersicht

In einer kurzen Einführung soll ein Überblick über die derzeit angewendeten, industriellen Syntheserouten für einfache Epoxide gegeben werden. Daran anschließend wird speziell für die Ethenoxidation zu Ethylenoxid auf Grundlagen hinsichtlich des Katalysatorsystems sowie auf kinetische Hintergründe näher eingegangen. Die beiden letzten Unterkapitel sollen als Einführung bzgl. der in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Untersuchungsmethoden dienen, nämlich der DRIFT-Spektroskopie sowie der TP-Reaktionsmethode.

### 2.1 Industrielle Darstellung einfacher Epoxide

#### 2.1.1 Ethylenoxid

Die Entdeckung von Lefort [Lef-31, Lef-35] führte zu einer Produktionsroute, der man, als mittlerweile einzig kommerziell angewendeten, einen Monopolcharakter zuweisen kann. Heute gelingt die Synthese des Ethylenoxides mit hoher Selektivität ( $S = 80 - 90 \%$ ) über eine heterogen katalysierte Gasphasenoxidation [Car-88]. Dabei wird Ethen in einer Direktoxidation an Silberkatalysatoren zu Ethylenoxid (EO) umgesetzt.



Als Nebenprodukte treten Kohlendioxid und Wasser auf, die sich über eine Parallelreaktion des Ethens oder eine Folgeoxidation des Zwischenprodukts Ethylenoxid bilden. Der Hauptanteil der Totaloxidation wird gewöhnlich auf die Parallelreaktion zurückgeführt.

Industriell werden Rohrbündelreaktoren angewendet, die mehrere tausend mit Katalysator befüllte Einzelrohre beinhalten. Aufgrund der exothermen Teilreaktionen, dies betrifft insbesondere die Totaloxidation, besitzen die Rohre nur Durchmesser von 25 - 40 mm und werden von außen gekühlt. Dadurch werden Übertemperaturen in der Katalysatorschicht unterdrückt, die sonst zu einem vorzeitigen Altern des Katalysators oder gar Sicherheitsproblemen führen können.

Als typische Betriebsbedingungen sind ein Druck von 10 - 30 bar und eine Temperatur von 190 - 270 °C angegeben [Car-88, Car-89]. Der verwendete Katalysator besteht aus Silber, das mit diversen Promotoren (z. B. Ba, Cs) versetzt auf einem Aluminiumoxidträger mit kleiner spez. Oberfläche ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) aufgetragen wird [Sch-88]. Als Oxidanz dient molekularer Sauerstoff, der mittels Luftzerlegung gewonnen oder in Form von Luft eingesetzt wird. Hieraus resultieren zwei Prozeßvarianten, eine luftbasierende (UCC und Scientific Design-Verfahren) und eine sauerstoffbasierende (Shell-Verfahren).

Tab. 2-1 Gasanteile am Reaktoreingang und Umsätze beim luft- und sauerstoffbasierenden Verfahren nach [Caw-80].

	luftbasierendes Verfahren	sauerstoffbasierendes Verfahren
Ethenanteil / %	2 - 10	15 - 40
Sauerstoffanteil / %	4 - 8	5 - 9
Kohlendioxidanteil / %	5 - 10	5 - 15
Restkomponente	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> , (N <sub>2</sub> , Ar)
Umsatz (Ethen) in %	20 - 65	7 - 15

Je nach Variante beträgt der Sauerstoffanteil am Reaktoreingang 4 - 9 %. Der Ethenanteil liegt im Bereich von 2 - 40 %. Allgemein arbeitet man beim luftbasierenden Verfahren im unteren und beim sauerstoffbasierenden Verfahren eher im oberen Bereich der angegebenen Ethen- und Sauerstoffanteile.

Die Raumgeschwindigkeiten (GHSV, gas hourly space velocity) liegen im Bereich von 2500 bis 8000 h<sup>-1</sup> (Nm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> Gas pro m<sup>3</sup> Katalysator) [Oze-84, Caw-80]. Umfangreichere Beschreibungen zu den einzelnen Verfahrensvarianten finden sich unter [Ull-87, Oze-84, Caw-80].

Ethylenoxid wird hauptsächlich zu Ethylenglykol hydratisiert, das als Frostschutz- bzw. Kühlmittel oder als Rohstoff für die Herstellung von Polyethylenterephthalaten (Polyester) eingesetzt wird. Polyethylenglykole werden in Abhängigkeit von der Kettenlänge allein oder nach Veresterung als Bremsflüssigkeiten, Weichmacher oder Gleitmittel eingesetzt. Weitere Folgeprodukte des Ethylenoxids sind z. B. Ethoxylierungsprodukte (nichtionische oberflächenaktive Substanzen), Ethanolamine oder Glykolether [Wei-94].

### 2.1.2 Propylenoxid

Zur Darstellung des Propylenoxides im großtechnischen Maßstab haben sich hauptsächlich zwei Synthesewege durchgesetzt. Bei dem einen handelt es sich um das sogenannte Chlorhydrinverfahren, das andere ist die indirekte Oxidation mit Hilfe peroxidischer Reagenzien.

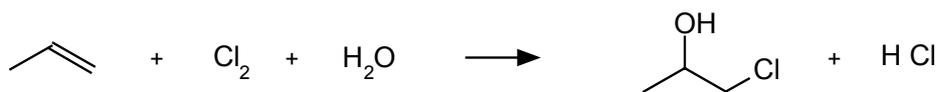
Die relativen Produktionsanteile, die den einzelnen Verfahren zukommen, sind in Tab. 2-2 aufgelistet.

Tab. 2-2 Anteile der verschiedenen Propylenoxidsyntheseverfahren an der Weltproduktion nach [Wei-94]; PO : Propylenoxid.

	Anteil im Jahr .... in %		
	1986	1991	1996
Chlorhydrinverfahren	58	55	49
PO / Styrol-Prozeß	18	19	25
PO / t-Butanol-Prozeß	24	26	24

### 2.1.2.1 Chlorhydrinverfahren

Propen wird bei einer Temperatur von 35 - 50 °C zunächst mit einer wäßrigen Lösung von Chlor umgesetzt. Das entstehende 4 - 6 %ige Gemisch aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlorhydrin (im Verhältnis 9:1) wird dann mittels alkalischer Reagenzien (z. B. einer Calciumhydroxid-Lösung) dehydrochloriert.



Anschließend wird Propylenoxid durch direktes Einleiten von Dampf aus dem Reaktionsgemisch ausgetrieben, um seine Hydratisierung zu vermeiden. Die darauf folgende Reinigung geschieht destillativ. Die Selektivität (S) zum

Propylenoxid beträgt 87 - 90 %. Als Nebenprodukte bilden sich 1, 2-Dichlorpropan (S = 6 - 9 %) und Bis-chlordiisopropylether (S = 1 - 3 %).

Vorteil dieses Verfahrens ist die hohe Selektivität der einzelnen Reaktionsschritte. Nachteilig sind die begleitende Produktion chlorierter Kohlenwasserstoffe, der totale Verlust des eingesetzten Chlors und die damit verbundene Salzfracht im Abwasser.

### 2.1.2.2 Indirekte Oxidationsverfahren

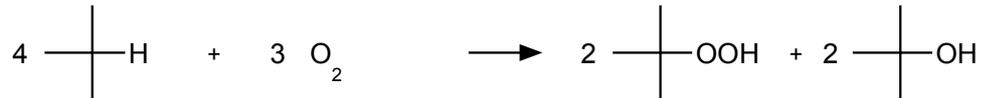
Allen indirekten Oxidationsverfahren ist eines gemeinsam: der für die Epoxidation benötigte Sauerstoff wird mittels einem peroxidischen Reagenz bereitgestellt. Großtechnisch hat sich der folgende Weg durchgesetzt. In einer Vorreaktion wird ein Hydroperoxid (oder eine Peroxycarbonsäure) zumeist in höherer Konzentration durch Autoxidation mit Luft oder reinem Sauerstoff erzeugt, das anschließend in einer zweiten Stufe seinen peroxidischen Sauerstoff überträgt. In Tab. 2-3 sind Beispiele an geeigneten Substanzen aufgeführt, die für eine wirtschaftliche Nutzung der zwangsläufig anfallenden Cooxidate in Frage kommen.

Tab. 2-3 Beispiele für Reaktionssysteme zur Hydroperoxidbildung [Wei-94].

<b>Einsatzsubstanz</b>	<b>Peroxidisches Reagenz</b>	<b>Nebenprodukt</b>	<b>Endprodukt bei der Aufarbeitung</b>
Acetaldehyd	Peressigsäure	Essigsäure	-
<i>i</i> -Butan	<i>t</i> -Butylhydroperoxid	<i>t</i> -Butanol	<i>i</i> -Buten <i>t</i> -Butylmethylether
<i>i</i> -Pentan	<i>t</i> -Pentylhydroperoxid	<i>t</i> -Pentanol	<i>i</i> -Pentan; Isopren
Cyclohexan	Cyclohexylhydroperoxid	Cyclohexanol	Cyclohexanon
Ethylbenzol	Ethylbenzolhydroperoxid	Methylphenylmethanol	Styrol

Die größte Bedeutung kommt etwa zu gleichen Teilen den Verfahren unter Einsatz von Ethylbenzol oder Isobutan zu. Letzteres soll als Beispiel beschrieben werden.

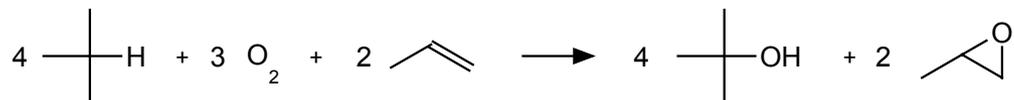
Isobutan wird bei einer Temperatur von 120 - 140 °C und einem Druck von ca. 35 bar in Gegenwart eines Initiators so oxidiert, daß ein maximales Verhältnis von *t*-Butylhydroperoxid zu dem durch Selbstzerfall gebildeten *t*-Butanol entsteht.



Der Umsatz soll ca. 48 % mit einer Selektivität von 50 % bezogen auf das Hydroperoxid betragen. Nach Zugabe von Toluol und einem Katalysator wird die erhaltene ca. 30 %ige Peroxidlösung zur Oxidation des Propens zum Propylenoxid eingesetzt. Die Reaktionsprodukte werden destillativ aufgearbeitet. Bei dem Katalysator handelt es sich um eine Molybdänverbindung, welche die Übertragung des Sauerstoffes mit einer Selektivität von 90 - 98 % ermöglicht.



Als Koppelprodukt fällt wiederum *t*-Butanol an. Insgesamt läuft die folgende Bruttoreaktion ab.



Für die Verwertung des Koppelproduktes bestehen zwei Alternativen. Einerseits kann es als Treibstoffzusatz zur Erhöhung der Oktanzahl verwendet werden, andererseits steht die Rückführung durch Dehydratisierung und Hydrierung in das

Ausgangsprodukt Isobutan offen. Die zweite Variante hat allerdings nur theoretische Bedeutung, da Isobutan durch eine Isomerisierung von Butan wesentlich billiger zu gewinnen ist. Bei der Verwendung von Ethylbenzol wird das dabei entstehende Methylphenylmethanol zum Styrol dehydratisiert [Ull-87, Ull-80, Wei-94].

Verglichen mit dem Chlorhydrinverfahren zeichnen sich die indirekten Oxidationsverfahren durch den Vorteil einer geringeren Umweltproblematik sowie durch derzeit niedrigere Herstellungskosten aus. Gerade der letzte Punkt kann sich aber sehr schnell als nachteilig herausstellen, da die Gutschrift des Koppelproduktes einen starken Einfluß auf die Herstellungskosten des Propylenoxides hat.

Propylenoxid ist unter Normalbedingungen eine farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 34 °C. Wegen seines stark gespannten Oxiranringes ist es sehr reaktiv und reagiert mit einer großen Anzahl von Verbindungen [Ull-87, Ull-80 Wal-91, Wei-94].

Die Hydratisierung, die in Gegenwart von sauren oder basischen Katalysatoren durchgeführt werden kann, liefert Propylenglykol (1,2-Propandiol), das als Bremsflüssigkeit und zur Herstellung von Polyesterharzen Verwendung findet. Mit Ammoniak erhält man die Isopropanolamine. Sie dienen zur Herstellung von Detergenzien, Pflanzenschutzmitteln, Pharmazeutika und Farbstoffen. Außerdem werden sie für die Gasreinigung zur Entfernung saurer Bestandteile eingesetzt. Alkohole reagieren mit Propylenoxid unter Bildung von Monoalkylethern des Propylenglykols, die als Lösungsmittel verwendet werden.

Durch Umsetzung von Propylenoxid mit Propylenglykol lassen sich Polypropylenglykole herstellen, die bei molaren Massen von mehr als 1000 g mol<sup>-1</sup> in Wasser praktisch unlöslich sind. Durch zusätzliche Addition von Ethylenoxid wird die Unlöslichkeit in Wasser aufgehoben. Diese werden als nichtionogene, oberflächenaktive Produkte in Waschmitteln oder als Emulgatoren auf dem Kunststoffsektor eingesetzt. Polypropylenglykol mit molaren Massen von 400 - 2000 g mol<sup>-1</sup> und die Propoxylierungsprodukte von mehrwertigen Alkoholen (z. B. Glycerin oder Pentaerythrit) mit molaren Massen von 300 - 4000 g mol<sup>-1</sup> werden in

großem Umfang als Alkoholkomponenten für die Herstellung von Polyurethanschaumstoffen verwendet.

Nahezu das gesamt produzierte Propylenoxid wird weiter verarbeitet. Ca. 60 % werden für die Produktion der Polypropylenglykole und Propoxylierungsprodukte verwendet. Den Rest benötigt man zur Synthese von Propylenglykol (ca. 30 %) und anderen Produkten.

## 2.2 Mechanismus der silberkatalysierten Ethenoxidation

In den vorangegangenen Kapiteln wurde bereits die unikate Stellung des Silbers im Bereich der Gasphasenoxidation von Ethen erwähnt. Diese Tatsache führte zu einem enormen Anzahl von Forschungsarbeiten, so daß die folgenden Abschnitte keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben können.

Ethen adsorbiert an reinen Silberoberflächen nicht [Bon-62]. Erst durch Präadsorption von Sauerstoff kommt es zu Wechselwirkungen oder gar Reaktionen zwischen adsorbierten Sauerstoffspezies und Ethen. Dementsprechend fokussiert eine Vielzahl von Arbeiten auf ein näheres Verständnis des Silber/Sauerstoff-Systems. Zentrale Bedeutung kommt dabei der Frage nach der aktiven und selektiv wirkenden Spezies zu, die für die Epoxidation immer noch nicht eindeutig geklärt ist und immer wieder zu einer Umstrukturierung der mechanistischen Sichtweisen führte. In diesem Zusammenhang sei auf eine Reihe von Übersichtsartikeln hingewiesen [Ver-80, Sac-81, San-88, San-97].

### 2.2.1 Silber/Sauerstoff-System

Die Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Silber ist Gegenstand vieler Untersuchungen [Car-88, San-88]. An Silber kann Sauerstoff in unterschiedlichen Zuständen adsorbiert sein. Einkristallstudien unter UHV-Bedingungen stellen dabei die Hauptinformationsquellen dar. Unter Anwendung einer Reihe von Methoden (u. a. TDS, XPS, UPS) konnte dabei, je nach Temperaturbereich, auf die Existenz von unterschiedlichen Sauerstoffspezies geschlossen werden [Bar-80, Bac-81, Bac-83, Sex-80, Mar-76, Au-83]. Eine Zusammenstellung findet sich auch unter [Her-96]. Molekularer Sauerstoff ist an Silber nur bei tiefen

Temperaturen stabil. Oberhalb 220 K findet die Dissoziation statt, wobei die Dissoziationsrate von dem Bedeckungsgrad der Oberfläche abhängt [Cza-64]. Darauf baut sich die Vorstellung auf, daß für die Dissoziation eine Mindestanzahl an Oberflächenatomen benötigt wird. Atomare Adsorption erfolgt zunächst an hochkoordinierten Stellen. Für die Dissoziation des Sauerstoffs müssen mindestens zwei benachbarte Plätze verfügbar sein. Jeder dieser Plätze beinhaltet drei oder vier Oberflächenatome. Sind keine leeren, benachbarten Plätze vorhanden, so findet die Dissoziation des molekularen Sauerstoffs bis zu höheren Temperaturen hin nicht statt.

Prinzipiell kann man heute sowohl von der Anwesenheit unterschiedlicher atomarer als auch molekular adsorbierter Sauerstoffspezies ausgehen. Letztere sind lediglich auf der äußeren Oberfläche des Silbers präsent. Atomare Sauerstoffspezies liegen sowohl auf der äußeren Oberfläche adsorbiert als auch auf Positionen im Inneren der Silberstruktur („Subsurface“ und „Bulk“) vor.

Erfolgt die Dissoziation des Sauerstoffmoleküls an der Silberoberfläche, so kann eine Diffusion der atomaren Spezies auf Positionen im oberflächennahen Bereich (Subsurface) und im Silberinneren (Bulk) erfolgen. Dies kann mitunter der Start der Festkörperoxidation sein, für den Fall, daß unter den gewählten Bedingungen die Bildung eines Silberoxides thermodynamisch favorisiert ist. Die unterschiedlichen atomaren Sauerstoffspezies konnten mittels TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) [Her-96] und Raman-Spektroskopie beobachtet werden [Bao-93, Bao-95]. Ihre Existenz wurde im Zusammenhang mit der silberkatalysierten Ethenepoxidation auch schon in früheren Arbeiten mittels Isotopenmarkierungsexperimenten indirekt nachgewiesen [San-86, Car-88].

Für den Temperaturbereich von 400 bis 860 °C geben Eichenauer und Müller die Löslichkeit von Sauerstoff in Silber ( $L$  in  $\text{cm}^3 \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ ) bei dem Gleichgewichtsdruck ( $p_{\text{GG}}$ ) durch folgenden empirisch ermittelten Zusammenhang an [Eic-62]:

$$\log(L / (\text{cm}^3 \cdot 100 \text{ g}^{-1})) = 1,403 - \frac{2593}{(T/K)} + 0,5 \cdot \log(p_{\text{GG}} / \text{Torr}).$$

Bei 400 °C und 1 bar liegt demnach die Sauerstofflöslichkeit in der Größenordnung von 0,1 cm<sup>3</sup> pro 100 g Silber.

Extensive Untersuchungen und kontrovers geführte Diskussionen vieler Forschergruppen beschäftigten sich mit der Rolle der an Silber auftretenden Sauerstoffspezies. Über einen langen Zeitraum existierte die Annahme, daß nur molekular adsorbierter Sauerstoff selektiv in die Doppelbindung des Ethens insertiert und der dabei verbleibende atomare Sauerstoff für die Totaloxidation verantwortlich sei.

Welche der adsorbierten Sauerstoffspezies die Selektivoxidation zum Epoxid und welche eine unerwünschte Totaloxidation zu Kohlendioxid und Wasser verursacht, ist bislang nicht eindeutig geklärt. Ein oft postulierter, aber mittlerweile veralteter Mechanismus geht von dem in Abb. 2-1 verdeutlichten molekular adsorbierten Sauerstoff aus [Klo-85, Kri-89]. Nach Abgabe eines Sauerstoffatoms und der Bildung des Epoxides bleibt an der Silberoberfläche ein Oxoradikal zurück.

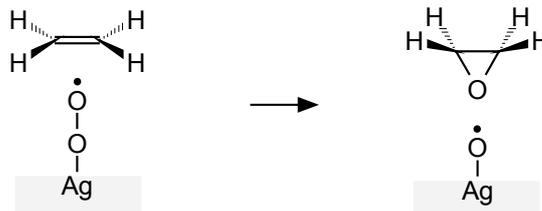


Abb. 2-1 Selektivoxidation von Ethen zu Ethylenoxid (veraltet).

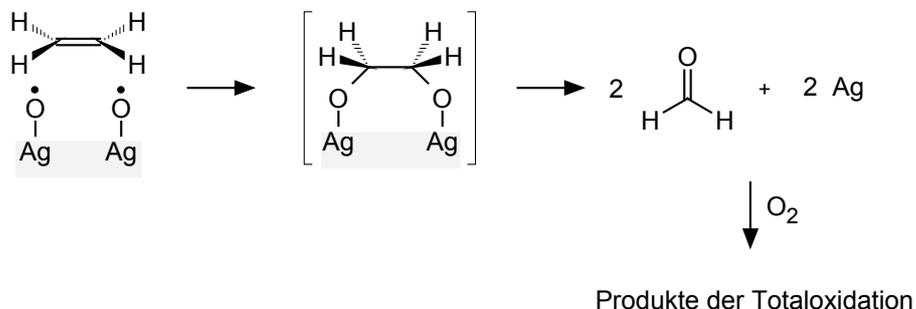


Abb. 2-2 Schema zur Totaloxidation des Ethens (veraltet).

Zwei solcher benachbarter Spezies leiten anschließend die Totaloxidation eines weiteren Ethenmoleküles ein.

Betrachtet man die Stöchiometrie der beiden Konkurrenzreaktionen, so werden für die Epoxidbildung ein Sauerstoffatom und für die vollständige Verbrennung zu Kohlendioxid und Wasser sechs Sauerstoffatome benötigt. Die dadurch bedingte „natürlich“ begrenzte Selektivität sollte dann  $6/7$  bzw. 86 % betragen. Da diese Grenze nur selten überschritten wurde, zählte sie lange Zeit als indirekter Beweis.

Durch zahlreiche Arbeiten in den letzten beiden Dekaden, die sich zum großen Teil auf die Wechselwirkung und die Reaktion von Sauerstoff mit Silber fokussierten, mußte diese einfache Vorstellung aufgegeben werden [San-88, San-97, Mil-95].

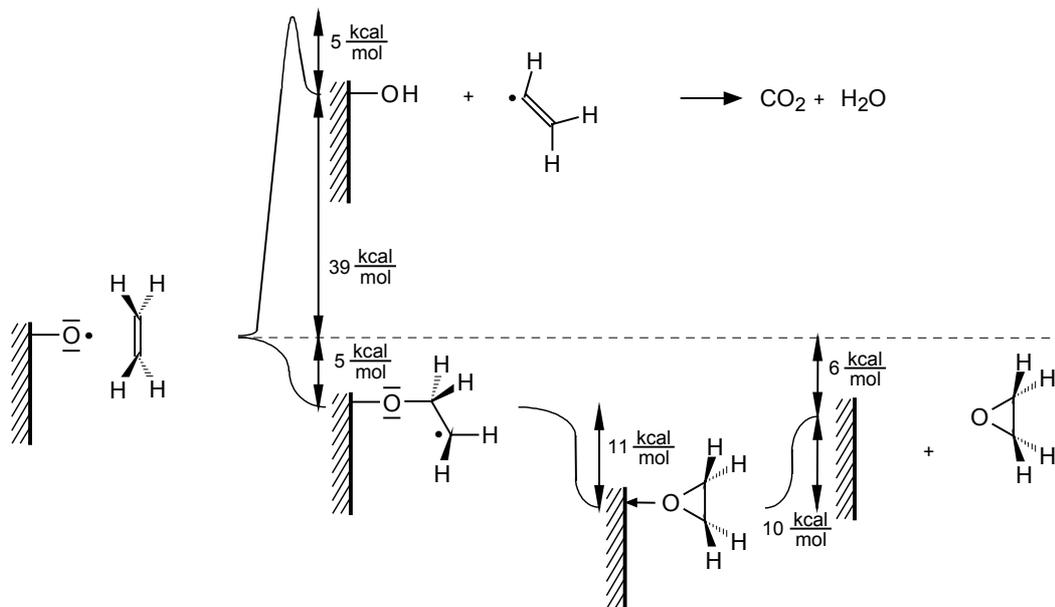


Abb. 2-3 Mechanismus der silberkatalysierten Ethenoxidation; die hohe Selektivität zum Epoxid wird über den endothermen Initialschritt der Totaloxidation ( $\Delta H = 39$  kcal/mol) begründet [Car-88].

Carter und Goddard [Car-88] vertreten die These, daß der einfach gebundene atomare Sauerstoff den Precursor für die Epoxidation darstellt (SAO-Mechanismus; surface atomic oxxygen). Gestützt wird diese Annahme durch ein

Markierungsexperiment. Eine zuvor mit  $^{16}\text{O}_2$ -Isotopen belegte Silberoberfläche, deren spektroskopische Untersuchung auf eine atomare Belegung hinweist, liefert bei Zugabe eines Ethylen/ $^{18}\text{O}_2$ -Gemisches anfänglich nur Epoxid, welches das  $^{16}\text{O}$ -Isotop enthält. Der von ihnen vorgeschlagene Mechanismus ist in Abb. 2-3 verdeutlicht.

Die Epoxidation des Propens unter diesen Bedingungen gelingt allerdings nur mit einer unzureichenden Selektivität von  $S < 10\%$  und liefert hauptsächlich die Verbrennungsprodukte. Auf die Problematik dieser Tatsache gehen E. A. Carter und W. A. Goddard ebenfalls ein. Die oft diskutierte Theorie, daß im ersten Schritt ein  $\gamma$ -ständiges Wasserstoffatom abstrahiert und ein mesomeriestabilisiertes Allylradikal generiert wird, halten sie aufgrund einer endothermen Reaktionsenthalpie von  $\Delta H = 9\text{ kcal/mol}$  für unwahrscheinlich. Vielmehr soll ein anderer, energetisch günstigerer Weg für den Initialschritt zur Totaloxidation existieren. Auf diesem erfolgt analog der Ethenoxidation zuerst die Anlagerung des Propens nach dem SAO-Mechanismus.

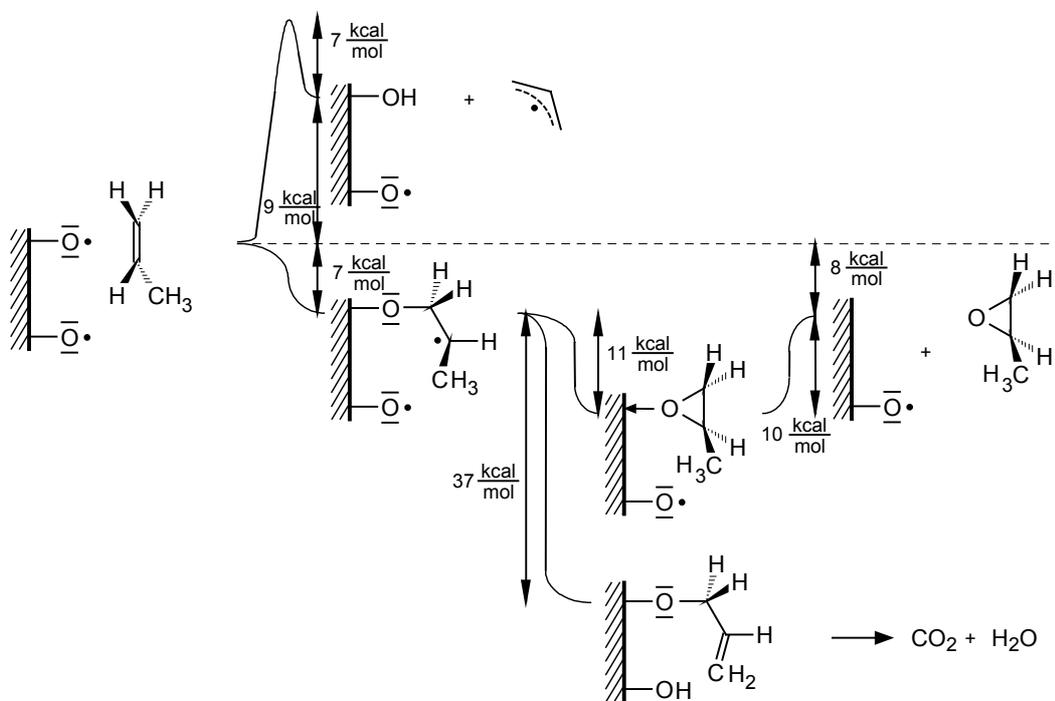


Abb. 2-4 Mechanismus der silberkatalysierten Propenoxidation nach [Car-88].

Das an der Oberfläche adsorbierte Radikal kann einmal unter Ringschluß zum Propylenoxid ( $\Delta H = -11 \text{ kcal/mol}$ ) oder nach Abstraktion eines Wasserstoffatoms in der  $\gamma$ -Position durch ein benachbartes Sauerstoffatom ( $\Delta H = -37 \text{ kcal/mol}$ ) zu einer adsorbierten Allyloxospezies reagieren. Letztere soll der Vorstufe für die Totaloxidation entsprechen.

Im Gegensatz dazu gehen Roberts et al. davon aus, daß die CH-Aciditäten der Olefine für die Erklärung der unterschiedlichen Selektivitäten bei der Ethen- und Propenoxidation heranzuziehen sind [Rob-93]. Am Propen soll im Initialschritt eine Abstraktion von allylischem Wasserstoff durch eine atomare Sauerstoffspezies erfolgen. Dieses wird als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Totaloxidation beschrieben. Die resultierende Allylspezies tritt dann in Wechselwirkung mit der Silberoberfläche.

Die Rolle von atomaren Sauerstoffspezies in den oberflächennahen Bereichen der Silberstruktur (Subsurface-Sauerstoff) scheint essentiell für den katalytischen Prozess zu sein und wird von van Santen wie folgt interpretiert [Sant-97]. In Anwesenheit von Subsurface-Sauerstoff reduziert sich die Elektronendichte an benachbarten Silberatomen. Infolgedessen erhöht sich die Polarisierbarkeit der auf der äußeren Oberfläche adsorbierten Sauerstoffatome. Chemisch sind diese als elektrophile Sauerstoffspezies einzustufen, die bevorzugt mit elektronenreichen Strukturen, wie z. B. der  $\pi$ -Bindung im Ethen, reagieren. Experimentell konnte dieses durch eine Steigerung der Selektivität zu EO in Abhängigkeit des Sauerstoffbedeckungsgrades gezeigt werden [Ake-82]. Bei niedrigem Sauerstoffbedeckungsgrad wechselt die Reaktivität der atomaren Sauerstoffspezies. Chemisch sind sie nun als Nukleophile einzustufen, in deren Eigenschaft sie im Falle des Ethens bevorzugt an der CH-Bindung angreifen. Ihre Anwesenheit wird auch für den dabei gesteigerten Anteil der Totaloxidation verantwortlich gemacht.

### 2.2.2 Rolle von Promotoren

An reinem Silber beträgt die Selektivität zum EO nur ca. 40 %. Begründet wird dies durch die verhältnismäßig niedrige Oberflächenkonzentration an Sauerstoff, wobei der Anteil an stark adsorbiertem Sauerstoff (nukleophil) erhöht sein soll. In der Technik werden während der Katalysatorherstellung Promotoren und am Reaktoreingang ein chlorhaltiger Moderator (z. B. Dichlorethan) in geringen Mengen zugesetzt, welche die Katalysatorperformance verbessern. Durch den Zusatz elektropositiver Elemente, wie z. B. Alkali- oder Erdalkalimetalle, erhöht sich die Oberflächenkonzentration an Sauerstoff. Durch Koadsorption elektronegativer Elemente, wie Chlor, verringert sich zwar der Bedeckungsgrad an Sauerstoff, aber gleichzeitig ändert sich die Bindungsstärke des adsorbierten Sauerstoffs und resultiert in einer Änderung der chemischen Reaktivität. Die Steigerung der Selektivität durch Chlorspezies soll durch zwei Effekte bedingt sein. Zum einen soll die Anzahl an freien Silberplätzen vergleichsweise geringer sein und zum anderen soll der Elektronenmangel am Silber gesteigert werden. Ebenso wie beim Sauerstoff konnte auch Chlor im Subsurface-Bereich beobachtet werden, so daß Chlor evtl. die Rolle des Subsurface-Sauerstoffs übernimmt [San-97]. Das Chlor wird mit dem Reaktionsgasstrom ausgetragen, so daß im technischen Prozeß dem Feedstrom permanent einige ppm an organischen Chlorverbindungen zugesetzt werden. Eine Kombination der oben aufgeführten Effekte führt zu einer Selektivitätssteigerung zum EO um einen Faktor von zwei. Allerdings darf der Zusatz an Promotoren nur in einem limitierten Konzentrationsbereich erfolgen, da der Anteil der Totaloxidation durch den Einsatz der Promotoren sowohl erhöht als auch erniedrigt werden kann [Rei-95]. Die genaue Wirkungsweise der Promotoren (Synergien, Beteiligung am Reaktionsmechanismus) ist bis heute noch nicht eindeutig aufgeklärt.

### 2.2.3 Struktursensitivität der Ethenoxidation an Silber

Werden die Selektivitäten einer heterogen katalysierten Reaktion durch die Korngröße des Katalysators beeinflusst, so spricht man von Struktursensitivität. Die Struktursensitivität der silberkatalysierten Ethenepoxidation ist bereits seit längerer Zeit bekannt. J. Wu und P. Harriott untersuchten den Einfluß der Partikelgröße auf die Aktivität und die Selektivität an Silberkatalysatoren [Wu-75]. In ihren Arbeiten verwendeten sie Silikatträger (BET 172 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) auf denen Silber durch Reduktion der Aminkomplexe mit Formaldehyd oder durch eine Wasserstoffreduktion von Silbernitratpartikeln abgeschieden wurde. Die Einstellung unterschiedlicher Partikelgrößen wurde mittels Sinterprozeduren (z. B. 6 nm bei 240 °C, 50 nm 24 h bei 550 °C) erreicht. Dabei zeigte es sich, daß die auf die Oberfläche bezogenen Aktivitäten stark vom Partikeldurchmesser abhängen. Die Bildungsgeschwindigkeit der Totaloxidationsprodukte nimmt mit steigender Partikelgröße stärker ab als die Geschwindigkeit der Reaktion zum Ethylenoxid. Damit verbunden steigt die Selektivität zum Ethylenoxid mit größer werdenden Silberpartikeln drastisch an ( $S_{EO}(6 \text{ nm}) = 20 \%$ ,  $S_{EO}(50 \text{ nm}) = 62 \%$ ). Wu und Harriot führen die Struktursensitivität auf sich ändernde Proportionen zwischen Ecken bzw. Stufen und niedrig indizierten Flächen zurück (vgl. auch [Che-98, Goc-95]).

Einen interessanten Beitrag zum Thema Struktursensitivität bei der Katalyse an dispersen Metallen lieferten Farin und Avnir [Far-88]. Durch Einführung eines fraktalen Parameters („reaction dimension“) gelang es ein quantitatives Kriterium für die Unterscheidung zwischen struktursensitiven und -insensitiven Reaktionen zu gewinnen.

$$r \propto n \propto R^{D_R} \quad \text{bzw.} \quad r_m \propto R^{D_R-3} \quad \text{Gl. 2-4}$$

$r$  Reaktionsgeschwindigkeit ( $\mu\text{mol min}^{-1}$ )

$r_m$  spez. Reaktionsgeschwindigkeit ( $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$ )

$n$  Anzahl der aktiven Oberflächencentren

- R Partikelradius (Å)  
D<sub>R</sub> „reaction dimension“ (-)

Im Falle von strukturinsensitiven Reaktionen partizipieren alle Oberflächenatome im gleichen Maß an der Katalyse, so daß sich für D<sub>R</sub> ein Wert von 2 ergibt. Farin und Avnir wendeten ihr Konzept auf die experimentellen Ergebnisse von Wu und Harriot an. Für die Bildung des Ethylenoxides wurden je nach Katalysator bzw. Trägermaterial D<sub>R</sub>-Werte zwischen 0,7 und 1,6 und für die CO<sub>2</sub>-Bildung zwischen 0,2 und 0,7 berechnet. Die qualitative Interpretation dieser Ergebnisse deckt sich prinzipiell mit der oben aufgeführten Annahme von Wu und Harriot.

In keinem der Fälle wurde eine sich ändernde Morphologie der Silberpartikel näher untersucht, die z. B. durch Rekonstruktionen (Facettierungen etc.) während der Vorbehandlungen unter Reaktionsbedingungen stattfinden und sich auf die Selektivitäten auswirken kann.

#### **2.2.4 Modelle zur Kinetik der Ethenoxidation an Silberkatalysatoren**

Trotz der extensiven Studien zur Ethenoxidation, gibt es bzgl. des Reaktionsmechanismus keine Übereinstimmung. Die Konsequenz daraus ist, daß zur Beschreibung der Kinetik unterschiedlichste Modellansätze existieren. Diese lassen sich grob in die beiden Kategorien Potenzansätze und Ansätze vom Langmuir-Hinshelwood (LH)- bzw. Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)-Typ einteilen. Im Fall der Potenzansätze wird i. d. R. nur der Edukteinfluß auf die Kinetik berücksichtigt. Beim LH- bzw. LHHW-Ansatz werden meist auch Konzentrationen der anderen Reaktanten in das Modell mit einbezogen.

### 2.2.4.1 Potenzansätze

Im allgemeinen wird von dem folgend abgebildeten, vereinfachten Reaktionsschema ausgegangen. Die Bildung der Produkte der Totaloxidation kann dabei in einer Konsektivreaktion über das gewünschte Zwischenprodukt Ethenoxid oder direkt von Ethen ausgehend erfolgen.

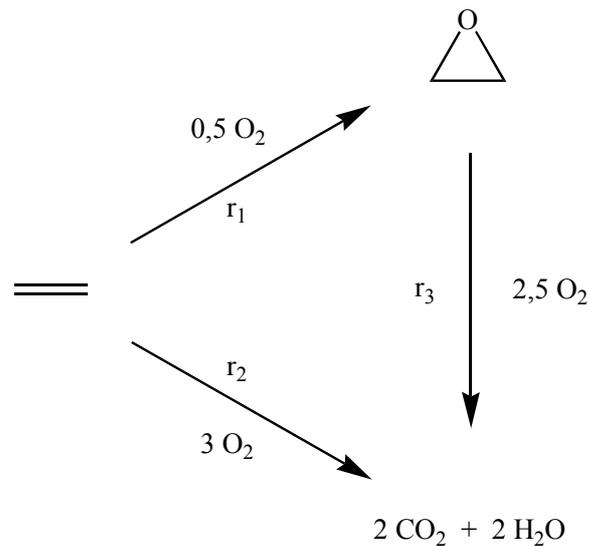


Abb. 2-5 Vereinfachtes Reaktionsschema der Ethenoxidation.

Anfänglich, d. h. bei geringem Umsatz, wird die Selektivität zum Epoxid über das Verhältnis von  $r_1$  zu  $r_2$  bestimmt. Verykos et al. beschreiben die aus zehn Referenzen an unterschiedlich geträgerten Silberkatalysatoren ermittelten Aktivierungsenergien. Die aufgeführten Werte liegen für die Epoxidation im Bereich zwischen  $50$  und  $109 \text{ kJ mol}^{-1}$  und für die Totaloxidation von  $63$  bis  $142 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Konsistent ist bei den einzelnen Angaben, daß die Aktivierungsenergie der Totaloxidation stets größer als die der Epoxidation ist [Ver-80]. Sachtler, Backx und van Santen stellten die von 13 verschiedenen Autoren nach einem Potenzansatz ermittelten kinetischen Parameter gegenüber [Sac-81]. Dabei lagen die einzelnen Aktivierungsenergien ( $E_A$ ) und Reaktionsteilordnungen ( $n_{\text{C}_2\text{H}_4}$ ,  $n_{\text{O}_2}$ ) in den folgenden Bereichen:

Epoxidation ( $r_1$ ):

$E_{A,1} / \text{kJ mol}^{-1}$	:	36 bis 105
$n_{1,C_2H_4}$	:	-0,03 bis 1
$n_{1,O_2}$	:	-0,3 bis 1,5

Totaloxidation ( $r_2$ ):

$E_{A,2} / \text{kJ mol}^{-1}$	:	31 bis 138
$n_{2,C_2H_4}$	:	-0,2 bis 1
$n_{2,O_2}$	:	-0,3 bis 2.

Sowohl die ermittelten Werte für die Aktivierungsenergien als auch die experimentell bestimmten Reaktionsordnungen bezüglich Ethen und Sauerstoff schwanken sehr stark. Dieses verdeutlicht die Problematik, um aus solchen Daten mechanistische Informationen zu gewinnen. Für die Katalyse unter technisch relevanten Bedingungen ist ein noch höherer Schwierigkeitsgrad anzusetzen. Hierbei können Wasser, Kohlendioxid, Intermediate wie z. B. der bereits beobachtete Acetaldehyd oder auch Deposite einen Einfluß auf die Kinetik ausüben, so daß der oben abgebildete Reaktionsmechanismus mitunter erweitert werden muß.

#### 2.2.4.2 Ansätze vom Langmuir-Hinshelwood-Typ

Bei den Ansätzen vom LHHW-Typ resultieren i. d. R. hyperbolische Gleichungen, die neben dem im Zähler stehenden Kinetikterm noch zusätzliche Terme aufweisen, welche z. B. Adsorptionsgleichgewichte oder Inhibierungen berücksichtigen. Von verschiedenen Autoren werden die unterschiedlichsten

Geschwindigkeitsansätze verwendet, von denen manche auf mechanistischen Annahmen basieren und andere empirischer Natur sind [Bor-95]. Hierzu eine kleine Auswahl an Beispielen:

Klugherz und Harriot (1971) interpretieren ihre Ergebnisse durch ein Modell, in dem Ethen und Sauerstoff um bestimmte Adsorptionsplätze konkurrieren. Eine bimolekulare Reaktion zwischen Ethen und Sauerstoff ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Der Einfluß aller Produkte ist in einem Term zusammengefaßt [Klu-71].

$$r_1 = \frac{k_1 \cdot p_{C_2H_4} \cdot p_{O_2}^2}{(1 + K_{C_2H_4,1} \cdot p_{C_2H_4} + K_{O_2,1} \cdot p_{O_2} + K_{P,1} \cdot p_P)^2 \cdot (1 + \sqrt{K_{S,1} \cdot p_{O_2}})^2} \quad \text{Gl. 2-5}$$

$$r_2 = \frac{k_2 \cdot p_{C_2H_4} \cdot p_{O_2}^{1.5}}{(1 + K_{C_2H_4,2} \cdot p_{C_2H_4} + \sqrt{K_{O_2,2} \cdot p_{O_2}} + K_{P,2} \cdot p_P)^2 \cdot (1 + \sqrt{K_{S,2} \cdot p_{O_2}})^2} \quad \text{Gl. 2-6}$$

Metcalf und Harriot (1972) verwenden die Resultate von Klugherz und Harriot, wobei eine Inhibierung durch einzelne Reaktionsprodukte mit einbezogen wird [Met-72].

$$r_i = \frac{k_i \cdot p_{C_2H_4} \cdot p_{O_2}^{1.5}}{(1 + K_1 \cdot \sqrt{p_{O_2}} + K_2 \cdot p_{O_2} + K_3 \cdot p_{C_2H_4} + K_4 \cdot p_{C_2H_4} \cdot \sqrt{p_{O_2}} + K_5 \cdot p_{CO_2} \cdot \sqrt{p_{O_2}} + K_6 \cdot p_{H_2O} \cdot \sqrt{p_{O_2}})^2}$$

Gl. 2-7

Petrov et al. (1985) verwenden Beziehungen, in denen angenommen wird, daß beide Reaktionen an denselben katalytischen Zentren stattfinden [Pet-85].

$$r_1 = \frac{k_1 \cdot p_{C_2H_4} \cdot p_{O_2}}{1 + K_3 \cdot p_{O_2} + K_4 \cdot p_{C_2H_4}} \quad \text{Gl. 2-8}$$

$$r_2 = \frac{k_2 \cdot p_{C_2H_4} \cdot p_{O_2}}{1 + K_3 \cdot p_{O_2} + K_4 \cdot p_{C_2H_4}} \quad \text{Gl. 2-9}$$

Ghazali et al. (1983) und Park und Gau (1987) gehen von einem LH-Ansatz mit zwei Zentren aus [Gha-83, Par-87].

$$r_i = \frac{k_i \cdot K_{C_2H_4,i} \cdot K_{O_2,i} \cdot p_{C_2H_4} \cdot p_{O_2}}{\left(1 + K_{C_2H_4,i} \cdot p_{C_2H_4} + K_{O_2,i} \cdot p_{O_2} + K_{EO,i} \cdot p_{EO}\right)^2} \quad \text{Gl. 2-10}$$

Stoukides und Pavlou (1986) gehen wieder davon aus, daß die Epoxidation und Totaloxidation an einem Zentrum stattfinden. Zusätzlich berücksichtigen sie die Folgereaktion des Ethylenoxids [Sto-86].

$$r_1 = \frac{k_1 \cdot K_{C_2H_4} \cdot p_{C_2H_4} - k_3 \cdot K_{EO} \cdot p_{EO}^2}{1 + K_{C_2H_4} \cdot p_{C_2H_4} + K_{EO} \cdot p_{EO}^2} \quad \text{Gl. 2-11}$$

$$r_2 = \frac{k_2 \cdot K_{C_2H_4} \cdot p_{C_2H_4} + k_3 \cdot K_{EO} \cdot p_{EO}^2}{1 + K_{C_2H_4} \cdot p_{C_2H_4} + K_{EO} \cdot p_{EO}^2} \quad \text{Gl. 2-12}$$

Al-Saleh et al. (1987) beziehen lediglich eine Inhibierung durch Kohlendioxid mit ein [Al-88].

$$r_1 = \frac{k_1 \cdot p_{C_2H_4}^{0,6} \cdot p_{O_2}^{0,5}}{1 + K_{CO_2,1} \cdot p_{CO_2}} \quad \text{Gl. 2-13}$$

$$r_2 = \frac{k_2 \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_4}^{0,5} \cdot p_{\text{O}_2}^{0,5}}{1 + K_{\text{CO}_2,2} \cdot p_{\text{CO}_2}}$$

Gl. 2-14

Insgesamt zeigt sich, daß mitunter alle Reaktanten einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeiten der Epoxidation und Totaloxidation ausüben können. Die Folgeoxidation des Ethylenoxids bleibt bei den meisten Ansätzen unberücksichtigt, da diese sich erst bei hohen Umsätzen auswirkt.

### 2.3 IR-Spektroskopie an Festkörpern

Zur Anwendung der Infrarot-Spektroskopie bei Feststoffen stehen unterschiedliche Methoden zur Auswahl. Die gängigste und wohl auch bekannteste Technik ist die Messung in Transmission. Hierbei wird aus der reinen oder der mit einem IR-transparenten Material verdünnten Festkörperprobe eine Tablette gepreßt. Für die Untersuchung fester Katalysatoren ergeben sich durch diese Arten der Probenpräparation gewisse Nachteile. Der Preßvorgang selbst kann zu strukturellen Umwandlungen und damit zur Veränderung des IR-Spektrums führen. Bei der Verwendung von Verdünnungsmaterialien können Wechselwirkungen oder gar Reaktionen zwischen Probe und Verdünnungsmaterial auftreten. [Kra-00, Dro-99].

Mitunter sind Techniken erforderlich, die eine direkte Messung an pulverförmigen Proben ermöglichen. Dies ist z. B. für das Studium von Sorptionen oder heterogen katalysierten Reaktionen der Fall. Finden die Reaktionsvorgänge an Pulvern noch relativ schnell statt, so ist für komprimierte Proben die Zeitskala höher bzw. bei den in einer Verdünnungsmatrix eingeschlossenen Materialien praktisch gegen unendlich anzusetzen. Der Einsatz von Preßlingen führt somit zu einem selbst induzierten, gehemmten Stofftransport, d. h. die Stoffströme der gasförmigen

Reaktanten zu den aktiven Zentren werden herabgesetzt und limitieren damit die Reaktionsgeschwindigkeiten.

Es existieren drei unterschiedliche IR-Techniken, die eine direkte Messung an Pulvern ermöglichen. Sie beinhalten die Aufnahme eines Diffusen-Reflexions (DR)-, eines Photoakustischen (PA)- oder eines Emissions-Spektrums. Nähere Beschreibungen befinden sich unter [Gri-82, Woe-88]. Die meßbaren Strahlungsintensitäten sind in allen drei Fällen wesentlich niedriger als bei der Transmissions- oder ATR-Spektroskopie, so daß sie lange Zeit analytisch gesehen uninteressant blieben. Zu einem wesentlichen Erfolg hat die Einführung der FTIR-Technologie beigetragen. Mit ihr konnte die Analysenzeit drastisch gesenkt und eine Spektrenakkumulation mit einem vertretbaren Zeitaufwand durchgeführt werden, die zu einem genügend großem Signal-zu-Rausch-Verhältnis beitrug. Die FT-Technik in Kombination mit der Reflexionspektroskopie führte dann zu der Methode mit dem Acronym DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) [Hol-91].

Mit dieser Arbeit sollte das Potential der DRIFT-Spektroskopie zwecks In-situ-Untersuchungen an einem typischen Ethylenoxid-Katalysator eruiert werden. Aus diesem Grund wird im Folgenden näher auf das Wesen dieser Methode eingegangen.

### **2.3.1 DRIFTS**

Bei der DRIFT-Spektroskopie wird der IR-Strahl gewöhnlich auf ein streuendes Probenmaterial geleitet. Je nach Beschaffenheit der Probe kommt es zur Überlagerung von Reflexions-, Beugungs-, Brechungs-, Transmission- und Absorptionsvorgängen, so daß sich die gestreute Strahlung diffus über den Halbraum oberhalb der Probe verteilt. Um dem Detektor einen möglichst hohen Anteil der diffus reflektierten Strahlung zuzuführen, benötigt man geeignete optische Systeme [Kor-90, Mit-93, Cla-82, Kor-90, Ful-78, Kor-64, Har].

Da die Eindringtiefe der IR-Strahlung vom Absorptionsverhalten des Festkörpers abhängt, sind IR-Banden mit kleinen Extinktionskoeffizienten bei DRIFTS-Messungen stärker ausgeprägt als man es bei einem vergleichenden Transmissionsexperiment erwarten würde. Dies ist ein Vorteil, wenn z. B. IR-Untersuchungen auf die Beobachtung von Adsorbatbanden mit geringer Intensität abzielen.

Mindernd auf die Spektrenqualität kann sich die sogenannte Fresnelreflexion äußern. M. B. Mitchell unterteilt bei der Reflexion an rauen Oberflächen oder an pulverförmigen Proben drei verschiedene Arten [Mit-93]. Bei der ersten handelt es sich um die reguläre gerichtete Reflexion der Eintrittsstrahlung an den Grenzflächen parallel zur „makroskopischen“ Oberfläche der Probe bzw. des Pulvers. Analog zu einer glatten Oberfläche sind Ein- und Ausfallswinkel dabei gleich groß. Diese Art der isotropen Reflexion stellt den regulären Anteil der sogenannten Fresnel-Reflexion dar [Bri-88].

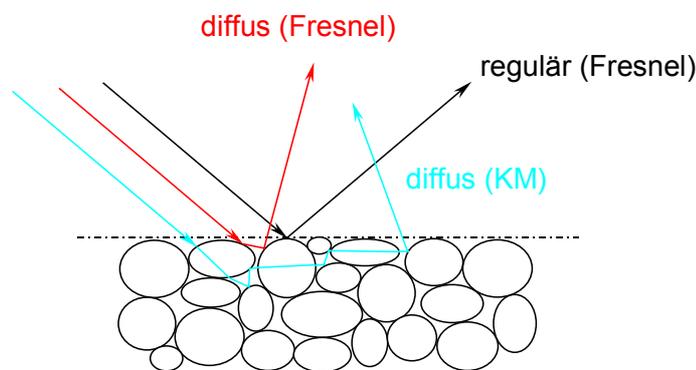


Abb. 2-6 Schematische Darstellung der bei DRIFTS auftretenden Reflexionsarten. Die reguläre, gerichtete Reflexion erfolgt direkt an der Oberfläche des Pulvers (Fresnelreflexion, schwarz). Durch Einfach- oder Mehrfachreflexion an den einzelnen Korngrenzen besitzt die Fresnelreflexion einen diffusen Anteil (rot). Die Kombination aus Reflexions- und Transmissionsvorgängen entspricht der diffusen Reflexion analog dem Kubelka-Munk-Modell (KM, blau) [Mit-93].

An den Grenzflächen, die nicht parallel zur „makroskopischen“ Oberfläche orientiert sind, kann ebenso eine gerichtete Reflexion auftreten. Ein- oder

Mehrfachreflexion führt dadurch zu einer diffusen Komponente der Fresnelreflexion. Fresnelreflexion kann das Auflösungsvermögen beeinträchtigen und zur Verschiebung bzw. Verzerrung oder gar Vortäuschung von IR-Banden führen. Durch eine geeignete Geometrie der Meßanordnung wird der reguläre Anteil der Fresnelreflexion ausgespart. Problematischer ist der diffuse Anteil. Dessen effizienteste Verminderung erreicht man durch Verdünnung des Analyten mit einer pulverförmigen, absorptionsarmen Matrix [Kor-90], was für die Praxis aber nicht immer von Vorteil ist.

Die DRIFT-Spektroskopie ist mitunter auch für quantitative Analysen geeignet. Zur quantitativen Beschreibung der diffusen Reflexion existieren unterschiedliche Modelle [Man-91, Gad-87, Hec-76, Kor-69, Mel-63, Sim-75]. Das gängigste und wohl auch gebräuchlichste ist das Kubelka-Munk-Modell, dessen Herleitung im Folgenden aufgezeigt wird.

### **2.3.2 Kubelka-Munk-Modell**

Reflexions- und Absorptionsvermögen einer Probe korrelieren miteinander. Dieser Sachverhalt wurde von Kubelka und Munk in einem Zweiparameteransatz beschrieben [Kub-31, Kub-48].

Man betrachtet eine Probe, die in der Ebene ihrer Oberfläche und in einer Richtung senkrecht dazu unendlich ausgedehnt ist. Nur der Strahlungsfluß entlang dieser senkrechten Achse wird berücksichtigt. Aussagen über die Verteilung in radialer Richtung, parallel zur Oberfläche, werden nicht getroffen. Der Reflexionsgrad umfaßt die wieder austretende Strahlung (Remission), gleichgültig wo dies in der Oberflächenebene geschieht. Durch Wechselwirkung der Strahlung mit der Probe erfolgt eine Schwächung des Strahlungsflusses und eine Richtungsumkehr. Dies wird durch einen Absorptionsmodul  $K$  und einen Streumodul  $S$  beschrieben. Beide Größen sind wellenzahlabhängig und haben die Dimension einer reziproken Länge.

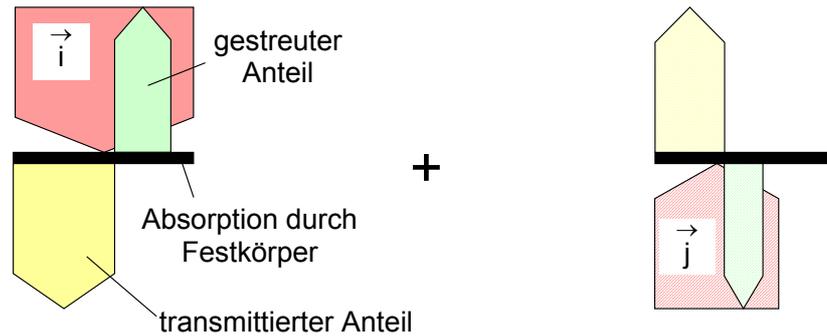


Abb. 2-7 Schema zur Transmission und Streuung an einer infinitesimal dünnen Schicht. Die Intensitäten ( $i$ ,  $j$ ) der aus der nächst höher sowie tiefer gelegenen Schicht austretenden Strahlung werden durch Absorptions- und Streuprozesse geändert (vgl. [Kor-90]).

Die Modellgrundlage zur Herleitung der Kubelka-Munk-Funktion basiert auf einem schichtförmigen Aufbau des Festkörpers mit infinitesimalen kleinen Schichtdicken ( $dx$ ). Jede Schicht wird von zwei Seiten bestrahlt, zum einen von der von außen bestrahlten Oberfläche, zum anderen von der reflektierten Strahlung der darunterliegenden Schichten. Beide Strahlungsflüsse laufen in entgegengesetzter Richtung und deren Intensitäten werden durch Absorption und Streuung verändert. Eine Verstärkung des Strahlungsflusses erfolgt durch die Streuung des entgegengesetzten Strahlungsflusses. An einer beliebigen Stelle beträgt die Intensität der nach unten gehenden Strahlung  $i$  und der durch Reflexion, Brechung und Beugung nach oben gehenden Strahlung  $j$ . Betrachtet man eine differentielle Schicht der Dicke  $dx$ , so wird ein konstanter Anteil:

$$K \cdot dx + S \cdot dx$$

Gl. 2-15

der durch die Schicht durchtretenden Strahlung absorbiert und gestreut. Beim Durchgang durch die Schicht wird  $i$  um:

$$(S + K) \cdot i \cdot dx$$

Gl. 2-16

geschwächt. Da die nach oben gehende, bereits gestreute Strahlung  $j$  wiederum nach unten gestreut wird, läßt sich ihre Schwächung analog beschreiben:

$$(S + K) \cdot j \cdot dx . \quad \text{Gl. 2-17}$$

Die der nach unten gehenden Strahlung durch Streuung (nicht durch Absorption) entzogene Intensität erhöht die Intensität der nach oben gehenden Strahlung und umgekehrt.

Dadurch ergeben sich zwei simultane Differentialgleichungen:

$$-di = -(S + K) \cdot i \cdot dx + S \cdot j \cdot dx \quad \text{Gl. 2-18}$$

$$dj = -(S + K) \cdot j \cdot dx + S \cdot i \cdot dx . \quad \text{Gl. 2-19}$$

Die Differentialgleichungen (Gl. 2-18 und Gl. 2-19) werden durch  $i$  bzw.  $j$  dividiert und anschließend addiert. Man erhält:

$$d \ln \frac{j}{i} = -2 \cdot (S + K) \cdot dx + \left( \frac{i}{j} + \frac{j}{i} \right) \cdot S \cdot dx . \quad \text{Gl. 2-20}$$

Der Quotient aus  $i$  und  $j$  entspricht dem Reflexionsgrad ( $r$ ) an der betrachteten differentiellen Schicht

$$r = \frac{j}{i} . \quad \text{Gl. 2-21}$$

Nach dessen Einführung und Trennung der Variablen ergibt sich:

$$\int_{R'}^R \frac{dr}{r^2 - 2 \cdot a \cdot r + 1} = S \cdot \int_0^X dx \quad \text{mit} \quad a = \frac{S+K}{S} . \quad \text{Gl. 2-22}$$

R Reflexionsgrad an Oberfläche, mit  $R \in [0;1]$

R' Reflexionsgrad an der Stelle  $x = 0$ , mit  $R' \in [0;1]$

X Schichtdicke, m

Die Reflexionsgrade R bzw. R' sind definiert als Intensitätsverhältnis von rücklaufendem Strahlungsfluß zu einlaufendem Strahlungsfluß. Sie sind dimensionslos und nehmen Werte zwischen null und eins an. Durch Partialbruchzerlegung läßt sich die Gl. 2-22 in den angegebenen Grenzen integrieren:

$$\frac{1}{2 \cdot \sqrt{a^2 - 1}} \cdot \left( \int_{R'}^R \frac{dr}{r - a + \sqrt{a^2 - 1}} - \int_{R'}^R \frac{dr}{r - a - \sqrt{a^2 - 1}} \right) = S \cdot \int_0^X dx \quad \text{Gl. 2-23}$$

$$\ln \left( \frac{(R - a - \sqrt{a^2 - 1}) \cdot (R' - a + \sqrt{a^2 - 1})}{(R' - a - \sqrt{a^2 - 1}) \cdot (R - a + \sqrt{a^2 - 1})} \right) = 2 \cdot S \cdot X \cdot \sqrt{a^2 - 1} . \quad \text{Gl. 2-24}$$

Für eine unendlich dicke Schicht wäre der Reflexionsgrad R' gleich null. In diesem Fall strebt die linke Seite in Gl. 2-24 gegen unendlich bzw.  $(R - a + \sqrt{a^2 - 1})$  gegen null, da  $R \in [0;1]$ . Hieraus resultiert die Definition des Reflexionsgrads einer unendlichen dicken Schicht ( $R_\infty$ ):

$$R_\infty = a - \sqrt{a^2 - 1} \quad \text{bzw.} \quad R_\infty = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\frac{K}{S} \left( 2 + \frac{K}{S} \right)} \quad \text{Gl. 2-25}$$

$R_\infty$  Reflexionsgrad einer unendlich dicken Schicht, mit  $R_\infty \in [0;1]$

Die Bildung der Umkehrfunktion ist in der Reflexionsspektroskopie auch als Kubelka-Munk-Transformation bekannt. Dabei ergibt sich eine direkte Proportionalität zum Quotienten aus Absorptions- und Streumodul. Die Umkehrfunktion lautet:

$$F(R_\infty) \equiv \frac{(1-R_\infty)^2}{2 \cdot R_\infty} = \frac{K}{S} \quad \text{Gl. 2-26}$$

Der Streumodul  $S$  wird für die meisten Anwendungsfälle als konstant betrachtet. Der Absorptionsmodul  $K$  ist allerdings proportional zur Konzentration:

$$K = 2 \cdot \ln(10) \cdot \varepsilon \cdot c \quad \text{Gl. 2-27}$$

$\varepsilon$  molarer dekadischer Extinktionskoeffizient,  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$

$c$  Konzentration,  $\text{mol L}^{-1}$ .

Entsprechend Gl. 2-26 und Gl. 2-27 gelangt man dadurch zu einer Proportionalität zwischen der Umkehrfunktion  $F(R_\infty)$  und der Konzentration. Dieser Zusammenhang wird mitunter für die quantitative Analyse verwendet.

Die Kubelka-Munk-Funktion ist nur unter bestimmten Voraussetzungen gültig. Eine davon ist, daß sowohl die Probe als auch das Referenzmaterial das Kriterium einer unendlich dicken Schicht erfüllen, d. h. die IR-Strahlung sollte nicht bis auf den Boden des Probenhalters eindringen. Die Eindringtiefe der IR-Strahlung wird durch die Streu- und Absorptionseigenschaften der Proben bestimmt [Kri-94]. Sie kann bei IR-transparenten Pulvern im Millimeter-Bereich liegen. Fuller und Griffith gaben z. B. für Kaliumchlorid-Pulver eine Eindringtiefe von 5 mm an, die jedoch später auf 0,1 mm korrigiert wurde [Ful-78].

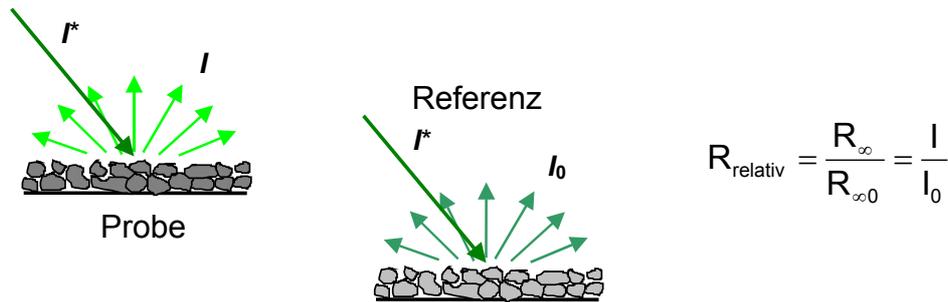


Abb. 2-8 Schema zum relativen Reflexionsgrad.

Da die absoluten Werte für  $R_{\infty}$  normalerweise nicht zugänglich sind, wird in der Praxis die Intensität der Probenmessung relativ auf die einer Referenzmessung bezogen. Ein absoluter Reflexionsgrad würde sich nur dann ergeben, wenn es sich um eine ideale Referenz handeln würde, d.h. sie müsste selbst einen Reflexionsgrad von eins aufweisen.

### Zum Absorptionsmodul (K)

In der obigen Herleitung wurde die Winkelverteilung der Strahlung nicht berücksichtigt und lediglich ein paralleles, senkrecht einfallendes Strahlenbündel betrachtet. In diesem Zusammenhang ging Kubelka in einer späteren Arbeit auf eine diffuse Primärstrahlung ein [Kub-48].

Ein einzelner Strahl, der eine Schicht mit der Dicke  $dx$  durchdringt, legt abhängig vom Winkel zur Normalen ( $\theta$ ) eine effektive Strecke von:

$$dx_{\text{eff}} = \frac{dx}{\cos \theta}$$

Gl. 2-28

zurück. Da die Gesamtheit der Strahlen in jeder beliebigen Richtung orientiert sein können, ergibt sich für die mittlere, effektive Strecke:

$$d\bar{x}_{\text{eff}} = dx \cdot \int_0^{\pi/2} \frac{\partial i}{i \cdot \partial \theta} \cdot \frac{d\theta}{\cos \theta} . \quad \text{Gl. 2-29}$$

Hierbei ist die Winkelverteilung der Intensität mit berücksichtigt. Ideal diffuses Licht ist dadurch gekennzeichnet, daß es in allen Richtungen die gleichen Intensitäten aufweist.

In Bezug auf eine Ebene ist die Winkelverteilung durch folgenden Zusammenhang gegeben (s. auch [Kor-69]):

$$\frac{\partial i}{\partial \theta} = i \cdot \sin(2 \cdot \theta) \quad (\text{diffuses Licht}). \quad \text{Gl. 2-30}$$

Das Integral in Gl. 2-29 wäre dann gleich zwei. In diesem Fall wäre also die mittlere, effektiv zurückgelegte Wegstrecke doppelt so groß wie die tatsächliche Dicke der betrachteten Gesamtschicht. Hieraus leitete Kubelka zwei interessante Erkenntnisse ab:

- a) Da der Kehrwert des Cosinus von  $60^\circ$  ebenfalls gleich zwei ist, wäre ein unter diesem Winkel einfallendes, paralleles Strahlenbündel als äquivalent zu einer idealen, diffusen Bestrahlung der Oberfläche zu betrachten.
- b) Der Faktor zwei spiegelt sich in der Definition des Absorptionsmoduls  $K$  wider:

$$K = 2 \cdot \varepsilon^\# = 2 \cdot \ln(10) \cdot \varepsilon \cdot c . \quad \text{Gl. 2-31}$$

### Zum Streumodul (S)

Mit dem Streumodul sind alle Einzelprozesse, die den gesamten Streuvorgang betreffen, in einem einzelnen Parameter vereint worden. Dadurch besitzt der Streumodul einen eher „unanschaulichen“ Charakter.

Je nach Relation zwischen der Wellenlänge und dem Partikeldurchmesser werden von Hecht Proportionen zur Wellenlängenabhängigkeit der Streuung angegeben [Hec-76]:

Streuung	$\sim \lambda^{-3,5}$	für	$d < \lambda$
	$\sim \lambda^{-1}$	für	$d \approx \lambda$
	$\sim \lambda^0$	für	$d > \lambda$

Bei Wellenzahlen von  $4000 \text{ cm}^{-1} < \tilde{\nu} < 800 \text{ cm}^{-1}$ , dies entspricht dem in dieser Arbeit untersuchten Bereich, betragen die Wellenlängen  $2,5 \mu\text{m} < \lambda < 12,5 \mu\text{m}$ . Die Korngrößen (Partikeldurchmesser) der untersuchten Pulver waren in dieser Arbeit bei allen Untersuchungen größer als  $12,5 \mu\text{m}$ , so daß für jedes einzelne Probenmaterial die Streuung näherungsweise unabhängig von der Wellenzahl sein sollte.

Über die Größenordnung von Streukoeffizienten im mittleren Infrarot-Bereich ist sehr wenig bekannt. Fraser und Griffith untersuchten mittels einem IR-Mikroskop pulverförmiges Kaliumchlorid mit unterschiedlichen Schichtdicken. Im Wellenzahlen-Bereich von  $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$  änderten sich die Streukoeffizienten lediglich um den Faktor zwei. Für Schichtdicken von größer als  $0,5 \text{ mm}$  waren die Streukoeffizienten konstant, während sie bei dünneren Proben signifikant höher ausfielen. Die Autoren sind der Meinung, daß ein Wert von  $S = 25 \text{ cm}^{-1}$  repräsentativ für solche Proben ist, wie man sie gewöhnlich für die Diffuse-Reflexionspektroskopie im IR-Sektor einsetzt. Wird bei der Vorbereitung die Probe gepreßt, so fällt der Streukoeffizient größer aus. Umgekehrt sind für lose gepackte

Proben niedrigere Werte zu anzusetzen. Fraser und Griffith vermuten, daß z. B. die Streukoeffizienten für Alkalihalogenide im Bereich von  $10 < S < 200 \text{ cm}^{-1}$  liegen. Weiterhin gehen Fraser und Griffith davon aus, daß die Streukoeffizienten bei Proben mit vergleichbaren Brechungsindizes ( $n \text{ ca. } 1,5$ ) ebenfalls in dieser Größenordnung liegen [Fra-90].

### 2.3.3 DRIFTS-Reaktormesszellen für die heterogene Katalyse

In Reaktormesszellen läßt sich das reine Katalysatorpulver ohne vorherige mechanische Manipulation und insbesondere ohne Verwendung eines Verdünnungsmittels, wie z. B. Kaliumbromid, einsetzen. Durch eine geeignete apparative Anordnung besteht darüber hinaus die Möglichkeit Reaktionsgasmischungen durch das locker geschüttete Katalysatorpulver zu leiten, so daß eine Diffusionshemmung weitgehend vermieden werden kann. Durch eine elektrische Beheizung des Probenhalters lassen sich IR-Untersuchungen unter hohen Temperaturen und in Gegenwart eines Reaktionsgases durchführen. Heizbare und evakuierbare Zellen zur Aufnahme von DRIFT-Spektren unter Reaktionsbedingungen sind in der Literatur [Har, Ham-84, Kub-83, Sor-92, Bul-95] beschrieben.

Die DRIFT-Spektroskopie wird in erster Linie für qualitative Untersuchungen eingesetzt. Will man quantitative Ergebnisse erhalten, muß man eine Transformation des diffusen Reflexionsspektrums mit Hilfe der Kubelka-Munk-Gleichung vornehmen. Ihre Anwendung setzt normalerweise eine Vermischung des Katalysatorpulvers mit einem Überschuß an Verdünnungsmittel voraus. Für die In-situ-Untersuchung heterogen katalysierter Reaktionen kann jedoch auf den Einsatz eines störenden Verdünnungsmittels verzichtet werden, wenn man das DRIFT-Spektrum des unbeladenen Katalysators als Hintergrundspektrum verwendet [Wei-96] und die spektralen Änderungen gering sind. Die DRIFT-Spektroskopie stellt also eine geeignete Methode dar, mit der sowohl qualitative

als auch quantitative Untersuchungen an Heterogenkatalysatoren unter In-situ-Bedingungen durchgeführt werden können.

### 2.3.4 IR-Spektroskopie bei der Ethenepoxidation

Auf dem Gebiet der silberkatalysierten Epoxidierung im Zusammenhang mit der Infrarot-Spektroskopie existieren verhältnismäßig wenig Arbeiten. Das Ziel, die Beobachtung von Intermediaten bzw. Strukturen, die während der Reaktion auf der Katalysatoroberfläche entstehen, gelang bisher nur auf geträgerten Systemen mit relativ großer spezifischer Oberfläche. Für die In-situ-Untersuchung des typischen EO-Katalysatorsystems (Ag auf  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mit BET < 2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> steht der entscheidende Durchbruch noch aus.

#### 2.3.4.1 Messungen in Transmission

Kilty, Rol und Sachtler berichten über die Anwendung der IR-Spektroskopie an Ag/SiO<sub>2</sub> und Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Kil-73] und bestätigen die Ergebnisse einer russischen Arbeit [Ger-65]. Hauptaugenmerk war auf die Wechselwirkung zwischen mit Sauerstoff vorbelegtem Silber und Ethen gerichtet. Durch die Anwendung von Sauerstoff-Isotopenmischungen ließen sich unterschiedliche Sauerstoffspezies nachweisen.

Eine der umfassendsten Arbeiten wurde von Force und Bell durchgeführt [For-75]. Die Autoren untersuchten die Reaktion von Ethen mit Sauerstoff an Silber auf Cab-O-Sil M-5 geträgert. Die Experimente wurden mit freitragenden, verdünnten Preßlingen mittels diskontinuierlichen Versuchen (Batch-Fahrweise) durchgeführt. Als Referenz diente ein Cab-O-Sil M-5-Preßling. Nachteilig bei dieser Art der Versuchsführung ist der limitierte Stofftransport zum Katalysatormaterial, der auch

die von Force und Bell aufgeführten, relativ niedrigen Umsatzgeschwindigkeiten erklären würde.

#### 2.3.4.2 Messungen in Reflektion (DRIFTS)

Connar et al. wendeten erstmals die DRIFT-Spektroskopie bei der Ethenepoxidation an [Con-91]. Dabei wurde Silber sowohl auf  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  als auch auf  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  geträgert als Katalysator angewendet. Die Reaktionsbedingungen lagen im Bereich von 1,0 - 2,1 bar und 180 – 260 °C. Adsorbate konnten nur in Adsorptionsexperimenten und vorwiegend bei Trägerkatalysatoren mit großen Oberflächen ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ex situ nachgewiesen werden. In den Reaktionsexperimenten, d. h. in Anwesenheit der Reaktanten in der Gasphase (in situ), konnten keinerlei Adsorbate detektiert werden. Die Autoren führen dies auf zu geringe Konzentrationen der adsorbierten Spezies zurück.

Bulushev et. al untersuchten an  $\text{Ag}/\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Folgereaktionen des Ethylenoxids mittels DRIFTS [Bul-95]. Sie verwendeten eine Reaktorzelle, die durch einen geringen Abstand (2 mm) zwischen Fenster und Probenmaterial den Anteil der Gasphasenabsorption vermindern soll.

Beiden Arbeiten ist gemeinsam, daß es sich um Einstrahlmethoden handelt, d. h. die Referenzspektren können nicht in situ ermittelt werden. Eine Detektion von Adsorbatbanden, deren Intensitäten gegenüber IR-Absorptionen der gasförmigen Reaktanten i. d. R. bedeutend niedriger sind, schien somit bisher unmöglich. Die im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelte DRIFTS-Zelle kompensiert diesen Nachteil und liefert quasi den Vorteil eines Zweistrahilverfahrens (s. Kap. 3.3.1.4.).

## 2.4 Instationäre Untersuchungsmethoden

Als Grundlage aller transienten Methoden ist die Störung eines im Gleichgewicht (thermodynamisch oder kinetisch) befindlichen Systems zu betrachten. Das bedeutet, daß durch eine Änderung von mindestens einem Systemparameter die Gleichgewichtslage des Systems verändert wird und das die Relaxation des Systems in ein neues Gleichgewicht mit geeigneten Methoden beobachtet wird [Fal-90]. Somit bilden die transienten Methoden das Gegenstück zu den stationären Untersuchungen, bei denen das Gleichgewicht die Grundlage bildet. Eine Übersicht der Messmethoden zur Untersuchung von chemischen Kinetiken unter instationären Bedingungen wurde von Garayhi und Keil zusammengestellt [Kei-00].

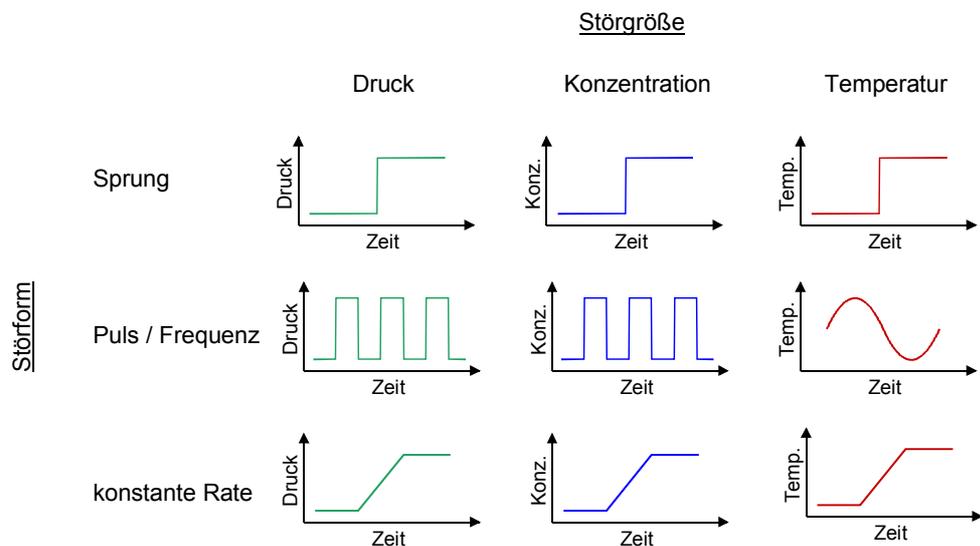


Abb. 2-9 Transiente Methoden eingeteilt nach der Störgröße.

Nachdem dem System eine Störung aufgeprägt worden ist und es somit aus dem Gleichgewicht gebracht wurde, wird dieser Vorgang zeitaufgelöst und bezüglich der interessierenden Größe analysiert. Für Untersuchungen von heterogen

katalysierten Reaktionen werden meistens Änderungen von Druck, Konzentration oder Temperatur als Störgrößen angewendet. In Abb. 2-9 sind die verschiedenen Anwendungsformen der oben genannten Störgrößen dargestellt [Ben-76, Dau-79]. So können z. B. Sprünge durchgeführt werden. Aber auch Folgen von Konzentrationsänderungen (Pulse) oder das Aufheizen des Systems (konstante Heizrate) finden breite Anwendung.

Zusätzlich zu den oben genannten Möglichkeiten spielt noch die Gaszusammensetzung während der Messung eine wichtige Rolle. So können reduktive, oxidative, reaktive oder inerte Bedingungen vorliegen. In Tab. 2-4 sind die gängigsten Kombinationen von Störgrößen und Versuchsbedingungen aufgezeigt [Fal-83, Fal-90].

Tab. 2-4 Einteilung der transienten Methodiken (RM = Reduktionsmittel).

	Eingesetzte Gase	Temperature Programmed	Concentration Programmed
<b>Desorption</b>	Inertgase	TPD	CPD
<b>Reduction</b>	RM	TPR	CPR
<b>Oxidation</b>	O <sub>2</sub>	TPO	CPO
<b>Surface Reaction</b>	RM / O <sub>2</sub>	TPSR	CPSR
<b>Reaction</b>	RM + O <sub>2</sub>	TPReac.	CPReac.

Für die Durchführung transienter Untersuchungen bedarf es einer geeigneten Meßapparatur. Diese sollte in Lage sein konstante Gasströme, variable Gaszusammensetzungen, das Aufprägen von Störgrößen und die zeitaufgelöste Analyse miteinander zu vereinen. In Abb. 2-10 ist der schematische Aufbau einer Apparatur für transiente Untersuchungen dargestellt.

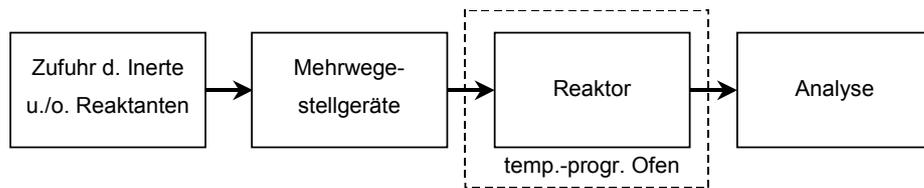


Abb. 2-10 Schematischer Aufbau einer Apparatur für transiente Untersuchungen.

Die Dosierung von Gasen lässt sich mit Hilfe vom thermischen Massendurchflußreglern gut realisieren. Flüssige Ausgangssubstanzen (z. B. Wasser) können mittels Spritzenpumpen/Verdampfer-Einheiten oder Sättigersystemen dosiert werden. Temperatur-Programmierte-Methoden bedürfen Öfen, die es erlauben, konstante Heizraten, Temperaturverlaufsfunktionen oder Sprünge innerhalb des gewünschten Temperaturintervalls durchzuführen. Mehrwegeventile oder -hähne bilden die Basis für die konzentrationsprogrammierten Methoden. Damit ist es möglich fast ideale Sprünge oder Pulse zu realisieren. Ideal bedeutet in diesem Fall scharfe Anstiegs- und Abfallflanken. Für die Analyse können verschiedene Methoden verwendet werden. Allerdings müssen diese schnell genug sein, um die teilweise sehr kurzlebigen Zustände / Änderungen erfassen zu können. Es werden in erster Linie, je nach Zielgröße, Massenspektrometer (MS), Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD), IR-Spektrometer, Temperatur- und Massenmessungen verwendet. Seltener werden UV/VIS-Spektroskopie, Röntgenuntersuchungen (z. B. XRD) und gaschromatographische Methoden (GC) angewendet. Als optimal hat sich die Kombination der oben genannten Einheiten mit einem Computer erwiesen. Damit können die Messungen sehr flexibel und reproduzierbar gestaltet werden, da die Steuerung der gesamten Apparatur vom Rechner übernommen wird und somit auch komplexe Abläufe durchgeführt werden können. Des weiteren ist es möglich, die erhaltenen Meßwerte on line weiterzuverarbeiten, zu speichern und darzustellen.

### **2.4.1 Anwendungsmöglichkeiten transienter Methoden**

Neben der technischen Anwendung von instationären Prozeßführungen, wie z. B. die periodische Beladung und Spülung von Adsorptionskolonnen oder die Verwendung eines Riser-Reaktors, werden transiente Methoden hauptsächlich für die Untersuchung kinetischer Fragestellungen verwendet. Sie stellen ein besonderes Bindeglied zwischen der Charakterisierung eines Katalysatorsystems und den stationären Kinetikexperimenten dar. Sie ermöglichen es, unter In-situ-Bedingungen sowohl Festkörpersysteme struktursensitiv zu untersuchen, als auch reaktionsmechanistische Informationen zu liefern, die mittels stationärer Kinetikuntersuchungen nicht erhältlich sind. So lassen sich Reaktionsschritte getrennt voneinander untersuchen, welche in stationären Versuchen simultan ablaufen würden. Der Einsatz von isotoopenmarkierten Reaktanten erlaubt detailliertere mechanistische Untersuchungen. Des Weiteren lassen sich Sorptionszustände und Energien adsorbierter Moleküle bestimmen. Auch lassen sich Katalysatorcharakterisierungen und Produktionskontrollen bei der Katalysatorherstellung durchführen. Zur schnellen Abschätzung von kinetischen Parametern können die transienten Methoden die stationären unterstützen. Damit ist u. a. auch ein Katalysatorscreening verbunden und die Evaluierung des Potentials einer möglichen instationären Prozeßführung.

### **2.4.2 Temperatur-Programmierte-Methoden**

Die TP-Untersuchungsmethoden lassen sich, wie oben bereits angedeutet (siehe Tab. 2-4), in fünf Gruppen einteilen. Die prinzipiellen Versuchsabläufe dieser Gruppen werden im Folgenden beschrieben. Als zu analysierende Größe werden hier beispielsweise Konzentrationsänderungen der Reaktanten herangezogen. Selbstverständlich können auch Temperatur, Masse, Druck und Festkörperzusammensetzung betrachtet werden. Bei allen Methoden erfolgt

zuerst eine Vorbehandlung des Katalysators zur Einstellung eines reproduzierbaren Ausgangszustandes.

#### 2.4.2.1 TP-Desorption

Nach der Vorbehandlung wird am Katalysator ein Sondenmolekül adsorbiert. Im einfachsten Fall handelt es sich um eine Physisorption. Chemisorbierte Spezies fallen in ein Grenzgebiet, da diese schon eine Reaktion mit dem Festkörper eingegangen sind. Anschließend wird der Reaktionsraum mit Inertgas gespült oder evakuiert. Nur sehr schwach gebundene Spezies werden zwar dadurch wieder vom Festkörper heruntergelöst, jedoch stellen sie in den seltensten Fällen die interessanten Spezies dar. Danach wird unter einer konstanten Inertgasströmung die Temperatur mit einer konstanten Heizrate erhöht. Die dabei desorbierenden Stoffe werden von einem Detektor zeit- bzw. temperaturlaufgelöst erfaßt. Findet keine chemische Reaktion am Katalysator statt, lassen sich aus den Desorptionsspektren Rückschlüsse auf Bindungsstärken der adsorbierten Spezies und Anzahl der Adsorptionsplätze ziehen.

Verschiedene mathematische Ansätze zur Bestimmung kinetischer Parameter sind bei Falconer et al. zusammengefaßt [Fal-83].

#### 2.4.2.2 TP-Reduktion

Zur Durchführung der TPR wird der Katalysator mit einem konstanten Reduktionsgasstrom durchströmt. Neben Wasserstoff sind alle reduktiv wirkenden Verbindungen als Sondenmoleküle geeignet. Gleichzeitig wird die Temperatur mit einer konstanten Heizrate erhöht. Wiederum werden zeit- oder temperaturlaufgelöst die Änderungen der Gaszusammensetzung beobachtet. Zum

einen sind dabei der Eduktverbrauch und zum anderen Produktbildungen in Korrelation mit der Temperatur von Interesse. In Abb. 2-11 ist der schematische Verlauf eines TPR-Spektrums abgebildet.

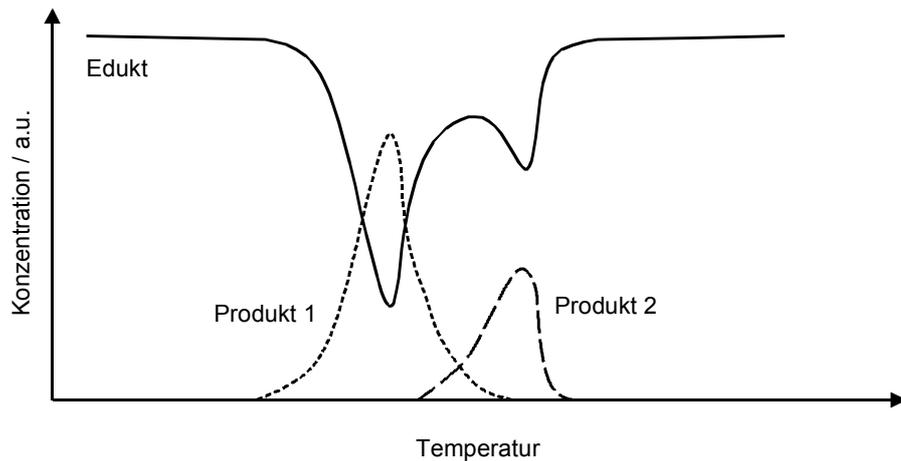


Abb. 2-11 Schematische Darstellung eines TPR-Spektrums.

Man sieht, daß das Edukt in zwei Prozessen bei verschiedenen Temperaturen verbraucht wird. Im einfachsten Fall entstehen dazu entsprechend zwei Produkte. Dabei ist die Aktivierungsenergie der Reaktion, die zum Produkt 1 führt, niedriger als die, die zur Bildung des Produktes 2 aufgebracht werden muß. Wenn das Produkt 2 dem Produkt 1 entspricht, dann bedeutet dies, daß es zwei Reaktionswege für ein und dasselbe Produkt mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien gibt. In dem Fall, bei dem ein Eduktverbrauch, aber keine Produktbildung zu registrieren ist, deutet dies auf eine Adsorbatbildung des Eduktes oder eines Folgeproduktes hin. Mittels mathematischer Modellierungen lassen sich kinetische Parameter bestimmen [Ros-90].

### 2.4.2.3 TP-Oxidation

Die TPO bildet das Gegenstück zur TPR. Der Versuchsablauf ist der gleiche wie bei der TPR, jedoch wird hier kein Reduktionsmittel eingesetzt, sondern meistens Sauerstoff als Oxidationsmittel. Außerdem wird nach der Vorbehandlung der Katalysator einem Reduktionsmittel ausgesetzt, um z. B. Sauerstoffleerstellen zu generieren. Anschließend erfolgt die TPO. Aus den zeit- oder temperaturlösten TP-Oxidationsspektren läßt sich der Sauerstoffverbrauch bestimmten Temperaturen zuordnen. Dies entspricht dem Einbau von Sauerstoff in den Katalysator. Wiederum stellen mehrere Sauerstoffverbrauchspeaks unterschiedliche Aufnahmeprozesse mit verschiedenen Aktivierungsenergien dar. Ein Verbrauch des Sauerstoffes kann aber auch auf eine Oxidation von Adsorbaten zurückgeführt werden. Dies ist dann der Fall, wenn sich bei der vorherigen Reduktion mit einem Sondenmolekül Adsorbate gebildet haben. Aus diesem Grunde ist es auch unerlässlich etwaige Produktbildungen zu beobachten. Andererseits können somit auch gezielt Cokeablagerungen und deren Verbrennungsprozesse untersucht werden [Que-94].

Es können die gleichen mathematischen Ansätze wie bei der TPR zur Bestimmung kinetischer Parameter benutzt werden.

### 2.4.2.4 TP-Reaktion und TP-Oberflächenreaktion

Die Untersuchung eines Systems unter dem Einfluß einer Temperaturänderung mit einer bestimmten Heizrate fällt unter den Oberbegriff der thermischen Analyse. Diese beinhaltet weitere einzelne Prozesse (TPD, TPO, TPR u. a.).

Sind am Beispiel der Oxidationskatalyse alle Reaktanten zugegen (sowohl Reduktions- als auch Oxidationsmittel), d. h. es erfolgt keinerlei Separierung hinsichtlich einzelner Reaktionsschritte, so handelt es sich nach der obigen Nomenklatur im Prinzip um eine temperatur-programmierte Reaktion. Daraus leitet

sich die angelsächsische Definition der sogenannten *Temperature Programmed Reaction Spectroscopy* (TPRS) ab. Synonym dazu ist für den betreffenden Reaktor in der Literatur der Begriff *Temperature Scanning Reactor* (TSR) eingeführt worden [Kei-00, Woj-97].

Für den zuletzt beschriebenen Vorgang wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit der Begriff „TP-Reaktions-Methode“ verwendet.

Bei der TP-Reaktion wird nach der Vorbehandlung der Katalysator einer Reaktionsmischung ausgesetzt und die Temperatur konstant erhöht. Das TP-Reaktionsspektrum zeigt die Konzentrationsänderungen der Edukte und der entstehenden Produkte in Abhängigkeit von der Temperatur. Es lassen sich das Selektivitäts-/Aktivitätsverhalten studieren oder verschiedene Katalysatoren bezüglich ihrer Performance miteinander vergleichen. Desweiteren geben diese Spektren Hinweise auf interessante Temperaturbereiche und Effekte für weitere Messungen.

Die Verfahrensweise für TP-Oberflächenreaktionen (TPSR) ist ähnlich der der TP-Reaktion. Hier wird allerdings der Katalysator mit mindestens einem Reaktionspartner vor der Messung beladen. Danach erfolgt die Temperaturrampe unter Zudosierung des zweiten Partners. Wiederum werden die Konzentrationsänderungen zeit- oder temperaturlaufgelöst verfolgt. In Abwandlung dazu können vorher auch beide Edukte adsorbiert und die TPSR mit einem Inertgas gefahren werden.

Überzeugende Modelle zur Simulation von TP-Reaktionsspektren existieren zur Zeit noch nicht.

### **2.4.3 Konzentrations-Programmierte-Methoden**

Wie schon bei den TP-Methoden, lassen sich auch hier fünf Unterklassifizierungen vornehmen, die im Folgenden behandelt werden. Der Katalysator wird vor der eigentlichen Messung vorbehandelt und die Temperatur während der Messung

konstant gehalten. Die Betrachtung von Konzentrationsänderungen steht wieder vertretungsweise für alle zu analysierenden Größen. Da Pulsfolgen nur konsekutive Sprünge mit definierter Dauer darstellen, werden diese hier nicht extra aufgeführt. Als zusätzlicher Parameter ergibt sich bei ihnen jedoch, daß abwechselnd verschiedene Gasarten bei den einzelnen Pulsen verwendet werden können. Variationen von Pulslänge und Pulsabstand liefern wichtige Hinweise auf die Dynamik verschiedener mechanistischer Schritte während der katalytischen Umsetzung [Böh-99].

#### 2.4.3.1 CP-Desorption

Ähnlich wie bei der TP-Desorption wird der Katalysator durch eine Vorbehandlung mit einer Verbindung beladen. Die Störung erfolgt durch einen Konzentrationssprung eines Konkurrenzadsorptivs. Die Änderungen der Konzentrationen werden zeitaufgelöst verfolgt.

#### 2.4.3.2 CP-Reduktion

Bei der CP-Reduktion wird eine sprunghafte Konzentrationsänderung mit einem Reduktionsmittel vorgenommen. Aus den zeitaufgelösten CP-Reduktionsspektren ergeben sich Hinweise auf Reduktionsgrade des Festkörpers, Umsetzungsraten, Mechanismen und kinetische Parameter.

Konzentrationsverläufe für verschiedene Reaktionsmechanismen finden sich bei Hofmann [Hof-89].

### 2.4.3.3 CP-Oxidation

Die CP-Oxidation bildet das Gegenstück zur CP-Reduktion. In diesem Fall wird der Konzentrationssprung mit einem Oxidanz, meistens Sauerstoff, durchgeführt. Es lassen sich auch hier Fragestellungen zum Mechanismus, kinetischen Parametern usw. klären. Insbesondere stehen dabei das Reoxidationsverhalten, die Produktbildung und der Abbrand adsorbierter Spezies (u. a. Coke) im Vordergrund.

### 2.4.3.4 CP-Reaktion und CP-Oberflächenreaktion

Die Verfahrensweise ist ähnlich der TP-Reaktion und TP-Oberflächenreaktion, nur daß hier die Störung mittels eines Eduktsprunges realisiert wird. Im Falle der CP-Reaktion bedeutet dies, daß nach der Vorbehandlung ein Reaktionssprung mit einer Reaktionsmischung (Sondenmolekül und Sauerstoff) durchgeführt wird und die Konzentrationsänderungen zeitaufgelöst detektiert werden. Bei der CP-Oberflächenreaktion erfolgt die Sprungaufgabe der Edukte zeitlich versetzt. Somit bildet die CPSR eine Mischform aus CPR und CPO. Eine genaue Trennung ist nicht immer möglich, da bei diesen beiden Methoden, je nach Vorbehandlung, auch eine Oberflächenreaktion stattfinden kann und somit dem Wesen der CPSR entsprechen würde.

Aus CP-Reaktionsspektren lassen sich Rückschlüsse auf die Dynamik eines Prozesses sowie auf ein eventuelles Einfahrverhalten des Katalysators ziehen. Eine Klassifizierung potentieller Produktantwortverhalten auf Basis reaktionsmechanistischer Hintergründe wurde von Kobayashi vorgenommen [Kob-82a]. In diesem Zusammenhang betrachtete er auch die Ethenoxidation an einem Silberkatalysator [Kob-82b].

#### 2.4.4 Allgemeine Voraussetzung für transiente Untersuchungsmethoden

Neben den bereits oben beschriebenen apparativen Voraussetzungen (s. Kap. 2.4), wie zum Beispiel schnelle Analysenmethoden und geeignete Methoden zur Störungsaufprägung, ist es für die Durchführung transienter Untersuchungen essentiell, daß weitere Vorbedingungen beachtet werden. So sind es die Betriebsparameter, die einen entscheidenden Einfluß auf die Qualität der Messungen besitzen. Es gilt eine optimale Wahl folgender Größen zu treffen, damit unerwünschte Stoff- und Wärmetransportprobleme die Ergebnisse nicht signifikant beeinflussen:

- Reaktordesign,
- Probenmasse und Korngröße,
- Gasgeschwindigkeit und -zusammensetzung,
- Heizraten,
- Druck,
- Verweilzeitverhalten (Reaktortechnik plus Analytik).

Da diese Parameter durch das Zielsystem teilweise schon individuell determiniert bzw. eingeschränkt werden, lassen sich schwer allgemeine Bedingungen aufstellen. Aus diesem Grunde müssen für jedes System, mittels mathematischer Abschätzungen und empirischer Grenzkriterien, die optimalen Werte ermittelt werden. Sammlungen zur Berechnung solcher Abschätzungen finden sich bei Ross und Falconer et al. [Fal-83, Ros-90].

Als grobe Anhaltswerte für TP-Experimente lassen sich folgende Parameter heranziehen [Ros-90]:

Tab. 2-5 Sm. = Sondenmolekül, Aktivm. = Aktivmasse [Ros-90].

Methode	TPD	TPR	TPO	TPReac.
Trägergas	Inertgas	Inertgas	Inertgas	Inertgas
Volumenstrom / mL min <sup>-1</sup>	15 - 60	15 - 30	30 - 90	30 - 60
Konzentration Sm. in % / L L <sup>-1</sup>	100	5	5	Individuell
Katalysatormasse / mg	100 - 500	100 - 500	100 - 500	100 - 500
Beladung Aktivm. in % / g g <sup>-1</sup>	1 - 5	1 - 5	1 - 5	1 - 5
Korngröße / mm	0,025 - 0,25	0,025 - 0,25	0,025 - 0,25	0,05 - 0,3
Heizrate / K min <sup>-1</sup>	10 - 60	4 - 60	10 - 60	10 - 60

Die individuellen „erfolgsträchtigen“ Bedingungen müssen gegebenenfalls an das zu untersuchende katalytische System angepasst werden.

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Instationäre Untersuchungen

Apparaturen, die sich für transiente Untersuchungen eignen, sollten bestimmte Kriterien bzw. Anforderungen erfüllen. Die Form der Störung bzw. die zeitliche Änderung der Störgröße sollte möglichst ideal sein (Kap. 2.4). Dabei liegt die Betonung auf „möglichst“, da z. B. ein „idealer“ Konzentrationssprung in einem Zeitintervall von null nie experimentell zu realisieren sein wird. Idealität in diesem Sinne ist also dadurch gekennzeichnet, daß die zeitliche Auflösung des gesamten Meßsystems (Reaktortechnik plus Analytik) maßgeschneidert an die Kinetik des zu untersuchenden Reaktionssystems (Reaktanten plus Katalysator und Versuchsbedingungen) angepaßt ist.

Der im folgenden beschriebene Versuchsaufbau berücksichtigt die oben aufgeführten Kriterien. Er ermöglicht die Durchführung unterschiedlicher, transienter Experimente, in denen Festkörperproben involviert sind und beinhaltet ein Automatisierungskonzept, mit dem verschiedene Temperatur- und Konzentrationsprogramme vorgegeben und miteinander kombiniert werden können. Erweitert wird die Flexibilität der Anlage durch ein variables Gasdosiersystem, einer Online-Analyse und -Auswertung. Die Wahl der eingesetzten Reaktanten ist nicht nur auf Gase beschränkt, da mittels Sättigersysteme auch flüssige Substanzen gasförmig dosiert werden können.

### 3.1.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau lässt sich in unterschiedliche Einheiten gliedern. Vor dem Reaktor befinden sich Dosiersysteme zur Herstellung unterschiedlicher Gasmischungen. Diese werden über eine Anordnung von Mehrwegeabsperrorganen dem Reaktor zugeführt. An dessen Ausgang wird kontinuierlich ein Teil des Gasstromes zur Analyse abgeführt.

Die folgende Abbildung zeigt das Schema der Versuchsanlage. Eine detailliertere Übersicht der Anlage gibt das in Abb. 3-2 dargestellte Fließbild.

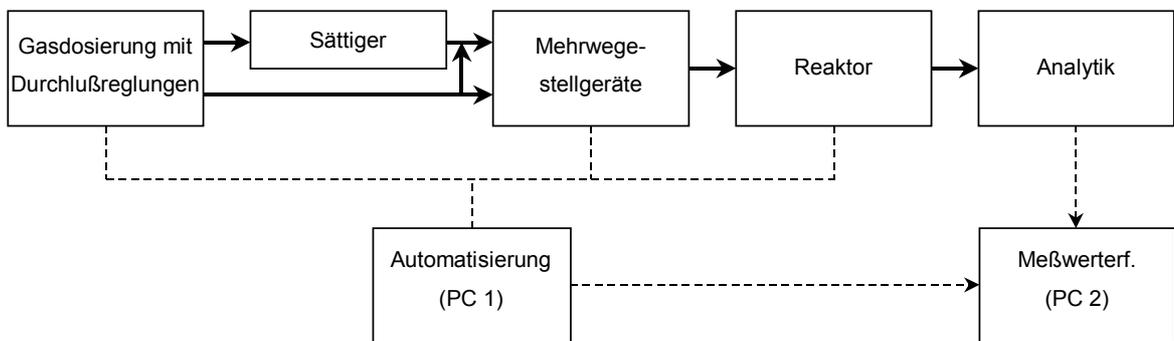


Abb. 3-1 Schematische Darstellung der Versuchsanlage zur Durchführung transienter Untersuchungen. Die Automatisierung und Meßwerterfassung werden mittels Personalcomputern (PC 1 und 2) durchgeführt.

Nach der Gasdosierung sind zwei Mischer (Abb. 3-2 M1 und M2) integriert. Sie kompensieren Konzentrationsschwankungen, die mitunter durch das Zusammenspiel mehrerer Durchflußregelungen oder bei CP-Experimenten mit Sättigerbetrieb verursacht werden.

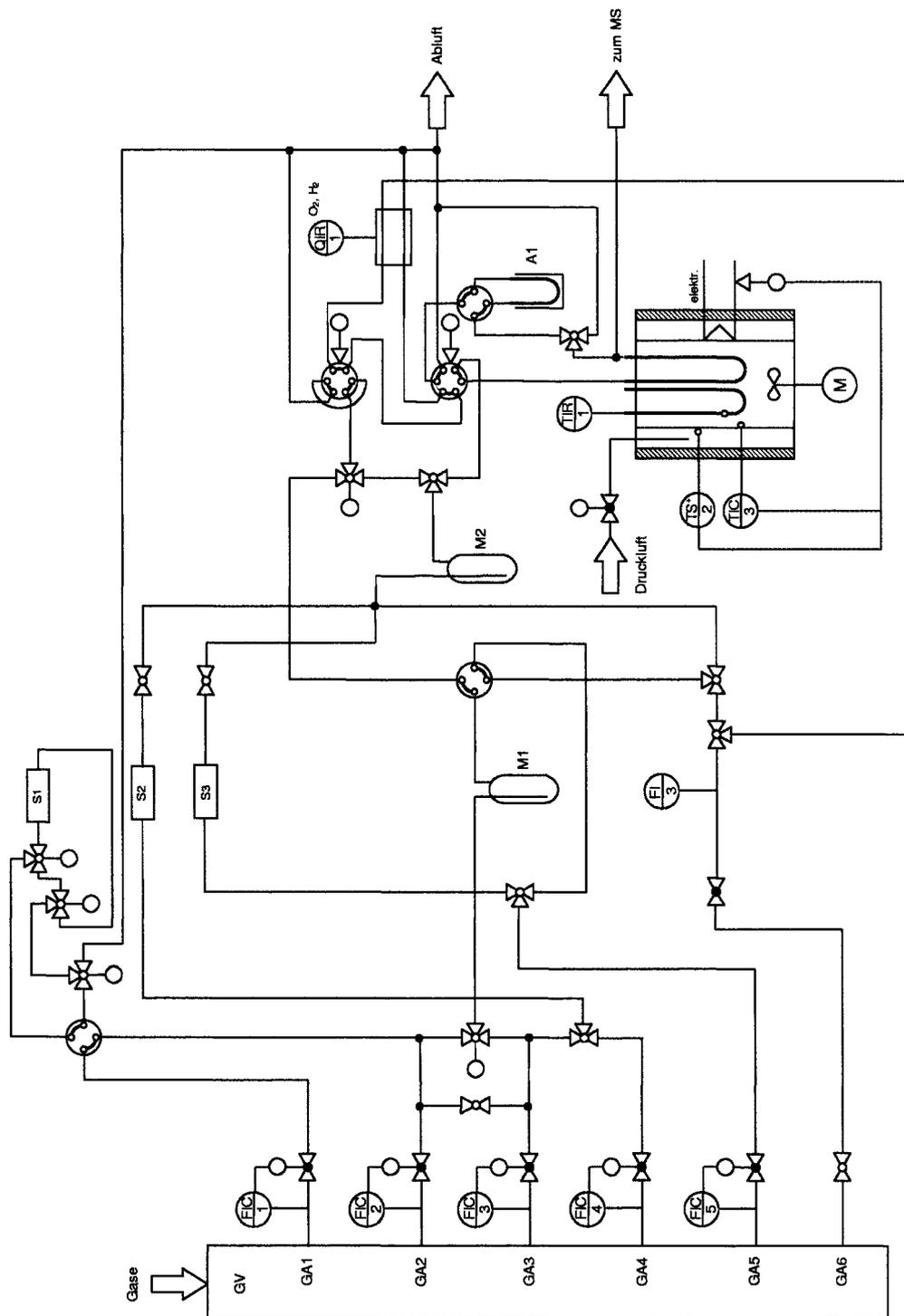


Abb. 3-2 Fließbild des Mikroreaktors, GV = Gasverteilung, GA = Gasanschluß, S = Sättiger, M = Mischer, A = Absorber.

Die Anordnung der Absperrorgane wurde so gestaltet, daß eine hohe Flexibilität bzgl. der eingesetzten Gasmischungen und der gewünschten, experimentellen Methode vorhanden ist. Mittels den beiden Sechswegventilen (Abb. 3-2) lassen sich Konzentrations-Programmierte-Experimente realisieren und wahlweise zwei Analysenmethoden (WLD, MS) anströmen. Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) ist in Abb. 3-2 durch die Meßstellenkennzeichnung QIR 1 gekennzeichnet. Er dient vorwiegend der Analyse einfacher Gemische (z. B.  $H_2/N_2$  oder  $O_2/He$ ) und wurde für die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente nicht verwendet.

Beide Sechswegventile sind in das Automatisierungskonzept eingebunden und werden pneumatisch angesteuert. Zur Ausführung von Konzentrationssprüngen wird das eine Sechswegventil verwendet; das zweite Sechswegventil ist mit einer Probenschleife ausgestattet und steht für Pulsexperimente zur Verfügung. Über den Volumenanteil und das Probenschleifenvolumen läßt sich die pro Puls eingetragene Stoffmenge variieren.

Die Apparatur wurde zum Teil automatisiert und zu diesem Zweck mit einer Reihe von Meß-, Steuer- und Regel-(MSR)-Komponenten ausgestattet. Zentrale Einrichtung ist ein Personalcomputer (PC 1 in Abb. 3-1) in Kombination mit einer Schnittstelleneinheit (ADM-Interface, Fa. Datalog). Das Interface verfügt über mehrere binäre sowie analoge Ein- und Ausgänge, an denen die Signalleitungen der entsprechenden MSR-Komponenten zusammenlaufen. Als Eingangsgrößen werden Temperaturen, Durchflüsse und Stellungen der Sechswegventile erfaßt. Über die Ausgänge erfolgt die Ansteuerung der Stellgeräte, wie z. B. Sechswegventile, Thyristoren für die Heizung, Relais etc. sowie die Sollwertvorgaben der Durchflußregelungen.

Unter Verwendung des Programmes Dasy Lab (Fa. Datalog) wurden eigens Ablaufsteuerungen für unterschiedliche Versuchsabläufe konfiguriert. Hierbei wurden z. B. die Temperaturen, Gaszusammensetzung und Dauer der experimentellen Abschnitte sowie sicherheitsrelevante Schaltungen berücksichtigt. In den nachfolgenden Kapiteln wird auf einzelne Anlagenabschnitte näher eingegangen.

### 3.1.1.1 Gasdosierung (Herstellung der Gasmischungen)

Die Zufuhr der einzelnen Gaskomponenten erfolgte aus handelsüblichen Gasstahlflaschen über entsprechende Reduzierstationen bzw. Druckminderer. Zur Dosierung wurden thermische Massendurchflußregler der Fa. Bronkhorst eingesetzt, die sich für die Einstellung von Kleinstvolumenströmen eignen. Diese wurden werkseitig auf Normbedingungen (0 °C, 1013 mbar, DIN 1343) kalibriert, d. h. bei den angegebenen Volumenströmen handelt es sich, soweit nicht anders angegeben, um Normvolumenströme. Sollwertvorgabe und Istwerterfassung wurden mittels Personal-Computer (PC 1 in Abb. 3-1) und entsprechenden Schnittstellenkomponenten vorgenommen.

Insgesamt können der Apparatur sechs verschiedene Gassorten gleichzeitig über fünf Durchflußregelungen und einen Schwebekörperdurchflußmesser zugeführt werden. Diese limitierte Anzahl ist bei Bedarf erweiterbar. In Abb. 3-3 ist der Ausschnitt des Fließbildes bzgl. der Gasdosierung dargestellt.

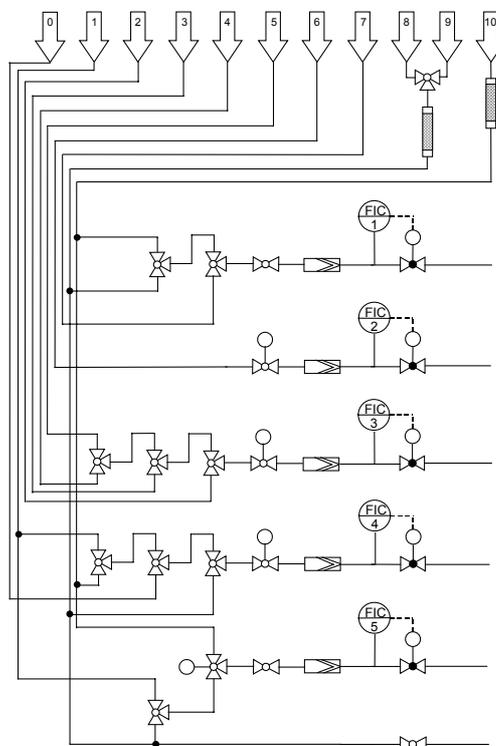


Abb. 3-3 Fließbild der Gasanschlüsse und -dosierung.

Die thermischen Massendurchflußregelungen beinhalten als Stellgerät ein Düse-Prallplatte-System, das mit einer Kunststoffprallplatte ausgerüstet ist. Es zeigte sich, daß die Materialien der Standardausführungen (z. B. Viton) für die Epoxide ungeeignet waren (Aufquellen der Prallplatte) und gegen PTFE ausgetauscht werden mußten. Das Düse-Prallplatte-System ist zum vollständigen Absperren der Rohrleitungen nicht geeignet. Da aber nicht immer alle Durchflußregelungen gleichzeitig benötigt wurden, sind zur Vermeidung von Rückströmungen teilweise Magnetventile vorgeschaltet.

### 3.1.1.2 Dosierung flüssiger Komponenten mittels Sättigern

Die eingesetzten Gasmischungen enthalten mitunter Komponenten, die bei Zimmertemperatur und Normaldruck flüssig sind. Zur Herstellung derartiger Mischungen eignen sich unterschiedliche Techniken, wie z. B.:

- a) Sättigung eines trockenen Gasstromes,
- b) Vormischen in Gasstahlflaschen,
- c) Flüssigkeitsinjektion in ein gasdurchströmtes Verdampferelement.

Für die Eindosierung von Propylenoxid wurde Methode b) für alle anderen flüssigen Komponenten Methode a) gewählt.

Die Sättiger sind eine eigene Konstruktion und wurden in der Glasbläserei der TU Darmstadt hergestellt.

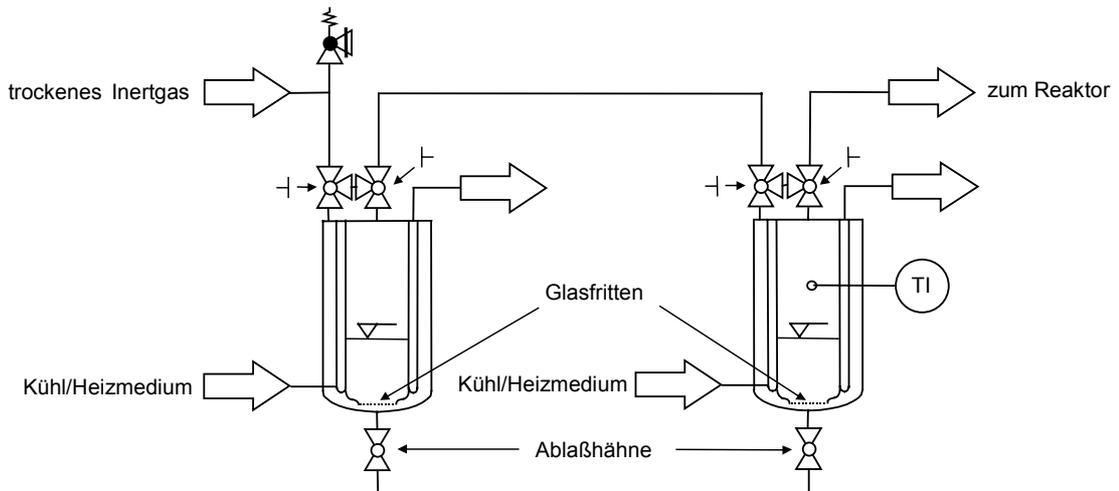


Abb. 3-4 Schema einer einzelnen zweistufigen Sättigerbatterie.

Der Innenraum besteht aus einem konzentrischen Ringspalt und einem Innenrohr. Beide sind durch einen Innenmantel getrennt und am unteren Ende über eine Glassinterfritte miteinander verbunden. Durch den Innenmantel strömt das Temperiermedium. Das Inertgas wird über die Fritte in die vorgelegte Flüssigkeit eingeperlt. Das Flüssigkeitsvolumen (hier ca. 100 mL) sollte kleiner sein als die Volumina des Ringspalts und des Innenrohrs. Dadurch wird ein Rückströmen der Flüssigkeit in die Eingangsleitungen verhindert, was z. B. bei Ausfall der Gaszufuhr eintreten kann. Unabhängig von der Strömungsrichtung verweilt somit das Flüssigkeitsvolumen in dem Sättiger (Abb. 3-4). Mittels den dargestellten Dreiwegehähnen können die Sättiger „kurzgeschlossen“ und die Rohrleitungen gespült werden.

Um eine reproduzierbare Gasbeladung (bzgl. der flüssigen Komponente) zu gewährleisten, wurden zweistufige Sättiger angewendet. Die Anordnung der beiden Stufen ist in Abb. 3-4. dargestellt. In der ersten Stufe erfolgt eine Anreicherung des Inertgasstromes mit der flüssig vorgelegten Komponente. Anschließend strömt die Gasmischung in die zweite Sättigerstufe, die bei einer niedrigeren Temperatur betrieben wird. Die unterschiedlichen Temperaturniveaus bewirken, daß die Gasbeladung nach der ersten Stufe größer als die

Gleichgewichtsbeladung in der zweiten Stufe ist. Dementsprechend erfolgt in der zweiten Stufe eine partielle Kondensation.

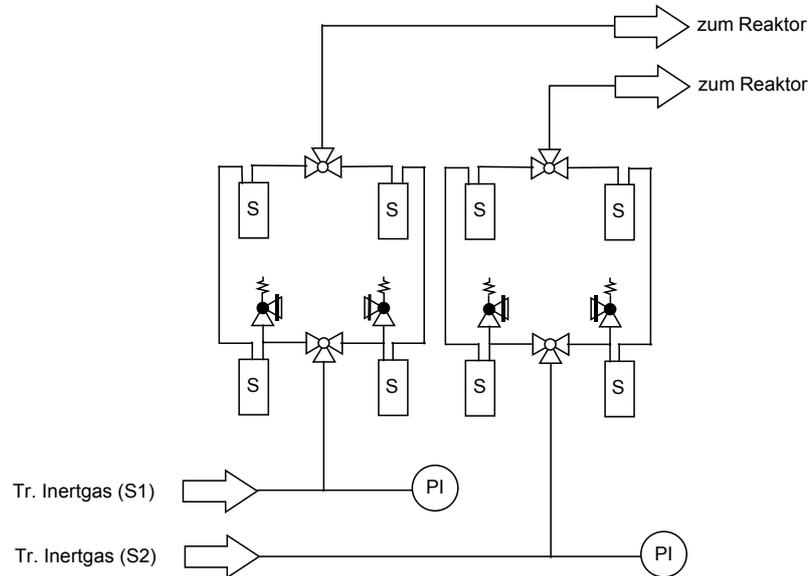


Abb. 3-5 Anordnung der Sättigerstufen, S = Sättiger, S1/S2 = Gasanschluß (s. Abb. 3-2).

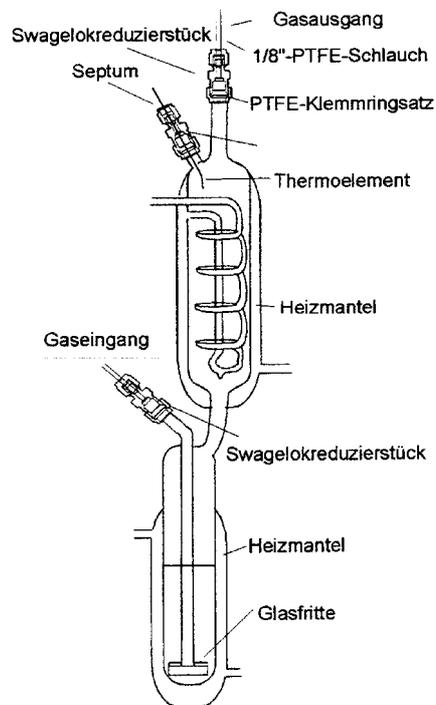


Abb. 3-6 Prinzipskizze des Sättigeraufbaus, der zur Dosierung von Wasser eingesetzt wurde.

Insgesamt sind in der Apparatur vier zweistufige Sättiger der neuen Bauform integriert, wobei maximal zwei gleichzeitig betrieben werden können. Zur Dosierung von Wasser wurde eine ältere Sättigerbauart verwendet (Abb. 3-6). Zum Schutz vor Überdrücken wurden die Glassättiger mit Sicherheitsventilen ausgestattet.

Für die Dosierung der Flüssigkeiten wird nur ein Teilstrom des Inertgases über die betreffenden Sättigerstufen geleitet. Der gesättigte Gasstrom wird anschließend mit den restlichen, gewünschten Bestandteilen gemischt und zum Reaktor geleitet. Zur Vermeidung von Kondensationseffekten sind nach den Sättigern alle Rohrleitungen und Absperrorgane beheizt.

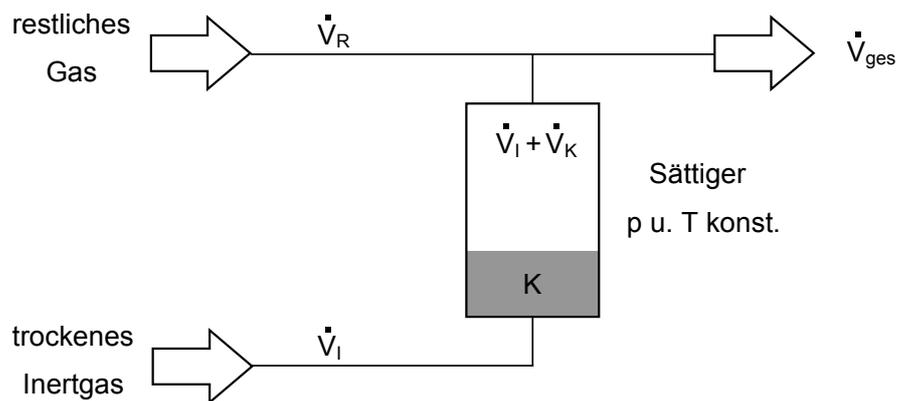


Abb. 3-7 Schema zur Gasdosierung bei Verwendung der Sättiger.

Zur Einstellung eines Gasstromes ( $\dot{V}_{ges}$ ) mit einer geforderten Zusammensetzung ist, bei einer vorgegebenen Sättigertemperatur, das Verhältnis zwischen dem Volumenstrom des Inertgases ( $\dot{V}_I$ ) und dem des restlichen Gases ( $\dot{V}_R$ ) anzupassen. Die Berechnungsgrundlage dafür wird im Folgenden erläutert:

Das durch den Sättiger strömende trockene Inertgas (I) reichert sich mit der flüssig vorgelegten Komponente (K) an. Bei idealem Gasverhalten ist die Gleichgewichtsbeladung des Inertgases mit der Komponente K ( $Y_{SK}$ ) durch die Partialdrücke der Gaskomponenten (I u. K) festgelegt.

$$Y_{SK} = \frac{\dot{n}_K}{\dot{n}_I} = \frac{\dot{V}_K}{\dot{V}_I} = \frac{p_K}{p_I} \quad \text{Gl. 3-1}$$

Setzt man als Vereinfachung weiterhin voraus, daß sich das Inertgas nicht in der Flüssigkeit löst, so ist der Partialdruck der Komponente K ( $p_K$ ) gleich ihrem Dampfdruck ( $p_K^*$ ). Die Beladung des Inertgases im Sättiger läßt sich somit über die Sättigertemperatur und den Gesamtdruck ( $p_{ges}$ ) steuern.

$$Y_{SK} = \frac{p_K^*}{p_I} = \frac{p_K^*}{p_{ges} - p_K^*} \quad \text{für } p_K = p_K^* \quad \text{Gl. 3-2}$$

Für die Gasdosierung wurden Durchflußregelungen eingesetzt, die werkseitig auf Normbedingungen kalibriert wurden. Entsprechend handelt es sich bei den hier angegebenen Volumenströmen um Normvolumenströme. Unter Anwendung von Gl. 3-1 ergibt sich somit folgender Zusammenhang für den Volumenanteil an K im Gesamtstrom:

$$\varphi_K = \frac{\dot{V}_K}{\dot{V}_{ges}} = \frac{\dot{V}_I \cdot Y_{SK}}{\dot{V}_{ges}} \quad \text{Gl. 3-3}$$

bzw. für den Inertgasstrom am Eingang des Sättigers:

$$\dot{V}_I = \frac{\dot{V}_{ges} \cdot \varphi_K}{Y_{SK}} \quad \text{Gl. 3-4}$$

Der Volumenstrom an restlichem Gas ergibt sich aus der Summe der Teilströme, die dem Gesamtvolumenstrom entspricht.

$$\dot{V}_R = \dot{V}_{\text{ges}} - \dot{V}_I - \dot{V}_K = \dot{V}_{\text{ges}} - \dot{V}_I \cdot (1 - Y_{\text{SK}}) = \dot{V}_{\text{ges}} \cdot \left[ 1 - \frac{\varphi_K}{Y_{\text{SK}}} \cdot (1 + Y_{\text{SK}}) \right] \quad \text{Gl. 3-5}$$

Nach Vereinfachung und unter Berücksichtigung von Gl. 3-2 lassen sich Gl. 3-4 und Gl. 3-5 wie folgt schreiben:

$$\dot{V}_I = \dot{V}_{\text{ges}} \cdot \varphi_K \cdot \frac{p_{\text{ges}} - p_K^*}{p_K^*} \quad \text{Gl. 3-6}$$

$$\dot{V}_R = \dot{V}_{\text{ges}} \cdot \left( 1 - \varphi_K \cdot \frac{p_{\text{ges}}}{p_K^*} \right) \quad \text{Gl. 3-7}$$

Diese beiden Gleichungen dienen zur Ermittlung der einzustellenden Teilvolumenströme, wobei beide vom Dampfdruck der Flüssigphase und damit von der Sättigertemperatur abhängig sind. Die entsprechenden Dampfdrucktabellen wurden der Literatur entnommen [VDI-91]. Als Hauptkriterium für die Wahl der Sättigertemperaturen wurden die jeweiligen Arbeitsbereiche der betreffenden Durchflußregelungen berücksichtigt.

### 3.1.1.3 Reaktor

Als Reaktoren dienten U-Rohre aus Quarzglas, in denen die Katalysatoren mittels Quarzglaswolle auf einer konstanten (unteren) Position fixiert wurden. Zur Positionierung diente eine Abstandslehre. Es wurde nur ein Schenkel des U-Rohres befüllt, so daß der andere als Vorheizstrecke diente. Je nach eingesetzter Katalysatormenge wurden U-Rohre mit unterschiedlichen Abmessungen verwendet (Abb. 3-8).

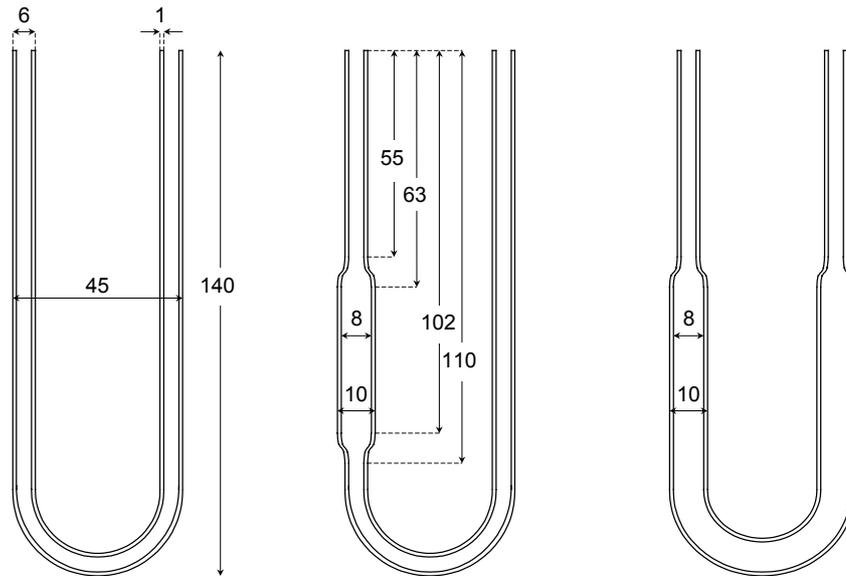


Abb. 3-8 Abmessungen der Quarzglas-U-Rohre in mm.

Die Übergänge zwischen Reaktor und den 1/8"-Edelstahlrohren erfolgten mittels zweier Glas-Metall-Kupplungen (Cayon-Verschraubung, Fa. Swagelok).

Die Beheizung erfolgt indirekt mit einem Ofen, in dem der Reaktor eingesetzt wird. Der Ofen besteht aus einem Aluminiumgehäuse, in dem sich eine Keramikhülse befindet, die mit einem Heizdraht umwickelt ist. Um im Innenraum möglichst Temperaturgradienten zu vermeiden, ist ein Ventilator eingebaut, der eine intensive Gaszirkulation innerhalb des Ofens bewirkt.

In der Ofen/Reaktor-Einheit befinden sich drei Temperaturmeßstellen. An der einen (Thermoelement 1) wird der Istwert für die Temperaturregelung erfaßt. Die zweite Meßstelle (Thermoelement 2) ist in einer Referenzschüttung aus Aluminiumoxid positioniert, die sich in einem zusätzlichen, zum Reaktor parallel angeordneten U-Rohr befindet. Die an diesem Ort gemessene Temperatur entspricht derjenigen, die in den nachfolgenden Auswertungen angeführt ist. Das heißt, die Temperatur der Referenzschüttung soll die der Katalysatorschüttung widerspiegeln.

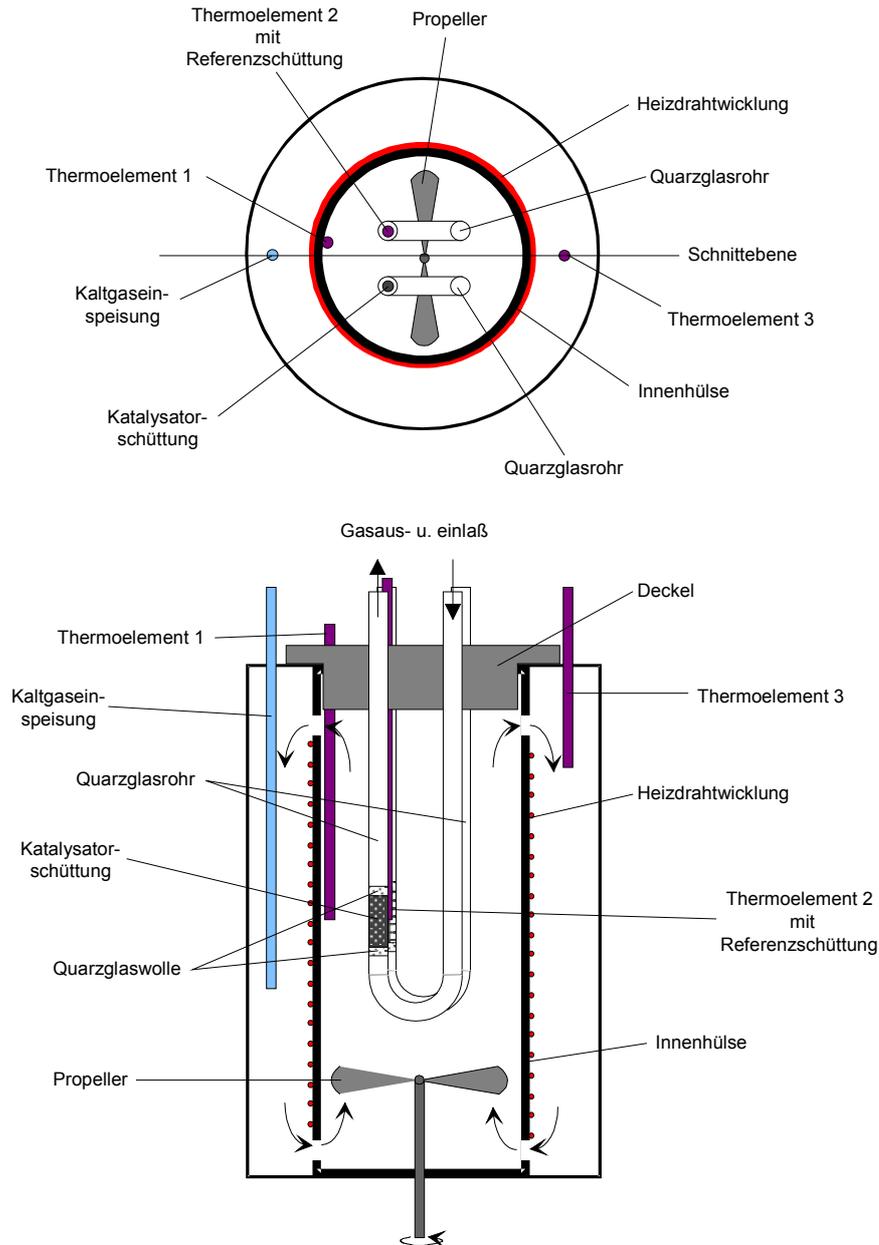


Abb. 3-9 Schema des Ofenaufbaus mit Reaktor und Referenzschüttung (Drauf- und Seitenansicht).

Diese Anordnung stellte sich im Nachhinein als nachteilig heraus. Bei Reaktionen mit starker Wärmetönung treten Abweichungen zwischen den Temperaturen in der Katalysator- und Referenzschüttung auf. Eine Anordnung, bei der das Thermoelement in der Katalysatorschüttung integriert ist, die aber dennoch einen einfachen Reaktorein- und -ausbau zuläßt, wäre von Vorteil.

Aus Sicherheitsgründen wurde der Ofen mit einem Schutz vor Übertemperaturen ausgestattet. Das dritte Thermoelement ist in eine dazu gehörende Grenzwertschaltung integriert.

#### 3.1.1.4 Verweilzeitverhalten

In durchströmten Reaktoren besitzen die Reaktanten ein bestimmtes Verweilzeitverhalten. Dieses hängt u. a. von der Geometrie des verwendeten Reaktortyps und fluiddynamischen Größen ab. So liegt z. B. eine Pfropfenströmung, die einem idealen Rohrreaktor zugeordnet wird, in der Praxis niemals vor. Strömungsreibung und Rückvermischungen führen zu einer Dispersion und damit zu Abweichungen von der Idealität.

Derartige Effekte bzw. der Charakter des verwendeten Reaktortyps sind bei der Interpretation von reaktionstechnischen Meßergebnissen zu berücksichtigen. Zu diesem Zweck wurde das Verweilzeitverhalten mittels Verdrängungsmarkierungen untersucht. Hierbei erfolgt am Reaktoreingang ein sprunghafter Konzentrationswechsel bezüglich einer inerten Markierungssubstanz (M).

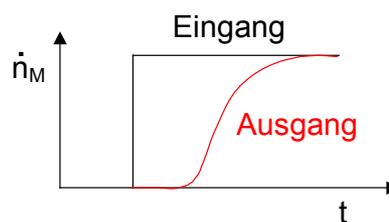


Abb. 3-10 Prinzip einer Verdrängungsmarkierung.

Auf experimentellem Weg ergibt sich die Verweilzeitsummenfunktion ( $F(t)$ ) durch Division des Stoffmengenstroms an Markierungssubstanz am Reaktorausgang mit dem am Reaktoreingang:

$$F(t) = \frac{\dot{n}_M}{\dot{n}_{0M}} . \quad \text{Gl. 3-8}$$

Bei ansonsten konstanten Versuchsbedingungen und unter Annahme eines idealen Gasverhaltens ist der Stoffmengenstrom direkt proportional zum Volumenanteil, so daß  $F(t)$  aus den gemessenen Volumenanteilen an Markierungs substanz ( $\varphi_M$ ) ermittelt werden kann:

$$F(t) = \frac{\frac{p \cdot \dot{V} \cdot \varphi_M}{R \cdot T}}{\frac{p \cdot \dot{V} \cdot \varphi_{0M}}{R \cdot T}} = \frac{\varphi_M}{\varphi_{0M}} . \quad \text{Gl. 3-9}$$

Die mittlere Verweilzeit zwischen dem Ort, an dem der Konzentrationswechsel erfolgt, und dem Analysenort ergibt sich durch Integration der Umkehrfunktion der Verweilzeitsummenkurve [Fit-89].

$$\tau = \int_0^1 t dF(t) . \quad \text{Gl. 3-10}$$

### Dispersionsmodell

Zur mathematischen Beschreibung des Verweilzeitverhaltens realer Reaktoren werden üblicherweise das Kaskaden- oder das Dispersionsmodell herangezogen [Bae-87, Mül-98]. Letzteres beschreibt die Abweichungen von der Idealität mittels eines Dispersionsterms. Aus dem Dispersionsmodell ergibt sich für die Verweilzeitverteilung in dimensionsloser Form ( $E(\theta)$ ) die folgende analytische Lösung.

$$E(\theta) = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{Bo}{\pi \cdot \theta}} \cdot \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2 \cdot Bo}{4 \cdot \theta}\right] \quad \text{mit} \quad \theta = \frac{t}{\tau} \quad \text{Gl. 3-11}$$

$\theta$  : normierte Zeit

$t$  : Zeit

$\tau$  : Verweilzeit

Diese beinhaltet die sogenannte Bodensteinzahl (Bo), die formal dem Quotienten aus der Strömungsgeschwindigkeit ( $w$ ) und dem relativ auf die Reaktorlänge ( $L$ ) bezogenen, axialen Dispersionskoeffizienten ( $D_{ax}$ ) entspricht. Sie dient als Kriterium für die Einstufung bzw. Charakterisierung von Reaktoren. Der Grenzwert für Bo gegen unendlich entspräche einem idealen Rohrreaktor und umgekehrt, für Bo gegen null, einem idealen Rührkessel.

$$Bo = \frac{w \cdot L}{D_{ax}} \quad \text{Gl. 3-12}$$

Die Verweilzeitsummenfunktion  $F(\theta)$  erhält man durch Integration der Verweilzeitverteilung über die normierte Zeit.

$$F(\theta) = \int_0^{\theta} E(\theta) d\theta \quad \text{Gl. 3-13}$$

Eine experimentell ermittelte und die dazu gehörende simulierte Verweilzeitsummenkurve sind exemplarisch in Abb. 3-11 dargestellt.

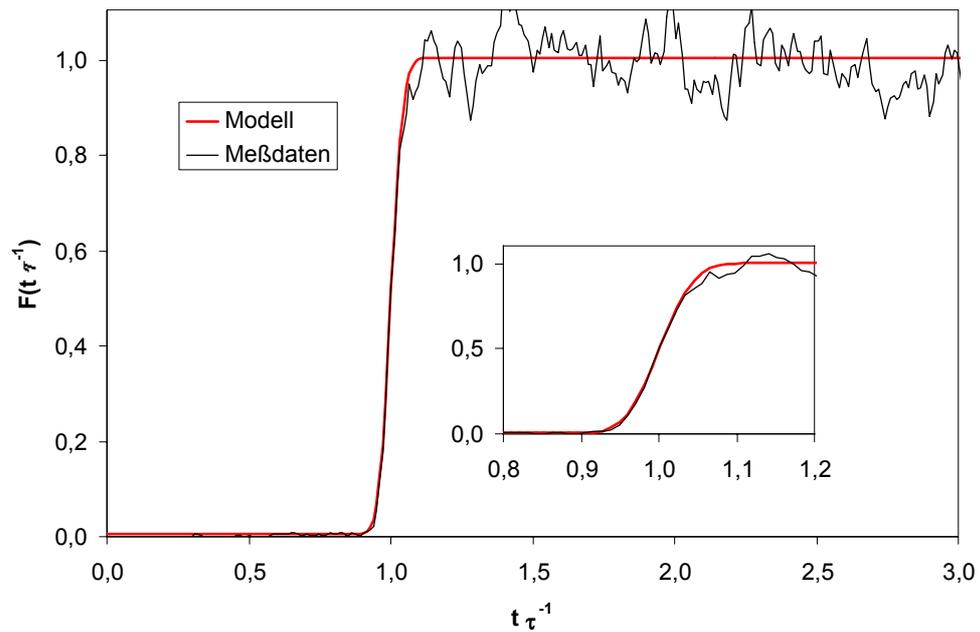


Abb. 3-11 Verweilzeitsummenkurve aus einer Verdrängungsmarkierung mit 15 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) Ethen bei  $230\text{ °C}$ ;  $1\text{ bar}$ ;  $20\text{ mL min}^{-1}$ ;  $\tau = 25,8\text{ s}$ ,  $Bo = 1700$ .

Der in dieser Arbeit verwendete Reaktor zeigt unter den gewählten Versuchsbedingungen näherungsweise das Verhalten eines idealen Rohrreaktors. Aus der Anpassung der Meßdaten an das Dispersionsmodell resultierten in allen Fällen Bodensteinzahlen von größer als 1500.

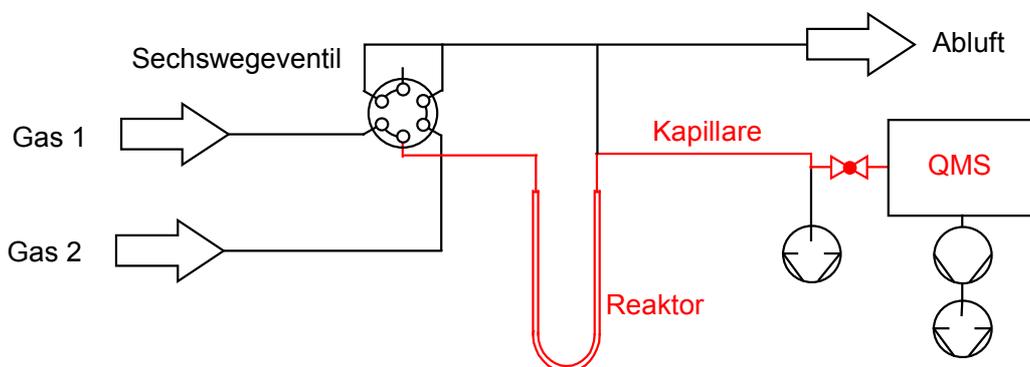


Abb. 3-12 Ausschnitt aus der gesamten Versuchsanlage. Die Verweilzeitmessungen umfassen die rot eingezeichneten Abschnitte der Apparatur.

Das Volumen der Reaktionszone (Katalysatorschüttung) ist allerdings kleiner als das Gesamtvolumen, das dem Verdrängungsexperiment zugrunde liegt (roter Teil in Abb. 3-12), d. h. die Dispersion über die Reaktionszone hinweg ist niedriger einzustufen. Gleiches gilt für die Verweilzeit innerhalb der Katalysatorschüttung.

### 3.1.1.5 Analyse und Meßwerterfassung

Ein Teil des Gasstromes wird kontinuierlich am Reaktorausgang zur Analyse abgeführt. Die Probeentnahme erfolgt über ein T-Stück und eine gequetschte 1/16"-Kapillare, die mit dem Einlaß einer Drehschiebervakuumpumpe verbunden ist.

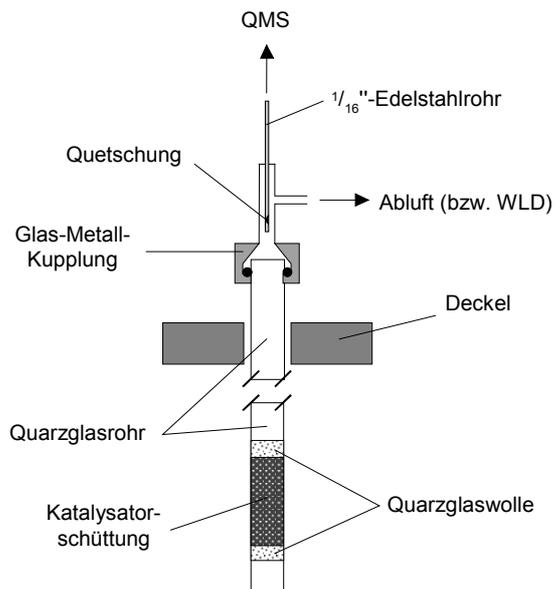


Abb. 3-13 Kontinuierliche Probeentnahme am Reaktorausgang mittels einer Kapillare, die eine Reduzierung (Quetschung) aufweist.

In der Kapillare befindet sich ein weiteres T-Stück, von dem eine Leitung an das Einlaßsystem eines Massenspektrometers angeschlossen ist. Der dazu

gehörende Hochvakuum-Rezipient (HV-Rezipient) wird mit einer Turbomolekularpumpe und einer Drehschiebervakuumpumpe evakuiert.

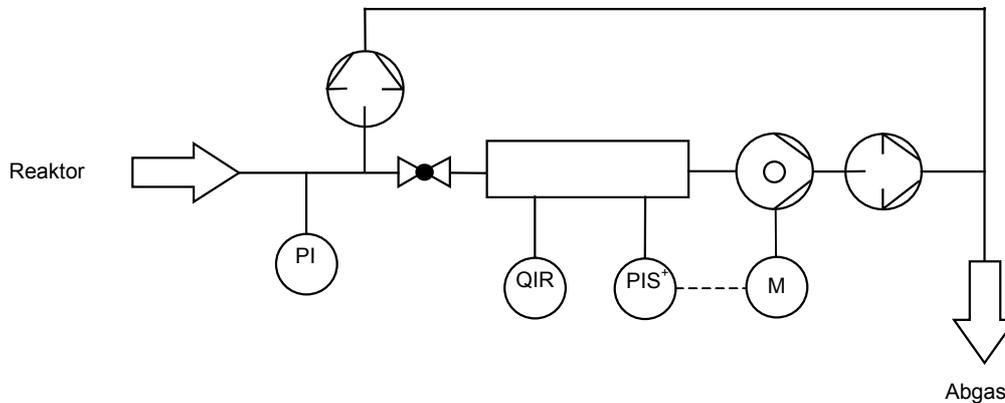


Abb. 3-14 Fließbild bezüglich des HV-Rezipienten für das Massenspektrometer.

Die Analyse erfolgt mit einem Quadrupolmassenspektrometer (QMS) der Fa. Balzers (Typ: QMA 150, 0 - 500 u). Dieses ist mit einem 8 mm-Stabsystem, einem SEV-Detektor und einem Elektronenionisationsverfahren ausgerüstet. Als Filamente wurden Re-Kathoden eingesetzt. Die Potentialdifferenz zur Anode betrug 70 V.

Der Probenstrom in den Rezipienten hängt maßgeblich von dem Rezipientendruck bzw. von der Druckdifferenz zwischen Kapillare und HV-Rezipienten ab. Eine Reproduzierbarkeit der Kalibrierung zeigte sich bei der Einstellung eines konstanten Rezipientendruckes. Da dieser von einer Reihe Parametern (Hub des Einlaßventils, Leckagerate, Abpumprate, einströmende Gasart) abhängt, wurde der Druck unter selbst gewählten Referenzbedingungen ( $7 \cdot 10^{-6}$  mbar bei  $N_2$  und Kapillarbeheizung mit  $140^\circ C$ ) eingestellt.

Zur Meßwerterfassung dient eine Kopplung des Steuergeräts des QMS (Balzers QMG 511) mit einem Personalcomputer, der zusätzlich mit einer Ein- und Ausgabekarte (E/A-Karte) der Fa. Intelligent Instrumentations ausgerüstet ist. Die E/A-Karte beinhaltet einen sogenannten Direct Memory Access-Speicher (DMA), der gegenüber dem Einlesen über optional vorhandene A/D-Wandler eine

schnellere Messwernerfassung zulässt. Als Meßwernerfassungssoftware wird Visual Designer<sup>®</sup> verwendet. Dies ist ein Programm, das, ähnlich wie bei einer Funktionsplanprogrammierung, die Konfiguration bestimmter Grundelemente, die zur Messung, Regelung oder Steuerung benötigt werden, auf einfache Art und Weise ermöglicht.

Das Steuergerät des QMS wurde für diese Arbeit so eingestellt, daß kontinuierlich Massenspektren mit einer Scanrate von  $1 \text{ ms u}^{-1}$  aufgenommen wurden. Am Steuergerät stehen zwei Ausgänge zur Verfügung, die für die Meßwernerfassung verwendet wurden. Bei dem einen handelt es sich um einen analogen Ausgang (0 - 10 V), mittels dem die Intensität des SEV-Signals erfasst werden kann. Der zweite Ausgang dient für die Initialisierung des DMA-Speichers. Dabei erfolgt vor jeder Aufnahme eines einzelnen Massenspektrums jeweils die Übertragung eines binären Signals (Trigger).

Meßwernerfassung und –verarbeitung verlaufen voneinander unabhängig. Während das Analogsignal vom Steuergerät des Massenspektrometers in den DMA eingelesen wird, läuft die Abfrage des DMA-Inhalts sowie die Verarbeitung der Meßdaten zyklisch in einer selbstkonfigurierten Programmroutine (Visual Designer<sup>®</sup>) ab. Zusätzlich wird in einem zweiten Kanal des DMA das Temperatursignal der Referenzschüttung eingelesen.

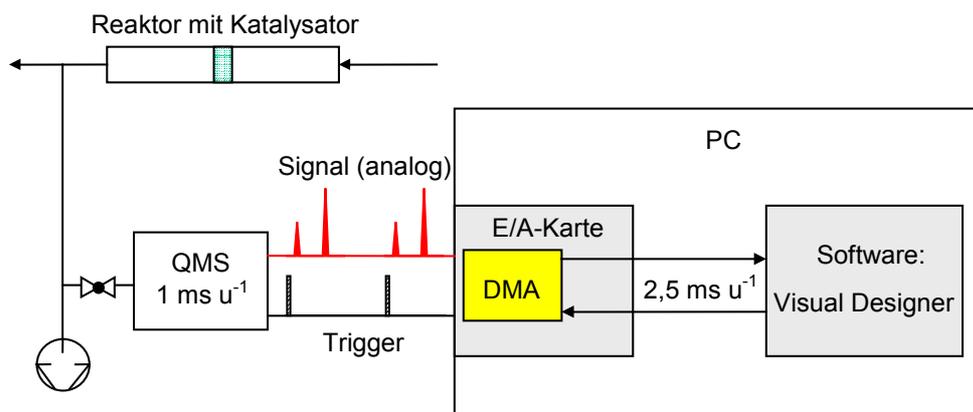


Abb. 3-15 Prinzip der Meßwernerfassung bzgl. des Massenspektrometers (DMA: Direct Memory Access; E/A-Karte: Ein- und Ausgabekarte; QMS: Quadrupolmassenspektrometer).

Mit Hilfe der Software (Visual Designer<sup>®</sup>) lassen sich für den DMA-Betrieb wichtige Parameter einstellen, wie z. B. die Meßfrequenz und die Anzahl der Datenpunkte zwischen zwei externen Triggerimpulsen. Diese mußten auf die am QMS-Steuergerät eingestellten Parameter (Scanrate und -weite) abgestimmt werden. Dabei war zu beachten, daß die Zeit zwischen zwei Triggerimpulsen des QMS-Steuergerätes nicht gleich der Zeit ist, die sich aus der Multiplikation der Scanrate mit der Scanweite ergibt. Dieses ist durch einen „Offset“ bedingt, der durch das periodische Durchstimmen des Quadrupol-Massenfilters zwangsläufig entsteht. Zur Synchronisation wurden zwei Signale aufeinander folgender Massenspektren mit definierten bzw. bekannten Peaklagen (z. B. He/N<sub>2</sub>-Gemisch) herangezogen.

Weiterhin bestimmt die Zykluszeit der Programmroutine die Aufnahmezeit. Sie ist dadurch von der Kapazität bzw. der Rechnerleistung abhängig und betrug 2,5 ms u<sup>-1</sup> bei der in dieser Arbeit verwendeten Rechnerkonfiguration (P 133, 32 MB RAM). Mit dieser Analysenrate und in Anbetracht des in Kap. 3.1.1.4 gezeigten Verweilzeitverhaltens stand somit eine geeignete Apparatur zur Durchführung transientscher Experimente zur Verfügung.

#### 3.1.1.6 Kalibrierung

Für die quantitative Erfassung einzelner Gaskomponenten wurden die Peakintensitäten der Massenspektren herangezogen. Bei der Massenspektrometrie von Gasmischungen ist zu berücksichtigen, daß Molekül- oder Fragmentionen, die von verschiedenen Komponenten abstammen, die gleiche Massenzahl besitzen können [Hof-87].

Dazu wurde im Vorfeld ein Vergleich der Massenspektren aller Einzelkomponenten (Reaktanten und Inerte) durchgeführt und eine Auswahl der jeweils geeigneten Peaklagen (Massenzahlen) getroffen. Das Prinzip der Kalibrierung wird im Folgenden erläutert. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 3-16 drei Fälle (hypothetische Spektren) dargestellt. Dabei sollen zwei Komponenten

(Indizes A und B) und 3 Peaks mit unterschiedlichen Massenzahlen (Indizes 1-3) betrachtet werden. Unabhängig von der Gaskomposition ergibt sich von der meßtechnischen Seite her eine Basislinie mit der Intensität  $I_0$ . Des weiteren ergeben sich durch Leckagen im Gesamtsystem für manche Massenzahlen Restintensitäten (Index R). Dieses betrifft besonders die Peaklagen der gewöhnlichen Luftbestandteile.

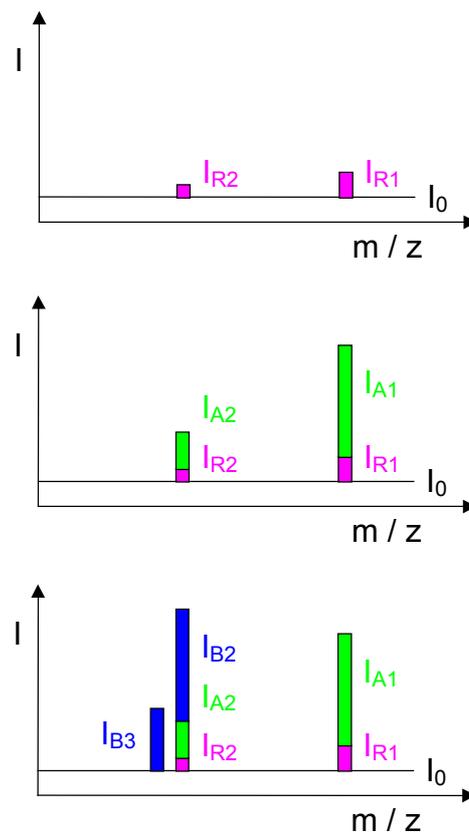


Abb. 3-16 Intensitätsanteile der einzelnen Massenpeaks: Indizes A u. B symbolisieren zwei verschiedene Komponenten, Index R steht für die Restintensität, Indizes 1, 2 und 3 entsprechen unterschiedlichen Massenzahlen,  $I_0$  ist die Intensität der Basislinie.

In der Regel sind die Basislinie und die Restintensitäten über einen längeren Zeitraum (Monat) konstant, wenn keine Veränderung am Einlaßsystem und kein Öffnen des Rezipienten erfolgt.

Im Falle von Peaks, die lediglich von einer Komponente herrühren, läßt sich deren Intensitätsbeitrag durch Subtraktion ermitteln. Für das in Abb. 3-16 gezeigte Beispiel trifft dieses für Peak 1 und 3 zu:

$$I_{A1} = I_1 - I_{R1} - I_0 \quad \text{Gl. 3-14}$$

$$I_{B3} = I_3 - I_{R3} - I_0 \quad \text{Gl. 3-15}$$

Dieser einfache Fall tritt aber nicht immer ein. Oftmals muß aufgrund von Überlagerungen ein Intensitätsbeitrag von anderen Komponenten berücksichtigt werden. Als Beispiel soll der in Abb. 3-16 dargestellte Peak 2 dienen, der die Einzelintensitäten von zwei unterschiedlichen Komponenten (A und B) beinhaltet. Soll z. B. dieser Peak zur Bestimmung der Komponente B herangezogen werden, so muß der Intensitätsbeitrag der Komponente A ( $I_{A2}$ ) bekannt sein.

$$I_{B2} = I_2 - I_{A2} - I_{R2} - I_0 \quad \text{Gl. 3-16}$$

Bei konstanten Spektrometereinstellungen (Ionisierungsbedingungen etc.) stehen die Einzelintensitäten der Massenpeaks bzgl. einer einzelnen Komponente in einem bestimmten Verhältnis. Wird dieses experimentell ermittelt, so kann  $I_{A2}$  substituiert werden.

$$\frac{I_{A2}}{I_{A1}} = F_{A2/1} = \text{konst.} \quad \text{Gl. 3-17}$$

Setzt man Gl. 3-17 in Gl. 3-16 ein, so folgt daraus:

$$I_{B2} = I_2 - F_{A2/1} \cdot I_{A1} - I_{R2} - I_0. \quad \text{Gl. 3-18}$$

Für die Ermittlung der Volumenanteile sind die absoluten Intensitäten ( $I_{A1}$ ,  $I_{B2}$ ) nur bedingt geeignet. Grund dafür ist die Empfindlichkeit der Signalintensitäten gegenüber Druckänderungen in dem HV-Rezipienten bzw. an der Ionenquelle. Diese sind i. d. R. unvermeidbar und werden bereits durch Dichteänderungen z. B. infolge unterschiedlicher Gaskompositionen verursacht. Selbst bei der Verwendung von druckgeregelten Einlaßsystemen ist der Probenstrom in den HV-Rezipienten von der Gaskomposition abhängig. Von deren Verwendung ist im Falle transientscher Untersuchungen generell abzuraten, da das Zeitverhalten des Druckregelkreises zu Fehlinterpretationen auf kinetischer Seite führen kann.

Abhilfe schafft der Zusatz eines internen Standards mit bekanntem Volumenanteil. In dieser Arbeit wurde als Inertgas eine Helium/Stickstoff-Mischung eingesetzt, wobei der Volumenanteil an Helium 5 % betrug. Helium diente dabei als interner Standard. Erfolgt eine Verdünnung durch weitere zudosierte Komponenten, so ist ein entsprechender Korrekturfaktor ( $F_V$ ) zu berücksichtigen. Bei idealem Gasverhalten entspricht dieser dem Kehrwert des Volumenanteils der insgesamt eingesetzten Helium/Stickstoffmischung ( $\varphi_{\text{He/N}_2}$ ).

$$F_V = \frac{\sum_i \dot{V}_i}{\dot{V}_{\text{He/N}_2}} = \frac{\dot{V}_{\text{ges}}}{\dot{V}_{\text{He/N}_2}} = \frac{1}{\varphi_{\text{He/N}_2}} \quad \text{Gl. 3-19}$$

Die absoluten Intensitäten wurden relativ auf die mit dem Volumenanteil korrigierte Intensität (normierte Intensität) des Heliumpeaks bezogen (Index S: interner Standard). In dem betrachteten Beispiel ergäben sich die relativen Intensitäten (A, B und Peak 1 u. 2) wie folgt:

$$I_{\text{rel A1}} = \varphi_{\text{He/N}_2} \cdot \frac{I_1 - I_{\text{R1}} - I_0}{I_{\text{S}} - I_{\text{RS}} - I_0} \quad \text{Gl. 3-20}$$

$$I_{\text{rel B2}} = \varphi_{\text{He/N}_2} \cdot \frac{I_2 - F_{\text{A2/1}} \cdot I_{\text{A1}} - I_{\text{R2}} - I_0}{I_{\text{S}} - I_{\text{RS}} - I_0} \quad \text{Gl. 3-21}$$

### 3.1.1.7 Online-Bestimmung des Volumenanteils

Die relativen Intensitäten sind näherungsweise proportional zu den Volumenanteilen. Die entsprechenden Proportionalitätsfaktoren ( $F_{\text{kal}}$ ) wurden für jede einzelne Komponente mittels einer Kalibrierung bestimmt.

$$\varphi_{\text{A}} = F_{\text{kal,A1}} \cdot I_{\text{rel A1}} = F_{\text{kal,A1}} \cdot \varphi_{\text{He/N}_2} \cdot \frac{I_1 - I_{\text{R1}} - I_0}{I_{\text{S}} - I_{\text{RS}} - I_0} \quad \text{Gl. 3-22}$$

$$\varphi_{\text{B}} = F_{\text{kal,B2}} \cdot I_{\text{rel B2}} = F_{\text{kal,B2}} \cdot \varphi_{\text{He/N}_2} \cdot \frac{I_2 - F_{\text{A2/1}} \cdot I_{\text{A1}} - I_{\text{R2}} - I_0}{I_{\text{S}} - I_{\text{RS}} - I_0} \quad \text{Gl. 3-23}$$

Auf der Basis des hier gezeigten Beispiels wurde mittels der Meßwerterfassungssoftware Visual Designer (s. Kap. 3.1.1.5) ein Programm entwickelt, daß u. a. Eingabemasken für die oben beschriebenen Faktoren ( $F_{\text{K}}$ ,  $F_{\text{V}}$ ,  $F_{\text{A1/2}}$ , etc.) beinhaltet. Die sequentielle Korrektur von Überlagerungen wurde ausgehend von hohen zu niedrigeren Massenzahlen hin durchgeführt. Weiterhin konnte auf diesem Weg der zeitliche Verlauf der Volumenanteile und der Temperatur online visualisiert und registriert (ASCII-Format) werden.

Die Nachweisgrenze dieser Methode hängt von der Ionenausbeute des zur Kalibrierung ausgewählten Molekül- bzw. Fragmentions ab. Sie besitzt somit einen

individuellen Charakter, war aber in allen Fällen größer als 1000 ppm (Volumenanteil). Gleiches gilt für den Fehler der Methode. Bei hohen Kalibrierfaktoren können im Volumenanteil absolute Abweichungen von 0,005 (0,5 %) auftreten. In den meisten Fällen waren diese aber niedriger.

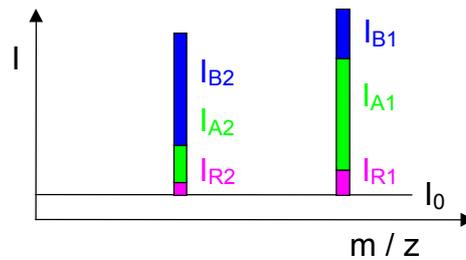


Abb. 3-17 Addition der Einzelintensitäten von zwei unterschiedlichen Komponenten (A u. B), deren Molekül- und Fragmentionen identische Massenzahlen aufweisen.

In seltenen Fällen besitzen die Massenspektren zweier Komponenten vollkommen identische Peaklagen (z. B. Ethylenoxid und Acetaldehyd). Bei Kenntnis der Intensitätsverhältnisse bzgl. der Einzelkomponentenpeaks kann auch hierbei jeder einzelne Intensitätsbeitrag ermittelt werden.

$$\frac{I_{A2}}{I_{A1}} = F_{A2/1} \quad \text{Gl. 3-24}$$

$$\frac{I_{B1}}{I_{B2}} = F_{B1/2} \quad \text{Gl. 3-25}$$

Für das in Abb. 3-17 dargestellte Beispiel ergäbe sich ein einfacher Zusammenhang über ein lineares Gleichungssystem mit den unbekanntem Einzelintensitäten:

$$I_{A1} = I_1 - F_{B1/2} \cdot I_{B2} - I_{R1} - I_0 \quad \text{Gl. 3-26}$$

$$I_{B2} = I_2 - F_{A2/1} \cdot I_{A1} - I_{R2} - I_0 \quad \text{Gl. 3-27}$$

Sofern die Möglichkeit besteht, sollte zur Auswertung für jede Komponente derjenige Peak verwendet werden, bei dem der Intensitätsbeitrag am größten ist.

### 3.2 TG/DTA

Für thermische Analysen wurde eine TG/DTA-Meßstation der Fa. Seiko (Typ: TG/DTA 220) verwendet. Diese wurde in Analogie zu der in Kap. 3.1.1 beschriebenen Versuchsanlage mit einer Gasdosiereinheit aufgerüstet. Somit stand eine Analysenmethode zu Verfügung, die neben einfachen thermischen Analysen ebenso die Durchführung von TP- und CP-Reaktionen ermöglicht. In diesem Fall werden als zu detektierende Größen Massen- und Temperaturänderungen zeitaufgelöst verfolgt.

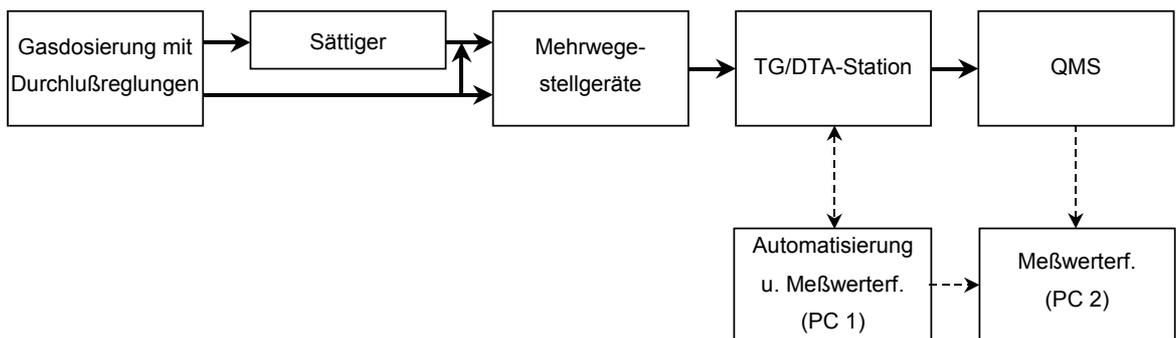


Abb. 3-18 Schematische Darstellung der Versuchsanlage zur Durchführung transientser Untersuchungen. Die Ansteuerung der TG/DTA-Station sowie die Meßwerterfassungen wurden mittels Personalcomputern (PC 1 u. 2) durchgeführt.

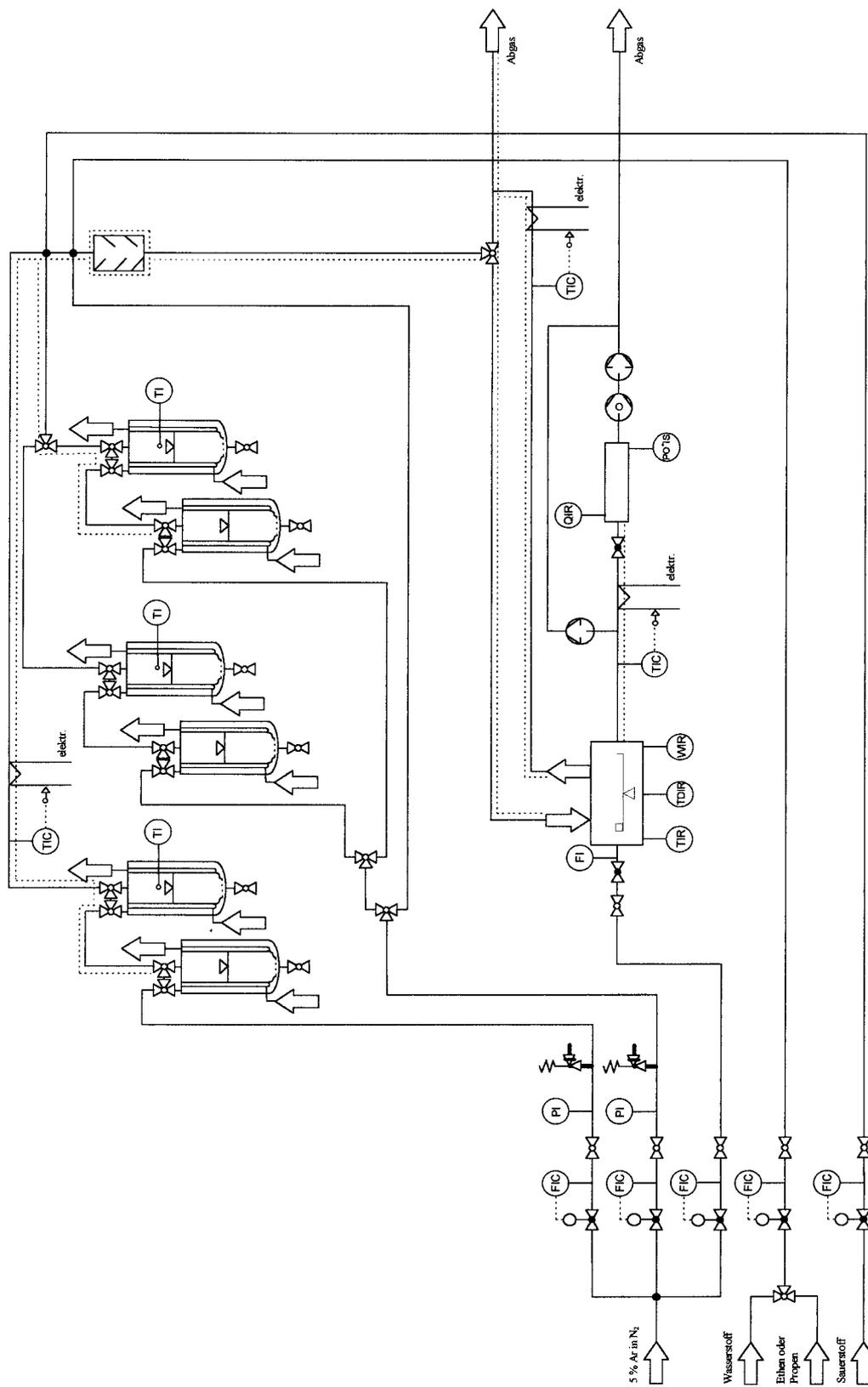


Abb. 3-19 Fließbild der DTA/TG/MS-Apparatur.

Des Weiteren wurde für eine verlässliche Interpretation der Messungen die TG/DTA-Station mit einem QMS der Firma Hiden Analytical (Typ: HAL IV 301) für die Online-Gasphasenanalytik gekoppelt.

Die Gasdosierung erfolgt mittels oben genannter Massendurchflußregler. Wiederum können verschiedene Gase verwendet werden, die zum Teil auch zur Aufsättigung der flüssigen Komponenten (Sättiger) in den Trägerstrom herangezogen werden können. Die Gasgemische werden in den Ofen der Thermowaage hineingeleitet und umströmen dort zwei Probenpfännchen, die zum einen den Katalysator und zum anderen eine Referenzsubstanz ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) enthalten. An den Trägern der Pfännchen ist jeweils ein Thermoelement angebracht. In der Abgasleitung des Ofens befindet sich eine Kapillare, über die ein Probenstrom zum QMS geleitet wird. Eine detaillierte Beschreibung der Anlage findet sich bei Kunert [Kun-99].

Die Auswertung der mit dem QMS gemessenen Intensitäten erfolgt in analoger Weise wie es in Kap. 3.1.1.6 beschrieben ist. Die zusätzlichen Informationen über Temperatur- und Massenänderungen werden mit Hilfe eines zur Thermowaage gehörenden Auswerteprogrammes erhalten. In Abb. 3-19 ist das Fließbild der Apparatur dargestellt.

### 3.3 DRIFTS

#### 3.3.1 Versuchsaufbau

Für IR-Untersuchungen an festen Katalysatoren wurde eine Apparatur aufgebaut, die sich aus einer Gasdosiereinheit und einem FTIR-Spektrometer in Kombination mit speziellem Zubehör zur Aufnahme von diffusen Reflexionsspektren zusammensetzt. Das Zubehör wurde an das Spektrometer extern angekoppelt und beinhaltet ein Spiegelsystem, eine Reaktormeßzelle und einen zusätzlichen IR-Detektor. Auf die einzelnen Abschnitte der Meßanordnung wird im Folgenden näher eingegangen. Die Entwicklung der Versuchsapparatur erfolgte in einer Zusammenarbeit [s. auch Kra-00].

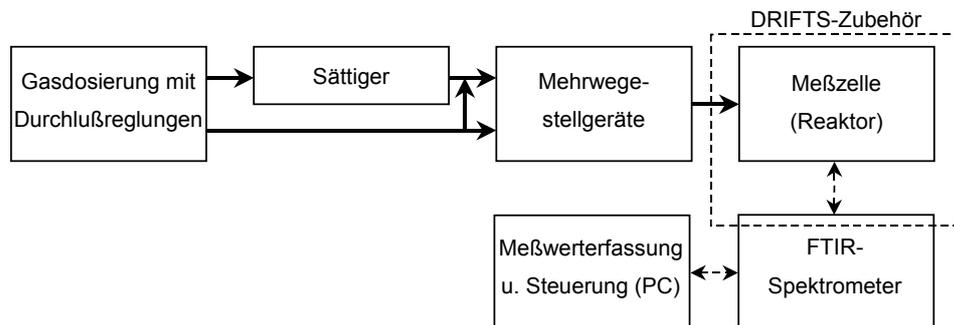


Abb. 3-20 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Durchführung von In-situ-DRIFTS-Untersuchungen.

##### 3.3.1.1 Spektrometer

Zur Aufnahme der Spektren wurde ein FTIR-Spektrometer der Fa. Biorad (Typ FTS 175 C) eingesetzt. Dabei handelt es sich um ein Michelson-Interferometer, das nach dem Einstrahlprinzip arbeitet. Die Steuerung und die

Meßdatenerfassung erfolgte mittels PC und dem Programm WIN-IR (Version 4.14, Fa. Biorad).

Mit dem Spektrometer können wahlweise Messungen in Transmission oder in Reflexion durchgeführt werden.

Das Spektrometer besitzt einen internen Probenraum, der vorwiegend für Transmissionsmessungen verwendet wird. Der Strahlengang kann per Steuerung wahlweise über den internen Probenraum oder extern aus dem Spektrometer geleitet werden. Letzteres wurde für den Aufbau der DRIFTS-Einheit ausgenutzt, um den Justieraufwand bzgl. des Spiegelsystems des DRIFTS-Zubehörs (s. u.) gering zu halten.

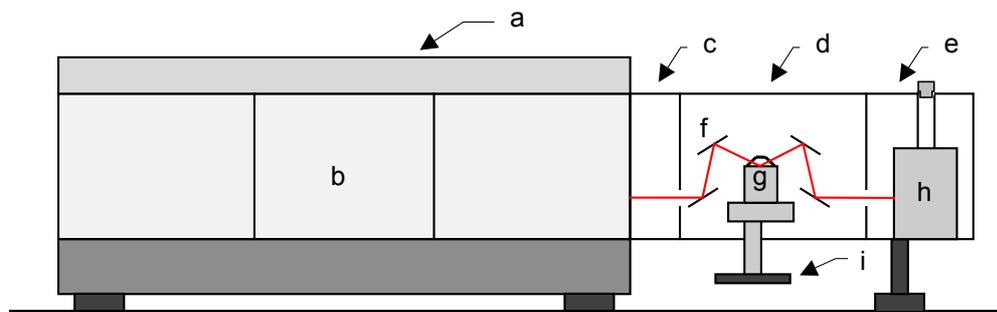


Abb. 3-21 Schema des Spektrometers mit extern angeordnetem Zubehör. a: FTIR-Spektrometer, b: interner Probenraum c: Spiegelraum, d: externer Probenraum, e: Detektorraum, f: Praying-Mantis-Spiegelsystem, g: DRIFTS-Meßzelle, h: MCT-Detektor, i: Handrad zur Positionierung der Probenbehälter.

### 3.3.1.2 DRIFTS-Zubehör

Ein externer Aufbau, der aus gekauften und selbst konstruierten Bauteilen besteht, wurde seitlich an das Spektrometer angekoppelt. Insgesamt besteht dieser aus drei einzelnen Kammern aus Aluminium, die jeweils Bohrungen (Fenster) besitzen, durch die der IR-Strahl passieren kann. Zur Verminderung von störenden Absorptionen durch die umgebende Luft (speziell: Wasser und

Kohlendioxid) werden die drei Kammern mit trockenem Stickstoff gespült und zusätzlich die Böden von außen beheizt. In der vorderen Kammer befinden sich zwei Umlenkspiegel. Sie positionieren den Strahlengang auf das, im externen Probenraum befindliche, Spiegelsystem. Die zweite Kammer beinhaltet eine DRIFTS-Meßzelle zur Untersuchung von pulverförmigen Proben und ein spezielles Spiegelsystem. In Anlehnung an kommerziell erwerbliche Meßzellen erfolgte zunächst ein Nachbau und später eine völlig neuartige Konstruktion, die beide auf die Bedürfnisse hinsichtlich der In-situ-Untersuchung an Heterogenkatalysatoren angepaßt wurden. Auf beide Zellentypen und das Spiegelsystem wird später noch näher eingegangen. In der dritten Kammer befindet sich ein MCT-Detektor (MCT: mercury-cadmium-telluride) der Fa. Biorad, der sich aufgrund seiner hohen Empfindlichkeit zur Detektion der intensitätsschwachen, diffus reflektierten IR-Strahlung eignet. Dabei handelt es sich um einen photoelektrischen Detektor, der bei tiefen Temperaturen betrieben wird. Deshalb erfolgt eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff und der Detektor ist mit einem evakuiertem Mantel versehen.

### 3.3.1.3 Spiegelsystem

Zur Durchführung der DRIFT-Spektroskopie benötigt man eine Anordnung von Spiegeln. Zum einen ermöglichen diese die IR-Strahlung auf die Probe zu fokussieren und zum anderen einen Teil der wieder austretenden, diffus reflektierten Strahlung zu sammeln. Solche Systeme werden von verschiedenen Herstellern als DRIFTS-Zubehör angeboten. Das in dieser Arbeit verwendete Spiegelsystem stammt von der Fa. Harrick Scientific Corporation. Es besitzt zwei Ellipsoidspiegel (M3 und M4 in Abb. 3-22), deren Anordnung an die „Armhaltung einer Gottesanbeterin“ erinnert und somit zu dem Namen Praying-Mantis-Spiegelsystem geführt hat.

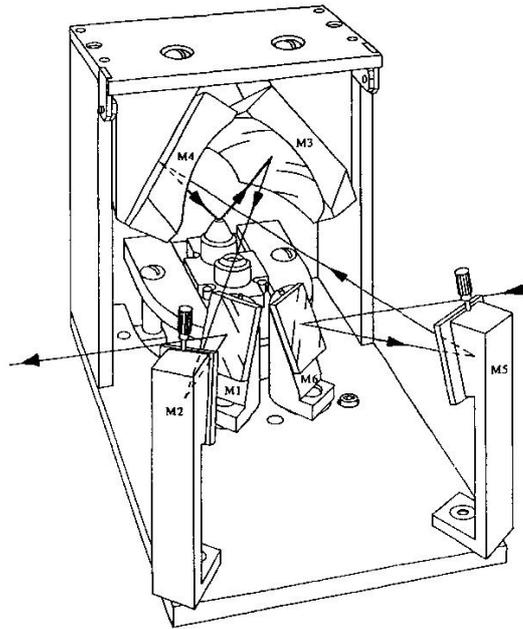


Abb. 3-22 Skizze des Praying-Mantis-Spiegelsystems (Fa. Harrick Scientific Corporation);  
M: mirror [Har].

Der IR-Strahl wird im externen Probenraum über sechs Spiegel auf die Probe bzw. Referenz fokussiert (Abb. 3-23):

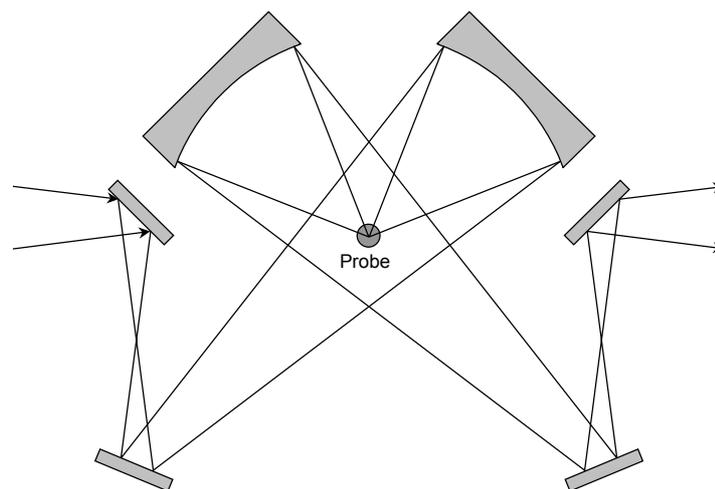


Abb. 3-23 Prinzip des Strahlengangs im externen Probenraum.

Um eine möglichst hohe Ausbeute der am Detektor eintretenden Strahlung zu erhalten, müssen die Spiegelsysteme und der Probenhalter zuvor justiert werden.

In Abb. 3-22 ist das Praying-Mantis-Spiegelsystem in seinem Originalzustand skizziert. Die zu untersuchende Festkörperprobe wird dabei in einen offenen Probenhalter eingefüllt und somit den im Probenraum herrschenden Bedingungen ausgesetzt. Primär ist dieses Zubehör für die Aufnahme von Pulverspektren gedacht, um den Zeitaufwand für die Probenpräparation bei Transmissionsmessungen an Festkörpern zu sparen. Zur Untersuchung von Heterogenkatalysatoren unter entsprechenden Reaktionsbedingungen ist diese Anordnung nur bedingt geeignet bzw. ungeeignet. In diesem Fall wären alle Bauteile des externen Zubehörs der reaktiven Gasphase ausgesetzt. Weiterhin ist das Spiegelsystem, laut Herstellerangabe, nur für Temperaturen unterhalb 150 °C ausgelegt. Aus diesen Gründen wurde lediglich auf die Spiegelanordnung zurückgegriffen und der Probenhalter samt seinem Unterbau gegen eine hermetisch abgeriegelte Reaktormeßzelle substituiert.

#### 3.3.1.4 Reaktormeßzelle

Wie oben bereits erwähnt kamen zwei unterschiedliche Reaktormeßzellen zum Einsatz. In beiden Fällen handelt es sich um eigene Konstruktionen, wobei der eine Zelltyp nur einen Probenhalter aufweist. Letzterer wird im Folgenden als Standardzelle benannt. Der andere Zelltyp wird als neue Zelle bezeichnet und beinhaltet zwei Probenhalter.

Die Zellen setzen sich jeweils aus einem Unter- und Oberteil (Boden und Haube) zusammen. Die beiden Bauteile werden vor einer Meßreihe miteinander verschraubt und mittels eines Viton-O-Ringes abgedichtet. Im eingebauten Zustand ist der Boden als stationäres Element mit dem externen Aufbau verschraubt. Zum Öffnen der Zelle wird die Haube nach oben weggenommen. Um die Haube beim Schließen wieder reproduzierbar positionieren zu können, befinden sich zwei Zentrierhülsen auf dem Außenkranz des Bodens und als Gegenstücke zwei, einseitig offene Langrunde in der Haube. In den Hauben befinden sich jeweils ein Beobachtungsfenster aus Quarzglas sowie zwei IR-

transparente Fenster. Letztere ermöglichen den Ein- und Austritt der IR-Strahlung. Um gerichtete Reflexionsanteile auszuspüren (s. Kap. 2.3.1) sind die Fenster in einem Winkel zueinander versetzt.

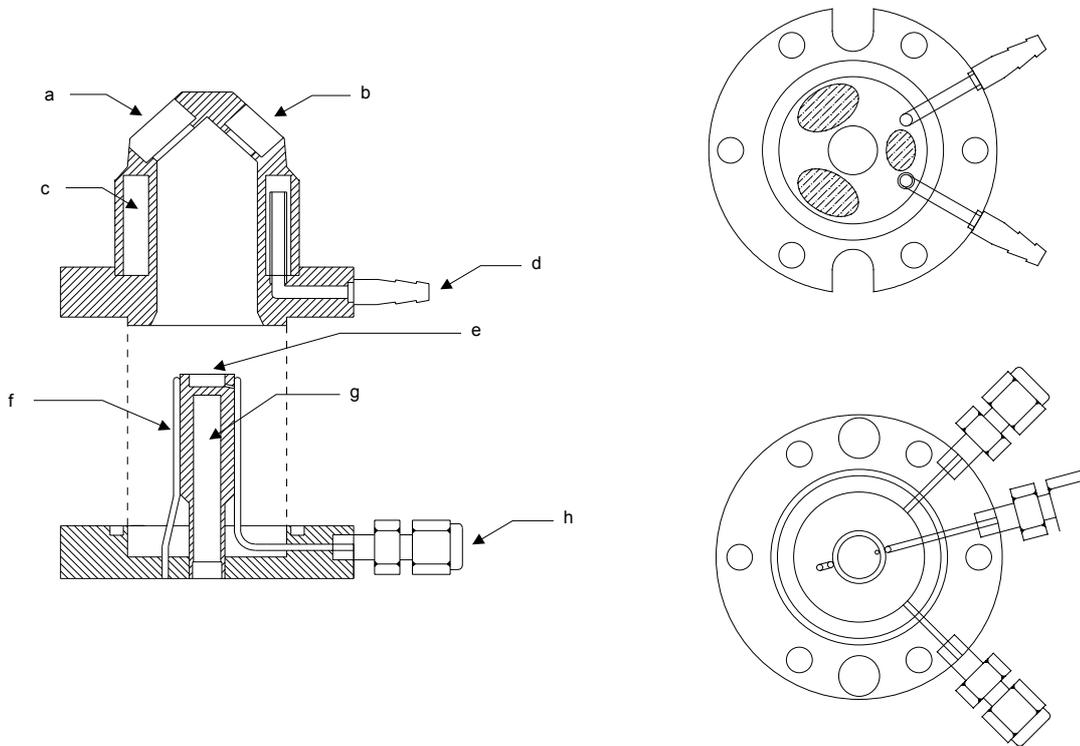


Abb. 3-24 Skizzen der Standardmeßzelle (a: Einlaß- bzw. Auslaßfenster der IR-Strahlung, b: Beobachtungsfenster, c: Kühlmantel, d: Kühlmantelanschluß, e: Probenhalter, f: Thermoelementzuführung, g: Heizpatronenbohrung, h: Gasauslaß).

Als Fenstermaterial wurde Zinkselenid (Arbeitsbereich  $20000$  bis  $500\text{ cm}^{-1}$ , wasserbeständig) verwendet. Jede Haube besitzt einen Mantel über den sie indirekt temperiert werden kann. Die Temperierung dient hauptsächlich dazu, die limitierte Arbeitstemperatur des Spiegelsystems ( $150\text{ °C}$ ) nicht zu überschreiten. Als Werkstoff wurde rostfreier Stahl (1.4571) verwendet. Zum Beheizen des Mantels wurde ein Thermostat verwendet. Über gebohrte Kanäle in den Böden sowie den Stempeln erfolgte die Gaszufuhr und -abfuhr. Im Zellinneren wurden die Gase von oben nach unten durch die Katalysatorproben geleitet.

Dazu werden zwei der drei Anschlüsse in den Zellböden benötigt. Der dritte dient zum Einschrauben eines Thermoelements, mit dessen Hilfe die Temperatur der Katalysatorschüttung vermessen werden kann. Weiterhin stellt jeder Boden das Fundament für die Probenhalter dar. Auf ihm ist ein Stempel aufgebaut, der mit einer Heizpatrone (125 W, Fa. Heinz Stegmeier) elektrisch beheizt wird. Zur Aufnahme der Heizpatrone ist der Stempel entsprechend von unten aufgebohrt worden. Am oberen Ende des Stempels befinden sich Bohrungen, die zur Aufnahme von Probengefäßen aus Quarzfritten dienen. In diese wurden das Katalysator- bzw. Referenzpulver eingefüllt. Die Probengefäße wurden aus porösen Quarzfritten gefertigt, so daß die betreffenden Pulverschüttungen mit Gasen durchströmt werden konnten.

Die Oberkanten des Stempels, des Probengefäßes und der eingefüllten Pulverprobe sollten auf gleicher Höhe liegen, wie der Fokus der beiden Ellipsoidspiegel des Praying-Mantis-Spiegelsystems. Zu diesem Zweck ist die gesamte Zelle höhenverstellbar.

Der signifikante Unterschied zwischen den beiden Zelltypen wird an den Formen der Stempelkonstruktionen und an der Anzahl der Probenhalter deutlich (Abb. 3-25). Im Fall der Standardzelle ist lediglich ein einziger Probenhalter vorhanden. Dieses resultiert aus der Sichtweise, daß mittels eines Einstrahlverfahrens eben nur eine Probe gleichzeitig gemessen werden kann.

Der Stempel des neu entwickelten Zelltyps wurde derart konzipiert, daß er über zwei Probenhalter (bzw. einen Probenhalter, der zwei Probengefäße aufnehmen kann) verfügt. Somit konnten Referenz und Probe unter gleichen Bedingungen vermessen werden, ohne die Zelle zwischen den Messungen öffnen zu müssen. Zur Positionierung der Probenhalter ist ein Getriebe mit Zahnrädern eingebaut worden. Eines davon ist der eigentliche Probenhalter, in dem die Quarzfritten mit den zu untersuchenden Pulvermaterialien aufgenommen werden. Das andere ist mit dem Ende einer Welle verschraubt, die aus der Reaktorzelle herausgeführt wird. Die Wellendurchführung ist nach außen abgedichtet, so daß die Zelle im geschlossenen Zustand hermetisch abgeriegelt ist.

Am unteren Wellenende ist ein Handrad montiert, über das die Welle und damit der Probenhalter von außen gedreht werden können. Bei den jeweiligen Spektrenaufnahmen (Katalysator oder Referenz) muß immer wieder der Mittelpunkt der glattgestrichenen, kreisförmigen Oberfläche des betreffenden Probenpulvers auf den Fokus des IR-Strahls neu ausgerichtet werden. Zu diesem Zweck wurde das Handrad am äußeren Rand mit Bohrungen versehen. In Verbindung mit einer Lichtschranke dienen diese als Hilfsmittel zur reproduzierbaren Positionierung des Probenhalters bzw. der Probengefäße.

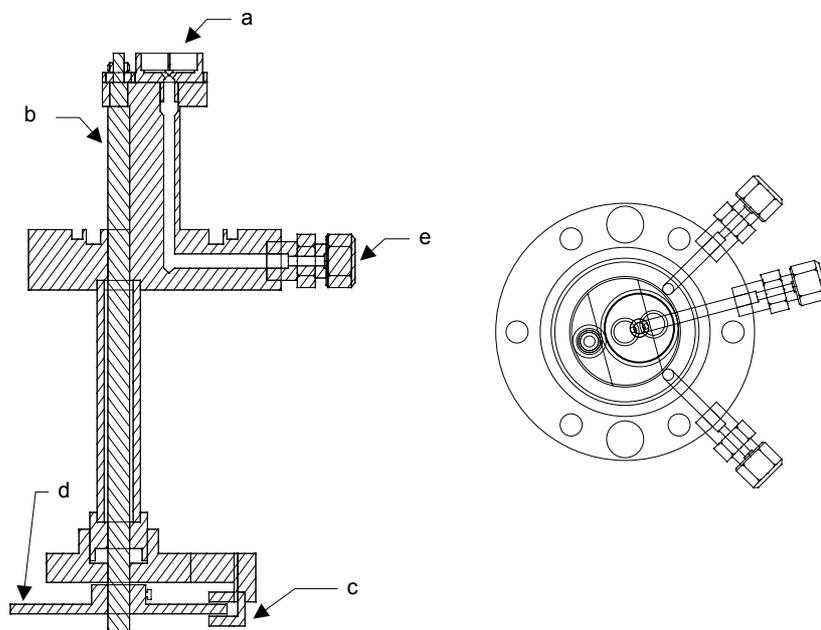


Abb. 3-25 Skizzen des Unterteils der neuen Meßzelle mit Probenhalter, der zwei Probengefäße aufnimmt (a: Probenhalter, b: Antriebswelle, c: Lichtschranke, d: Antriebsrad, e: Gasauslaß.)

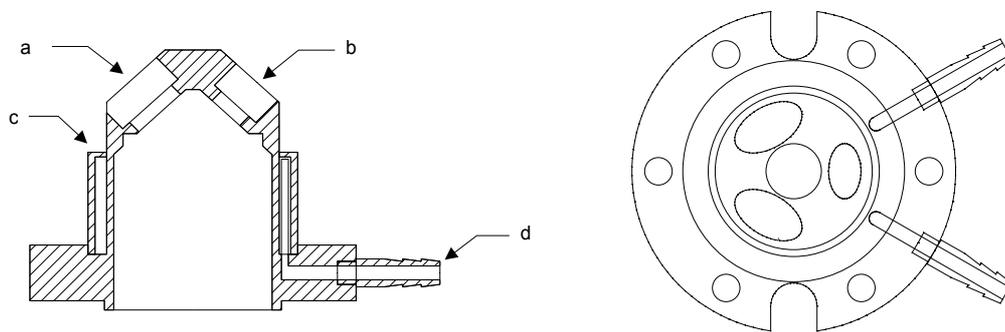


Abb. 3-26 Skizzen der Haube der neuen Meßzelle (a: Einlaß- bzw. Auslaßfenster, b: Beobachtungsfenster, c: Kühlmantel, d: Kühlmantelanschluß).

### 3.3.1.5 Gasdosierung und Fließbild

Der Anlagenabschnitt zur Dosierung von Gasmischungen ähnelt dem, der bereits in Kap. 3.1.1 vorgestellt wurde. Es wurden die gleichen Typen an Sättigern und Durchflußregelungen eingesetzt. Die einzigen Unterschiede sind, daß an dieser Stelle das MSR-Konzept nicht im Sinne eines Leitsystems zentralisiert wurde und keine automatisierten Schaltvorgänge oder Rezeptursteuerungen durchgeführt werden können. Temperatur- und Durchflußregler sind jeweils einzelne, dezentrale Komponenten.

Eine detailliertere Ansicht liefert das in Abb. 3-27 dargestellte Fließbild.

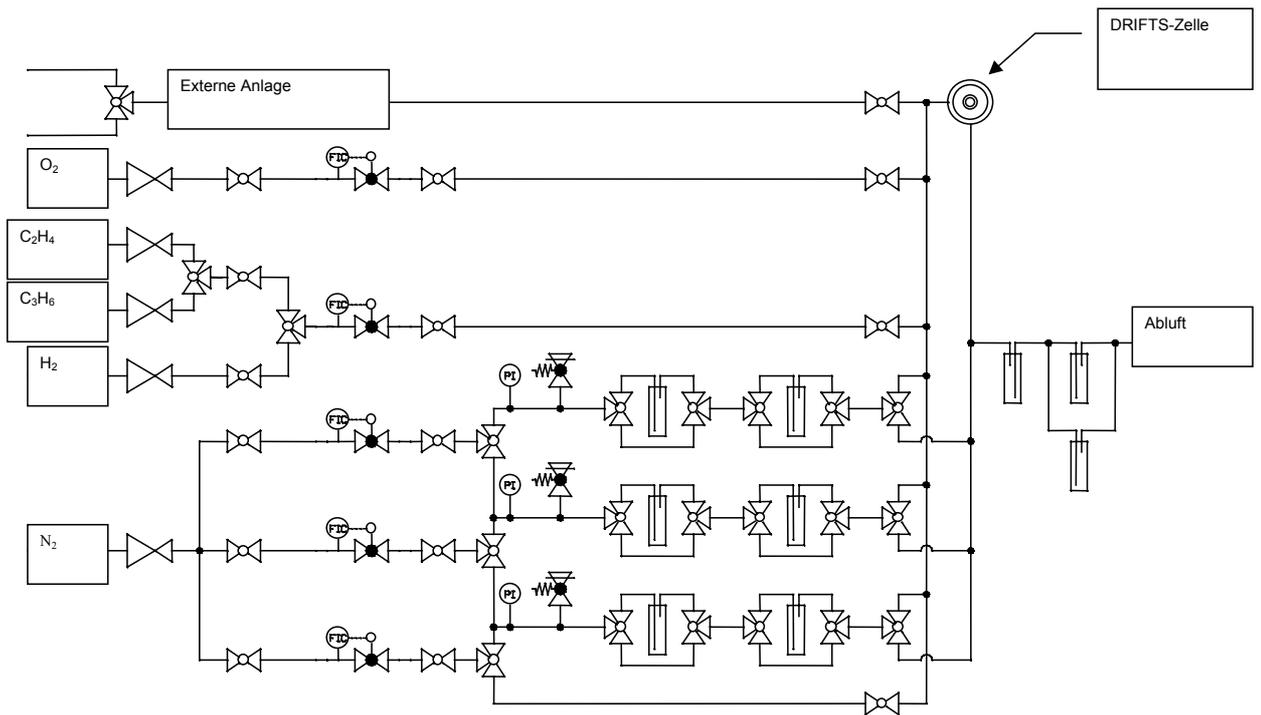


Abb. 3-27 Fließbild des Gasdosiersystems an der DRIFTS-Zelle.

### 3.3.2 Spektrenarten / Begriffsdefinitionen

In den nachfolgenden Kapiteln werden unterschiedliche Spektrendarstellungen aufgeführt und in diesem Zusammenhang die Begriffe Spektrum, Hintergrund-, Differenz- und Gasphasenspektrum verwendet. Deren Definitionen bzw. Entstehungswege seien an dieser Stelle allgemein erläutert.

Jedes der Spektren beinhaltet die Akkumulation von mindestens 1000 einzelnen Scans. Die Auflösung betrug  $2 - 4 \text{ cm}^{-1}$ .

#### Hintergrundspektrum

Im Hintergrundspektrum verdeutlichen sich die aus einer Einzelmessung resultierenden, „nackten“ Signalintensitäten. Im Gegensatz zu allen anderen

Spektrenarten verbirgt es keinen relativen Bezug zu einer anderen Messung. Somit beinhaltet es die Informationen, die aus der Gesamtheit aller Teilabsorptionen über den gesamten Strahlengang resultieren. Beiträge zur Absorption können dabei durch die Probe, Gase im Innen- und Außenraum der Zelle, Deposite, Zellfenster und Spektrometerbauteile bedingt sein.

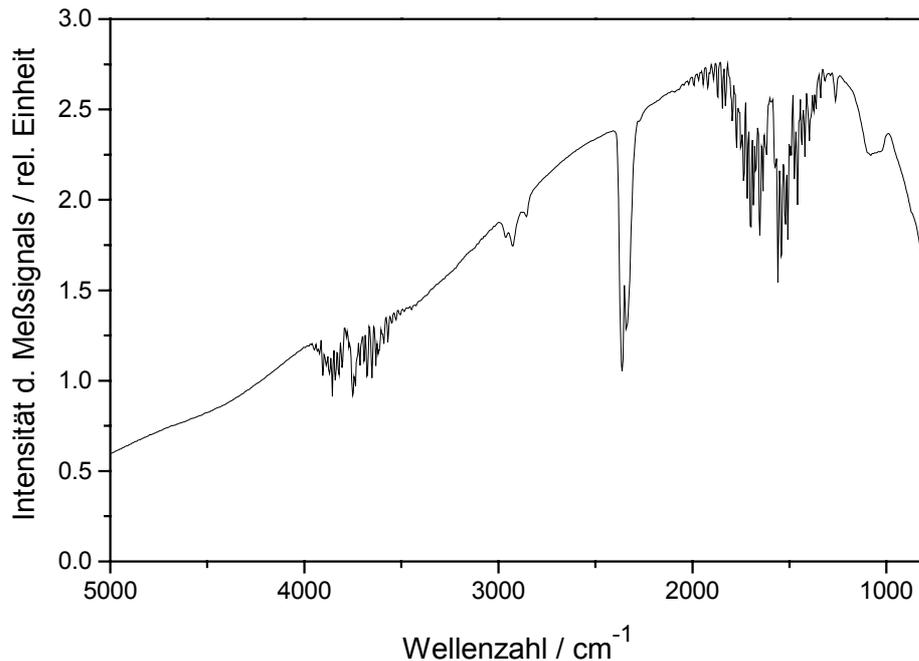


Abb. 3-28 Hintergrundspektrum von KBr unter  $N_2$  bei  $30\text{ }^\circ\text{C}$ .

Typisch für ein Hintergrundspektrum ist das Auftreten der Banden bei  $2963$ ,  $2926$  und  $2856\text{ cm}^{-1}$ . Laut Auskunft der Fa. Biorad werden diese durch den Strahlteiler des Spektrometers verursacht [Web]. Weiterhin treten intensive Kohlendioxid- ( $2362$ ,  $2342\text{ cm}^{-1}$ ) und Wasserbanden ( $3960$ - $3420$  und  $2070$ - $1280\text{ cm}^{-1}$ ) auf. Diese sind stets im Hintergrund vorhanden und selbst nach Spülung des Innenraums des Spektrometers sowie des externen DRIFTS-Aufbaus mit trockenem Stickstoff ( $200\text{ NL h}^{-1}$ ) noch zu beobachten. Deren Restanteile werden in Abb. 3-28 verdeutlicht (vgl. [Ban-83]).

### Spektrum

Die verwendete DRIFTS-Meßanordnung beruht auf einer Einstrahltechnik. Zur Aufnahme eines Spektrums fordert die Spektrometersoftware (Win-IR 4, Fa. Biorad) die Angabe eines Hintergrundspektrums. Ein Spektrum enthält somit den relativen Bezug zu einem zuvor gemessenen Hintergrundspektrum einer beliebigen Referenzsubstanz. Die durch die Bauteile des Spektrometers verursachten Banden werden hierbei eliminiert. Um den Einfluß anderer störender Absorptionseffekte (s. o.) möglichst gering zu halten, wären zwischen der Hintergrund- und Probenmessung näherungsweise stationäre Bedingungen im gesamten Versuchsaufbau bzw. im Bereich des Strahlengangs erforderlich. Diesbezüglich weist der Einsatz des neuen Zelltyps einen enormen Vorteil auf. Da sich Probe und Referenz gemeinsam in der Zelle befinden, muß die Zelle und damit der externe DRIFTS-Aufbau nicht permanent geöffnet und wieder verschlossen werden. Damit verringerte sich drastisch die Zeitspanne zwischen der Messung des Hintergrundspektrums und des Spektrums der Probe. Weiterhin konnten die Bedingungen außerhalb der Zelle über einen Zeitraum von mehreren Stunden annähernd konstant gehalten werden. Auf diesem Weg konnten z. B. solche Banden eliminiert werden, die durch die Restanteile an Wasser und Kohlendioxid im Zellaußenraum und durch Deposite an den Fenstern auftreten. Zur Überprüfung der „äußeren“ Stationarität wurden während einer Meßreihe immer wieder Spektren der Referenz gegen ein zu Beginn ermitteltes Hintergrundspektrum der Referenz aufgenommen.

Bei der Reflexionsspektroskopie ist es üblich den relativen Reflexionsgrad oder dessen negativen, dekadischen Logarithmus aufzutragen (R- oder  $\lg(1/R)$ -Darstellung), äquivalent zu den aus der Transmissionsspektroskopie bekannten Transmissions- oder Extinktionsdarstellungen. In dieser Arbeit wird meist die  $\lg(1/R)$ -Darstellung verwendet.

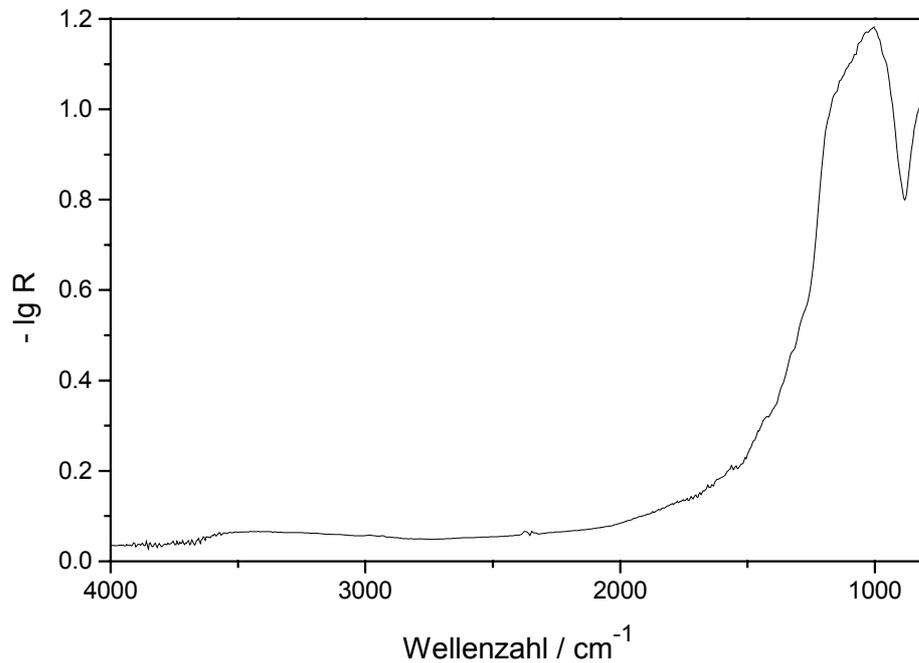


Abb. 3-29 DRIFT-Spektrum von  $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  gegen KBr unter  $\text{N}_2$  bei  $30\text{ }^\circ\text{C}$ .

### Differenzspektrum

Im Vergleich zu den Bandenintensitäten der Katalysatoren bzw. der Trägermaterialien sind die der Adsorbate mitunter relativ niedrig (hier: mindestens um Faktor 200 kleiner). Die Adsorbatbanden können dadurch leicht übersehen werden, wenn man alleine nur das Spektrum des belegten Katalysators betrachtet.

Verwendet man konventionelle DRIFTS-Zellen (einen Probenhalter) zum Studium von Adsorbaten, so wird als Hintergrundspektrum üblicherweise das des unbelegten Katalysators verwendet. Hierbei stützt man sich lediglich auf zwei Messungen (belegte und unbelegte Probe). Veränderungen der Atmosphäre im Außenraum (z. B.  $\text{CO}_2$ - oder  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration) oder an den Zellfenstern (Belegung) spiegeln sich dabei in den Spektren wider und beeinträchtigen deren

Qualität. Sind bei In-situ-Untersuchungen zusätzlich IR-aktive Gaskomponenten zugegen, so erscheinen deren Banden ebenfalls im Spektrum. Eine Korrektur durch Subtraktion der betreffenden Gasphasenspektren ist im Nachhinein zwar möglich, jedoch ist hierbei einer zusätzlichen Verminderung der Spektrqualität Rechnung zu tragen. Im Extremfall, dies zeigten die Ergebnisse dieser Arbeit, kann eine nachträgliche Subtraktion zur Generation von „neuen, falschen Banden“ führen.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren, die relativ kleine spezifische Oberflächen ( $< 2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) aufweisen, konnten mit dem konventionellen Zelltyp (s. Kap. 3.3.1.4 Standardzelle) keine reproduzierbaren Ergebnisse gewonnen werden. Die zuletzt beschriebene Vorgehensweise stellte sich bzgl. der Beobachtung von Adsorbatbanden als erfolglos heraus.

Der Durchbruch gelang durch die Entwicklung des neuen Zelltyps (Kap. 3.3.1.4). Mittels diesen Zelltyps ließen sich quasi die Vorteile einer Zweistrahltechnik gewinnen und reproduzierbare Adsorbatbanden beobachten. Die Vorgehensweise wird in Abb. 3-30 verdeutlicht. Zunächst wurde die Zelle mit Inertgas (Gas 1) gespült und ein Spektrum der Katalysatorprobe gegen das unmittelbar zuvor, unter gleichen Bedingungen ermittelte Hintergrundspektrum der Referenz (KBr) aufgenommen. Derselbe Vorgang wurde während oder nach der Behandlung mit einer anderen Gasart (Gas 2) wiederholt. Die Subtraktion der beiden Spektren wurde anschließend mit Hilfe der Spektrometersoftware durchgeführt.

Im Unterschied zu der zuerst beschriebenen Vorgehensweise werden zwei Einzelmessungen (Referenz) zusätzlich benötigt (insgesamt vier). Die Qualität der Spektren konnte auf diesem Weg erheblich verbessert werden.

Der Begriff Differenzspektrum bezieht sich in dieser Arbeit auf die Vermessung der Proben mit dem neuen Zelltyp und beinhaltet die Subtraktion zweier Spektren. Die Subtraktion wurde in der  $\lg(1/R)$ -Skala durchgeführt, was einer Division in der R-Skala entspricht.

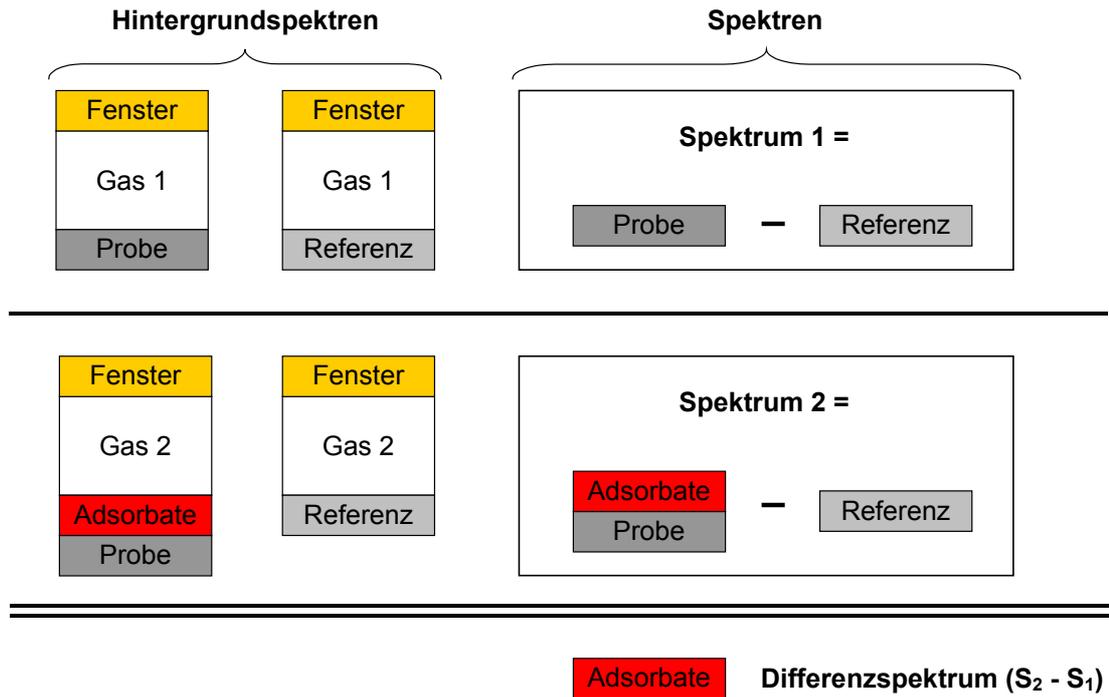


Abb. 3-30 Schema zur Erläuterung der verwendeten Terminologie.

Gasphasenspektrum

Trotz der Tatsache, daß es sich bei der DRIFT-Spektroskopie um eine Methode zur Analyse von Pulvern handelt, lassen sich bei der Anwendung von geschlossenen Zellen ebenso IR-Spektren einer Gasphase isolieren.

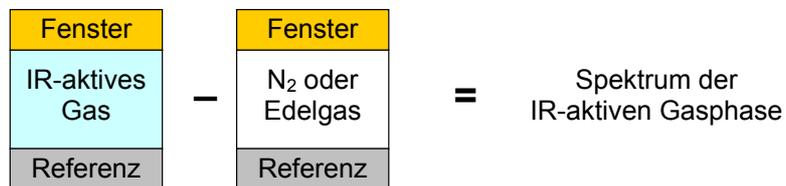


Abb. 3-31 Prinzip zur Ermittlung von Gasphasenspektren mit der DRIFTS-Reaktormesszelle. Voraussetzung ist, daß Teilabsorptionen aufgrund von Adsorptionen vernachlässigbar klein gegenüber der Absorption durch das IR-aktive Gas sind.

---

Dazu wurde die Zelle mit einem IR-inaktivem Gas (i. d. R.  $N_2$ ) gespült und dann ein Hintergrundspektrum einer inerten und ebenfalls IR-inaktiven Referenz (KBr) aufgenommen. Anschließend wurde das Spektrum der Referenz in Anwesenheit der gewünschten Gasphase ermittelt (Abb. 3-31). Bei genügend hoher Gaskonzentration bzw. Intensität der betreffenden Gasbanden sind Teilabsorptionen durch Adsorbate an den Fenstern oder der Referenzsubstanz vernachlässigbar. Das aufgenommene Spektrum entspricht dann qualitativ dem Gasphasenspektrum.

## 4 Bilanzierung der TP-Reaktionen

Bei der Temperatur-Programmierten-Reaktions-Methode wurden die Volumenanteile der Reaktanten am Rektorausgang erfaßt. Diese wurden weiterhin zur Ermittlung von Umsätzen und Selektivitäten sowie zur Erstellung von Elementbilanzen heran gezogen.

### 4.1 Selektivitäten und Umsätze aus TP-Reaktionen

Für eine Reaktion vom allgemeinen Typ:



lauten für den kontinuierlich betriebenen Reaktor die Definitionen des Umsatzes und der Selektivität wie folgt [Fit-89]:

$$U_{E_i} = 1 - \frac{\dot{n}_{E_i}}{\dot{n}_{0,E_i}} \quad \text{Gl. 4-2}$$

$$S_{P_j \rightarrow E_i} = \frac{|v_{E_i}|}{v_{P_j}} \cdot \frac{\dot{n}_{P_j} - \dot{n}_{0,P_j}}{\dot{n}_{0,E_i} - \dot{n}_{E_i}} \quad \text{Gl. 4-3}$$

Der Index  $P_j \rightarrow E_i$  bedeutet, daß die Selektivität der Reaktion zu  $P_j$  auf das umgesetzte Edukt  $E_i$  bezogen ist. Da die stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte konventionsgemäß negativ sind, wurde die „Betrag-Schreibweise“ gewählt.

Zur Bestimmung der Selektivitäten und Umsätze aus den gemessenen Volumenanteilen müssen Volumenänderungen berücksichtigt werden, die aufgrund der beteiligten Reaktionen auftreten können.

Dieser Sachverhalt wird am Beispiel der Oxidation des Ethens erläutert:



Während die Totaloxidation des Ethens keine Änderung des Stoffmengenstromes hervorruft, wird bei der Bildung von Ethylenoxid der Gesamtstoffmengenstrom verringert. Die Abnahme der Stoffmenge ergibt sich aus der Stöchiometrie und beträgt 0,5 mol pro mol gebildetem Ethylenoxid:

$$\dot{n} = \dot{n}_0 - 0,5 \cdot (\dot{n}_{\text{EO}} - \dot{n}_{0,\text{EO}}) . \quad \text{Gl. 4-6}$$

Unter Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes ergibt sich nach Substitution der folgende Zusammenhang:

$$\frac{p \cdot \dot{V}}{R \cdot T} = \frac{p_0 \cdot \dot{V}_0}{R \cdot T_0} - 0,5 \cdot \left( \frac{p \cdot \dot{V}_{\text{EO}}}{R \cdot T} - \frac{p_0 \cdot \dot{V}_{0,\text{EO}}}{R \cdot T_0} \right) . \quad \text{Gl. 4-7}$$

Die Temperatur an der Meßstelle bzw. am Abzweig der Kapillare, die zum Rezipienten des Massenspektrometers führt, wurde auf einem konstanten Wert geregelt (vgl. Kap. 3.1.1.5), d. h. in Gl. 4-7 kann  $T$  gleich  $T_0$  gesetzt werden.

Ebenso war der Druck an der Meßstelle konstant, so daß  $p$  gleich  $p_0$  ist. Berücksichtigt man diese Umstände, so vereinfacht sich Gl. 4-7 zu:

$$\dot{V} = \dot{V}_0 - 0,5 \cdot (\dot{V}_{EO} - \dot{V}_{0,EO}) \quad \text{Gl. 4-8}$$

bzw.

$$\dot{V} = \dot{V}_0 - 0,5 \cdot (\varphi_{EO} \cdot \dot{V} - \varphi_{0,EO} \cdot \dot{V}_0). \quad \text{Gl. 4-9}$$

Nach Auflösen ergibt sich für den Volumenstrom in Abhängigkeit des Volumenanteils an Ethylenoxid:

$$\dot{V} = \dot{V}_0 \cdot \frac{1 + 0,5 \cdot \varphi_{0,EO}}{1 + 0,5 \cdot \varphi_{EO}}. \quad \text{Gl. 4-10}$$

Im Falle des Reaktionsschemas der Ethenoxidation (Gl. 4-4 und Gl. 4-5) können sowohl der Umsatz als auch die Selektivitäten auf die Edukte Ethen oder Sauerstoff bezogen werden. Inwieweit dann die Werte für die Umsätze differieren wird durch die Zusammensetzung des Reaktorfeeds und das Ausmaß bzw. die Selektivitäten der einzelnen Reaktionen bestimmt. Gewöhnlich bezieht man den Umsatz auf das stöchiometrisch im Unterschuß eingesetzte Edukt. Dies war in dieser Arbeit meist der Sauerstoff. Technisch ist aber bei der Ethenoxidation der Bezug des Umsatzes und der Selektivitäten auf Ethen interessanter, da ökonomisch betrachtet Ethen gegenüber Sauerstoff die wertvollere Komponente ist.

Im Folgenden werden die Umsätze und Selektivitäten sowohl auf Ethen als auch auf Sauerstoff bezogen. Zu deren Ermittlung aus den gemessenen Volumenanteilen wurde das ideale Gasgesetz heran gezogen, wobei die

Volumenstromänderung in Abhängigkeit des Volumenanteils an Ethylenoxid nach Gl. 4-10 berücksichtigt wurde. Daraus ergibt sich:

a) auf Ethen bezogen:

$$U_{\text{Ethen}} = 1 - \frac{\dot{n}_{\text{Ethen}}}{\dot{n}_{0,\text{Ethen}}} = 1 - \frac{\varphi_{\text{Ethen}} \cdot (1 + 0,5 \cdot \varphi_{0,\text{EO}})}{\varphi_{0,\text{Ethen}} \cdot (1 + 0,5 \cdot \varphi_{\text{EO}}} \quad \text{Gl. 4-11}$$

$$S_{\text{EO} \rightarrow \text{Ethen}} = \frac{|-1|}{1} \cdot \frac{\dot{n}_{\text{EO}} - \dot{n}_{0,\text{EO}}}{\dot{n}_{0,\text{Ethen}} - \dot{n}_{\text{Ethen}}} = \frac{\varphi_{\text{EO}} \cdot \frac{1 + 0,5 \cdot \varphi_{0,\text{EO}}}{1 + 0,5 \cdot \varphi_{\text{EO}}} - \varphi_{0,\text{EO}}}{\varphi_{0,\text{Ethen}} - \varphi_{\text{Ethen}} \cdot \frac{1 + 0,5 \cdot \varphi_{0,\text{EO}}}{1 + 0,5 \cdot \varphi_{\text{EO}}}} \quad \text{Gl. 4-12}$$

$$S_{\text{EO} \rightarrow \text{Ethen}} = \frac{\varphi_{\text{EO}} \cdot (1 + 0,5 \cdot \varphi_{0,\text{EO}}) - \varphi_{0,\text{EO}} \cdot (1 + 0,5 \cdot \varphi_{\text{EO}})}{\varphi_{0,\text{Ethen}} \cdot (1 + 0,5 \cdot \varphi_{\text{EO}}) - \varphi_{\text{Ethen}} \cdot (1 + 0,5 \cdot \varphi_{0,\text{EO}})} \quad \text{Gl. 4-13}$$

$$S_{\text{CO}_2 \rightarrow \text{Ethen}} = \frac{|-1|}{2} \cdot \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2} - \dot{n}_{0,\text{CO}_2}}{\dot{n}_{0,\text{Ethen}} - \dot{n}_{\text{Ethen}}} = 0,5 \cdot \frac{\varphi_{\text{CO}_2} \cdot \frac{1 + 0,5 \cdot \varphi_{0,\text{EO}}}{1 + 0,5 \cdot \varphi_{\text{EO}}} - \varphi_{0,\text{CO}_2}}{\varphi_{0,\text{Ethen}} - \varphi_{\text{Ethen}} \cdot \frac{1 + 0,5 \cdot \varphi_{0,\text{EO}}}{1 + 0,5 \cdot \varphi_{\text{EO}}}} \quad \text{Gl. 4-14}$$

$$S_{\text{CO}_2 \rightarrow \text{Ethen}} = 0,5 \cdot \frac{\varphi_{\text{CO}_2} \cdot (1 + 0,5 \cdot \varphi_{0,\text{EO}}) - \varphi_{0,\text{CO}_2} \cdot (1 + 0,5 \cdot \varphi_{\text{EO}})}{\varphi_{0,\text{Ethen}} \cdot (1 + 0,5 \cdot \varphi_{\text{EO}}) - \varphi_{\text{Ethen}} \cdot (1 + 0,5 \cdot \varphi_{0,\text{EO}})} \quad \text{Gl. 4-15}$$

b) auf Sauerstoff bezogen:

$$U_{O_2} = 1 - \frac{\dot{n}_{O_2}}{\dot{n}_{0,O_2}} = 1 - \frac{\varphi_{O_2} \cdot (1 + 0,5 \cdot \varphi_{0,EO})}{\varphi_{0,O_2} \cdot (1 + 0,5 \cdot \varphi_{EO})} \quad \text{Gl. 4-16}$$

$$S_{EO \rightarrow O_2} = \frac{|-0,5|}{1} \cdot \frac{\dot{n}_{EO} - \dot{n}_{0,EO}}{\dot{n}_{0,O_2} - \dot{n}_{O_2}} = 0,5 \cdot \frac{\varphi_{EO} \cdot \frac{1 + 0,5 \cdot \varphi_{0,EO}}{1 + 0,5 \cdot \varphi_{EO}} - \varphi_{0,EO}}{\varphi_{0,O_2} - \varphi_{O_2} \cdot \frac{1 + 0,5 \cdot \varphi_{0,EO}}{1 + 0,5 \cdot \varphi_{EO}}} \quad \text{Gl. 4-17}$$

$$S_{EO \rightarrow O_2} = 0,5 \cdot \frac{\varphi_{EO} \cdot (1 + 0,5 \cdot \varphi_{0,EO}) - \varphi_{0,EO} \cdot (1 + 0,5 \cdot \varphi_{EO})}{\varphi_{0,O_2} \cdot (1 + 0,5 \cdot \varphi_{EO}) - \varphi_{O_2} \cdot (1 + 0,5 \cdot \varphi_{0,EO})} \quad \text{Gl. 4-18}$$

$$S_{CO_2 \rightarrow O_2} = \frac{|-3|}{2} \cdot \frac{\dot{n}_{CO_2} - \dot{n}_{0,CO_2}}{\dot{n}_{0,O_2} - \dot{n}_{O_2}} = 1,5 \cdot \frac{\varphi_{CO_2} \cdot \frac{1 + 0,5 \cdot \varphi_{0,EO}}{1 + 0,5 \cdot \varphi_{EO}} - \varphi_{0,CO_2}}{\varphi_{0,O_2} - \varphi_{O_2} \cdot \frac{1 + 0,5 \cdot \varphi_{0,EO}}{1 + 0,5 \cdot \varphi_{EO}}} \quad \text{Gl. 4-19}$$

$$S_{CO_2 \rightarrow O_2} = 1,5 \cdot \frac{\varphi_{CO_2} \cdot (1 + 0,5 \cdot \varphi_{0,EO}) - \varphi_{0,CO_2} \cdot (1 + 0,5 \cdot \varphi_{EO})}{\varphi_{0,O_2} \cdot (1 + 0,5 \cdot \varphi_{EO}) - \varphi_{O_2} \cdot (1 + 0,5 \cdot \varphi_{0,EO})} \quad \text{Gl. 4-20}$$

Im Fall der silberkatalysierten Oxidation von Propen wurden als Produkte lediglich Propylenoxid, Wasser und Kohlendioxid detektiert.



Im Gegensatz zur Ethenoxidation führen sowohl die Epoxidation als auch die Totaloxidation zu einer Änderung des Stoffmengenstroms.

Die Verminderung der Gesamtstoffmenge bzgl. der Epoxidation beträgt wiederum 0,5 mol pro mol gebildetem Propylenoxid. Wählt man z. B. Kohlendioxid als Schlüsselkomponente für die Totaloxidation und berücksichtigt, daß sich je drei mol gebildetem Kohlendioxid die Gesamtstoffmenge um 0,5 mol erhöht, so kann der Stoffmengenstrom wie folgt ausgedrückt werden:

$$\dot{n} = \dot{n}_0 - 0,5 \cdot (\dot{n}_{\text{PO}} - \dot{n}_{0,\text{PO}}) + \frac{1}{6} \cdot (\dot{n}_{\text{CO}_2} - \dot{n}_{0,\text{CO}_2}) . \quad \text{Gl. 4-23}$$

Analog zu der Herleitung von Gl. 4-10 ergibt sich für den Volumenstrom der folgende Zusammenhang:

$$\dot{V} = \dot{V}_0 \cdot \frac{1 + \frac{1}{2} \cdot \varphi_{0,\text{PO}} - \frac{1}{6} \cdot \varphi_{0,\text{CO}_2}}{1 + \frac{1}{2} \cdot \varphi_{\text{PO}} - \frac{1}{6} \cdot \varphi_{\text{CO}_2}} . \quad \text{Gl. 4-24}$$

Die Umsätze und Selektivitäten in Abhängigkeit der gemessenen Reaktantenvolumenanteile lassen sich in Analogie zu Gl. 4-11 bis Gl. 4-20 herleiten. Diese werden allerdings nicht explizit aufgeführt.

## 4.2 Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffbilanz

Als Maß für die Beurteilung der Qualität der Messungen eignen sich Elementbilanzen. Mit ihrer Hilfe lassen sich Fehlinterpretationen bezüglich des zu Grunde gelegten Reaktionsschemas oder durch Veränderungen der

Kalibrierfaktoren vermeiden. Grundlage für eine Elementbilanz ist das Atomerhaltungsgesetz, d. h. die Summe der Atome bzw. die Stoffmenge eines einzelnen chemischen Elementes (E) ändert sich während einer chemischen Reaktion nicht. Danach sollten für jedes Element die Stoffmengenströme am Ein- und Ausgang eines kontinuierlich durchströmten Reaktors gleich groß sein:

$$\dot{n}_E = \dot{n}_{0,E} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\dot{n}_E}{\dot{n}_{0,E}} = 1 . \quad \text{Gl. 4-25}$$

Streng genommen gilt dies aber nur für stationäre Zustände. Finden z. B. Sorptionen innerhalb des Reaktors statt, so spiegeln sich diese als temporäre Abweichungen zu Gl. 4-25 wider. Die Elementbilanz bzw. die Abweichung des Quotienten von eins ist in solchen Fällen ein guter Indikator.

In dieser Arbeit wurden Reaktionen untersucht, die nur Reaktanten ( $A_i$ ) bestehend aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff umfassen:

$$A_i \equiv C_{x_i} H_{y_i} O_{z_i} . \quad \text{Gl. 4-26}$$

Die „Stoffmengenströme der Elemente“ lassen sich aus den Stoffmengenströmen der Reaktanten ermitteln. Als „atomare Bilanzen“ für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff ergeben sich dann:

$$\dot{n}_C = \sum_i x_i \cdot \dot{n}_{A_i} \quad \text{bzw.} \quad \dot{n}_{0,C} = \sum_i x_i \cdot \dot{n}_{0,A_i} , \quad \text{Gl. 4-27}$$

$$\dot{n}_H = \sum_i y_i \cdot \dot{n}_{A_i} \quad \text{bzw.} \quad \dot{n}_{0,H} = \sum_i y_i \cdot \dot{n}_{0,A_i} , \quad \text{Gl. 4-28}$$

$$\dot{n}_O = \sum_i z_i \cdot \dot{n}_{A_i} \quad \text{bzw.} \quad \dot{n}_{0,O} = \sum_i z_i \cdot \dot{n}_{0,A_i} . \quad \text{Gl. 4-29}$$

Die Faktoren  $x_i$ ,  $y_i$  und  $z_i$  sind die stöchiometrischen Indizes der Elemente (C, H und O) in der  $i$ -ten Verbindung (s. Gl. 4-26, Definition von  $A_i$ ).

Für die Elementbilanzen wurden die gemessen Volumenanteile der Reaktanten heran gezogen. Exemplarisch wird die Kohlenstoffbilanz am Beispiel der silberkatalysierten Gasphasenoxidation von Ethen ausführlich vorgestellt.

Bei Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes lassen sich die Stoffmengenströme in Gl. 4-27 wie folgt umwandeln:

$$\dot{n}_C = \sum_i x_i \cdot \frac{p_M \cdot \dot{V}_M \cdot \varphi_i}{R \cdot T_M} = \frac{p_M}{R \cdot T_M} \sum_i x_i \cdot \dot{V}_M \cdot \varphi_i \quad \text{Gl. 4-30}$$

$$\dot{n}_{0,C} = \sum_i x_i \cdot \frac{p_M \cdot \dot{V}_{0,M} \cdot \varphi_{0,i}}{R \cdot T_M} = \frac{p_M}{R \cdot T_M} \sum_i x_i \cdot \dot{V}_{0,M} \cdot \varphi_{0,i} \quad \text{Gl. 4-31}$$

An der Meßstelle (Kapillare zum Massenspektrometer, Index M) sind der Druck ( $p_M$ ) und die Temperatur ( $T_M$ ) konstant. In dem Quotienten aus Ausgangs- und Eingangsstoffmengenstrom kürzen sich diese Größen heraus.

$$\frac{\dot{n}_C}{\dot{n}_{0,C}} = \frac{\sum_i x_i \cdot \dot{V}_M \cdot \varphi_i}{\sum_i x_i \cdot \dot{V}_{0,M} \cdot \varphi_{0,i}} \quad \text{Gl. 4-32}$$

Im vorhergehenden Abschnitt (Kap. 4.1) wurde bereits erläutert, daß sich bei dem zu Grunde gelegten Reaktionsschema (Gl. 4-4 und Gl. 4-5) der Volumenstrom durch die Epoxidation verändert.  $\dot{V}_M$  ist dadurch vom Ausmaß dieser Reaktion abhängig und wird hier als Funktion des Volumenanteils an Ethylenoxid ( $\varphi_{EO}$ ) dargestellt (vgl. Gl. 4-10).  $\dot{V}_{0,M}$  ist der entsprechende Volumenstrom bei einem Umsatz von null.

$$\frac{\dot{n}_C}{\dot{n}_{0,C}} = \frac{\sum_i x_i \cdot \dot{V}_{0,M} \cdot \frac{1 + 0,5 \cdot \varphi_{0,EO}}{1 + 0,5 \cdot \varphi_{EO}} \cdot \varphi_i}{\sum_i x_i \cdot \dot{V}_{0,M} \cdot \varphi_{0,i}} = \frac{1 + 0,5 \cdot \varphi_{0,EO}}{1 + 0,5 \cdot \varphi_{EO}} \cdot \frac{\sum_i x_i \cdot \varphi_i}{\sum_i x_{0,i} \cdot \varphi_{0,i}} \quad \text{Gl. 4-33}$$

Bei der Ethenoxidation wurden als Reaktanten Ethen, Sauerstoff, Ethylenoxid, Kohlenstoff und Wasser erfaßt. Damit ergibt sich die Kohlenstoffbilanz zu:

$$\frac{\dot{n}_C}{\dot{n}_{0,C}} = \frac{1 + 0,5 \cdot \varphi_{0,EO}}{1 + 0,5 \cdot \varphi_{EO}} \cdot \frac{2 \cdot \varphi_{C_2H_4} + 0 \cdot \varphi_{O_2} + 2 \cdot \varphi_{EO} + 1 \cdot \varphi_{CO_2} + 0 \cdot \varphi_{H_2O}}{2 \cdot \varphi_{0,C_2H_4} + 0 \cdot \varphi_{0,O_2} + 2 \cdot \varphi_{0,EO} + 1 \cdot \varphi_{0,CO_2} + 0 \cdot \varphi_{0,H_2O}} \quad \text{Gl. 4-34}$$

In der Regel wurden am Reaktoreingang nur die Edukte Ethen und Sauerstoff zudosiert. In diesem Fall vereinfacht sich Gl. 4-34 zu:

$$\frac{\dot{n}_C}{\dot{n}_{0,C}} = \frac{1}{1 + 0,5 \cdot \varphi_{EO}} \cdot \frac{2 \cdot \varphi_{C_2H_4} + 2 \cdot \varphi_{EO} + \varphi_{CO_2}}{2 \cdot \varphi_{0,C_2H_4}} \quad \text{Gl. 4-35}$$

Die analogen Herleitungen der Sauerstoff- und Wasserstoffbilanz ergeben bei der Ethenoxidation:

$$\frac{\dot{n}_H}{\dot{n}_{0,H}} = \frac{1}{1 + 0,5 \cdot \varphi_{EO}} \cdot \frac{4 \cdot \varphi_{C_2H_4} + 4 \cdot \varphi_{EO} + 2 \cdot \varphi_{H_2O}}{4 \cdot \varphi_{0,C_2H_4}} \quad \text{Gl. 4-36}$$

$$\frac{\dot{n}_O}{\dot{n}_{0,O}} = \frac{1}{1 + 0,5 \cdot \varphi_{EO}} \cdot \frac{2 \cdot \varphi_{O_2} + \varphi_{EO} + 2 \cdot \varphi_{CO_2} + \varphi_{H_2O}}{2 \cdot \varphi_{0,O_2}} \quad \text{Gl. 4-37}$$

Bei den Untersuchungen zur Ethenoxidation waren die Abweichungen der Elementbilanzen von eins stets kleiner als 5 % bezogen auf den Quotienten der betreffenden Elementströme am Reaktorausgang und -eingang. In Abb. 4-1 sind die aus einem TP-Experiment resultierenden Elementbilanzen beispielhaft dargestellt.

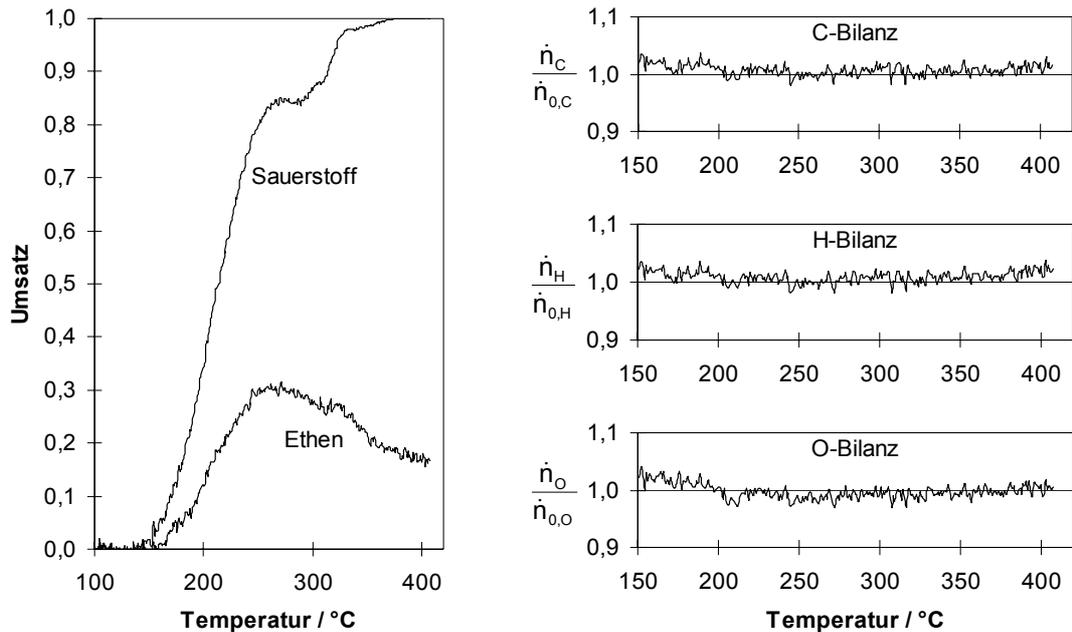


Abb. 4-1 Umsätze und Elementbilanzen für die TP-Reaktion am technischen EO-Katalysator; Einwaage: 2000 mg, Volumenstrom am Reaktoreingang: 20 NmL min<sup>-1</sup>,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 15\%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5\%$ .

Die Elementbilanzen wurden für die Propenoxidation in analoger Weise durchgeführt. Die Volumenstromänderungen wurden über Gl. 4-24 berücksichtigt.

$$\frac{\dot{n}_C}{\dot{n}_{0,C}} = \frac{1}{1 + 0,5 \cdot \varphi_{\text{PO}} - 0,17 \cdot \varphi_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{3 \cdot \varphi_{\text{C}_3\text{H}_6} + 3 \cdot \varphi_{\text{PO}} + \varphi_{\text{CO}_2}}{3 \cdot \varphi_{0,\text{C}_3\text{H}_6}} \quad \text{Gl. 4-38}$$

$$\frac{\dot{n}_H}{\dot{n}_{0,H}} = \frac{1}{1 + 0,5 \cdot \varphi_{PO} - 0,17 \cdot \varphi_{CO_2}} \cdot \frac{6 \cdot \varphi_{C_3H_6} + 6 \cdot \varphi_{PO} + 2 \cdot \varphi_{H_2O}}{6 \cdot \varphi_{0,C_3H_6}} \quad \text{Gl. 4-39}$$

$$\frac{\dot{n}_O}{\dot{n}_{0,O}} = \frac{1}{1 + 0,5 \cdot \varphi_{PO} - 0,17 \cdot \varphi_{CO_2}} \cdot \frac{2 \cdot \varphi_{O_2} + \varphi_{PO} + 2 \cdot \varphi_{CO_2} + \varphi_{H_2O}}{2 \cdot \varphi_{0,O_2}} \quad \text{Gl. 4-40}$$

Die in diesem Kapitel hergeleiteten Bilanzen wurden bei den TP-Reaktionsuntersuchungen angewendet.

## 5 Charakterisierung der Katalysatoren

Für die TP- und DRIFTS-Untersuchungen wurden sowohl reines Silber als auch geträgerte Silberkatalysatoren eingesetzt. Deren Charaktere werden im Folgenden kurz beschrieben.

### Technischer Katalysator (Silber auf $\alpha$ -Aluminiumoxid)

Bei dem hier eingesetzten, auf  $\alpha$ -Aluminiumoxid geträgertem Silber handelt es sich um einen typischen Katalysator, wie er zur Ethylenoxidsynthese eingesetzt wird. Als Träger dienen hochtemperaturbehandelte Hohlzylinderextrudate aus  $\alpha$ -Aluminiumoxid (Höhe und Außendurchmesser: 8 mm; Innendurchmesser: 3 mm). Die Katalysatorpräparation erfolgte nach der Lactatvariante [Alt-81]. Dabei wird der Träger mit einer Silberlactat-Lösung imprägniert, der Promotoren (hier: Cäsium) zugesetzt werden. Anschließend erfolgt eine Trocknung und Reduktion des Silberprecursors im Stickstoffstrom. Während der Reduktion bilden sich auf dem Träger Coke-Deposite aus, welche die Silberpartikel einbetten und desaktivieren. Aus diesem Grund erfolgt eine Aktivierung im Luftstrom. Um Übertemperaturen zu vermeiden, wird unter Kontrolle der Kohlendioxidentwicklung die Abbrandtemperatur langsam auf 240 °C gesteigert.

Der Massenanteil an Silber des frischen Katalysators beträgt 17 %. Dessen rasterelektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen (Abb. 5-1) zeigen eine homogene Verteilung von Silberpartikeln auf der Trägeroberfläche. Dabei lassen sich sphärische Partikel mit einer Größe von 50 - 250 nm erkennen. Eine Anreicherung von Silber an ausgezeichneten Bereichen des Trägers ist nicht zu beobachten.

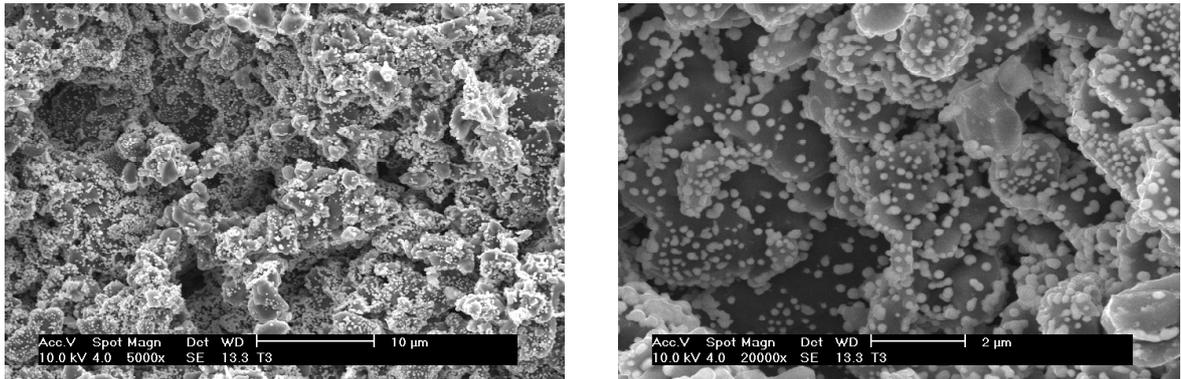


Abb. 5-1 REM-Aufnahmen des frischen EO-Katalysators ( $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ); (links: 5000fache Vergrößerung, rechts: 20000fache Vergrößerung).

Von dem frischen Katalysatorsystem ist bekannt, daß es im technischen Prozeß einem Einfahrvorgang unterliegt, der im Bereich von mehreren Tagen bis Wochen liegen kann. Um die Untersuchungen möglichst praxisnah zu gestalten wurden die meisten Experiment mit einer Ausbauprobe durchgeführt, die 30 Tage unter technischen Bedingungen der Ethylenoxidsynthese eingefahren wurde (Abb. 5-2). In diesem Zeitraum findet ein Aufwachsen der Silberpartikel an der Oberfläche statt.

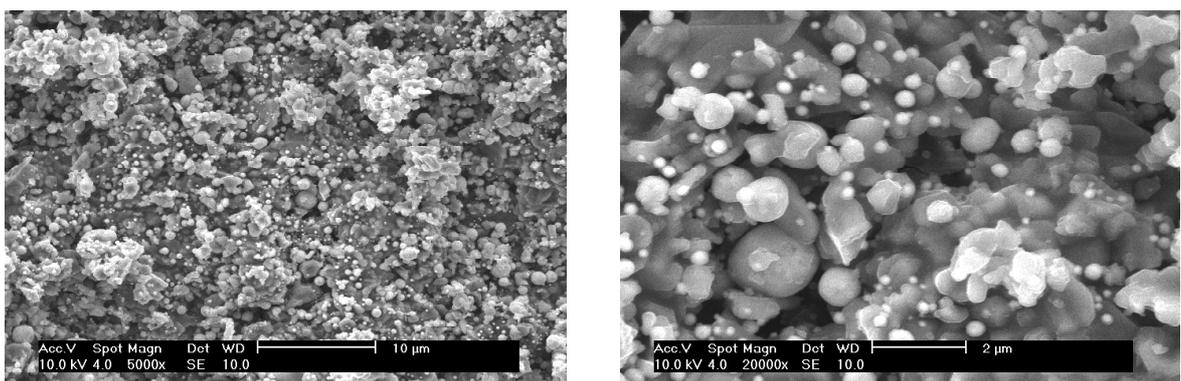


Abb. 5-2 REM-Aufnahmen des technischen EO-Katalysators ( $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) nach einer Einfahrzeit von 30 d; (links: 5000fache Vergrößerung, rechts: 20000fache Vergrößerung).

Reine Silberproben (ohne Träger)

Neben dem technischen Katalysator wurden zwei weitere, nicht geträgerte Silberkatalysatoren untersucht. Hierbei handelt es sich um pulverförmige Proben. Die eine ist kommerziell erhältlich (Fa. Tridelta), die zweite wurde im Rahmen einer Diplomarbeit mittels eines Inertgas-Kondensationsprozeß (IGC) präpariert (Abb. 5-3) [Wol-98]. Das Silber wird hierbei im Tiegel einer Vakuumkammer verdampft. Als Folge des Temperatur- und Konzentrationsgradienten zwischen dem Tiegel und einer Kühlplatte wird ein Konvektions- und Diffusionsstrom erzeugt, der die Teilchen aus der Kornwachstumszone schnell herausträgt und somit deren Wachstum weitestgehend unterbindet. Auf der Kühlplatte scheidet sich locker gepacktes nanokristallines Pulver ab. Die Korngröße läßt sich über den Partialdruck eines der Kammer zudosierten Inertgases steuern.

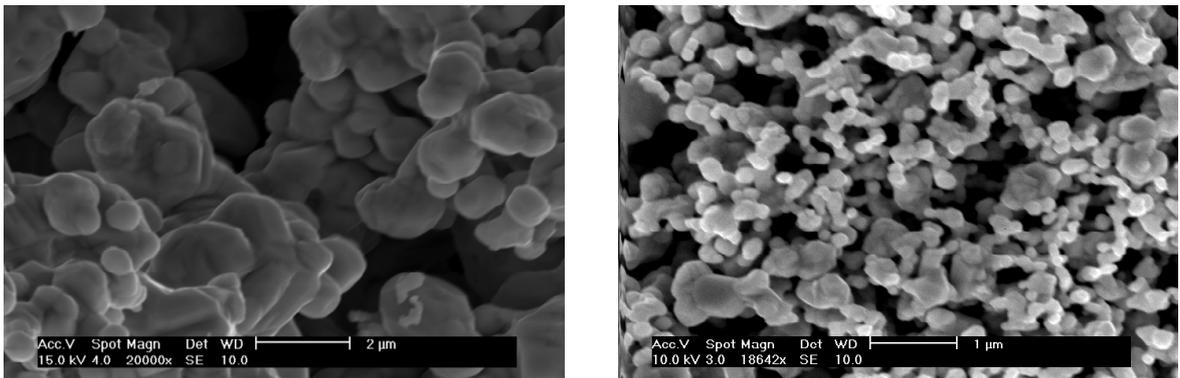


Abb. 5-3 REM-Aufnahmen der reinen Silberkatalysatoren (links: Pulver (Fa. Tridelta) 20000fache Vergrößerung, rechts: nanokristallines Pulver (Inertgas Kondensation)) 18600fache Vergrößerung.

Zur Charakterisierung der Katalysatoren wurden weitere Methoden verwendet. Die Bestimmung der spezifischen Oberflächen ( $a_{\text{BET}}$ ) erfolgte mit der Tieftemperaturstickstoffadsorption (BET-Methode). Sie erwiesen sich als sehr klein ( $0,3$  bis  $3,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) und liegen damit bereits im Bereich der Fehlergrenze der Meßmethode. Für die reinen Silberproben läßt sich aus der BET-Oberfläche eine

Partikelgröße ( $d_p$ ) berechnen. Bei den geträgerten System ist dies nicht möglich, da sowohl Träger und Silber in die Messung mit eingehen. Die zusätzlich aus Röntgendiffraktogrammen (XRD) und elektronenmikroskopischen Aufnahmen (REM, TEM) ermittelten Größen der Silberpartikel sind in Tab. 5-1 aufgeführt.

Tab. 5-1 Spezifische Oberfläche (BET) und Größe der Silberpartikel aus XRD-Messungen (Auswertung des Ag(220)-Reflex nach der Scherrer-Gleichung [Gue-95]) sowie REM- und TEM-Aufnahmen.

	Ag/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag-Pulver	Ag-Pulver (IGC)
$a_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	1,9	0,3	3,4
$d_{p(\text{REM})} / \text{nm}$	50 - 250	500 - 2200	100 - 700
$d_{p(\text{XRD})} / \text{nm}$	45	-	42
$d_{p(\text{TEM})} / \text{nm}$	10 - 250	-	3 - 10

Durch die unterschiedlichen Methoden ergeben sich für ein einzelnes Material verschiedene Werte. Hierbei ist zu erwähnen, daß die Röntgendiffraktometrie die mittlere Kristallitgröße liefert (Bulkmethode). Dahingegen werden bei den REM-Aufnahmen nur Partikel erfaßt, die an Oberfläche liegen.

Der technische EO-Katalysator (Ag/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wurde vor den Untersuchungen zerkleinert und mittels eines Prüfsiebsets in unterschiedliche Korngrößenbereiche klassiert. Dabei stellte sich die Frage, ob durch den Zerkleinerungsvorgang eine An- bzw. Abreicherung des Silbers in den unterschiedlichen Kornfraktionen auftritt. Über Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA) von den einzelnen Fraktionen konnte dieses ausgeschlossen werden [Gri-00].

## 6 Ergebnisse der TP-Untersuchungen

### 6.1 TP-Reaktions-Methode bei der Ethenoxidation

Zur Untersuchung der Ethenoxidation mittels der Temperatur-Programmierten-Reaktions-Methode wurden unterschiedliche Katalysatoren verwendet. Die Ergebnisse in diesem Kapitel basieren hauptsächlich auf einem Katalysator, der zur Ethylenoxidsynthese im industriellen Maßstab eingesetzt wird. Dabei handelt es sich um einen Imprägnierkatalysator mit einem Massenanteil an Silber von ca. 17 %. Der Träger ist  $\alpha$ -Aluminiumoxid. Darüber hinaus werden die Ergebnisse der Katalyse an einem kommerziell erwerblichen Silberpulver und einer mittels IGC (Inert Gas Condensation) hergestellten, nanokristallinen Silberprobe vorgestellt. Die in diesem Zusammenhang verwendeten Abkürzungen sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Tab. 6-1 Abkürzungen der eingesetzten Silberkatalysatoren (s. Kap. 5).

Abkürzung	Katalysator	Bemerkung
EO-Kat.(I) EO-Kat.(II)	17 % Ag auf $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Träger	Imprägnierkatalysator (Fa. Erdölchemie) mit diversen Promotoren (Cs) [Alt-81]; (I): frisch kalziniert; (II): 30 Tage unter technischen Bedingungen (DCE-Zusatz) eingefahren
Ag	reines Ag-Pulver	(Fa. Tridelta und Doduco)
n-Ag	nanokristallines Silber	via IGC präpariert [Wol-98]

Am Eingang des Reaktors wurden Gasmischungen, bestehend aus Ethen, Sauerstoff und Stickstoff/Helium ( $\varphi_{\text{He}} = 5\%$ , Helium als interner Standard) mit einem konstanten Volumenstrom von  $20 \text{ NmL min}^{-1}$  (Normmilliliter pro Minute) eingesetzt. Wenn nicht anders erwähnt, betragen die Volumenanteile an Ethen 15 % und an Sauerstoff 7,5 %. Diese Zusammensetzung entspricht einem stöchiometrischen Verhältnis bzgl. der Epoxidation (Gl. 4-4). Ein Unterschuß Sauerstoff ist typisch für die Gasphasenoxidation des Ethens und die Basis für einen präventiven Explosionsschutz bei der technischen Durchführung. Die Experimente in dieser Arbeit wurden bei Normaldruck durchgeführt.

### 6.1.1 Allgemeiner Verlauf

Aus den TP-Reaktions-Untersuchungen resultieren Darstellungen, welche die Volumenanteile der Reaktanten in Abhängigkeit von der Temperatur aufzeigen.

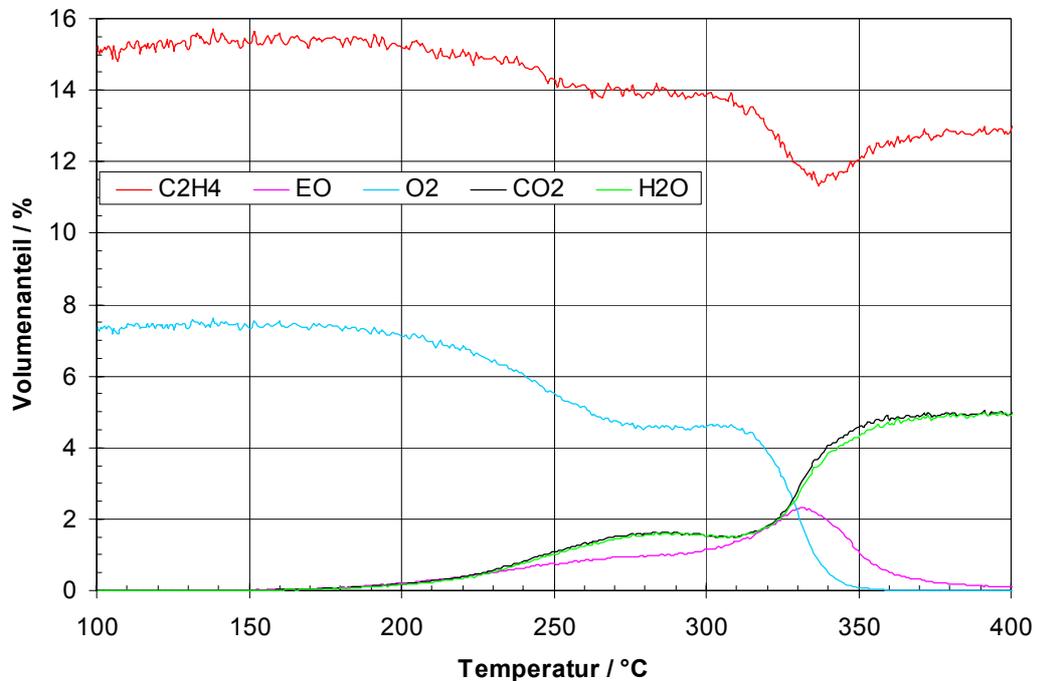


Abb. 6-1 TP-Reaktion am technischen EO-Katalysator (II); Einwaage: 104 mg, Volumenstrom:  $20 \text{ NmL min}^{-1}$ ,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 15\%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5\%$ .

Bei der Ethenoxidation an Silberkatalysatoren wurden erwartungsgemäß als Produkte Ethylenoxid, Kohlendioxid und Wasser detektiert. Die Bildung von anderen Oxidationsprodukten, wie z. B. Acetaldehyd oder Essigsäure, wurde in dieser Arbeit nicht beobachtet. In vielen der untersuchten Fälle ist der prinzipielle Edukt- und Produktverlauf ähnlich. Aus diesem Grund wird zunächst ein typisches Ergebnis stellvertretend näher beschrieben, das in Abb. 6-1 dargestellt ist.

Beim Einsatz der Silberkatalysatoren bilden sich ab einer bestimmten Temperatur sowohl Ethylenoxid als auch Kohlendioxid und Wasser i. d. R. gleichzeitig. Hierbei spiegelt sich die Parallelreaktion aus Epoxidation und Totaloxidation wider. Die Volumenanteile an Ethylenoxid und den Totaloxidationsprodukten sind in dem aufgeführten Beispiel zu Beginn (bis ca. 230 °C) annähernd gleich groß. Berücksichtigt man deren unterschiedliche stöchiometrische Koeffizienten, so ist in diesem Sektor die Selektivität der Epoxidation deutlich höher. Letzteres ist allerdings nicht zu verallgemeinern, da die Werte für die Selektivitäten von vielen Parametern (z. B. Katalysator, Konzentrationen, Umsatz) abhängig sind. Auf Einzelheiten wird in späteren Kapiteln näher eingegangen.

Mit steigender Temperatur erhöhen sich zunächst die Volumenanteile an Ethylenoxid und Totaloxidationsprodukten. Dabei sinkt die Selektivität zum Epoxid ab. Die bisher geschilderten Beobachtungen korrelieren mit dem, für die silberkatalysierte Ethenoxidation meist zitierten Reaktionsnetzwerk, in dem die Totaloxidationsprodukte parallel zum Ethylenoxid oder über dessen Folgeoxidation gebildet werden (vgl. Kap. 2.2.4.1). Somit können für das Absinken der Selektivität bzgl. des Epoxids zwei Effekte in Betracht kommen. Zum einen könnten Unterschiede in den Aktivierungsenergien der beiden Parallelreaktionen zu einer Selektivitätsabsenkung führen. Zum anderen könnte auch die Folgereaktion des Ethylenoxids dafür verantwortlich sein.

Entgegen den Erwartungen weisen die Volumenanteile der Reaktanten in bestimmten Temperaturbereichen oftmals ausgeprägte Minima bzw. Maxima auf. Trotz steigender Temperatur und nicht vollständigem Umsatz sinkt dabei die katalytische Aktivität temporär ab. Dieser Effekt wirkt sich auf die Bildung bzw. Umsetzung aller beteiligten Reaktanten aus (s. Abb. 6-1). Erstaunlich ist, daß

dabei die Selektivität zum Epoxid noch einmal ansteigt, d. h. im Vergleich zur Epoxidation wird die Totaloxidation des Ethens in einem stärkeren Ausmaß zurückgedrängt. Ein solches Verhalten ist auf der Grundlage des oben erwähnten Reaktionsnetzwerkes nicht zu verstehen. Für eine Erklärung der auftretenden Extrema müssen einzelne Reaktionsschritte oder Prozesse berücksichtigt werden, in denen der Katalysator involviert ist. In Kapitel 6.4 werden dazu unterschiedliche Modelle diskutiert.

Bei hohen Temperaturen bzw. nach dem in vielen Fällen beobachteten Aktivitätsminimum fällt die Selektivität bezüglich Ethylenoxid wieder ab. In diesem Bereich kommt die Folgeoxidation des Ethylenoxids immer stärker zum Tragen, so daß überwiegend nur noch die Totaloxidationsprodukte zu beobachten sind. Dieses äußert sich dementsprechend in den einzelnen Umsätzen, die in Abb. 6-2 dargestellt sind.

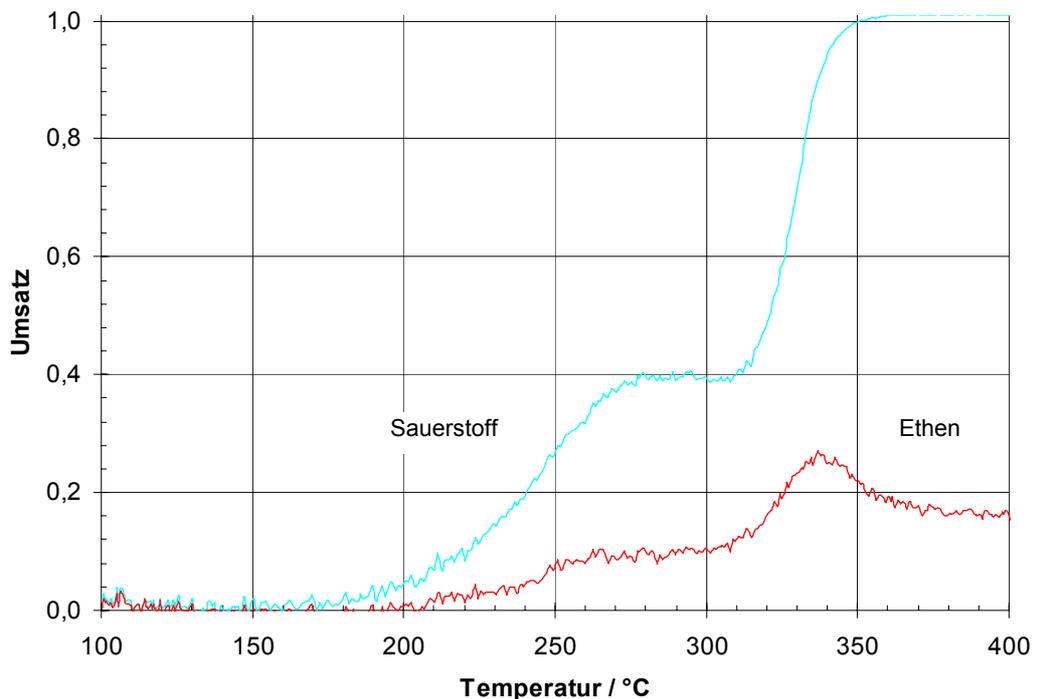


Abb. 6-2 Umsätze an Sauerstoff und Ethen aus der TP-Reaktion am technischen EO-Katalysator (EO-Kat(II)); Einwaage: 104 mg, Volumenstrom: 20 NmL min<sup>-1</sup>,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 15\%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5\%$ .

In dem in Abb. 6-1 dargestellten Beispiel ist der am Reaktoreingang zudosierte Stoffmengenstrom an Ethen doppelt so groß wie der an Sauerstoff. Für diesen Fall ist die maximale Reaktionsgeschwindigkeit durch die Eingangskonzentration des Sauerstoffs limitiert, so daß bei hohen Temperaturen ein vollständiger Sauerstoffumsatz resultiert. Aufgrund der Zusammensetzung, die bezüglich der Totaloxidation nichtstöchiometrische Verhältnisse aufweist, zeigt sich im Ethenumsatz entsprechend ein lokales Maximum (s. Abb. 6-2, ca. 340 °C). Anschließend stagniert der Ethenumsatz auf einem konstanten Wert.

In den folgenden Kapitel wird der Einfluß unterschiedlicher Größen auf den Verlauf der Reaktanten während der temperatur-programmierten Reaktionsführung vorgestellt.

### 6.1.2 Variation der Katalysatormasse

Die Größe, die in einem System mit erzwungener Konvektion die Reaktionsdauer beschreibt, ist die Verweilzeit. Um deren Einfluß zu studieren, stehen aus experimenteller Sicht zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Entweder wird der Zustrom am Reaktoreingang oder das Reaktionsvolumen geändert. Letzteres ist bei einem heterogen katalysierten System proportional zur Katalysatormasse. Die Veränderung des Volumenstroms ist mit dem in dieser Arbeit verwendeten Gasdosiersystem lediglich um einen Faktor von 10 sinnvoll. Eine wesentlich höhere Variationsbreite ließ sich durch den Einsatz unterschiedlicher Katalysatormassen erreichen.

Die in diesem Abschnitt aufgeführten temperaturprogrammierten Messungen wurden an dem technischen EO-Katalysator(II) mit einer Heizrate von  $2 \text{ K min}^{-1}$  durchgeführt. Die Katalysatormasse wurde bei der Ethenoxidation im Bereich von 6,5 bis 3270 mg variiert. Dies entspricht einer Änderung der Verweilzeit in der Katalysatorschüttung um den Faktor 500. Die einzelnen Diagramme befinden sich im Anhang (Kap. 10.5.1).

Die Erhöhung der Verweilzeit führt bei gleicher Temperatur erwartungsgemäß zu höheren Umsätzen. Gleichbedeutend damit verschieben sich die zu einem bestimmten Umsatz zugehörigen Temperaturen (Abb. 6-3). In dem untersuchten Bereich ist dieser Temperaturunterschied mitunter größer als 200 °C. Bei einer Interpretation, daß die Reaktion mit steigender Katalysatormasse bereits bei wesentlich tieferen Temperaturen einsetzt, ist Vorsicht geboten. Derartige Beobachtungen hängen natürlich stark von der Auflösung der verwendeten Analysenmethode ab. Die Beurteilung der Aktivität bzw. der Eignung von Katalysatoren für ein bestimmtes Reaktionssystem kann somit irreführende Aussagen zur Folge haben. Dieser Umstand sollte bei den in den letzten Jahren populär gewordenen *High Throughput Screening*-Methoden berücksichtigt werden, da diese oftmals miniaturisierte Versuchsanordnungen beinhalten und damit verbunden mit geringen Substanzmengen durchgeführt werden.

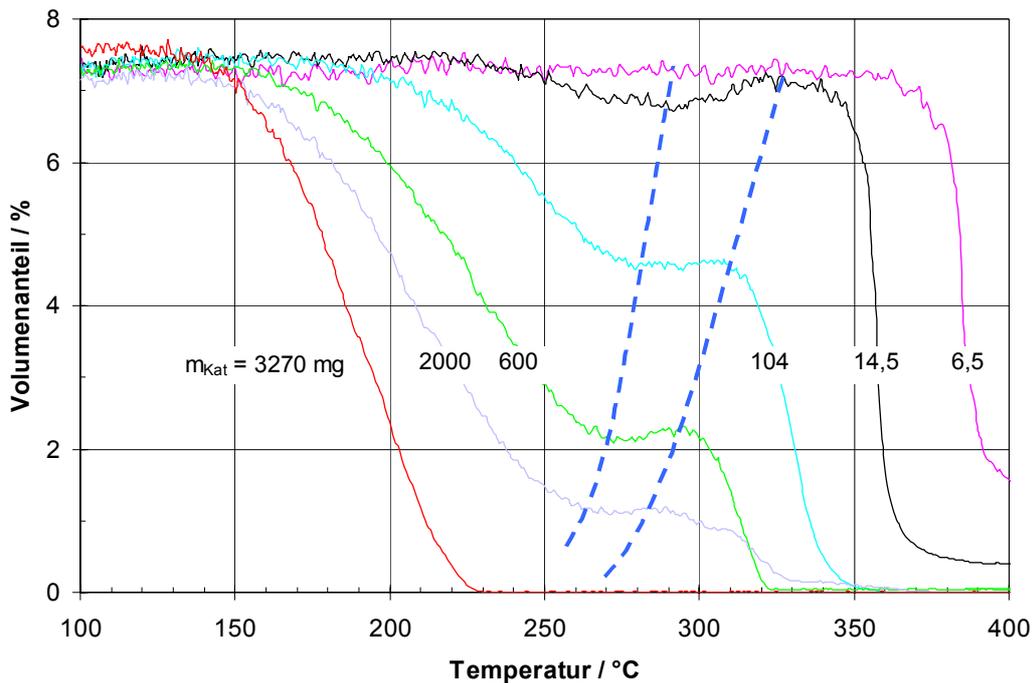


Abb. 6-3 Volumenanteile an Sauerstoff aus TP-Reaktions-Untersuchungen am technischen EO-Katalysator mit unterschiedlichen Katalysatormassen, Volumenstrom:  $20 \text{ NmL min}^{-1}$ ,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 15 \%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5 \%$ .

In Abb. 6-3 sind die beim Einsatz von unterschiedlichen Katalysatormassen gemessenen Volumenanteile an Sauerstoff dargestellt. Das im vorhergehenden Kapitel beschriebene Aktivitätsminimum ist dabei nur innerhalb bestimmter Grenzen zu beobachten. Bei zu geringer Katalysatoreinwaage ist es im Rahmen der analytischen Auflösung nicht erfassbar.

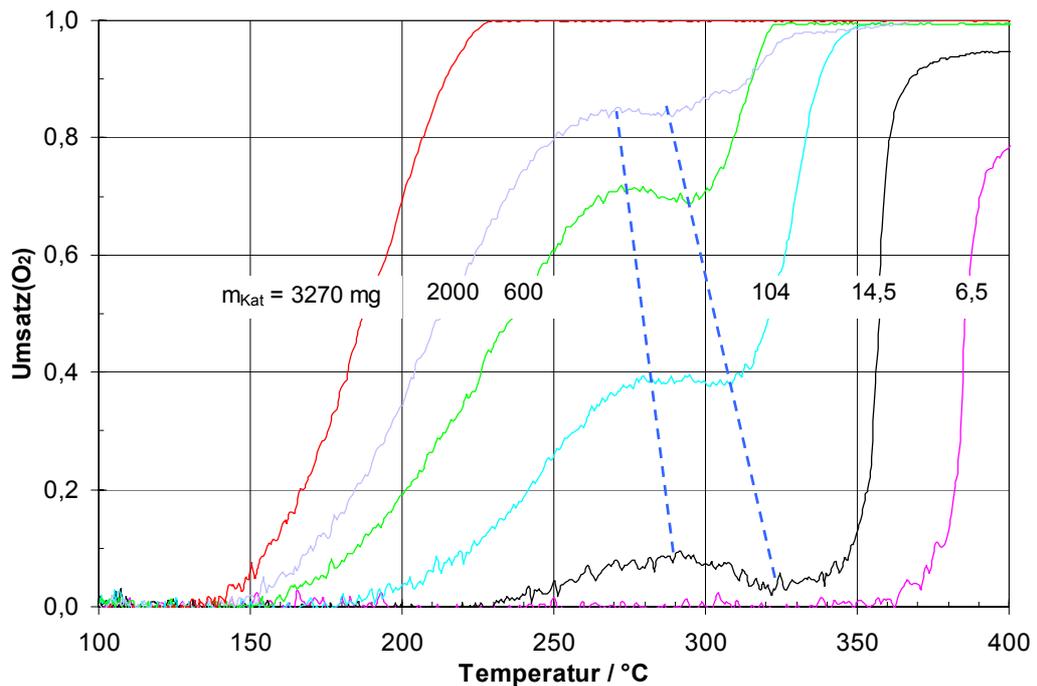


Abb. 6-4 Umsätze an Sauerstoff aus TP-Reaktions-Untersuchungen am technischen EO-Katalysator mit unterschiedlichen Katalysatormassen, Volumenstrom:  $20 \text{ NmL min}^{-1}$ ,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 15 \%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5 \%$ .

Die Steigerung der Katalysatormasse führt unter den gewählten Bedingungen zu einer Verschiebung der Minima zu niedrigeren Temperaturen. Im gleichen Zusammenhang ist der Umsatz an Sauerstoff größer. Hierbei spielt sehr wahrscheinlich die Exothermie der beteiligten Reaktionen eine wesentliche Rolle. Die Regelgröße für die Heizratenregelung ist in der verwendeten Versuchsanordnung die Temperatur in dem Reaktorofen. Weiterhin wird die Temperatur in einer zusätzlich zum Reaktor parallel angeordneten

Referenzschüttung erfaßt (s. Kap. 3.1.1.3) und ist somit unabhängig von der tatsächlichen Temperatur am Katalysator. Diese Meßstelle wird auch gleichzeitig für die Meßwerterfassung in den TP-Experimenten verwendet. Ist der durch Reaktion bedingte Wärmeeintrag sehr hoch, so führt dies zu einer Differenz zwischen den Temperaturen in der Katalysator- und Referenzschüttung. Je größer der Umsatz ist, desto stärker kommt dieser Umstand zum tragen. Die Temperaturunterschiede zwischen den lokalen Minima und Maxima im Sauerstoffumsatz (s. blau gestrichelte Linie in Abb. 6-4) werden mit steigender Katalysatormasse kleiner. Bei zu hohen Massen kann dann die temporäre Absenkung der katalytischen Aktivität nicht mehr beobachtet werden.

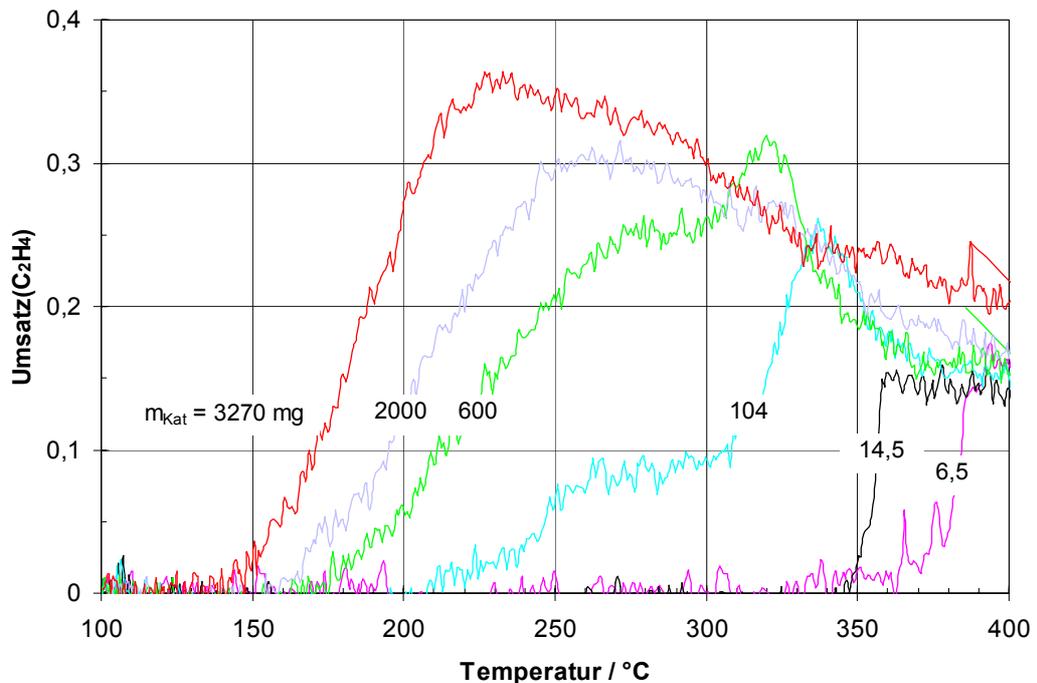


Abb. 6-5 Umsätze an Ethen aus TP-Reaktions-Untersuchungen am technischen EO-Katalysator mit unterschiedlichen Katalysatormassen, Volumenstrom:  $20 \text{ NmL min}^{-1}$ ,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 15 \%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5 \%$ .

Gleiches gilt für die Umsätze an Ethen, wobei hier die Effekte durch die stöchiometrischen Gegebenheiten weniger ausgeprägt erscheinen. Aufgrund der Zusammensetzung am Reaktoreingang und der bei hohen Temperaturen

favorisierten Totaloxidation durchlaufen die Ethenumsätze ein Maximum. Für die eingesetzte Gasmischung (15 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 7,5 % O<sub>2</sub>) beträgt der theoretisch maximal erzielbare Umsatz an Ethen 50 %. Hypothetisch entspräche dies aber einer Selektivität zum Ethylenoxid und einem Sauerstoffumsatz von 100 %. Bei vollständiger Umsetzung des Sauerstoffs zu den Totaloxidationsprodukten ergäbe sich lediglich ein Ethenumsatz von 17 %.

Repräsentativ für die Bildung der Totaloxidationsprodukte sind in Abb. 6-6 die aus der Katalysatormassenvariation resultierenden Volumenanteile an Kohlendioxid dargestellt. Ebenso wie in den Sauerstoffumsätzen ist die temporäre Aktivitätsabnahme deutlich ausgeprägt. Die Verläufe der Wasseranteile sind nahezu identisch mit denen des Kohlendioxids (vgl. Kap. 10.5.1).

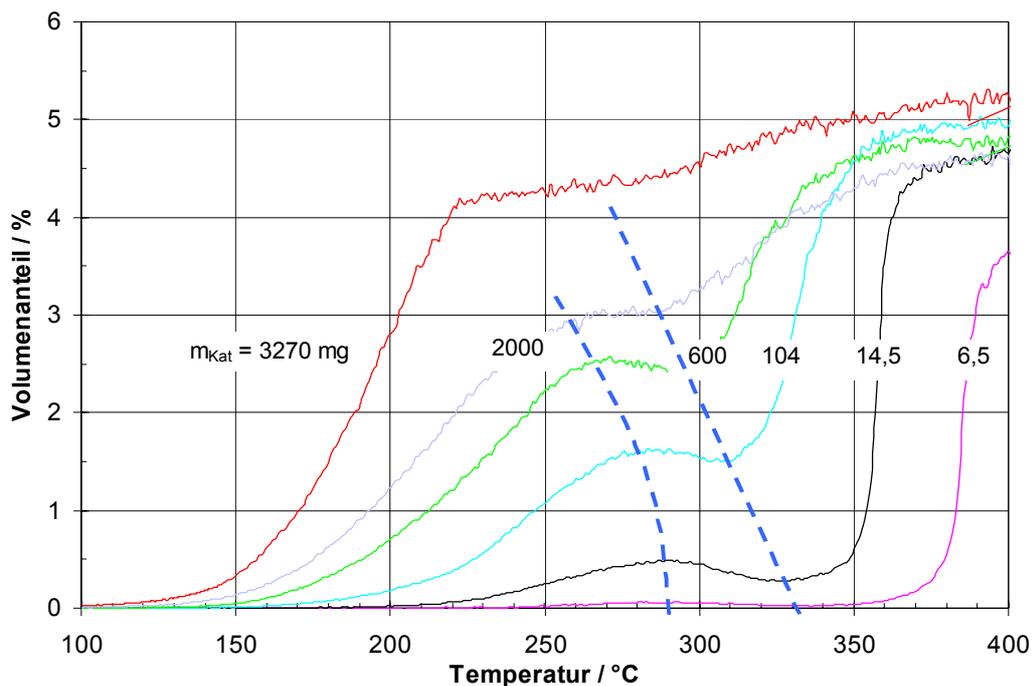


Abb. 6-6 Volumenanteile an Kohlendioxid aus TP-Reaktions-Untersuchungen am technischen EO-Katalysator mit unterschiedlichen Katalysatormassen, Volumenstrom: 20 NmL min<sup>-1</sup>,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 15\%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5\%$ .

Hierbei ist ebenfalls zu erkennen, daß der Temperaturbereich, in dem die Aktivitätsabnahme stattfindet, bei den höheren Katalysatoreinwaagen kleiner ist.

Genau genommen ist es nicht die Temperaturdifferenz, sondern die Dauer bzw. Zeit dieses Vorgangs, die sich verringert, d. h. die Kinetik dieses Vorganges wird aufgrund der zu erwartenden, zunehmenden Übertemperaturen beschleunigt

Betrachtet man für die unterschiedlich eingesetzten Katalysatormassen den Verlauf des Ethylenoxidanteils, so zeigen sich Unterschiede zu denen der Totaloxidationsprodukte. Ein ausgeprägtes lokales Maximum im Volumenanteil zeigt sich nur bei geringer Katalysatormasse (s. Abb. 6-7, 14,5 mg, ca. 280 °C). Bei Steigerung der Katalysatormassen ist die Aktivitätsabnahme z. T. nur noch durch einen Wendepunkt im EO-Anteil (s. Kurven für 104 und 600 mg) zu erkennen.

Da Ethylenoxid in dem Reaktionsnetzwerk ein Intermediat ist, tritt bei den höheren Temperaturen ein (weiteres) Maximum auf. Dieses verschiebt sich aus den bereits genannten Gründen mit steigender Katalysatormasse zu niedrigeren Temperaturen, wobei aber der zugehörige Volumenanteil an Ethylenoxid ansteigt.

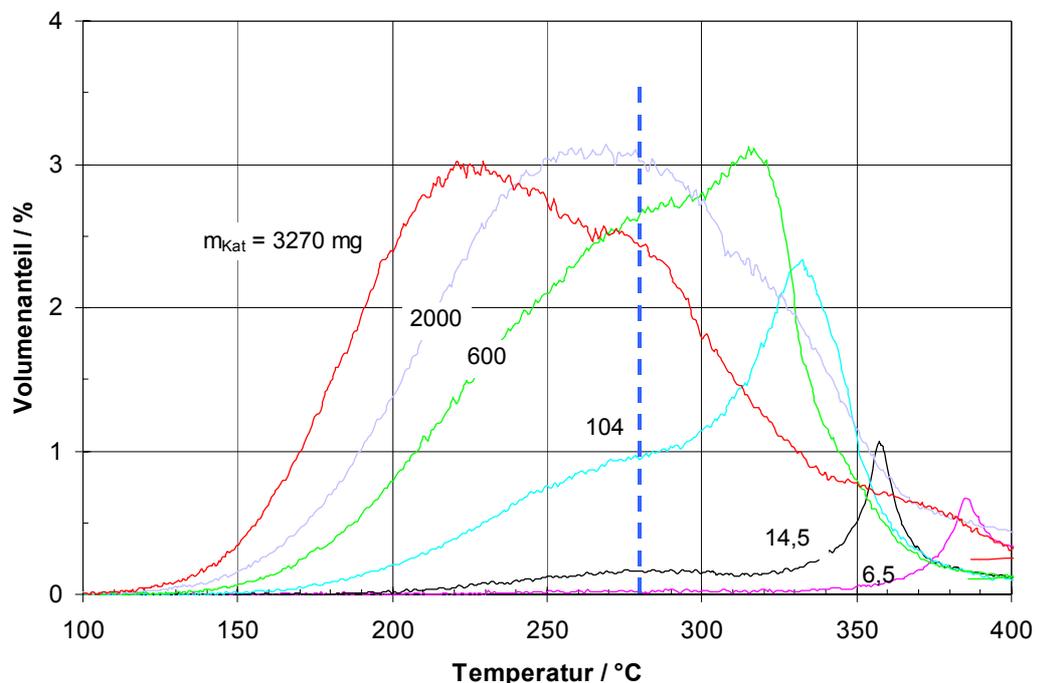


Abb. 6-7 Volumenanteile an Ethylenoxid aus TP-Reaktions-Untersuchungen am technischen EO-Katalysator mit unterschiedlichen Katalysatormassen, Volumenstrom: 20 NmL min<sup>-1</sup>,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 15\%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5\%$ .

Der Anstieg des Ethylenoxidanteils spiegelt sich in den Selektivitäten wider. Besonders deutlich wird dies, wenn man das Verhältnis zwischen den Selektivitäten bzgl. Ethylenoxid und Kohlendioxid betrachtet. Im unteren Temperaturbereich fällt das Selektivitätsverhältnis mit steigender Temperatur zunächst ab. Dieses steht im Einklang mit einer höheren Aktivierungsenergie bezüglich der Totaloxidation. Überraschend ist aber, daß zum Teil die Selektivitäten bzgl. des Ethylenoxids bei den höheren Temperaturen wieder ansteigen (Abb. 6-8,  $m_{\text{Kat}}$ : 14,5 bis 600 mg). Die Bildung des Ethylenoxids wird also durch die Aktivitätsabnahme weniger zurückgedrängt als die der Totaloxidationsprodukte.

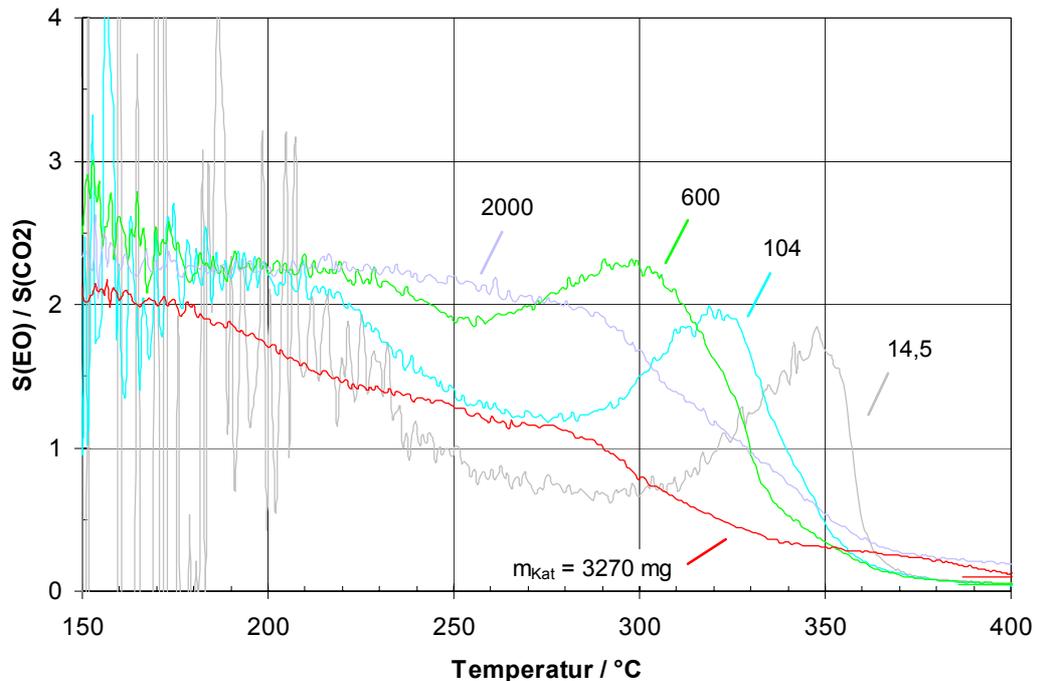


Abb. 6-8 Verhältnis zwischen den Selektivitäten von Ethylenoxid und Kohlendioxid aus TP-Reaktions-Untersuchungen am technischen EO-Katalysator mit unterschiedlichen Katalysatormassen, Volumenstrom:  $20 \text{ NmL min}^{-1}$ ,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 15 \%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5 \%$ .

Interessant ist, daß das Verhältnis der Selektivitäten bzgl. Ethylenoxid zu Kohlendioxid gerade dann ein lokales Minimum aufweist, wenn der Umsatz und

die Volumenanteile an Ethylenoxid und der Totaloxidationsprodukten lokale Maxima aufweisen.

Um dieses hervorzuheben sind in Abb. 6-9 noch einmal die Volumenanteile an Kohlendioxid und Ethylenoxid (schwarze und rote Kurve) sowie deren Selektivitätsverhältnis (grün) und der Sauerstoffumsatz (blau) zusammen dargestellt. Exemplarisch wurde die Darstellung für eine geringe Katalysatormenge (14,5 mg) gewählt. Bei zu hoher Katalysatormasse überlagern sich die folgend aufgezeigten Effekte und sind dann zum Teil nicht mehr zu beobachten.

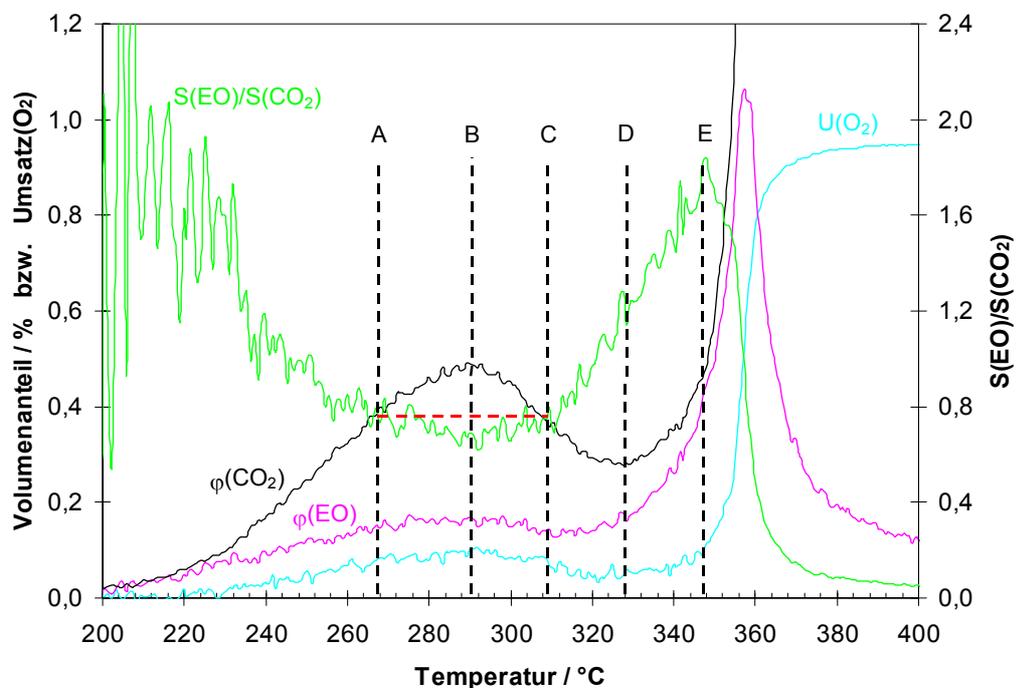


Abb. 6-9 Produktanteile, Sauerstoffumsatz und Selektivitätsverhältnis aus der TP-Reaktion am technischen EO-Katalysator; Einwaage: 14,5 mg, Volumenstrom: 20 NmL min<sup>-1</sup>,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 15\%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5\%$ .

#### Bereich A-C (s. Abb. 6-9):

Aufgrund des noch relativ geringen Umsatzes und der fortlaufenden, äußeren Wärmezufuhr bzw. des Aufheizens des Ofens mit einer konstanten Heizrate, wäre

in diesem Sektor eine stetige Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten. Tatsächlich weisen aber die Produktanteile und der Umsatz jeweils Maxima bei derselben Temperatur (B) auf. Auffällig ist, daß die Zusammensetzung der Gasphase und damit auch das Verhältnis der Selektivitäten bei zwei Temperaturen gleich ist (s. Abb. 6-9, rot gestrichelte Linie zwischen A und C). Allerdings ist die Darstellung in der Temperaturskala hierbei irreführend. Eine zutreffendere Formulierung wäre, daß die Gaszusammensetzung am Reaktorausgang zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten des TP-Experiments identisch ist. Eine gleiche Gaszusammensetzung zeigt an, daß die mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten über die Katalysatorschüttung gleich groß sein müssen. Die Geschwindigkeiten der Epoxidation und der Totaloxidation werden also im gleichen Maße beeinflusst. All dies würde bedeuten, daß die Temperaturen an den katalytischen Zentren zu den zwei Zeitpunkten (A und C) ebenfalls identisch sind und im Punkt B sich temporär ein Temperaturmaximum einstellt. Dies gilt aber nur, wenn die Reaktionsmechanismen bezüglich der Epoxidation und Totaloxidation unverändert bleiben. Davon wird in den weiteren Ausführungen ausgegangen.

Nun stellt sich die Frage nach der Ursache der Desaktivierung. Sehr wahrscheinlich ist dafür ein weiterer Vorgang verantwortlich, in dem der Katalysator involviert sein muß. Auf der einen Seite könnte dieser Vorgang endothermer Natur sein und somit zu einer Temperatursenkung bzw. Aktivitätsverminderung am katalytischen System beitragen. Auf der anderen Seite könnte die Desaktivierung ebenso durch eine Abnahme der Anzahl oder eine verminderte Zugänglichkeit der für die Epoxidation und Totaloxidation benötigten Aktivzentren erklärt werden (z. B. durch Sintern oder Depositbildung). Die Bildung von Silberoxid in Anwesenheit von Ethen scheidet bei diesen Temperaturen unter den gewählten Bedingungen aus (s. auch Abb. 6-15).

Aus TG/DTA-Untersuchungen (s. Kap. 6.1.3) ergab sich, daß die Verminderung der Aktivität mit einer Zunahme der Katalysatormasse einher geht, die sehr wahrscheinlich auf eine Aufnahme von Sauerstoff zurückgeführt werden kann.

In einem anderen Zusammenhang wurde von Nagy et al. die Methanoxidation untersucht. Die Autoren beobachteten an frischen Silberkristalliten, die für die Formaldehydsynthese eingesetzt wurden, ebenfalls eine temporäre Aktivitätsabnahme. Dieses konnte auf eine sauerstoffinduzierte Rekonstruktion der Silberoberfläche zurückgeführt werden [Nag-96].

Bereich C-D (s. Abb. 6-9):

Interessant ist der Bereich zwischen den Punkten C und D. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Epoxidation steigt wieder an, während die der Totaloxidation und damit verbunden auch der Sauerstoffumsatz weiter absinken. Insgesamt führt dies zu der beobachteten Selektivitätssteigerung bzgl. des Epoxids.

Geht man von der Theorie aus, daß eine einzelne Sauerstoffspezies sowohl die Epoxidation als auch die Totaloxidation verursacht, so müßte während dieses Vorganges eine Verarmung dieser Spezies an der Oberfläche stattfinden. Dadurch wäre die Totaloxidation des Ethens und die Folgeoxidation von adsorbiertem, intermediär gebildeten Ethylenoxid gehemmt, da die Anzahl nächst benachbarter Sauerstoffatome auf der Oberfläche geringer wäre.

Sind allerdings unterschiedliche Sauerstoffspezies an den parallelen Reaktionswegen beteiligt, dann wären andere Interpretationen ebenso denkbar. Im Fall von zwei Sauerstoffspezies könnten z. B. die Totaloxidation an einer dieser Spezies und an der anderen die Epoxidation favorisiert stattfinden. Ein Verbrauch der erst genannten Spezies durch einen zusätzlichen Reaktionsweg (z. B. Diffusion von der Oberfläche ins Silberinnere), würde zu einer Aktivitätsabnahme und weiterhin zu einem Absinken der Totaloxidation führen. Diese Modellvorstellung würde zwar die Selektivitätssteigerung zum Epoxid nicht aber den Geschwindigkeitsanstieg der Epoxidation erklären.

Desweiteren könnten aber auch elektronische Effekte eine Rolle spielen. Wenn eine sauerstoffinduzierte Rekonstruktion am Silber stattfindet, so wäre es durchaus denkbar, daß sich die Elektronendichte am adsorbierten Sauerstoff und damit dessen Elektrophilie verändert.

Die genauen mechanistischen Details sind weiterhin unklar.

Bereich D-E (s. Abb. 6-9):

Die Bildung der Totaloxidationsprodukte sowie der Sauerstoffumsatz steigen wieder an. Allerdings ist die Epoxidbildung in diesem Bereich weiterhin favorisiert. Anschließend zeigt das Selektivitätsverhältnis zwischen Ethylenoxid und Kohlendioxid ein Maximum (Punkt E). Bei weiterer Temperaturerhöhung treten wieder „normale“ Verhältnisse ein, die auf Basis des bereits in Kap. 2.2.4.1 vorgestellten Reaktionsnetzwerks zu erklären sind.

### 6.1.3 TG/DTA-Analyse der TP-Reaktionen

Einen Einblick in den Einfluß der Exothermie auf TP-Reaktions-Experimente lieferten TG/DTA-Messungen, die in Anwesenheit von Ethen und Sauerstoff durchgeführt wurden. Die Erfassung der Temperaturen erfolgte an zwei Probenhaltern aus Platin, auf denen der Katalysator und das Referenzmaterial ( $\alpha$ -Aluminiumoxid, gleiche Einwaage) in Probenöpfchen aus Aluminium positioniert waren. Gegenüber der Anordnung im Mikroreaktor wird dadurch die Temperatur der Katalysatorschüttung genauer erfaßt.

Nachteilig ist, daß an den Probenhaltern (Platin) ebenfalls Reaktionen stattfinden, die sich mit den am Katalysator auftretenden Prozessen zum Teil überlagern. Das DTA-Signal bzgl. der am Probenhalter stattfindende Reaktion ist in Abb. 6-10 dargestellt (Blindmessung, ohne Katalysator).

Vorteil der TG/DTA-Meßanordnung gegenüber dem Mikroreaktor ist, daß zur Regelung der Heizrate der Istwert der Temperatur direkt an dem Probenhalter erfaßt wird. Dadurch sind geringere Abweichungen gegenüber der Referenz zu erwarten. Bei der größten gewählten Katalysatoreinwaage (39,7 mg) ist das DTA-Signal im ersten Maximum um ca. 40  $\mu$ V größer verglichen mit der Blindmessung.

Dies entspricht einer Temperaturdifferenz von ca. 4 °C (Thermoelement Typ R,  $9,7 \mu\text{V } ^\circ\text{C}^{-1}$  bei  $200 < T < 400 \text{ } ^\circ\text{C}$  [Wes-84]).

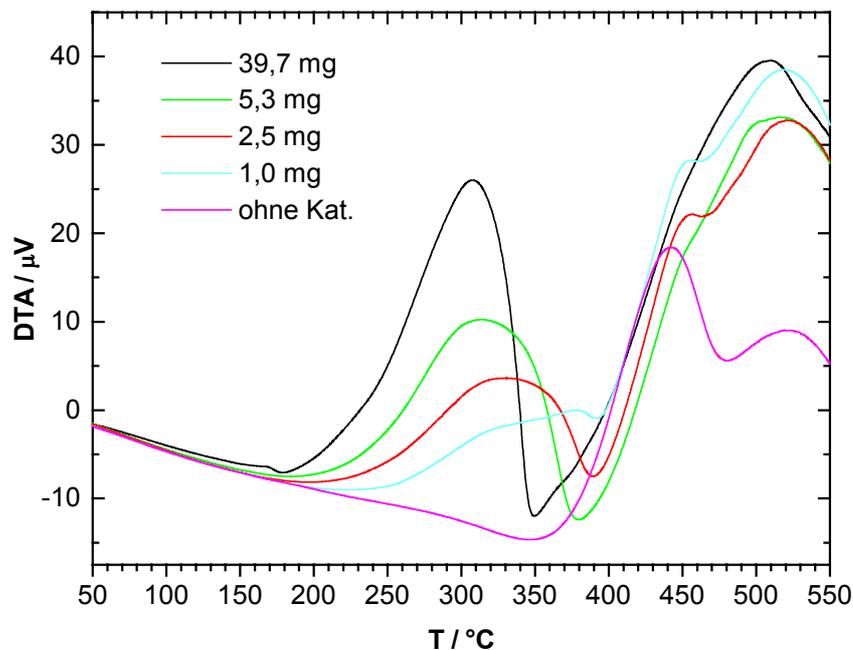


Abb. 6-10 DTA-Signale aus TP-Reaktionen am technischen EO-Katalysator bei unterschiedlichen Einwaagen, Volumenstrom:  $100 \text{ NmL min}^{-1}$ ,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 10 \%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 5 \%$ , Rest  $\text{N}_2$ , Heizrate:  $5 \text{ K min}^{-1}$ .

In den DTA-Signalen äußert sich die temporäre Abnahme der katalytischen Aktivität durch das Auftreten von zwei Maxima bzw. einem Minimum. Während sich das erste DTA-Maximum mit steigender Katalysatormasse zu niedrigeren Temperaturen verschiebt, ist das zweite Maximum relativ unabhängig von der Masse des Katalysators. Ebenso steigt die Höhe des ersten DTA-Maximums mit zunehmender Katalysatoreinwaage an, wohingegen die des zweiten Maximums davon unabhängig erscheint. Die zum Teil auftretende Schulter im zweiten DTA-Maximum wird durch die unterschiedlich stark ausgeprägten Reaktionen an den Platin-Probenhaltern verursacht.

Im Fall des ersten Maximums, ist die Wärmeentwicklung bei höherer Katalysatoreinwaage dementsprechend größer. Dieses korreliert mit denen im Mikroreaktor beobachteten höheren Umsätzen, wobei berücksichtigt werden muß, daß eine höhere Wärmeentwicklung auch durch geänderte Selektivitäten zwischen Selektiv- und Totaloxidation hervorgerufen werden kann.

$$\dot{Q}_R = \dot{n}_{0,C_2H_4} \cdot U_{C_2H_4} \cdot [S_{EO \rightarrow C_2H_4} \cdot \Delta H_{R1} + S_{CO_2 \rightarrow C_2H_4} \cdot \Delta H_{R2}] \quad \text{Gl. 6-1}$$

Wie bereits gezeigt wurde, sinkt aber der Anteil der Totaloxidation im Temperaturbereich der Aktivitätsabnahme mit zunehmender Masse ab (Abb. 6-8), so daß sich letztlich der Anstieg der DTA-Signale über einen gesteigerten Umsatz erklärt.

Unter den gewählten Bedingungen liegen die Aktivitätsminima im Temperaturbereich von 350 bis 390 °C. Hier beginnt bereits eine Überlagerung des Prozesses durch die Reaktionen am Pt-Probenhalter, so daß sich die zu beobachtende Verschiebung der Minima zu tieferen Temperaturen einer gesicherten Beschreibung entzieht. Eine Subtraktion des DTA-Signals der Blindmessung (ohne Katalysator) ist aufgrund von Wärmeaustauschvorgängen und des Regelungsprinzips der Thermowaage nicht sinnvoll. Die Temperaturen der Aktivitätsminima liegen bei den im Mikroreaktor durchgeführten TP-Reaktionen im Bereich von 280 - 340 °C, d. h. bei deren Interpretation müssen sehr wahrscheinlich die bereits diskutierten Übertemperaturen berücksichtigt werden. Den exakten Temperaturbereich einzugrenzen, in dem die Aktivitätsabnahme stattfindet, gestaltet sich bei heterogen katalysierten Reaktionen mit großer Wärmetönung generell als schwierig. Grund dafür ist, daß die tatsächlichen Temperaturen der Aktivzentren an der Oberfläche oder im Inneren des Katalystors i. d. R. nicht meßbar sind.

Die annähernd äquivalenten Höhen der zweiten DTA-Maxima zeigen, daß dabei die am Katalysator produzierten Wärmeströme unabhängig von der Katalysatormenge gleich groß sind. Unter den Strömungsbedingungen in der

TG/DTA-Meßanordnung stellt sich bei höherer Temperatur vermutlich ein maximal erzielbarer Umsatz ein (stofftransportbedingt). In der verwendeten TG/DTA-Meßanordnung wird der Katalysator nicht durchströmt, sondern überströmt. Am Ausgang der Waage wird der Umsatz somit nicht maximal sein. Vermutlich existiert aber eine maximal erreichbare Reaktionsgeschwindigkeit, da durch den Strömungszustand eine Stoffübergangshemmung zu erwarten ist und zusätzlich die Konzentrationen durch die stetig steigende Temperatur absinken.

Eine nähere Betrachtung der thermogravimetrischen Signale lieferte ein interessantes Ergebnis. Im Temperaturbereich, in dem die Aktivität des Katalysators absinkt (nach dem ersten DTA-Maximum), findet eine Massenzunahme statt. Diese kann bei genügend hoher Katalysatoreinwaage auch im DTG-Signal beobachtet werden (s. Abb. 6-11).

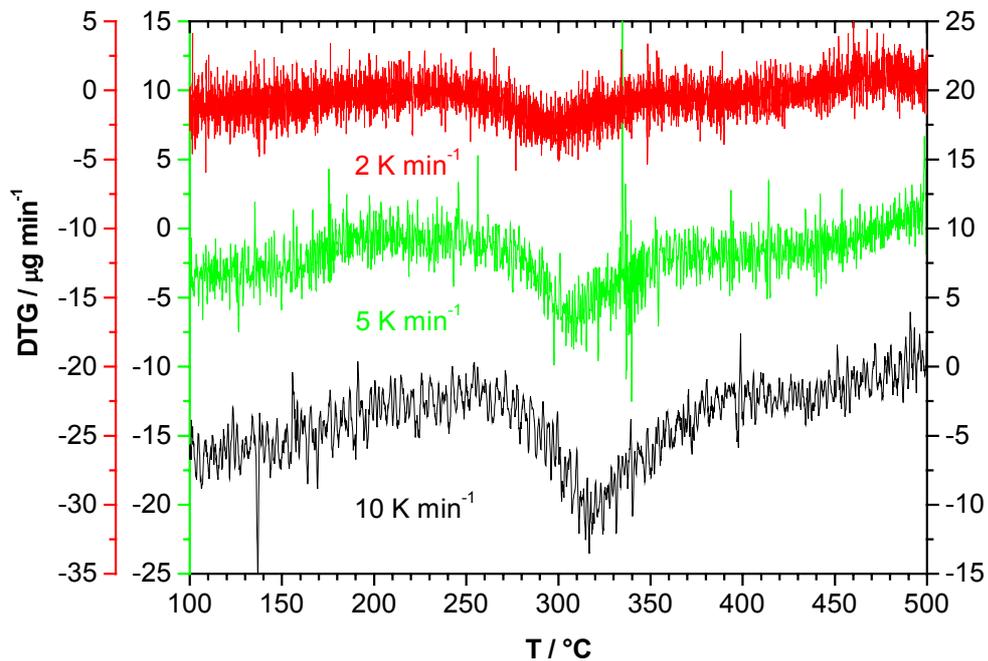


Abb. 6-11 DTG-Signale aus TP-Reaktionen am technischen EO-Katalysator bei unterschiedlichen Heizraten, Einwaagen: 40 mg, Volumenstrom: 100  $\text{NmL min}^{-1}$ ,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 10\%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 5\%$ .

Mit steigender Heizrate wird dieser Prozess im DTG-Signal immer ausgeprägter. Gleichzeitig findet (aufgrund der erhöhten Heizrate) eine Verschiebung zu höheren Temperaturen statt. Dieses ist typisch für thermische Analysen von Reaktionsvorgängen, die brutto betrachtet eine positive Aktivierungsenergie aufweisen.

Im Gegensatz dazu erscheint die Massenzunahme mit sinkender Heizrate im TG-Signal ausgeprägter (s. Abb. 6-12), da die bei Temperaturänderungen immer vorhandene Drift des TG-Signals abnimmt.

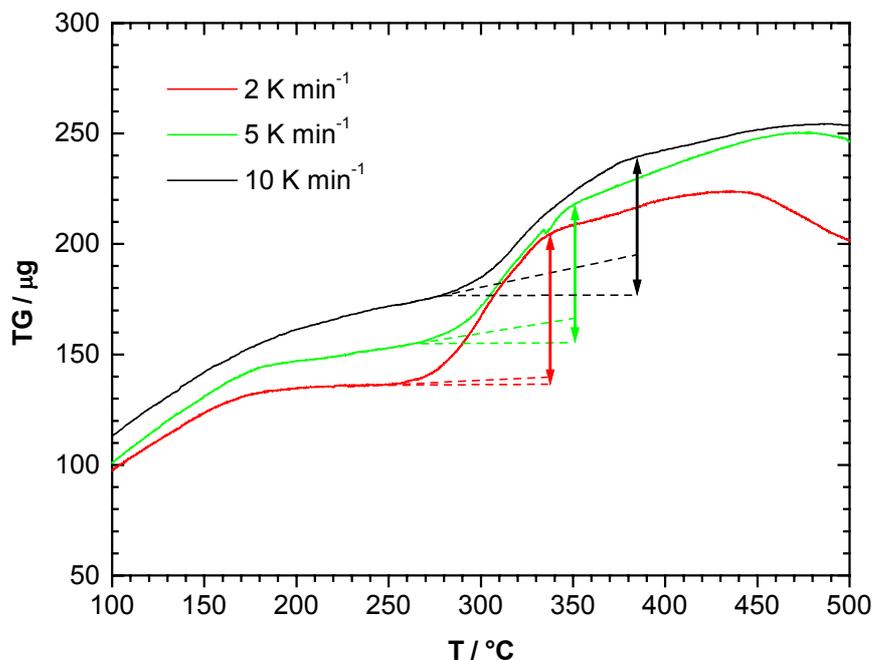


Abb. 6-12 TG-Signale aus TP-Reaktionen am technischen EO-Katalysator bei unterschiedlichen Heizraten, Einwaagen: 40 mg, Volumenstrom: 100 NmL min<sup>-1</sup>,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 10\%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 5\%$ .

Eine Quantifizierung der Massenänderung, die während der temporären Aktivitätsabnahme auftritt wird durch die Drift des TG-Signals erschwert. Die reinen Änderungen der Massen (Pfeile in Abb. 6-12) sind in Tab. 6-2 aufgeführt. Bei den

in Tab. 6-3 aufgeführten Werten wurde eine Korrektur durch Extrapolation des „driftenden“ TG-Signals durchgeführt (vgl. Abb. 6-12, gestrichelte Linien). Die Werte fallen dadurch niedriger aus.

Tab. 6-2 Absolute und relative Änderungen der TG-Signale während der Aktivitätsabnahme ohne Berücksichtigung der Signaldrift (vgl. Abb. 6-12); EO-Kat.(II), Volumenstrom:  $100 \text{ NmL min}^{-1}$ ,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 10 \%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 5 \%$ .

$\beta / \text{K min}^{-1}$	$m_{\text{Kat}} / \text{mg}$	$\Delta \text{ TG} / \mu\text{g}$	$\frac{\Delta \text{ TG}}{m_{\text{Kat}}} / \%$	$\frac{\Delta \text{ TG}}{m_{\text{Ag}}} / \%$
2	43,6	68	0,16	0,92
5	39,7	62	0,16	0,92
10	40,8	61	0,15	0,88

Tab. 6-3 Absolute und relative Änderungen der TG-Signale während der Aktivitätsabnahme bei Extrapolation der Signaldrift (vgl. Abb. 6-12); EO-Kat.(II), Volumenstrom:  $100 \text{ NmL min}^{-1}$ ,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 10 \%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 5 \%$ .

$\beta / \text{K min}^{-1}$	$m_{\text{Kat}} / \text{mg}$	$\Delta \text{ TG} / \mu\text{g}$	$\frac{\Delta \text{ TG}}{m_{\text{Kat}}} / \%$	$\frac{\Delta \text{ TG}}{m_{\text{Ag}}} / \%$
2	43,6	65	0,15	0,88
5	39,7	51	0,13	0,76
10	40,8	46	0,11	0,66

Im Zusammenhang mit der beobachteten Massenzunahme stellte sich die Frage, ob eine Belegung des Katalysators (z. B. Verkokung) oder ein Einbau von Sauerstoff in das Silberinnere als Ursache in Frage kommt. Dazu erfolgte in weiteren TG/DTA-Experimenten ein Abbruch der TP-Reaktionen nach dem ersten DTA-Maximum durch eine isotherme Folgebehandlung mit verschiedenen

Gasmischungen. Die Bedingungen wurden derart gewählt, daß zunächst die TP-Reaktionen mit einer konstanten Heizrate von  $5 \text{ K min}^{-1}$  in Anwesenheit von Ethen und Sauerstoff bis  $380 \text{ °C}$  durchgeführt wurden (Katalysatormassen ca. 40 mg). Anschließend wurde bei konstanter Temperatur nur noch eines der beiden Edukte zugeführt (s. Abb. 6-13, oxidative und reduktive Route). Im Fall der reduktiven Folgebehandlung wurde während der Haltephase bei  $380 \text{ °C}$  Ethen gegen Wasserstoff ausgetauscht.

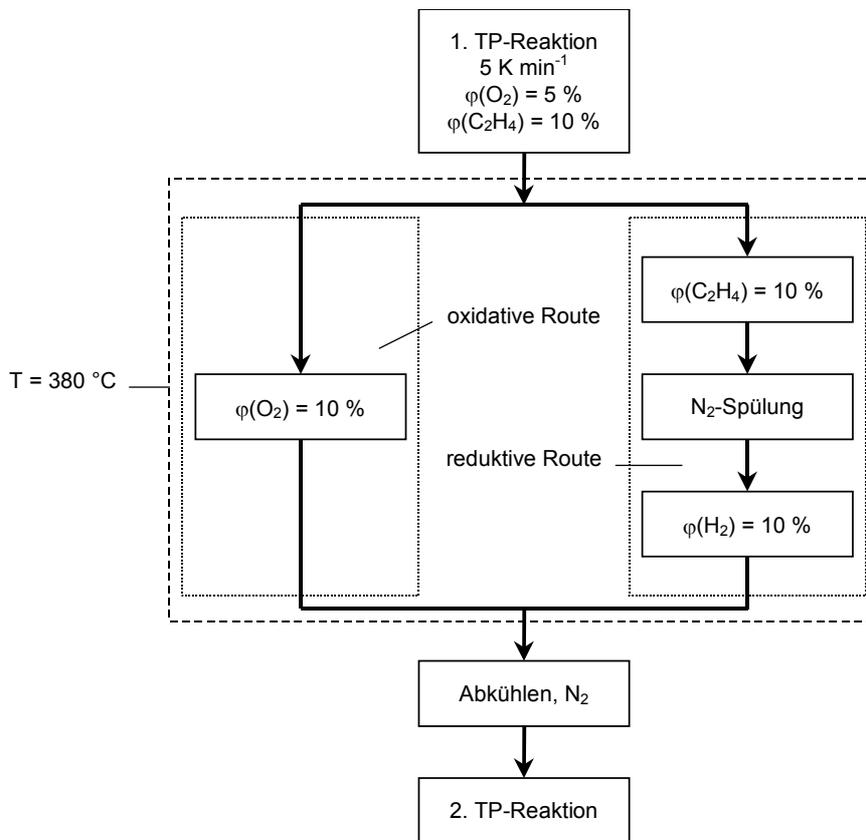


Abb. 6-13 Schema zur oxidativen und reduktiven Folgebehandlung nach Abbruch der TP-Reaktion bei  $380 \text{ °C}$ .

In Abb. 6-14 sind die zugehörigen TG-Signale dargestellt.

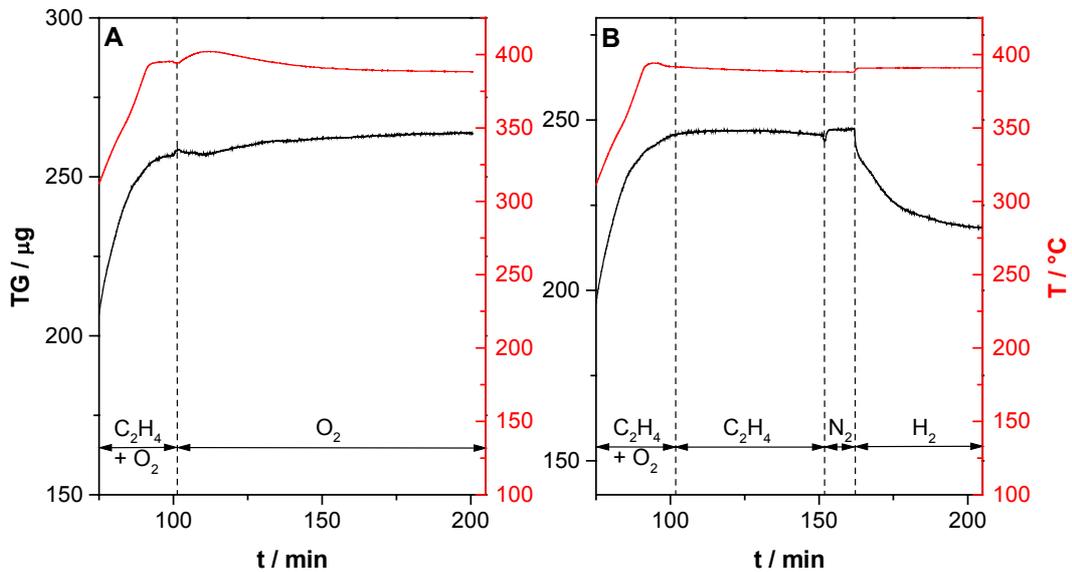


Abb. 6-14 Thermogravimetrische Signale bei Abbruch der TP-Reaktionen nach dem ersten DTA-Maximum am technischen EO-Katalysator (Einwaage: 40 mg, Volumenstrom: 100 NmL min<sup>-1</sup>, links: oxidative Folgebehandlung, rechts: reduktive Folgebehandlung (vgl. Abb. 6-13).

Die reduktive Folgebehandlung mit Ethen zeigt keinen Einfluß. Das TG-Signal bleibt dabei konstant. Im Gegensatz dazu führt die Wasserstoffbehandlung zu einer signifikanten Massenabnahme (Abb. 6-14 B). Eine Analyse der Reaktionsprodukte gelang im Rahmen der Empfindlichkeit des nachgeschalteten Massenspektrometers nicht. Wäre eine vorhergehende Verkokung die Ursache für die beobachtete Massenzunahme, so sollte die oxidative Behandlung zu einem Abbrand der Deposite führen. Dieses ist nicht zu beobachten. Nach dem Umstellen auf Sauerstoff ( $\varphi_{\text{O}_2} = 10\%$ ; Rest N<sub>2</sub>) bleibt die Katalysatormasse näherungsweise konstant (Abb. 6-14 A).

Bezogen auf den Silberanteil des Katalysators liegen die relativen Massenänderungen im Bereich von 0,7 bis 0,9 % (Tab. 6-2). Geht man davon aus, daß die Massenzunahme durch einen Sauerstoffeinbau am Silber begründet ist,

so entspräche dies einem molaren Verhältnis von Silber zu Sauerstoff von 33 bis 43.

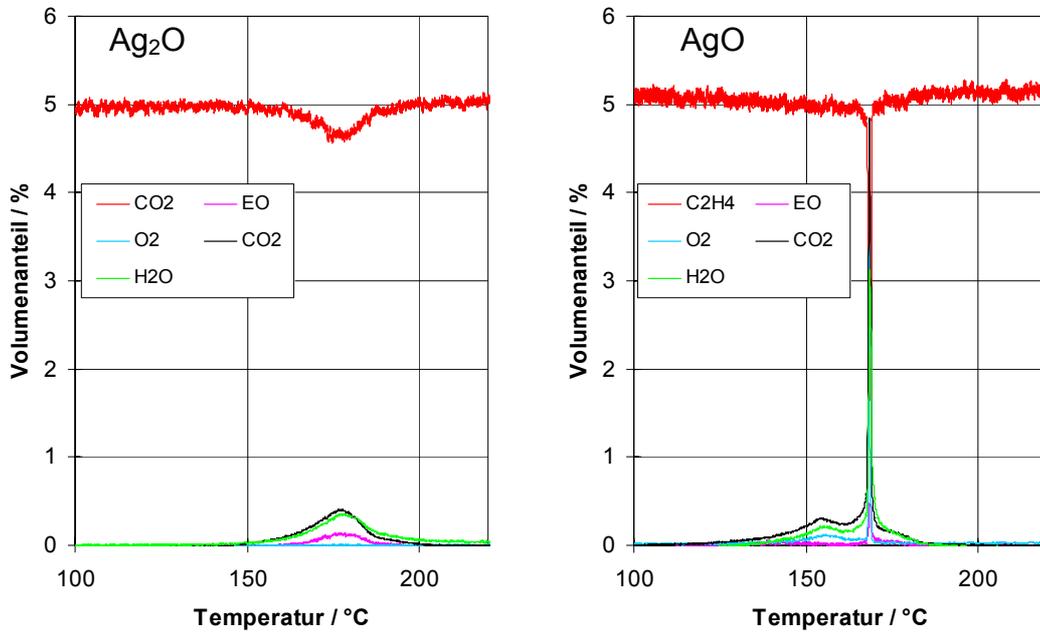


Abb. 6-15 TP-Reduktion der Silberoxide (links  $\text{Ag}_2\text{O}$ , rechts  $\text{AgO}$ ) mit Ethen, Einwaagen 20 mg,  $2 \text{ K min}^{-1}$ , Volumenstrom  $20 \text{ NmL min}^{-1}$ ,  $\varphi(\text{C}_2\text{H}_4) = 5 \%$ .

Die Bildung von stöchiometrischen Silberoxiden ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{AgO}$ ) kann eher ausgeschlossen werden. Silber(I)- und Silber(II)oxid zersetzen sich in Anwesenheit von Ethen bei deutlich niedrigeren Temperaturen (Abb. 6-15).

#### 6.1.4 Variation der Eduktanteile

In den TP-Reaktionen ändern sich die Volumenanteile der Edukte durch Reaktionen und die Konzentrationen sowohl durch Reaktionen als auch durch die Temperaturänderung, den isobaren Fall vorausgesetzt. Zur Untersuchung des

Einfluss der Konzentrationen wurden die TP-Reaktionen mit unterschiedlichsten Eduktzusammensetzungen durchgeführt.

Für das untersuchte Regime ( $p = 1 \text{ bar}$ ,  $2,5 < \varphi_0(\text{O}_2) < 10 \%$ ,  $5 < \varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) < 15 \%$ ) hängen die Reaktionsgeschwindigkeiten sowohl von der Ethen- als auch von der Sauerstoffkonzentration ab. Beide Eduktkonzentrationen wirken sich auf die Bildungsgeschwindigkeiten des Epoxids und der Totaloxidationsprodukte aus. Sowohl die Steigerung der Sauerstoffkonzentration als auch der Ethenkonzentration führen zu einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit.

Abb. 6-16 resultiert aus zwei TP-Reaktionen, bei denen sich die Ethenanteile am Reaktoreingang um den Faktor zwei unterscheiden (10 u. 5 %). Der Eingangsanteil an Sauerstoff war konstant. Zum besseren Vergleich sind die Verhältnisse zwischen den Volumenanteilen aus den beiden Messungen dargestellt. Deren Werte entsprechen auch den Konzentrationsverhältnissen.

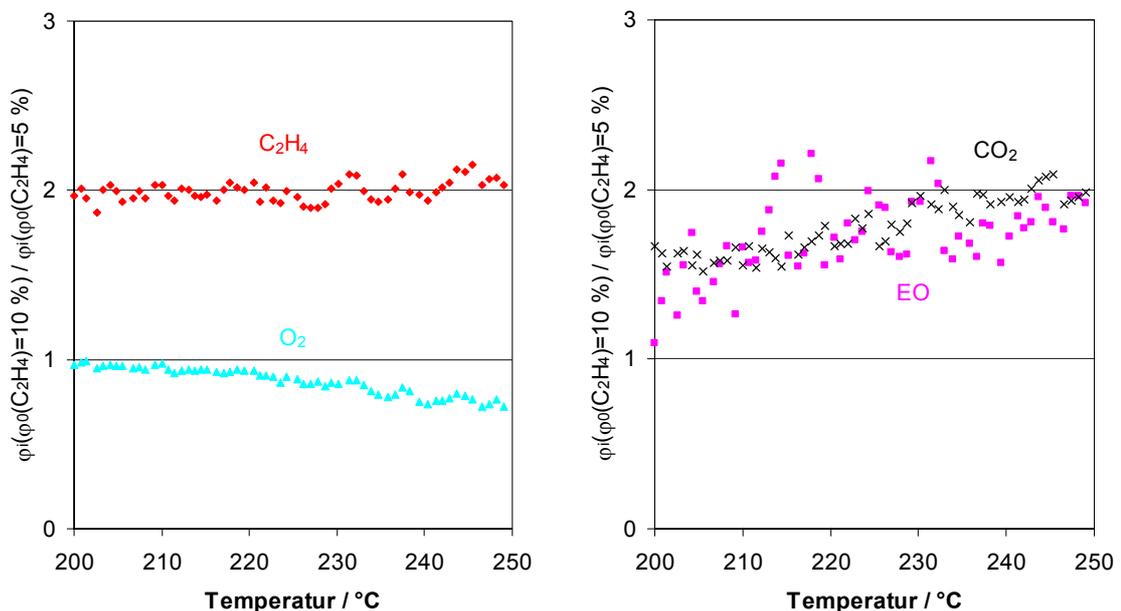


Abb. 6-16 Verhältnisse der Reaktantenvolumenanteile aus zwei TP-Reaktionen am technischen EO-Katalysator, die mit unterschiedlich hohen Eingangsanteilen an Ethen (Faktor 2) durchgeführt wurden. Einwaagen: 100 mg, Volumenstrom: 20 NmL min<sup>-1</sup>,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 10$  bzw. 5 %,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5$  %.

Das Verhältnis der Ethenanteile ist nahezu konstant, während sich das der Sauerstoffanteile mit zunehmender Temperatur erniedrigt. Dies ist dadurch begründet, daß der Sauerstoff in Hinblick auf die Totaloxidation die Unterschlußkomponente darstellt. Die Produktverhältnisse von Ethenoxid und Kohlendioxid werden durch die Änderung des Ethenanteils ungefähr im gleichen Maße beeinflusst. Beide steigen mit der Temperatur an und besitzen im Bereich von 200 bis 250 °C Werte von ca. 1,6 bis 2,0. Hieraus läßt sich eine Reaktionsteilordnung für Ethen von 0,7 bis 1,0 abschätzen. Für höhere Temperaturen läßt sich aus den TP-Experimenten aufgrund des temporären Desaktivierungsphänomens keine Aussage treffen.

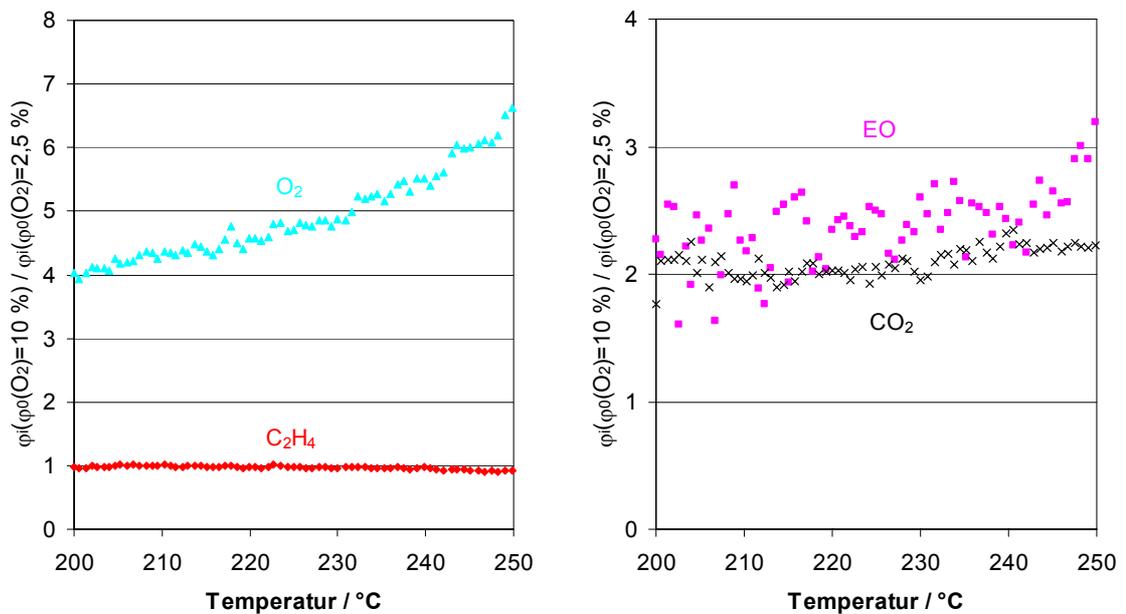


Abb. 6-17 Verhältnisse der Reaktantenvolumenanteile aus zwei TP-Reaktionen am technischen EO-Katalysator, die mit unterschiedlich hohen Eingangsanteilen an Sauerstoff (Faktor 4) durchgeführt wurden. Einwaagen: 100 mg, Volumenstrom: 20 NmL min<sup>-1</sup>,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 15\%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 10$  bzw. 2,5 %.

Ebenso wie der Ethenanteil wirkt sich der Volumenanteil des Sauerstoffs im gleichen Maß auf die Epoxidation und Totaloxidation aus. Eine Erhöhung des Volumenanteils an Sauerstoff am Reaktoreingang um den Faktor vier (2,5 auf

10 %) führte zu einer Verdopplung des Verhältnisses der Kohlendioxidanteile. Das Verhältnis der Volumenanteile an Ethylenoxid zeigt sich wiederum temperaturabhängig und beträgt ca. 2,0 bis 2,8 im Bereich von 200 bis 250 °C. Die Reaktionsteilordnungen für Sauerstoff würden demnach für den Totaloxidationsweg bei 0,5 und für die Selektivoxidation zwischen 0,5 und 0,7 liegen. Gebrochene Teilordnungen sind typisch für heterogen katalysierte Reaktionen und liefern Hinweise auf einen komplexen Reaktionsmechanismus. Speziell die ermittelte Teilordnung beim Sauerstoff von 0,5 könnte durch die dissoziative Adsorption des Sauerstoffs begründet sein.

### 6.1.5 Variation der Heizrate

Eine weitere Einflußgröße auf die Ergebnisse der TP-Reaktionen ist die Heizrate. Deren Variation führt bei der Ethenoxidation zu geänderten Reaktantenverläufen. Exemplarisch sind in Abb. 6-18 zwei TP-Reaktionen dargestellt, bei denen sich die Heizraten um den Faktor 2,5 unterscheiden.

Mit der geänderten Heizrate verändern sich die Temperaturlagen der Extremwerte, die durch den bereits beschriebenen Desaktivierungsvorgang bedingt sind. So verschiebt sich z. B. das Maximum im Volumenanteil an Ethylenoxid bei der größeren Heizrate zu höheren Temperaturen (hier: 333 auf 362 °C). Gleiches gilt für die temporären Maxima in den Volumenanteilverläufen des Kohlendioxids. Rechnet man den Temperaturunterschied zwischen den Maxima im Kohlendioxid- und Ethylenoxidanteil ( $\Delta T = (333 - 287 \text{ °C}) = 46 \text{ °C}$  bei  $2 \text{ K min}^{-1}$  und  $\Delta T = (362 - 267 \text{ °C}) = 95 \text{ °C}$  bei  $5 \text{ K min}^{-1}$ ) auf eine Zeitskala um, so erniedrigt sich die Dauer des Desaktivierungsvorgangs von ca. 23 min ( $2 \text{ K min}^{-1}$ ) auf 18 min ( $5 \text{ K min}^{-1}$ ).

Die Temperaturlage des Maximum im Selektivitätsverhältnis zwischen Ethylenoxid und Kohlendioxid (ca. 320 °C) verändert sich kaum.

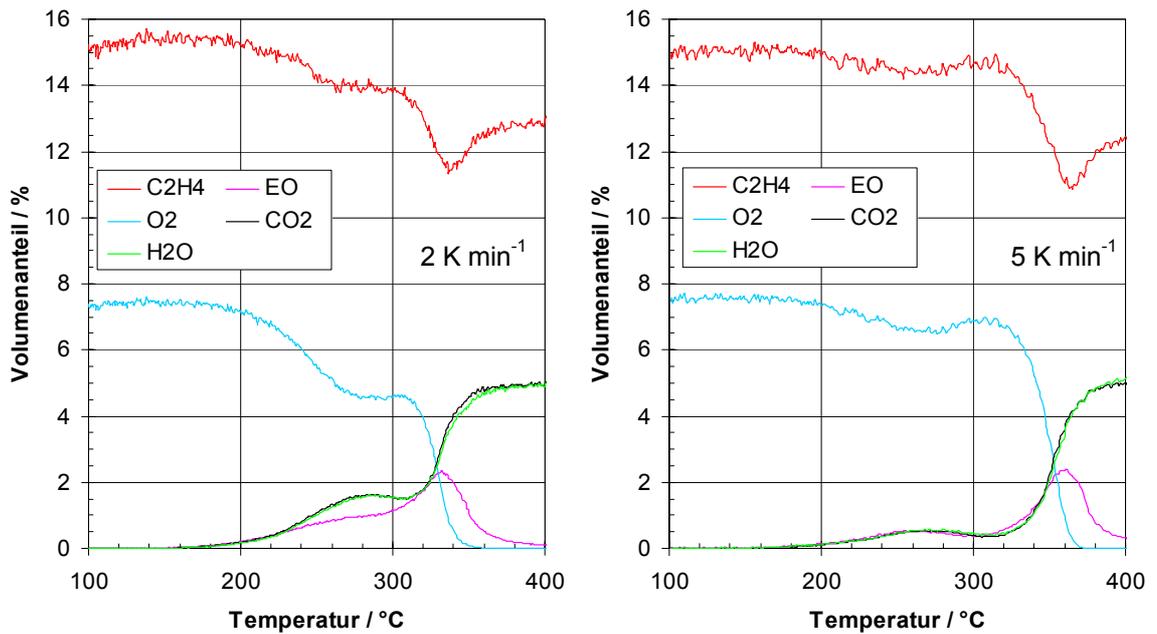


Abb. 6-18 TP-Reaktionen mit unterschiedlichen Heizraten (links: 2 K min<sup>-1</sup>; rechts: 5 K min<sup>-1</sup>) am technischen EO-Katalysator; Einwaagen: 100 mg, Volumenstrom: 20 NmL min<sup>-1</sup>,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 15\%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5\%$ .

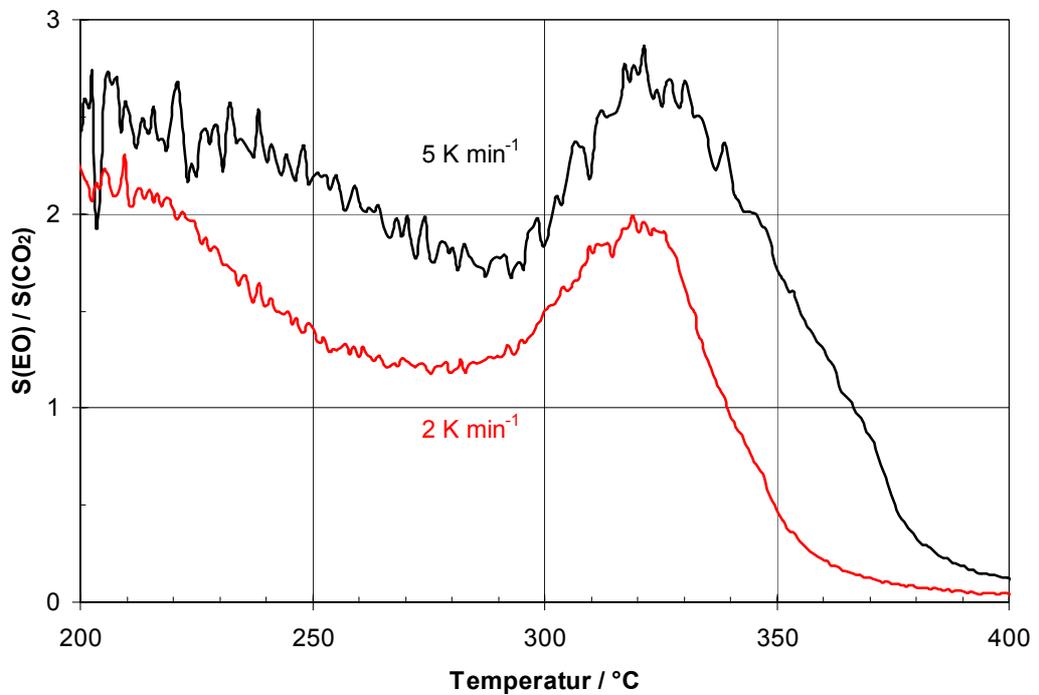


Abb. 6-19 Verhältnis der Selektivitäten zwischen Selektiv- und Totaloxidation bei unterschiedlicher Heizrate (TP-Reaktionen in Abb. 6-18).

Unklar ist, warum das Reaktionssystem bei der kleineren Heizrate aktiver ist (s. Abb. 6-18 unterhalb 340 °C). Da in diesem Zusammenhang die Ethylenoxidselektivitäten niedriger ausfallen (Abb. 6-19), besteht ein möglicher Erklärungsansatz darin, daß sich die Kinetik der Belegung bzw. der Belegungsgrad mit der (oder den) aktiven Sauerstoffspezies verändert. Eine Erhöhung der Anzahl an nächst benachbarten Sauerstoffatomen könnte dann die Totaloxidation favorisieren.

Die sich mit der Heizrate ändernden Selektivitätsverhältnisse wären für weiterführende Arbeiten interessant. Eventuell besteht hier die Möglichkeit eine Selektivitätsverbesserung zu erreichen, wie z. B. durch eine periodische Temperaturführung im technisch interessanten Bereich ( $T < 220$  °C).

#### **6.1.6 Vergleich der TP-Reaktionen an reinem und geträgertem Silber**

Da es sich bei dem technischen EO-Katalysator um ein geträgertes System (Ag auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) handelt, wurden Referenzexperimente mit den entsprechenden Einzelkomponenten durchgeführt. Im untersuchten Temperatursektor (bis max. 500 °C) zeigte sich an reinem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  keine Reaktion zwischen Ethen und Sauerstoff (Blindmessung).

Das katalytische Verhalten der reinen Silberpulver (Kap. 5) ist dem des geträgerten Systems ähnlich. Zum Vergleich sind in Abb. 6-20 TP-Reaktionen dargestellt, bei denen die eingesetzte Silbermenge (100 mg) jeweils konstant war.

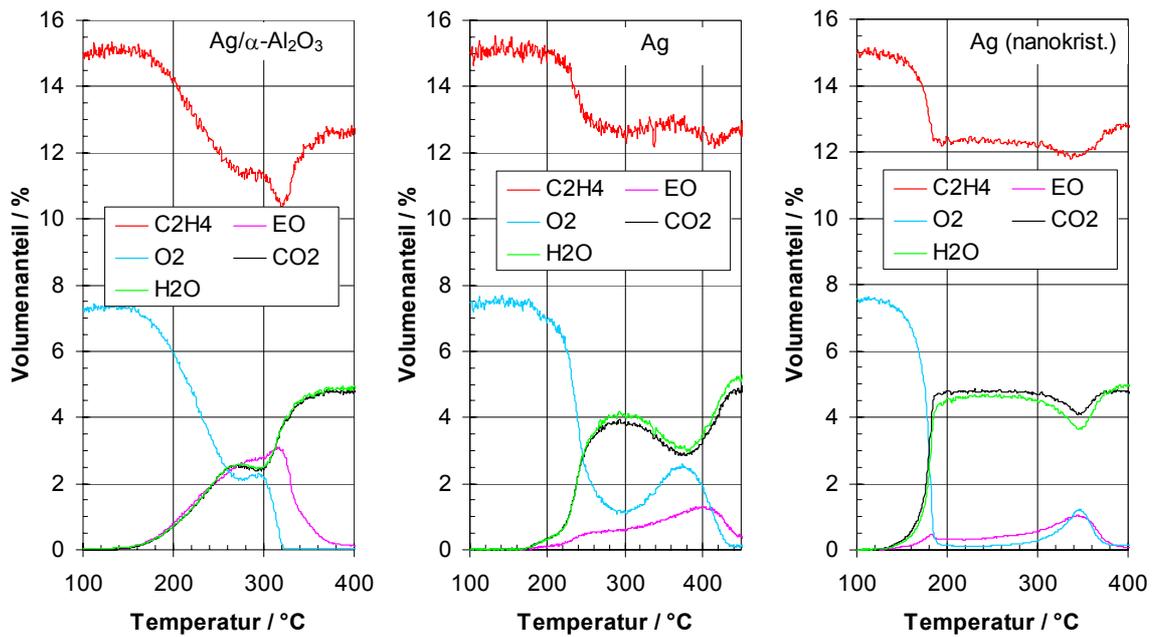


Abb. 6-20 TP-Reaktionen an unterschiedlichen Ag-Katalysatoren (links: 600 mg technischer EO-Katalysator (17 % (g g<sup>-1</sup>) Ag), Mitte: 100 mg kommerzielles Ag-Pulver (Fa. Tridelta), rechts: 100 mg Ag (nanokrist., via IGC), Volumenstrom: 20 NmL min<sup>-1</sup>,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 15\%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5\%$ ).

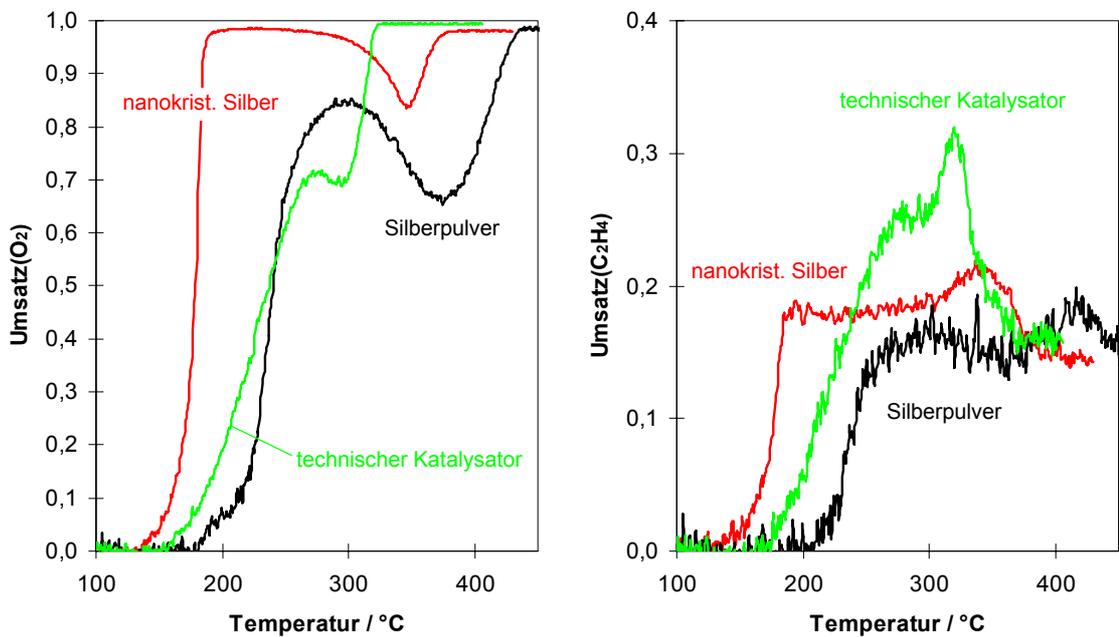


Abb. 6-21 Sauerstoff und Ethenumsätze aus TP-Reaktionen an unterschiedlichen Ag-Katalysatoren (grün: 600 mg technischer EO-Katalysator (17 % (g g<sup>-1</sup>) Ag); schwarz: 100 mg kommerzielles Ag-Pulver (Fa. Tridelta); rot: 100 mg Ag (nanokrist., via IGC); Volumenstrom: 20 NmL min<sup>-1</sup>,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 15\%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5\%$ ).

Hauptsächlich unterscheiden sich die verschiedenen Silberkatalysatoren in ihrem Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten (Abb. 6-21). Betrachtet man zunächst die katalytische Aktivität, so ergibt sich für Temperaturen unterhalb 240 °C die folgende Reihe:

„normales“ Ag-Pulver < technischer EO-Kat. < nanokristallines Ag-Pulver.

Hinsichtlich der reinen Silbermaterialien korreliert dies mit der spezifischen Oberfläche, die für das mittels Intergaskondensation präparierte Pulver am größten ist (Ag:  $0,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ; Ag mittels IGC:  $3,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Für das auf Aluminiumoxid geträgerte Silber ist die reine Silberoberfläche unbekannt. Die Partikel- und mittleren Kristallitgrößen (aus REM und XRD) liegen für den technischen EO-Katalysator und das mittels IGC präparierte Silber in der gleichen Größenordnung (Kap. 5). Eine Abschätzung der Oberfläche über die Partikelgröße ist unbefriedigend, da zum einen die Dispersion bzw. Partikelgrößenverteilung benötigt wird und zum anderen aufgrund der Präparationsroute (Imprägnierung) nur ein Teil des Silbers für die Katalyse zugänglich ist. Eine Ermittlung über die Sauerstoff-Chemisorption wurde nicht in Erwägung gezogen, da sich durch Lösen von Sauerstoff im Silber falsche Ergebnisse ergeben können [Cam-88].

An allen drei Katalysatoren ist die temporäre Desaktivierung zu beobachten. Dieser Effekt ist also eine Eigenschaft, die beim technischen Katalysator der Aktivkomponente Silber zugeordnet werden kann. Der Zeitintervall, in dem die Umsetzungsgeschwindigkeiten zurückgedrängt werden, ist allerdings je nach Probenmaterial unterschiedlich. Am größten ist er beim reinen Silberpulver. Da dessen spezifische Oberfläche am geringsten ist, liefert dies einen Hinweis darauf, daß eventuell das Verhältnis zwischen den Atomen an der Oberfläche und im Inneren (Bulk) der Silberpartikel eine Rolle spielt.

Wie erwartet sind die Selektivitäten zum Ethylenoxid am technischen Katalysator höher als an den Silberpulvern. Interessant ist aber, daß sich an allen drei Materialien durch die temporäre Desaktivierung Extrema bzw. speziell ein lokales Maximum im Selektivitätsverlauf bzgl. der Ethylenoxidbildung ergibt.

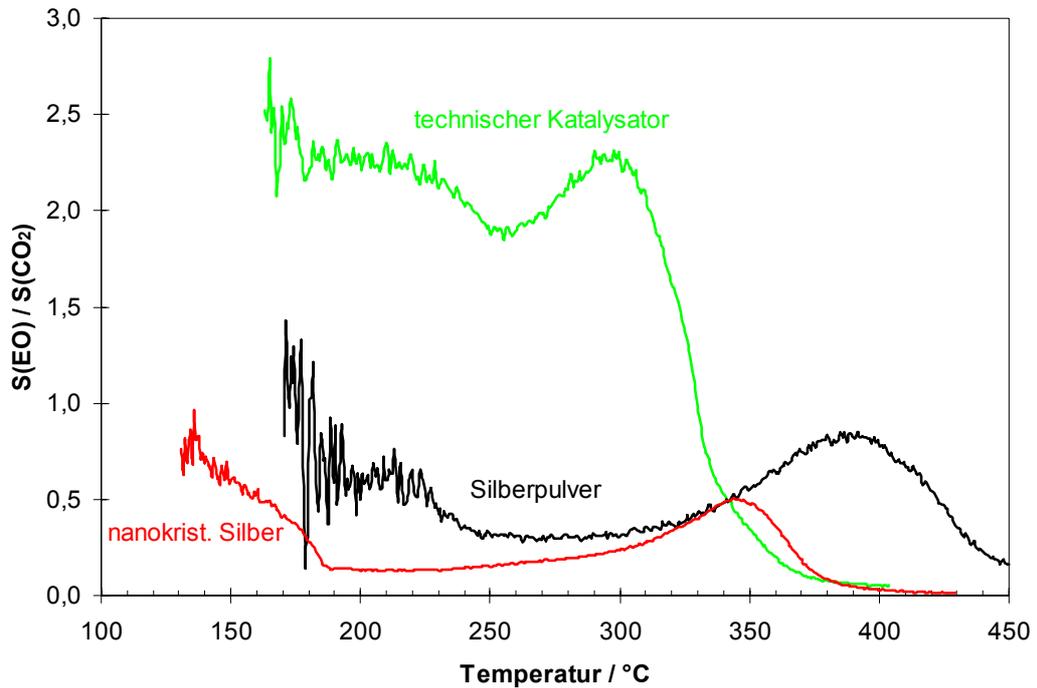


Abb. 6-22 Selektivitätsverhältnisse (EO zu  $\text{CO}_2$  bezogen auf  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) aus TP-Reaktionen an unterschiedlichen Ag-Katalysatoren (grün: 600 mg technischer EO-Katalysator ( $17\% \text{ (g g}^{-1}) \text{ Ag}$ ); schwarz: 100 mg kommerzielles Ag-Pulver (Fa. Tridelta); rot: 100 mg Ag (nanokrist., via IGC); Volumenstrom:  $20 \text{ NmL min}^{-1}$ ,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 15\%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5\%$ .

Ein wichtiger Zusammenhang ergibt sich bei der Betrachtung der Reaktantenverläufe, der mittels IGC präparierten Proben (Abb. 6-20 rechts). Deren hohe Aktivität führt bereits ab ca.  $200\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer vollständigen Umsetzung des Sauerstoffs. Die temporäre Desaktivierung findet jedoch erst bei höheren Temperaturen statt. Hieraus lässt sich ableiten, daß eine gasseitige Stofftransporthemmung bzgl. Sauerstoff als Ursache für das Desaktivierungsphänomen sehr wahrscheinlich ausgeschlossen werden kann.

### 6.1.7 Irreversible und temporäre Desaktivierung

Bei den reinen Silberpulvern zeigte sich nach dem Ausbau, daß mitunter ein Sintern der Probenmaterialien stattfand. Besonders extrem war dies bei den mittels IGC präparierten Proben zu beobachten. Dementsprechend fiel in weiteren, hintereinander durchgeführten TP-Reaktionszyklen die katalytischen Aktivität niedriger aus, d. h. die Vorgänge am Katalysator werden durch eine irreversible Desaktivierung überlagert. Inwieweit diese während der jeweils zuerst durchgeführten TP-Reaktion fortschreitet, hängt von vielen Größen ab, wie z. B. der Heizrate, der Endtemperatur, der Gaszusammensetzung und vom Probenmaterial selbst. Exemplarisch sind in Abb. 6-23 zwei konsekutiv durchgeführte TP-Reaktionen für das reine Silberpulver (Fa. Tridelta) dargestellt.

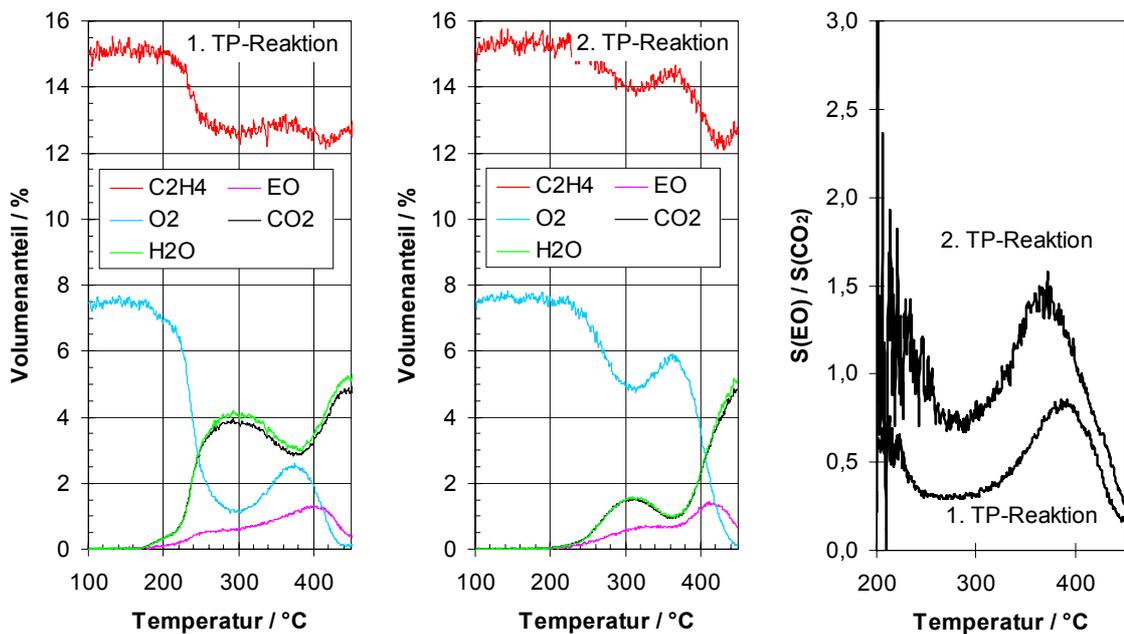


Abb. 6-23 Erste u. darauf folgende TP-Reaktion am reinen Silberpulver (Fa. Tridelta), Einwaage: 100 mg; Volumenstrom: 20 NmL min<sup>-1</sup>,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 15\%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5\%$ .

Die irreversible Desaktivierung äußert sich dabei durch eine Absenkung der Umsätze unterhalb von 400 °C. Auffällig ist, daß insgesamt gesehen fast nur die

Reaktionsgeschwindigkeit der Totaloxidation absinkt und dementsprechend die Epoxidselektivität ansteigt. Die Geschwindigkeit der Epoxidbildung ist trotz der „Reaktions- und Temperaturhistorie“ sowohl in der ersten als auch in darauf folgenden TP-Reaktionen annähernd gleich. Dieses würde bedeuten, daß die irreversible Desaktivierung bevorzugt solche Oberflächenplätze am Silber betrifft, die eher die Totaloxidation begünstigen.

Für den eingefahrenen, technischen EO-Katalysator gilt dieses nicht. Hierbei ergibt sich nach der Belastung im ersten TP-Reaktionszyklus (bis 500 °C) eine Aktivitätssteigerung, die sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen ebenfalls als irreversibel zeigte, und eine Absenkung der Epoxidselektivität. Für eine Erklärung könnte die Vorbehandlung des Katalysators in Betracht kommen, die im Bypass einer industriellen EO-Anlage unter Zusatz von Spuren an Dichlorethan stattfand. Dichlorethan ist ein Moderator der sich auf die Ethenoxidation selektivitätssteigernd, jedoch inhibierend auswirkt. Es ist bekannt, daß sich dabei Chlorspezies an der Oberfläche adsorbieren, die sich mitunter in oberflächennahe Bereiche einlagern [San-97]. Würde es unter den Bedingungen der TP-Reaktions-Experimente zu einem Chlorausstrag kommen, so könnte dies eine „Reaktivierung“ zur Folge haben. Der genaue Grund ist allerdings noch nicht geklärt.

Am technischen Katalysator sind die lokalen Extrema in den Volumenanteilen der Reaktanten (temporäre Desaktivierung) nur während der erst durchgeführten TP-Reaktion zu beobachten. Bereits im zweiten Zyklus zeigt sich ein Reaktionsverlauf, der aufgrund des für Partialoxidationen typischen „Dreieckschemas“ (Parallelreaktion zu Ethylenoxid und Totaloxidationsprodukten sowie Folgeoxidation des Ethylenoxids) zu erwarten wäre. Dabei bildet sich lediglich im Ethylenoxidanteil ein Maximum aus. Am reinen Silberpulver ist die temporäre Desaktivierung zwar noch in darauf folgenden durchgeführten Zyklen zu erkennen, nimmt aber stetig ab.

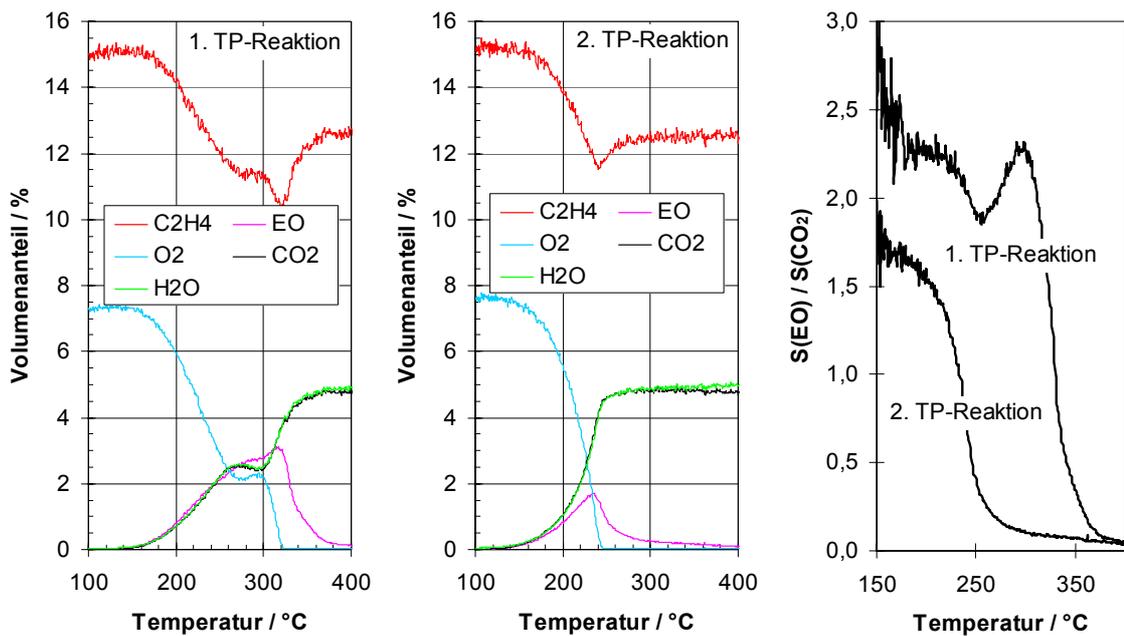


Abb. 6-24 Erste und darauf folgende TP-Reaktion am technischer EO-Katalysator, Einwaage: 600 mg (bei 17 % Ag entspricht dies 100 mg Ag); Volumenstrom: 20 NmL min<sup>-1</sup>,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 15\%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5\%$ .

Der Grenzwert des Selektivitätsverhältnisses zwischen Ethylenoxid und Kohlendioxid strebt nach den ersten TP-Reaktionen sowohl am reinen Silberpulver als auch am technischen EO-Katalysator gegen 1,7. Das bedeutet, die Endzustände des Silbers sind bei beiden Proben aus katalytischer Sicht für die Epoxidation als äquivalent einzustufen. Das Verschwinden der temporären Desaktivierung wurde schon genannt, sollte aber als weitere Gemeinsamkeit noch einmal hervorgehoben werden.

## 6.2 Propenoxidation

Im Gegensatz zur Ethenoxidation sind die Epoxidselektivitäten bei der Direktoxidation von Propen verschwindend gering. Am Reaktorausgang werden

als Produkte fast ausschließlich Wasser und Kohlendioxid detektiert. Zum Vergleich sind in Abb. 6-25 die TP-Reaktionen der beiden Olefine dargestellt.

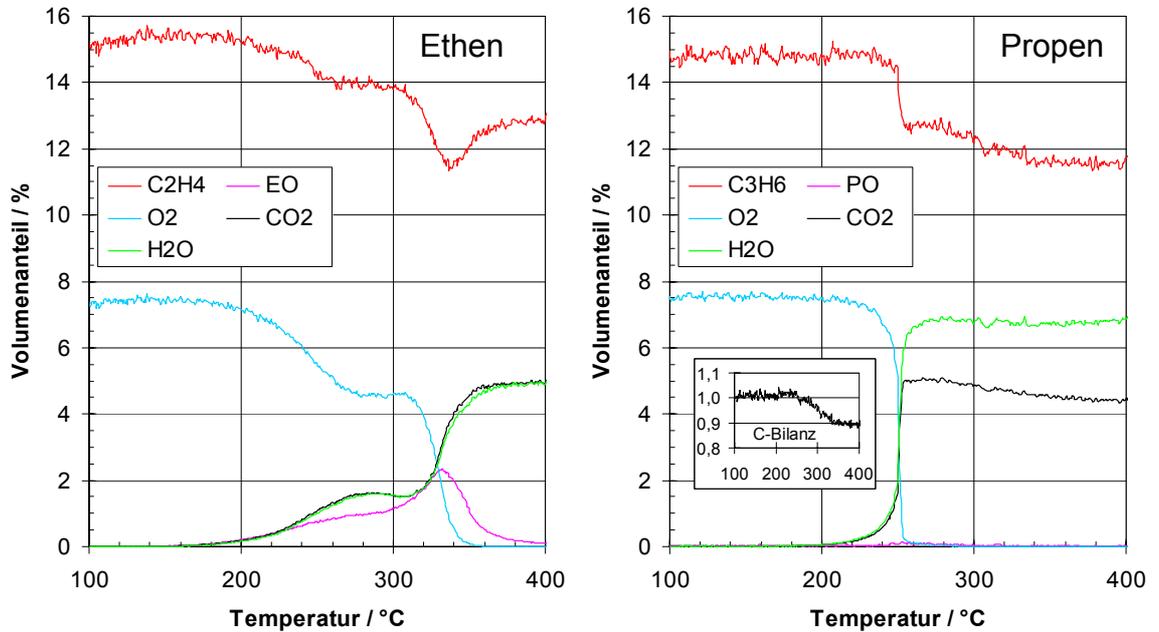
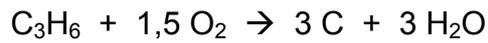


Abb. 6-25 Vergleich zwischen den TP-Reaktionen mit Ethen (links) und Propen (rechts) am technischen EO-Katalysator (II); Einwaagen: 100 mg, Volumenstrom: 20 NmL min<sup>-1</sup>,  $\varphi_0(\text{Olefin}) = 15\%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5\%$ .

Ein vollständiger Umsatz an Sauerstoff führt im Fall der Propenoxidation zur einer Verkokung des Katalysators. Dieses zeigte sich nach den Experimenten augenscheinlich durch eine Schwärzung der Katalysatoren und ist auch in Abb. 6-25 anhand des Wasser- und Kohlendioxidverlaufs zu erkennen. Die Totaloxidation des Propens führt zu gleichen Anteilen an Wasser und Kohlendioxid (Gl. 6-2). Dementgegen bewirkt eine Verkokung eine verminderte Kohlendioxidproduktion. Im Extremfall würde auf der Gasseite nur noch Wasser resultieren (Gl. 6-3).



Gl. 6-2



Gl. 6-3

In den Bereichen, in denen die Verkokung auftritt, wird abweichend von der Totaloxidation mehr Wasser als Kohlendioxid gebildet. Ebenso äußert sich die Verkokung in den Elementbilanzen, insbesondere in der Kohlenstoffbilanz (s. Abb. 6-25, rechts), die hierbei deutlich kleiner als eins liegt.

### 6.2.1 Variation der Katalysatormasse

In Analogie zur Ethenoxidation wurde für die Propenoxidation ebenfalls eine Katalysatormassenvariation durchgeführt (Abb. 6-26).

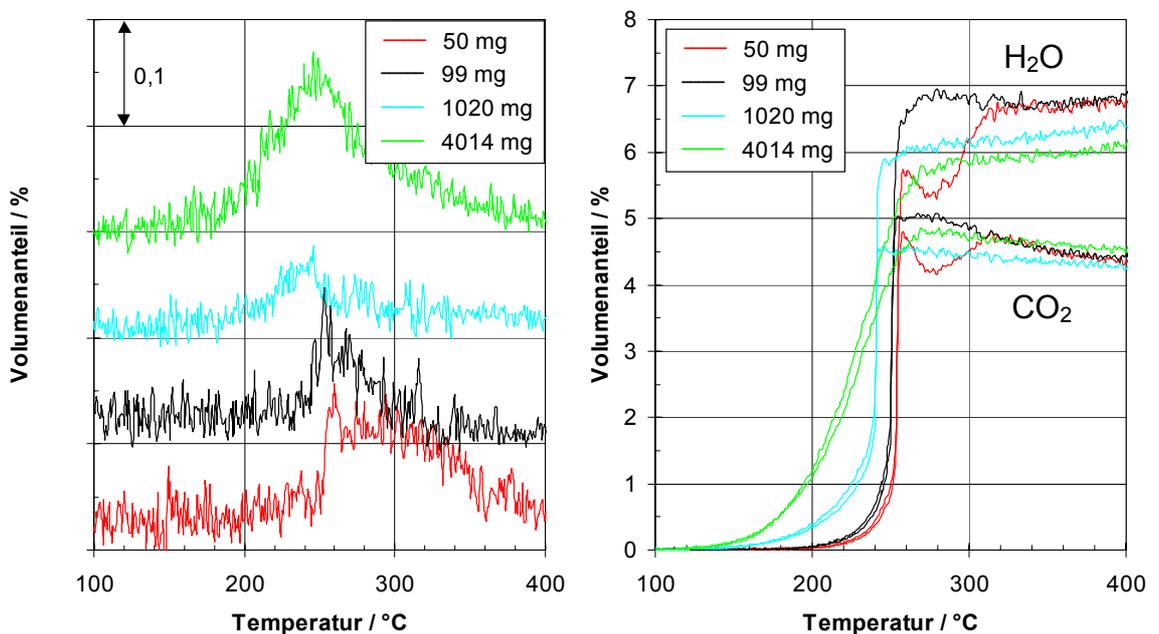


Abb. 6-26 Volumenanteile an Propylenoxid (links), Wasser und Kohlendioxid (rechts) aus TP-Reaktionen am technischen EO-Katalysator mit unterschiedlichen Katalysatormassen, Volumenstrom:  $20 \text{ NmL min}^{-1}$ ,  $\varphi_0(\text{C}_3\text{H}_6) = 15 \%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5 \%$ .

Die Bildung an Propylenoxid war zwar für die größte Masse am höchsten, ein systematischer Gang ließ sich jedoch nicht erkennen. Das Maximum im Volumenanteil an Propylenoxid verschiebt sich mit zunehmender Katalysatormasse zu tieferen Temperaturen ( $\Delta T_m$  ca.  $50^\circ\text{C}$  bei  $50 < m_{\text{Kat}} < 4000$  mg).

Mit steigender Katalysatormasse erniedrigen sich die Anfangstemperaturen bei denen die Produktbildung zu beobachten ist. Dies ist auf die erhöhte Verweilzeit in der Katalysatorschüttung zurückzuführen (vgl. Kap. 6.1.2).

Im Falle der Propenoxidation sind die Onsettemperaturen stets größer als die bei der Ethenoxidation (s. Abb. 6-25 und Abb. 6-27). Hieraus läßt sich ableiten, daß die Oxidation des Propens insgesamt gesehen mit einer höheren Aktivierungsenergie verbunden ist. Allerdings ist bei einem solchen Gedankengang zu beachten, daß die Oxidation der beiden Olefine nicht zwangsläufig nach dem gleichen Mechanismus stattfinden muß und die Epoxidbildung beim Propen nur mit sehr geringen Selektivitäten zu beobachten ist.

Beim Propen kann der am Katalysator adsorbierte Sauerstoff an der Doppelbindung angreifen oder allylständigen Wasserstoff abstrahieren. Letzteres sollte leichter erfolgen als die Abstraktion eines H-Atoms von Ethen, da sowohl die heterolytische als auch die homolytische CH-Bindungsenergie der allylischen CH-Bindung kleiner als die am Ethen sind. Da sich dies nicht mit den Ergebnissen der TP-Reaktionen deckt, ergibt sich eventuell ein Hinweis, daß in beiden Fällen (Propen und Ethen) der adsorbierte Sauerstoff zuerst bevorzugt mit der Doppelbindung des Olefins reagiert. Durch die zusätzliche Methyleneinheit im Propen könnte die größere Aktivierungsenergie erklärt werden.

Das selbe Verhalten zeigt sich auch bei TP-Reduktionen der Silberoxide. Auch hier ist die Aktivierungsenergie der Reduktion mit Propen vergleichsweise größer als die der Reduktion mit Ethen [Lap-98].

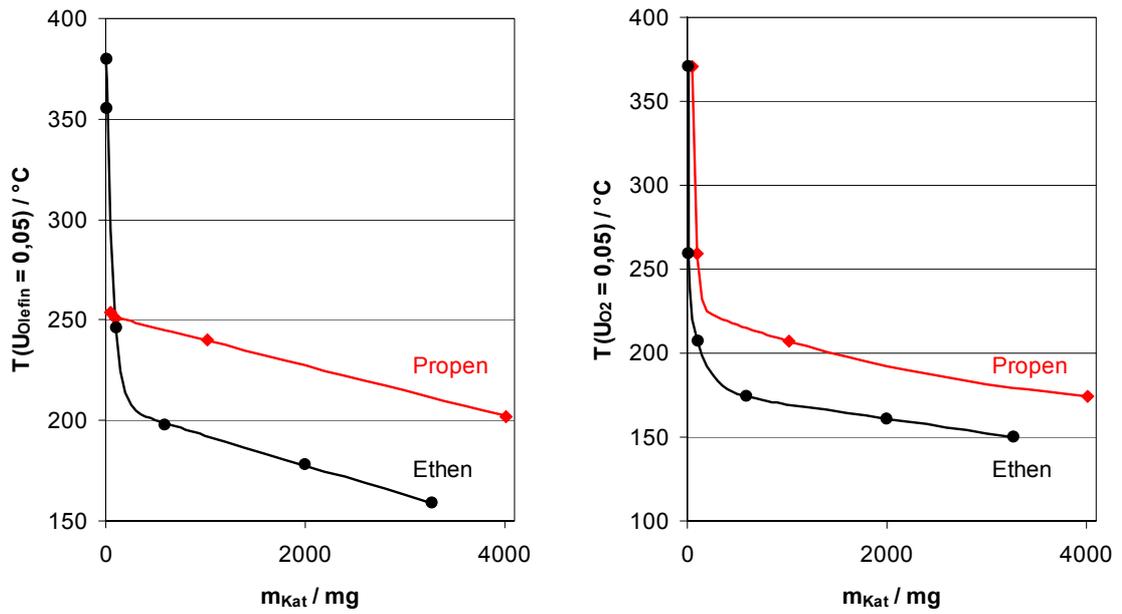


Abb. 6-27 Temperaturen bei einem Olefin-(rechts) und Sauerstoffumsatz (links) von 5 % als Funktion der Katalysatormasse (EO-Katalysator (II)); Volumenstrom:  $20 \text{ NmL min}^{-1}$ ,  $\varphi_0(\text{Olefin}) = 15 \%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5 \%$ .

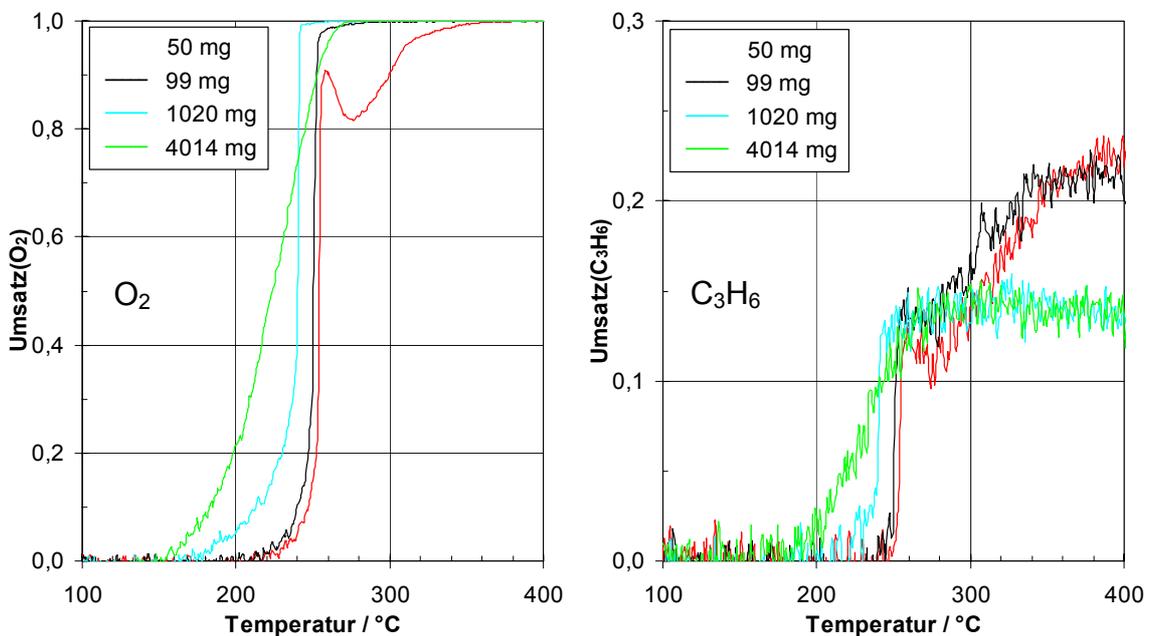


Abb. 6-28 Umsätze an Sauerstoff und Propen aus TP-Reaktionen am technischen EO-Katalysator mit unterschiedlichen Katalysatormassen, Volumenstrom:  $20 \text{ NmL min}^{-1}$ ,  $\varphi_0(\text{C}_3\text{H}_6) = 15 \%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5 \%$ .

Eine temporäre Desaktivierung des katalytischen Systems findet bei der Oxidation des Propens ebenfalls statt. Sie ist jedoch nur bei geringen Katalysatoreinwaagen (kleine Verweilzeiten) zu beobachten, vermutlich aufgrund der favorisiert ablaufenden Totaloxidation und des damit verbundenen höheren Reaktionsenthalpiestroms. Von der Desaktivierung sind die Verläufe aller Reaktanten betroffen (s. Abb. 6-27 und Abb. 6-28).

### 6.3 Modellierung der Katalysatormassenvariation

Bei stationär betriebenen Integralreaktoren wird üblicherweise der unten beschriebene Zapfstellenreaktor zur experimentellen Bestimmung von Konzentrationsgradienten verwendet [Bae-87]. Zweifelsohne liefert diese apparative Anordnung sehr genaue Informationen für die Bestimmung kinetischer Parameter. Jedoch ist für instationäre Untersuchungen ein Zapfstellenreaktor nur bedingt geeignet. Ob darin ein instationäres Experiment sinnvoll ist, entscheidet sich durch die zeitliche Auflösung der Analysenmethode. Diese sollte so groß sein, daß während des instationären Vorgangs eine genügend hohe Anzahl an Meßwerten über alle Zapfstellen resultiert.

Soll als Analysenmethode die Massenspektrometrie in Kombination mit einem Zapfstellenreaktor angewendet werden, so ergibt sich eine Reihe von meßtechnischen Problemen. Der Volumenstrom in der Kapillare zum Hochvakuum-Rezipienten sollte möglichst auf einem konstanten Niveau gehalten werden, um den Kalibrieraufwand in einem vertretbaren Rahmen zu halten. Dazu müßten die Druckverluste über die Kapillaren von den einzelnen Zapfstellen annähernd gleich groß sein. Zusätzlich führt ein periodischer Wechsel zwischen den verschiedenen Zapfstellen zu Druckänderungen- bzw. schwankungen, die sich unmittelbar auf die Intensitäten der Massenspektren auswirken. Bei gegebener Kapillargeometrie und beim Vorliegen von axialen Temperaturgradienten stellen sich aus fluiddynamischen Gründen

unterschiedliche Volumenströme in den einzelnen Kapillaren zum Hochvakuum-Rezipienten ein. Solche Effekte sind, wenn überhaupt, nur über einen sehr hohen experimentellen Aufwand zu berücksichtigen.

Eine Alternative zum stationär betriebenen Zapfstellenreaktor, die in dieser Arbeit angewendet wurde und die bei gleichem experimentellen aber apparativ geringerem Aufwand den gleichen Informationsgehalt bieten kann, soll im Folgenden beschrieben werden.

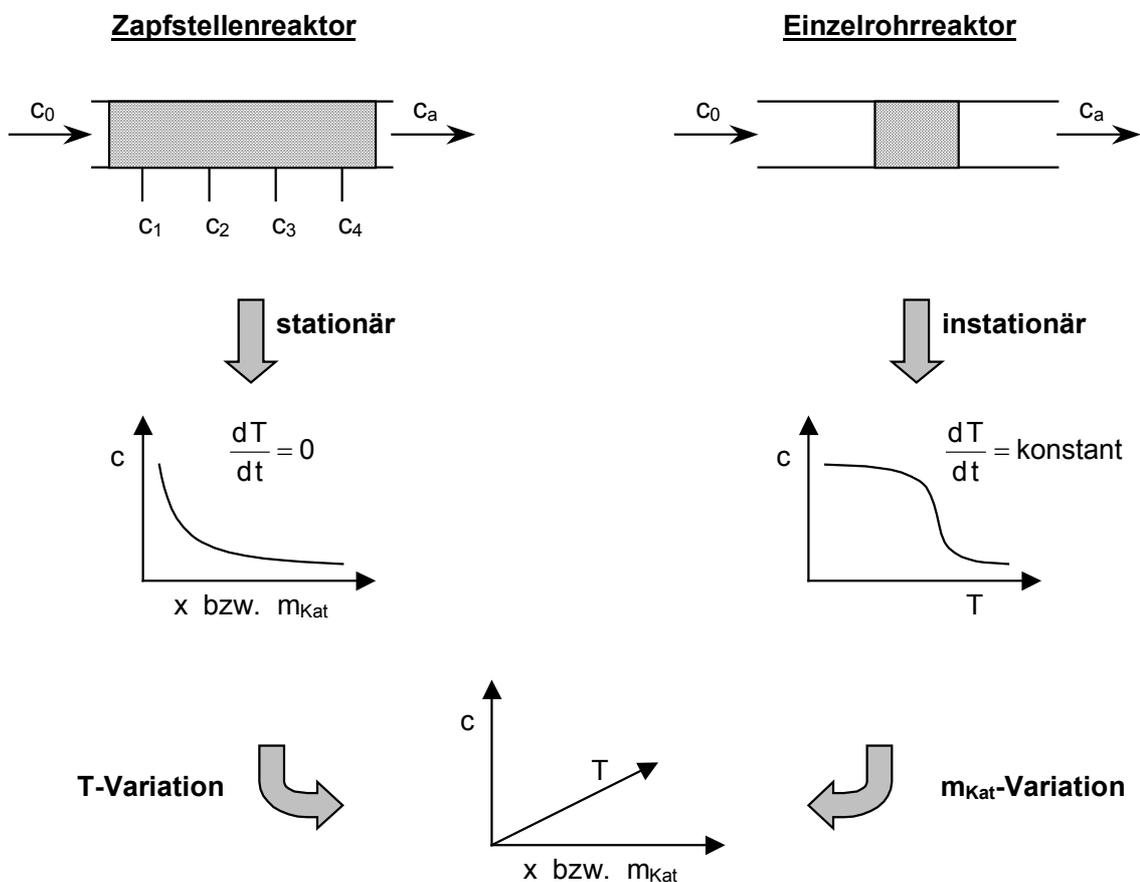


Abb. 6-29 Zapfstellenreaktor vs. TP-Reaktions-Methode mit Variation der Katalysatormasse.

Das Prinzip des Zapfstellenreaktors beruht auf der Aufteilung des gesamten Reaktors in eine bestimmte Anzahl einzelner Volumenabschnitte. Letztlich spart man sich dadurch einzelne Experimente unter Anwendung unterschiedlicher Reaktorvolumina. Für heterogen katalysierte Reaktionen, bei denen die

Reaktionen in der Gasphase vernachlässigt werden können, ist das Reaktionsvolumen gleichbedeutend mit dem Volumen der Katalysatorschüttung. So lassen sich integrale Konzentrationsverläufe ebenso mittels einer Variation der Katalysatormasse ermitteln. Das Volumen des Reaktors muß dabei nicht verändert werden, so daß die Experimente mitunter in einem einzelnen Rohrreaktor durchgeführt werden können. Der zeitliche Vorteil des Zapfstellenreaktors kann unter gewissen Voraussetzungen durch eine instationäre Temperaturführung an einem Einzelrohrreaktor kompensiert werden (Abb. 6-29).

Prinzipiell kann anstatt der Massenvariation des Katalysators auch eine Variation des Volumenstromes durchgeführt werden, da letztlich die Reaktionszeit und damit die Verweilzeit in der Katalysatorschicht die den Umsatz bestimmende Größe ist. Dabei sollte aber berücksichtigt werden, daß sich die Fluidodynamik und damit verbunden der Stofftransport zum Katalysator mitunter stark verändert. Weiterhin sind aus apparativen Gesichtspunkten heraus die Volumenströme meist nur in einem begrenzten Bereich einstellbar, es sei denn, man vervielfacht die Dosiereinrichtungen und nimmt den damit verbundenen erhöhten (Kosten)aufwand in Kauf.

Im Bereich der Heterogenen Katalyse werden die Reaktionsgeschwindigkeiten meist relativ auf die Masse, die Oberfläche oder das Volumen des verwendeten Katalysators bezogen. Dabei wird von einer direkten Proportionalität zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit ( $r$ ) und der Anzahl der katalytisch aktiven Zentren ausgegangen, da letztere proportional zur Katalysatormenge ist. Betrachtet man den Katalysator als intermediär auftretenden Reaktionspartner, so beinhalten diese Definitionen (z. B.  $r_m$  Gl. 6-4) eine Reaktionsteilordnung bzgl. der Katalysatormenge von eins.

$$r = m_{\text{kat}} \cdot r_m = m_{\text{kat}} \cdot f(T, c_i) \quad \text{Gl. 6-4}$$

In Fällen, in denen die Reaktion formal durch einfache Geschwindigkeitsansätze beschrieben werden kann, ist über die Massenvariation mitunter eine Abschätzung

kinetischer Größen möglich. Das Prinzip soll im Folgenden beispielhaft an einem Potenzansatz vorgestellt werden.

$$r = m_{\text{kat}} \cdot k(T) \cdot \prod c_i^{n_i} \quad \text{Gl. 6-5}$$

Beschreibt man die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  nach Arrhenius, so erhält man nach Logarithmieren von Gl. 6-5 folgendem Zusammenhang:

$$k(T) = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad \text{Gl. 6-6}$$

$$\ln r = \ln m_{\text{kat}} + \ln k_0 - \frac{E_A}{R \cdot T} + \ln \left( \prod c_i^{n_i} \right). \quad \text{Gl. 6-7}$$

In Kombination mit einer Massenvariation des Katalysators liefern die temperaturprogrammierten Experimente für einen bestimmten Umsatz eine Reihe von Wertepaaren ( $m_{\text{Kat}}$ ,  $T(U=\text{konst.})$ ).

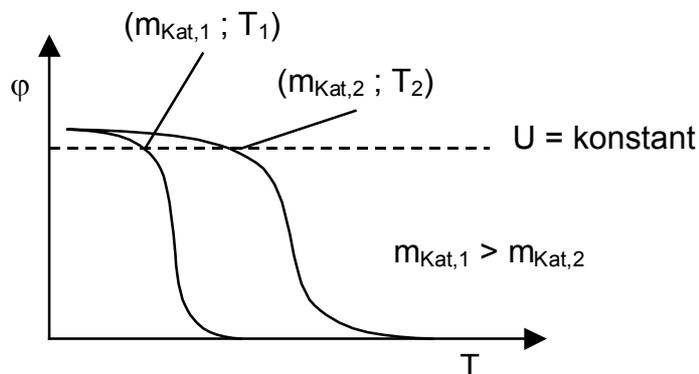


Abb. 6-30 Prinzip zum Verlauf des Eduktvolumenanteils während eines temperaturprogrammierten Reaktionsexperiments bei zwei unterschiedlichen Katalysatormassen.

Ein konstanter Umsatz ist gleichbedeutend mit einer konstanten mittleren Reaktionsgeschwindigkeit. Bei sehr geringen Umsätzen ( $U < 10\%$ ) kann die Reaktionsgeschwindigkeit in erster Näherung linear mit dem Umsatz verknüpft werden (Annahme eines Differentialreaktors). Unter diesen Bedingungen wäre die aus der Konzentrationsdifferenz zwischen dem Reaktoreingang und -ausgang ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit annähernd gleich der mittleren Reaktionsgeschwindigkeit. Da der präexponentielle Faktor ( $k_0$ ) ebenfalls konstant ist, kann Gleichung Gl. 6-7 vereinfacht geschrieben werden:

$$\ln m_{\text{kat}} = \frac{E_A}{R \cdot T} - \ln \left( \prod c_i^{n_i} \right) + \text{konst.} \quad \text{Gl. 6-8}$$

Da die Experimente isobar ( $p = 1 \text{ bar}$ ) durchgeführt wurden, sind die Konzentrationsänderungen bedingt durch die Temperaturführung zu berücksichtigen. Unter Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes kann der konzentrationsabhängige Term wie folgt substituiert werden.

$$c_i = \frac{p \cdot \varphi_i}{R \cdot T} \quad \text{Gl. 6-9}$$

$$\ln m_{\text{kat}} = \frac{E_A}{R \cdot T} - \ln \prod \left( \frac{p \cdot \varphi_i}{R \cdot T} \right)^{n_i} + \text{konst.} \quad \text{Gl. 6-10}$$

Durch Ausklammern erhält man:

$$\ln m_{\text{kat}} = \frac{E_A}{R \cdot T} - \ln \left( \frac{1}{T} \right)^{\sum n_i} - \ln \left( \frac{p}{R} \right)^{\sum n_i} - \ln \left( \prod \varphi_i^{n_i} \right) + \text{konst.} \quad \text{Gl. 6-11}$$

bzw.

$$\ln m_{\text{kat}} = \frac{E_A}{R \cdot T} - \sum n_i \cdot \ln\left(\frac{1}{T}\right) - \ln\left(\frac{p}{R}\right)^{\sum n_i} - \ln\left(\prod \varphi_i^{n_i}\right) + \text{konst.} \quad \text{Gl. 6-12}$$

Wie oben bereits erwähnt werden die Wertepaare ( $m_{\text{Kat}}$ ;  $T$ ) für einen konstanten Umsatz entnommen, d. h. die Volumenanteile ( $\varphi_i$ ) sind ebenfalls konstant. Unter Berücksichtigung der isobaren Verhältnisse ergibt sich dann:

$$\ln m_{\text{kat}} = \frac{E_A}{R \cdot T} + \sum n_i \cdot \ln T + \text{konst.}' \quad (U = \text{konst. und} < 10 \%) \quad \text{Gl. 6-13}$$

Bei konstanten Konzentrationen am Reaktoreingang kann also die TP-Reaktionsmethode gekoppelt mit einer Katalysatormassenvariation für einfache Geschwindigkeitsansätze zur Bestimmung der Aktivierungsenergie von heterogen katalysierten Reaktionen herangezogen werden.

Am Beispiel der Ethenoxidation wird im Folgenden eine Abschätzung der Aktivierungsenergie ( $E_A$ ) für die beiden Parallelreaktionen (Selektivoxidation zum Epoxid und Totaloxidation von Ethen) exemplarisch vorgestellt. In der folgenden Abbildung sind die Katalysatormasse/Temperatur-Wertepaare aufgetragen, bei denen die Reaktion gerade einsetzt und der Volumenanteil an Ethylenoxid nur 0,1 % betrug. Dabei zeigt sich eine exponentielle Abhängigkeit der Onsettemperaturen von der Katalysatormasse. In einer Arrhenius-Auftragung ergibt sich näherungsweise ein linearer Zusammenhang, der in Abb. 6-32 dargestellt ist. Die eingezeichnete Ausgleichkurve wurde nach Gl. 6-13 über eine Parameterschätzung gewonnen. Obwohl sich Gl. 6-13 durch den Term  $\ln T \sum n_i$  von einer reinen Arrheniusauftragung unterscheidet, ergibt sich auch hier näherungsweise eine Gerade. Der Grund dafür ist, daß sich im Bereich der Onsettemperaturen (ca. 400 bis 515 K) der Logarithmus der absoluten Temperatur nur um ca. 0,25 ändert. Diese Änderung ist klein gegenüber der Änderung des Logarithmus der Katalysatormasse.

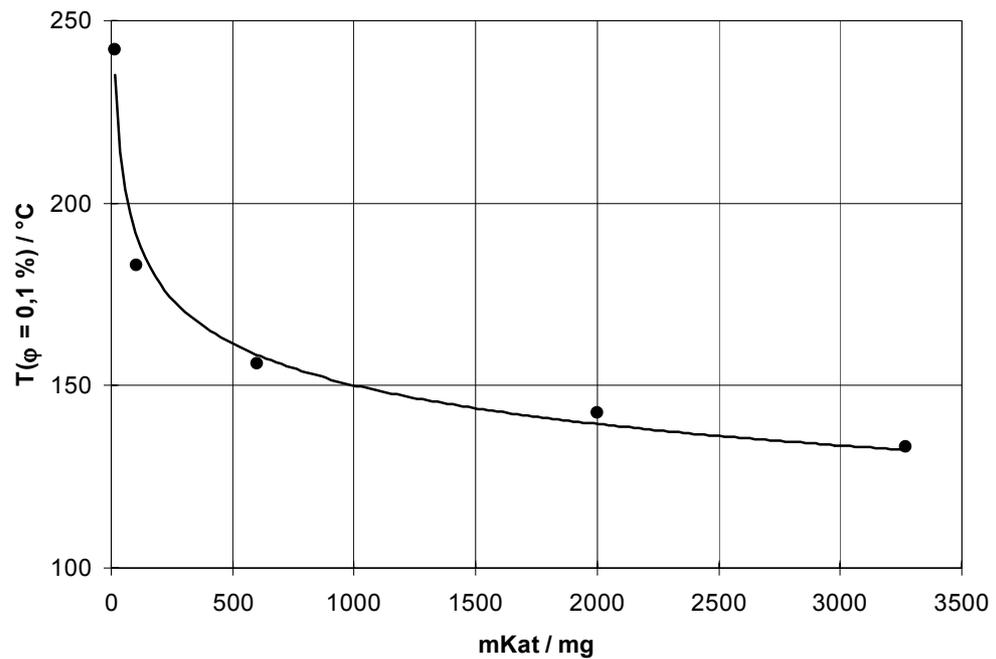


Abb. 6-31 Temperaturen, bei denen die Volumenanteile an Ethylenoxid 0,1 % betragen (aus TP-Reaktionen mit unterschiedlichen Katalysatormassen (EO-Kat(II)), Volumenstrom:  $20 \text{ NmL min}^{-1}$ ,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 15\%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5\%$ ).

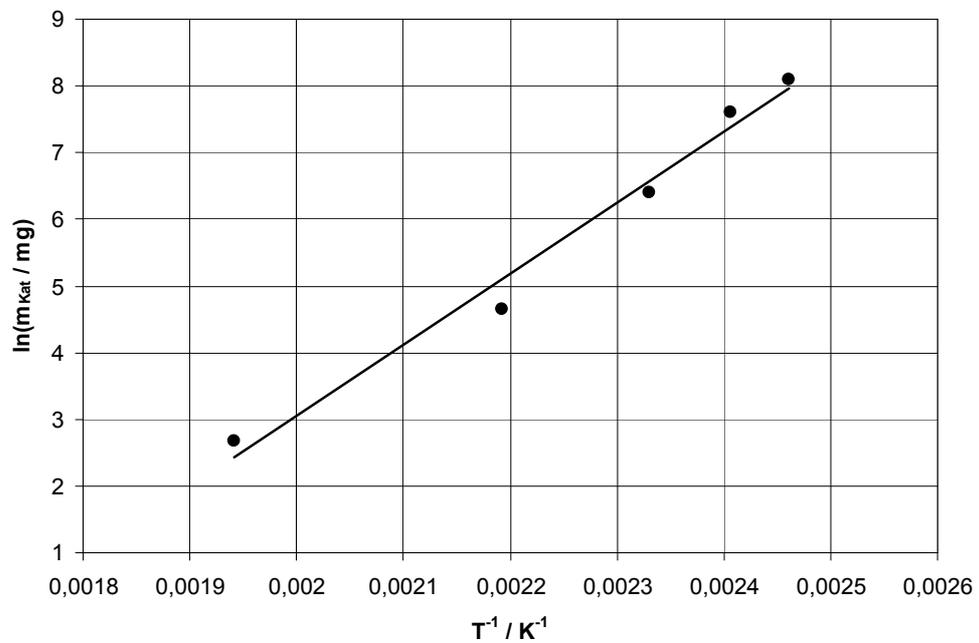


Abb. 6-32 Arrhenius-Auftragung der in Abb. 6-31 dargestellten Meßwerte sowie die nach Gl. 6-13 resultierende Ausgleichsfunktion ( $E_A = 89 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Durch Auswertung der Meßwerte nach Gl. 6-13 ergab sich am technischen EO-Katalysator unter den gewählten Bedingungen für die Epoxidation eine Aktivierungsenergie von  $89 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die (unbekannte) Summe der Reaktionsteilordnungen wurde im Bereich von null bis zwei variiert. Allerdings sind davon die Ergebnisse für die Aktivierungsenergie in diesem Fall nahezu unabhängig. Nach dem gleichen Prinzip konnte für die Aktivierungsenergie der Totaloxidation ein Wert von  $95 \text{ kJ mol}^{-1}$  abgeschätzt werden.

## 6.4 Modellierung der TP-Reaktionen

Die Meßwerte aus den TP-Untersuchungen weisen charakteristische Extremwerte auf. Eine Erklärung für das Auftreten dieser Extremwerte erfolgte bisher nur aus phänomenologischer Sicht (vgl. Kap. 6.1 und Kap. 6.2). In diesem Kapitel werden unterschiedliche Modelle vorgestellt und diese durch mathematische Simulationen auf ihre Qualität hin überprüft bzw. diskutiert.

In Abb. 6-33 sind für eines der TP-Reaktions-Experimente die charakteristischen Temperaturbereiche noch einmal exemplarisch hervorgehoben. Die Interpretation der Meßergebnisse sowie die sich für ein Modell ergebenden Forderungen sind nachstehend zusammengefaßt.

### Bereich 1

Sowohl die Epoxidation als auch die Totaloxidation setzen bei annähernd gleicher Temperatur ein. Bei sehr geringen Umsätzen sind die Volumenanteile an Kohlendioxid und Ethylenoxid in allen Messungen annähernd gleich. Unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Koeffizienten der Produkte bedeutet dies, daß die Bildungsgeschwindigkeit von Ethylenoxid in diesen Temperaturbereichen ca. doppelt so hoch ist wie die von Kohlendioxid. Mit steigender Temperatur sinkt die Selektivität bzgl. Ethylenoxid ab.

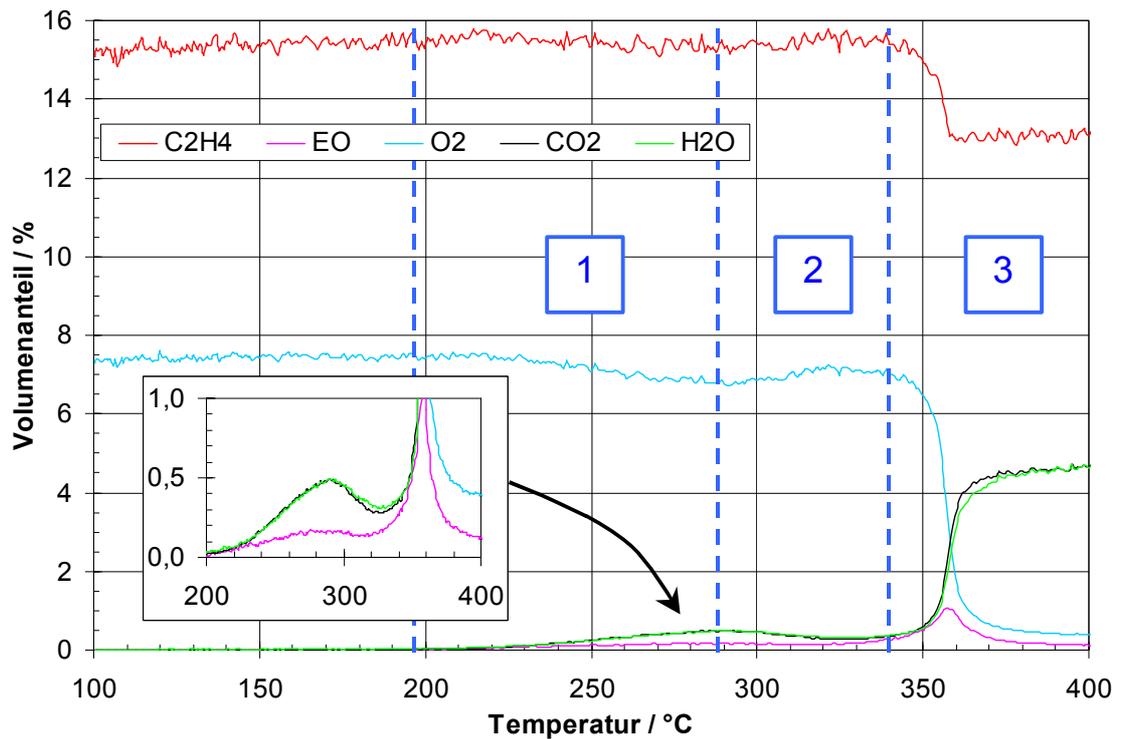


Abb. 6-33 TP-Reaktion am technischen EO-Katalysator, Einwaage: 14,5 mg, Volumenstrom:  $20 \text{ NmL min}^{-1}$ ,  $\varphi_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 15 \%$ ,  $\varphi_0(\text{O}_2) = 7,5 \%$ .

## Bereich 2

Die Volumenanteile an Sauerstoff und Ethen weisen deutliche Minima auf, d. h. trotz der permanent gesteigerten Reaktortemperatur erniedrigt sich der Umsatz in einem bestimmten Temperaturbereich und steigt anschließend wieder an. Letzteres ist aufgrund der stöchiometrischen Verhältnisse und des bzgl. der Totaloxidation im Unterschuß eingesetzten Sauerstoffs für den Ethenumsatz nicht immer der Fall.

Im Bereich der lokalen Extrema sinkt die Katalysatoraktivität temporär ab. Das kann unterschiedliche Ursachen haben. Im einfachsten Fall könnte ein Desaktivierungsphänomen (z. B. Verkokung oder Sintern der Aktivkomponente) auftreten, das zu einer Verringerung der Anzahl an katalytisch aktiven Zentren führt. Ebenso können aber auch Stofftransportvorgänge bzw. einzelne kinetische Schritte dafür verantwortlich sein, die mitunter zu einer „differentiellen Instationarität“ hinsichtlich des Reaktionsgeschehens führen.

Erstaunlich ist, daß die Absenkung der Katalysatoraktivität zusammen mit einer gesteigerten Selektivität bzgl. Ethylenoxid einher geht. Dies ist ein Hinweis auf eine mögliche Beteiligung von unterschiedlichen selektiv wirkenden Sauerstoffspezies am Katalysator. Weiterhin besteht die Möglichkeit, daß dieser Effekt auf einen Sauerstoffeinbau in das Silberinnere (Bulk) beruht. Diese Annahme wird durch die in diesem Temperaturbereich mittels DTG beobachtete Massenzunahme gestärkt (vgl. Kap. 6.1.3). Die Diffusion von Sauerstoff in das Silberinnere ist bekannt. Im Zusammenhang mit der Methanoxidation beobachteten Schlögl et al. eine sauerstoffinduzierte Rekonstruktion der Silberoberfläche [Nag-96]. Es ist vorstellbar, daß sich dabei der Bindungszustand adsorbierter Sauerstoffspezies und damit ihre Elektrophilie verändern könnte. Dies würde ebenfalls die Selektivitätsverläufe beeinflussen.

### Bereich 3

Bei hoher Temperatur ist die Totaloxidation des Ethens gegenüber der Epoxidation favorisiert. Die Absenkung des Volumenanteils an Ethylenoxid könnte durch unterschiedliche Effekte erklärt werden. Zum einen kann in diesem Bereich die Totaloxidation über die Folgeoxidation des Ethylenoxids eine wesentliche Rolle spielen. Zum anderen können auch Unterschiede in den Aktivierungsenergien der Total- und Selektivoxidation zu diesem Ergebnis führen. Weiterhin besteht die Möglichkeit, daß die Reaktionsteilordnung bezüglich Sauerstoff in den parallelen Reaktionswegen unterschiedlich groß ist und mit steigendem Sauerstoffumsatz zum Tragen kommt. Dieses ist leicht vorstellbar, wenn man bedenkt, daß für die Epoxidation eines Ethenmoleküls nur ein Sauerstoffatom und für die Totaloxidation sechs benötigt werden.

Der Schwerpunkt der Modellierung zielt auf einen näheres Verständnis des lokalen Minimum in der Katalysatoraktivität ab. Dazu werden im folgenden unterschiedliche Reaktionsmodelle behandelt. Deren Eignung auf Basis der geforderter Bedingungen wird rein qualitativ überprüft bzw. diskutiert.

### 6.4.1 Grundlage der Modellierung

#### Reaktormodell

Prinzipiell handelt es sich bei dem für die TP-Experimente verwendeten Reaktortyp um einen Rohrreaktor (Integralreaktor). Im instationären Fall ergeben sich somit partielle Differentialgleichungen durch die Orts- und Zeitabhängigkeiten der Konzentrationen. Mit der Anzahl der beteiligten Reaktanten und Reaktionen wächst die benötigte Rechenleistung rasch an. Um den Simulationsaufwand geringer zu halten, werden die hier vorgestellten Simulationen für ein kontinuierlich betriebenes Rührkesselmodell durchgeführt, dessen Temperatur instationär geführt wird. Es sei vorab bemerkt, daß die Annahme der Gültigkeit dieses Reaktortyps oder auch eines Differentialreaktors i. d. R. nur bei geringen Umsätzen ( $U < 10\%$ ) erfüllt ist [Bae-87].

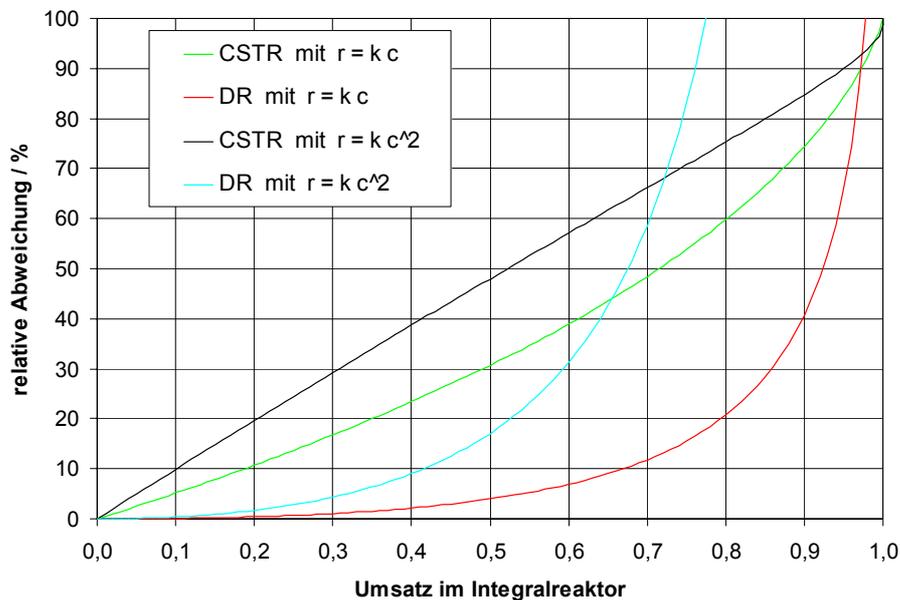


Abb. 6-34 Relative Abweichung (Betrag) der mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen typischen kontinuierlich betriebenen Modellreaktoren (CSTR: continuous stirred tank reactor, DR: Differentialreaktor) und einem kontinuierlich betriebenen Integralreaktor (Rohrreaktor) für zwei unterschiedliche Potenzansätze hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit (1. und 2. Ordnung) (vgl. auch Kap. 10.7).

Da die Modellierung auf eine qualitative Erklärung der beobachteten Extremwerte abzielt, diese aber auch bei kleinen Verweilzeiten bzw. geringer Katalysatormasse und damit verbunden bei kleinen Umsätzen auftreten, ist die Annahme dieses Reaktortyps für solche Fälle näherungsweise gerechtfertigt.

### Stoffbilanz im Rührkessel

Die allgemeine Stoffbilanz für eine beliebige Komponente  $i$  lautet für das Rührkesselmodell:

$$\frac{dn_i}{dt} = \underbrace{\dot{n}_{0,i} - \dot{n}_i}_{\text{Konvektions-}} + \sum_j \nu_{ij} \cdot r_j \cdot \text{Reaktionsterm}$$

Gl. 6-14

Die Reaktionsgeschwindigkeiten  $r_j$  sind in diesem Fall nach den IUPAC-Richtlinien (Änderung der Stoffmenge bezogen auf den stöchiometrischen Koeffizienten pro Zeiteinheit) definiert. Um die Berechnungen nicht auf extensive Variablen stützen zu müssen, wird üblicherweise ein relativer Bezug zu der Größe des Reaktionssystems hergestellt. In der Heterogenen Katalyse wird als Bezugsgröße i. d. R. die Masse, die Oberfläche oder das Volumen des Katalysators bzw. der Katalysatorschüttung gewählt. Bei derartigen Definitionen ist zu berücksichtigen, daß selbst bei gleicher Aktivkomponente die Reaktionsgeschwindigkeiten von vielen Eigenschaften des Katalysators beeinflusst werden können. Analoges gilt bei der Bewertung von Geschwindigkeitskonstanten, die dadurch einen individuellen Charakter besitzen.

Verwendet man für die fluiden Reaktanten als Konzentrationsmaß die Stoffmengenkonzentration ( $c$ ), so ist es sinnvoll die volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit ( $r_v$  bzw.  $r_{vj}$ ) einzuführen. Definiert man diese in Analogie zu homogenen Systemen als den Quotienten aus der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Reaktionsvolumen, so stellt sich bei heterogenen Systemen die Frage, was überhaupt das Reaktionsvolumen ist. Auf

molekularer Ebene wird weder das Leerraumvolumen ( $V_L$ ) noch das Katalysatorvolumen ( $V_K$ ) oder gar deren Summe ( $V_S$ ) die richtige Antwort sein. Betrachtet man aber individuell ein einzelnes katalytisches System mit all seinen Phasen und Eigenschaften (Katalysator, Körngröße, Strömungszustände etc. sind konstant), so ist das Reaktionsvolumen proportional zu jedem der genannten Volumina, die wiederum alle über die Porosität der Katalysatorschüttung ( $\varepsilon_S$ ) miteinander verknüpft sind.

$$V_L = \varepsilon_S \cdot V_S = \frac{\varepsilon_S}{1 - \varepsilon_S} V_K \quad \text{Gl. 6-15}$$

$$\varepsilon_S = \frac{V_L}{V_S} \quad \text{Gl. 6-16}$$

Hier wurde als Bezugsgröße das Leerraumvolumen ( $V_L$ ) gewählt, um direkt mit den bekannten Anfangsgaskonzentrationen rechnen zu können. Die Division der Gl. 6-14 durch das Leerraumvolumen führt zu:

$$\frac{1}{V_L} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{V_L} \cdot (\dot{n}_{0,i} - \dot{n}_i) + \sum_j v_{ij} \cdot r_{V,j} \quad \text{Gl. 6-17}$$

mit:

$$r_V = \frac{\dot{n}_i}{V_L} = \frac{1}{\varepsilon_S} \cdot \frac{\dot{n}_i}{V_S} = \frac{1 - \varepsilon_S}{\varepsilon_S} \cdot \frac{\dot{n}_i}{V_K} \quad \text{Gl. 6-18}$$

bzw. nach Einführung der Stoffmengenkonzentration zu:

$$c_i = \frac{n_i}{V_L} \quad \text{oder} \quad c_i = \frac{\dot{n}_i}{\dot{V}} \quad \text{Gl. 6-19}$$

und:

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{V_L} \cdot (\dot{V}_0 \cdot c_{0,i} - \dot{V} \cdot c) + \sum_j v_{ij} \cdot r_{V,j} \quad \text{Gl. 6-20}$$

Im Gegensatz zur Totaloxidation verursacht die Epoxidation unter isobaren Bedingungen eine Verminderung des Volumenstroms, da hierbei die Summe der stöchiometrischen Koeffizienten ungleich null ist (vgl. Kap. 4).

$$\Delta \dot{V} = \dot{V} - \dot{V}_0 = -0,5 \cdot (\dot{V} \cdot \varphi_{EO} - \dot{V}_0 \cdot \varphi_{0,EO}) \quad \text{Gl. 6-21}$$

Dieser Umstand kommt dann zum Tragen, wenn der Umsatz und die Ethylenoxidselektivität entsprechend hoch sind. Für Umsätze von kleiner als 10 % waren die gemessenen Volumenanteile an Ethylenoxid nie größer als 1 %, so daß für die folgenden Ableitungen der Volumenstrom über die Katalysatorschüttung hinweg als konstant angenommen wird, d. h.:

$$\Delta \dot{V} \approx 0 \quad (\text{für } U < 10 \%) \quad \text{Gl. 6-22}$$

Dadurch vereinfacht sich Gl. 6-20 zu:

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{\dot{V}_0}{V_L} \cdot (c_{0,i} - c_i) + \sum_j v_{ij} \cdot r_{V,j} \quad \text{Gl. 6-23}$$

Der Quotient aus dem Volumenstrom und dem Leerraumvolumen ist die sogenannte Raumzeit ( $t_R$ ) und entspricht dem Kehrwert der Verweilzeit ( $\tau$ ) der fluiden Komponenten.

$$\frac{dc_i}{dt} = t_R \cdot (c_{0,i} - c_i) + \sum_j v_{i,j} \cdot r_{v,j} = \frac{1}{\tau} \cdot (c_{0,i} - c_i) + \sum_j v_{i,j} \cdot r_{v,j} \quad \text{Gl. 6-24}$$

In den nachfolgenden Modellen werden z. T. auch am Katalysator auftretende Spezies (z. B. Aktivzentren oder Adsorbate) mit einbezogen. Ebenso wie für den Katalysator selbst, ist für diese Spezies der Konvektionsterm in der Stoffbilanzgleichung gleich Null. Deren Konzentrationen sind hierbei formal bzw. per Definition (Gl. 6-18 bzw. Gl. 6-19) auf das Leerraumvolumen der Katalysatorschüttung bezogen. Letztlich spiegelt sich dies nur in den Werten der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten des betreffenden Schrittes des Kinetikmodells wider.

### Temperaturführung

In den temperatur-programmierten Experimenten wurde die Temperatur mit einer konstanten Heizrate ( $\beta$ ) geändert:

$$T = T_0 + \beta \cdot t \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{dT}{dt} = \text{konst.} \quad \text{Gl. 6-25}$$

Bei dieser Art der Temperaturführung kann die Stoffbilanz auf einfache Art und Weise von der „Zeitskala“ (Gl. 6-24) in die „Temperaturskala“ (Gl. 6-26) transformiert werden. Streng genommen ist dabei die Temperaturführung des Reaktionssystems gemeint. Tritt durch die Reaktionen eine starke Wärmetönung ein, so müßte zusätzlich zur Stoffbilanz eine Enthalpiebilanz durchgeführt werden. In solchen Fällen steigt der Modellierungsaufwand, und dies nicht nur aufgrund

der partiellen Differentialgleichungssysteme, meist deutlich an. Die Entalpieströme durch Reaktion, Konvektion und Austausch über die Reaktorwand bleiben im Folgenden unberücksichtigt, da die Modellgrundlage auf kleinen Umsätzen basieren soll.

$$\beta \cdot \frac{dc_i}{dT} = t_R \cdot (c_{0,i} - c_i) + \sum_j v_{i,j} \cdot r_{V,j} = \frac{1}{\tau} \cdot (c_{0,i} - c_i) + \sum_j v_{i,j} \cdot r_{V,j} \quad \text{Gl. 6-26}$$

Desweiteren muß berücksichtigt werden, daß sich durch den Aufheizvorgang bzw. die durch den isobarem Betrieb bedingte Volumenexpansion die Konzentrationen am Rektoreingang und die Verweilzeit der gasförmigen Reaktanten stetig ändern. Dieser Effekt wird im Folgenden unter der Anwendung des idealen Gasgesetzes mit einbezogen.

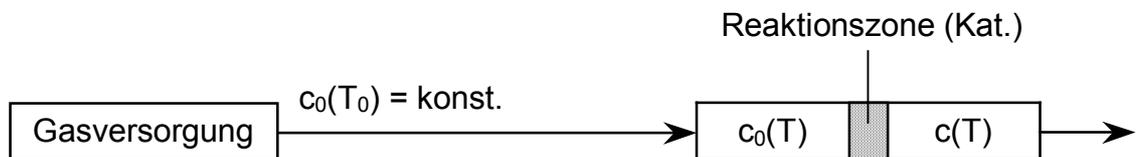


Abb. 6-35 Temperaturen bzw. Konzentrationen während eines TP-Experimentes.

$$c_0(T) = c_0(T_0) \cdot \frac{T_0}{T} \quad (\text{ideales Gas, isobar}) \quad \text{Gl. 6-27}$$

$$\tau(T) = \tau(T_0) \cdot \frac{T_0}{T} \quad (\text{ideales Gas, isobar}) \quad \text{Gl. 6-28}$$

Setzt man diese beiden Beziehungen in den konvektiven Term ein, so ergibt sich die folgende Basisgleichung für die Stoffbilanz einer einzelnen Komponente (i).

$$\beta \cdot \frac{dc_i}{dT} = \frac{c_{0,i}(T_0) \cdot \frac{T_0}{T} - c_i}{\tau(T_0) \cdot \frac{T_0}{T}} + \sum_j v_{i,j} \cdot r_{v,j} = \frac{c_{0,i}(T_0) - c_i \cdot \frac{T}{T_0}}{\tau(T_0)} + \sum_j v_{i,j} \cdot r_{v,j} \quad \text{Gl. 6-29}$$

Es sei noch einmal erwähnt, daß die Volumenänderung durch den Temperaturanstieg nur die Gasphase beeinflusst. Am Katalysator (stationäre Phase) bleibt die Gesamtzahl katalytisch relevanter Oberflächen- und Bulkpositionen weiterhin konstant.

Der Grundgedanke eines jeden kinetischen Modells ist in den einzelnen Geschwindigkeitsansätzen ( $r_{v,j}$ ) des Reaktionsterms verankert. Die Temperaturabhängigkeit der im Folgenden verwendeten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wird mittels eines Arrhenius-Ansatzes berücksichtigt.

$$k_j(T) = k_{0,j} \cdot e^{\frac{E_{A,j}}{R \cdot T}} \quad \text{Gl. 6-30}$$

### Matrizenschreibweise

Die Anzahl der aus Gl. 6-29 resultierenden Gleichungen ist gleich der Anzahl der dem Modell zu Grunde gelegten Reaktionsteilnehmer. Aus Gründen der Übersicht wird zur Aufzählung dieser Gleichungen zum Teil die Matrizenschreibweise gewählt. Die dabei angewendete Terminologie soll an dieser Stelle in allgemeiner Form beschrieben werden. Wohlwissend, daß die Konzentration kein Vektor ist, wird formal  $\bar{c}$  geschrieben.  $\bar{c}$  ist dann ein x-Tupel der einzelnen Reaktantenkonzentrationen. Gleiches gilt für die Raumzeiten und Reaktionsgeschwindigkeiten.

$$\beta \cdot \frac{d\vec{c}}{dT} = \vec{t}_R(T_0) \cdot \left( \vec{c}_0(T_0) - \frac{T}{T_0} \cdot \vec{c} \right) + M_v \cdot \vec{r}_v \quad \text{Gl. 6-31}$$

$\vec{c}$  : Konzentrationsvektor (x-Tupel der einzelnen Konzentrationen)

$\vec{t}_R$  : Raumzeitvektor (x-Tupel der einzelnen Raumzeiten)

$\vec{r}_v$  : Reaktionsgeschwindigkeitsvektor (y-Tupel der einzelnen ...)

$M_v$  : Koeffizientenmatrix

Für ein Reaktionssystem mit x Reaktanten und y Reaktionsgeschwindigkeitsansätzen ist nachstehend die allgemeine Schreibweise bzgl. der Koeffizientenmatrix und Vektoren aufgeführt.

$$\vec{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ c_x \end{pmatrix} \quad \vec{c}_0 = \begin{pmatrix} c_{0,1} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ c_{0,x} \end{pmatrix} \quad \vec{t}_R = \begin{pmatrix} t_{R,1} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ t_{R,x} \end{pmatrix} \quad \vec{r}_v = \begin{pmatrix} r_{v,1} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ r_{v,y} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 6-32}$$

$$M_v = \begin{pmatrix} v_{1,1} & \cdot & \cdot & \cdot & v_{1,y} \\ & \cdot & & & \\ & & \cdot & & \\ & & & \cdot & \\ v_{x,1} & \cdot & \cdot & \cdot & v_{x,y} \end{pmatrix}$$

### ODGL-Löser / Parameterschätzung

Aus den einzelnen Modellansätzen resultieren Systeme von miteinander gekoppelten, gewöhnlichen Differentialgleichungen (ODGLs). Diese wurden numerisch mit dem ODGL-Löser des Softwarepakets Mathematica 3.1

(Fa. Wolfram Research) gelöst. Die Simulation erfolgte nur qualitativ. Eine Parameterschätzung mit Anpassung an die Meßwerte wurde nicht durchgeführt.

#### 6.4.2 Potenzansätze für die Parallel- und Folgeoxidation (Modell A)

Zur mathematischen Beschreibung der silberkatalysierten Epoxidation werden oftmals kinetische Potenzansätze für die beteiligten Bruttoreaktionen angewendet. Dabei wird von einem Reaktionsnetzwerk bestehend aus der Epoxidation des Ethens und den Totaloxidationen von Ethen und Ethylenoxid ausgegangen. Die Anwesenheit des Katalysators bzw. der Einfluß von am Katalysator stattfindenden Prozessen wird hierbei vollkommen außer Acht gelassen.



Ein typischer kinetischer Ansatz für die einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten ist in den nachstehenden Gleichungen aufgeführt. Die Problematik dieses Ansatzes wurde bereits in Kap. 2.2.4.1 vorgestellt.

$$r_{V,1} = k_1 \cdot c_{\text{O}_2}^{n_{1,\text{O}_2}} \cdot c_{\text{C}_2\text{H}_4}^{n_{1,\text{C}_2\text{H}_4}} \quad \text{Gl. 6-36}$$

$$r_{V,2} = k_2 \cdot c_{\text{O}_2}^{n_{2,\text{O}_2}} \cdot c_{\text{C}_2\text{H}_4}^{n_{2,\text{C}_2\text{H}_4}} \quad \text{Gl. 6-37}$$

$$r_{V,3} = k_3 \cdot c_{O_2}^{n_{3,O_2}} \cdot c_{C_2H_4O}^{n_{3,C_2H_4O}} \quad \text{Gl. 6-38}$$

Nach Gl. 6-29 ergibt sich dann das folgende Gleichungssystem, wobei der Exponent  $n_{j,i}$  die Reaktionsteilordnung der Komponente  $i$  in der  $j$ -ten Reaktion ist.

$$\beta \cdot \frac{dc_{O_2}}{dt} = t_R(T_0) \cdot \left( c_{0,O_2}(T_0) - \frac{T}{T_0} \cdot c_{O_2} \right) - 0,5 \cdot r_{V,1} - 3 \cdot r_{V,2} - 2,5 \cdot r_{V,3} \quad \text{Gl. 6-39}$$

$$\beta \cdot \frac{dc_{C_2H_4}}{dt} = t_R(T_0) \cdot \left( c_{0,C_2H_4}(T_0) - \frac{T}{T_0} \cdot c_{C_2H_4} \right) - r_{V,1} - r_{V,2} \quad \text{Gl. 6-40}$$

$$\beta \cdot \frac{dc_{C_2H_4O}}{dt} = t_R(T_0) \cdot \left( c_{0,C_2H_4O}(T_0) - \frac{T}{T_0} \cdot c_{C_2H_4O} \right) + r_{V,1} - r_{V,3} \quad \text{Gl. 6-41}$$

$$\beta \cdot \frac{dc_{CO_2}}{dt} = t_R(T_0) \cdot \left( c_{0,CO_2}(T_0) - \frac{T}{T_0} \cdot c_{CO_2} \right) + 2 \cdot r_{V,2} + 2 \cdot r_{V,3} \quad \text{Gl. 6-42}$$

$$\beta \cdot \frac{dc_{H_2O}}{dt} = t_R(T_0) \cdot \left( c_{0,H_2O}(T_0) - \frac{T}{T_0} \cdot c_{H_2O} \right) + 2 \cdot r_{V,2} + 2 \cdot r_{V,3} \quad \text{Gl. 6-43}$$

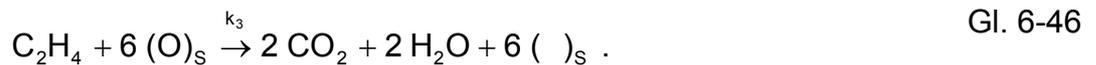
Die Ergebnisse, die aus diesem Modell resultieren, werden erst später im Vergleich mit weiteren Modellen diskutiert.

### 6.4.3 Sauerstoffeinbau in den Bulk (Modell B)

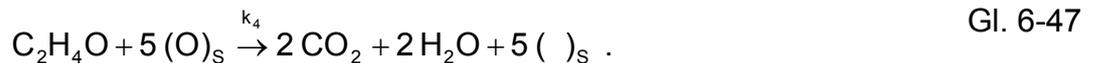
Dieses Modell berücksichtigt Vorgänge, in denen der Katalysator mit einbezogen ist. Im ersten Schritt findet die dissoziative Adsorption von Gasphasensauerstoff statt. Diese erfolgt an freien Adsorptionsplätzen an der Oberfläche ( $\text{ }_S$ ) des Silbers:



Bei dem adsorbierten Sauerstoff handelt es sich zugleich um die katalytisch aktive Spezies, die sowohl an der Selektiv- als auch an der Totaloxidation beteiligt sein soll:



Die Bildung der Totaloxidationsprodukte kann dabei direkt vom Ethen ausgehend oder über eine Folgeoxidation des Ethylenoxides erfolgen:



Unberücksichtigt dabei ist, daß es sich bei den Totaloxidationen in Gl. 6-46 und Gl. 6-47 um mehrstufige Reaktionen handeln muß. Über den detaillierten Mechanismus der Totaloxidation ist allerdings nur wenig bekannt. Aus diesem

Grund werden in den hier aufgeführten Modellen generell für die Totaloxidation nur die Bruttoreaktionsgleichungen berücksichtigt.

Die beobachtete, temporäre Desaktivierung (s. Kap. 6.1) wird durch eine zusätzliche Reaktion berücksichtigt. Hier wird angenommen, daß an der Oberfläche adsorbierte Sauerstoffspezies in das Innere des Silbers (Bulk) diffundieren können. Der Einbau des Sauerstoffs sei durch eine begrenzte Aufnahmekapazität des Silberbulks limitiert.



Für die kinetische Modellierung wurde vereinfacht angenommen, daß die Reaktionsteilordnungen aller an dem Reaktionsschema beteiligter Reaktanten gleich eins ist. Damit ergeben sich als Ansätze für die Reaktionsgeschwindigkeiten die nachstehenden Gleichungen.

$$r_{V,1} = k_1 \cdot c_{O_2} \cdot c_{( )_S} \quad \left( c_{( )_S} = \frac{n_{( )_S}}{V_L} \text{ vgl. Gl. 6-19} \right) \quad \text{Gl. 6-49}$$

$$r_{V,2} = k_2 \cdot c_{C_2H_4} \cdot c_{(O)_S} \quad \text{Gl. 6-50}$$

$$r_{V,3} = k_3 \cdot c_{C_2H_4} \cdot c_{(O)_S} \quad \text{Gl. 6-51}$$

$$r_{V,4} = k_4 \cdot c_{C_2H_4O} \cdot c_{(O)_S} \quad \text{Gl. 6-52}$$

$$r_{V,5} = k_5 \cdot c_{(O)_S} \cdot c_{( )_B} \quad \text{Gl. 6-53}$$

Die Stoffbilanz über jede einzelne Komponente ergibt dann das folgende System gekoppelter Differentialgleichungen. In der oben beschriebene Matrizenschreibweise (Gl. 6-31) lauten die Vektoren und Koeffizientenmatrix wie folgt:

$$\beta \cdot \frac{d\bar{c}}{dT} = \bar{t}_R(T_0) \cdot \left( \bar{c}_0(T_0) - \frac{T}{T_0} \cdot \bar{c} \right) + M_v \cdot \bar{r}_v \quad \text{Gl. 6-54}$$

mit

$$M_v = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 2 & 0 \\ -2 & 1 & 6 & 5 & 1 \\ 2 & -1 & -6 & -5 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \bar{r}_v = \begin{pmatrix} r_{v,1} \\ r_{v,2} \\ r_{v,3} \\ r_{v,4} \\ r_{v,5} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_1 \cdot c_{O_2} \cdot c_{( )_S} \\ k_2 \cdot c_{C_2H_4} \cdot c_{(O)_S} \\ k_3 \cdot c_{C_2H_4} \cdot c_{(O)_S} \\ k_4 \cdot c_{C_2H_4O} \cdot c_{(O)_S} \\ k_5 \cdot c_{(O)_S} \cdot c_{( )_B} \end{pmatrix} \cdot$$

Die Konzentrationsvektoren und der Raumzeitvektor sind in transponierter Form dargestellt:

$$\bar{c}_0^T = (c_{O_2} \quad c_{C_2H_4} \quad c_{C_2H_4O} \quad c_{CO_2} \quad c_{H_2O} \quad c_{( )_B} \quad c_{(O)_S} \quad c_{( )_B} \quad c_{(O)_B}) \quad \text{Gl. 6-55}$$

$$\bar{c}^T = (c_{O_2} \quad c_{C_2H_4} \quad c_{C_2H_4O} \quad c_{CO_2} \quad c_{H_2O} \quad c_{( )_B} \quad c_{(O)_S} \quad c_{( )_B} \quad c_{(O)_B}) \quad \text{Gl. 6-56}$$

$$\bar{t}_R^T = (t_R \quad t_R \quad t_R \quad t_R \quad t_R \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0) \quad \text{Gl. 6-57}$$

Da die Raumzeit der am Festkörper auftretenden freien und mit O-Spezies belegten Adsorptionsplätze gleich null ist (Verweilzeit gegen unendlich), ist der Konvektionsterm in den entsprechenden Stoffbilanzen ebenfalls gleich null.

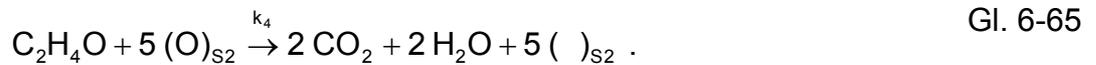
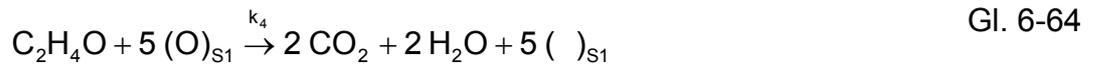
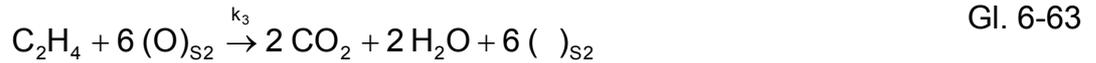
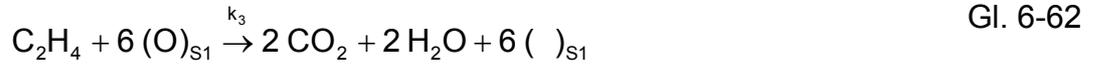
#### 6.4.4 Partielle, irreversible Desaktivierung des Katalysators (Modell C)

Während im letzten Modell ein Sauerstoffeinbau in den Katalysatorbulk mit integriert ist, wird an dieser Stelle überprüft, inwieweit sich eine irreversible Desaktivierung eines bestimmten Anteils der katalytisch aktiven Oberflächenzentren auf den Verlauf einer TP-Reaktion auswirken könnte.

Als Ansatz wird der Katalysator bzw. die Anzahl der Oberflächenplätze separiert. Ein Teil ( $S_1$ ) kann desaktivieren, der andere ( $S_2$ ) nicht. Bezüglich ihrer katalytischen Eigenschaften sind beide vollkommen gleich, d. h. alle noch aktiven Zentren sollen sich aus katalytischer Sicht identisch verhalten. Bei der katalytisch aktiven Spezies handelt es sich wieder um atomaren Sauerstoff, der über eine dissoziative Adsorption an den beiden, „fiktiven“ Adsorptionsplätzen entsteht.



Die Epoxidation und Totaloxidation des Ethens (Parallelreaktion) sowie die Totaloxidation des Ethylenoxids (Folgereaktion) sollen in Bezug auf die beiden identisch reaktiven Sauerstoffspezies  $(O)_{S1}$  und  $(O)_{S2}$  ebenfalls äquivalent ablaufen, d. h. die Geschwindigkeitskonstanten sind für identische Reaktionsteilschritte ebenfalls gleich. In Analogie zu Gl. 6-45 bis Gl. 6-47 ergibt sich:



Wie anfangs erwähnt, soll die Desaktivierung nur einen Teil der katalytisch relevanten Oberfläche betreffen, der sich hier auf  $\text{S}_1$  bezieht. Da der Anteil dieser Oberflächenplätze sowohl frei als auch belegt sein kann ( $( )_{\text{S1}}$  u.  $(\text{O})_{\text{S1}}$ ), sind zwei weitere Gleichungen zu berücksichtigen, die zu desaktiven Plätzen  $( )_{\text{S1,des}}$  führen:



Mit der letzten Gleichung ist zwar der Verbleib des betreffenden Sauerstoffs offen, auf der gaseitigen Stoffbilanz wird er allerdings eliminiert.

Die Reaktionsteilordnungen der beteiligten Reaktanten werden alle vereinfacht mit eins angenommen. In der Matrixschreibweise lauten die Vektoren und die Koeffizientenmatrix dann wie folgt:

$$\beta \cdot \frac{d\bar{c}}{dT} = \bar{t}_R(T_0) \cdot \left( \bar{c}_0(T_0) - \frac{T}{T_0} \cdot \bar{c} \right) + M_v \cdot \bar{r}_v \quad \text{Gl. 6-68}$$

mit

$$\bar{r}_v = \begin{pmatrix} r_{v,1} \\ r_{v,2} \\ r_{v,3} \\ r_{v,4} \\ r_{v,5} \\ r_{v,6} \\ r_{v,7} \\ r_{v,8} \\ r_{v,9} \\ r_{v,10} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_1 \cdot c_{O_2} \cdot c_{( )_{S1}} \\ k_1 \cdot c_{O_2} \cdot c_{( )_{S2}} \\ k_2 \cdot c_{C_2H_4} \cdot c_{(O)_{S1}} \\ k_2 \cdot c_{C_2H_4} \cdot c_{(O)_{S2}} \\ k_3 \cdot c_{C_2H_4} \cdot c_{(O)_{S1}} \\ k_3 \cdot c_{C_2H_4} \cdot c_{(O)_{S2}} \\ k_4 \cdot c_{C_2H_4O} \cdot c_{(O)_{S1}} \\ k_4 \cdot c_{C_2H_4O} \cdot c_{(O)_{S2}} \\ k_5 \cdot c_{( )_{S1}} \\ k_5 \cdot c_{(O)_{S1}} \end{pmatrix} \quad \bar{c}_0 = \begin{pmatrix} c_{0,O_2} \\ c_{0,C_2H_4} \\ c_{0,C_2H_4O} \\ c_{0,CO_2} \\ c_{0,H_2O} \\ c_{0,H_2O} \\ c_{0,( )_{S1}} \\ c_{0,( )_{S2}} \\ c_{0,(O)_{S2}} \\ c_{0,( )_{S1,des}} \end{pmatrix} \quad \bar{c} = \begin{pmatrix} c_{O_2} \\ c_{C_2H_4} \\ c_{C_2H_4O} \\ c_{CO_2} \\ c_{H_2O} \\ c_{H_2O} \\ c_{(O)_{S1}} \\ c_{( )_{S2}} \\ c_{(O)_{S2}} \\ c_{( )_{S1,des}} \end{pmatrix} \quad \bar{t}_R = \begin{pmatrix} t_R \\ t_R \\ t_R \\ t_R \\ t_R \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$M_v = \begin{pmatrix} -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & -1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 2 & 2 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 2 & 2 & 2 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & 1 & 0 & 6 & 0 & 5 & 0 & -1 & 0 \\ 2 & 0 & -1 & 0 & -6 & 0 & -5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 1 & 0 & 6 & 0 & 5 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & -1 & 0 & -6 & 0 & -5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

### 6.4.5 Vergleich der Modellansätze vs. Experiment

Die Modellierung soll auf ein näheres Verständnis bzgl. der Reaktantenverläufe während einer TP-Reaktion sowie speziell auf die experimentell beobachtete Desaktivierung abzielen.

Das erste Modell (A) wurde vorab als Grundlage für weitere Gedankengänge eingeführt. Es vermittelt Basiskenntnisse bezogen auf einen Reaktionsverlauf in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor, der mit einer konstanten Heizrate geführt wird. Durch den konvektiven Term bedingt, zeigt sich hier z. B., daß alleine bei Annahme einer Parallelreaktion des Ethens ( $k_3 = 0$  in Gl. 6-38) ein Maximum im Ethylenoxidanteil generiert werden kann (Abb. 6-36 links). Voraussetzung dafür ist, daß die Aktivierungsenergie der Exoxidierung niedriger ist als die der Totaloxidation. Bezieht man in die Simulation die Folgeoxidation des Ethylenoxids mit ein ( $k_3 > 0$ ), so ändert sich kaum etwas an dem prinzipiellen Reaktionsverlauf. Je nach Größe der Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren verschiebt sich die Lage und Höhe des Maximum im Ethylenoxidanteil.

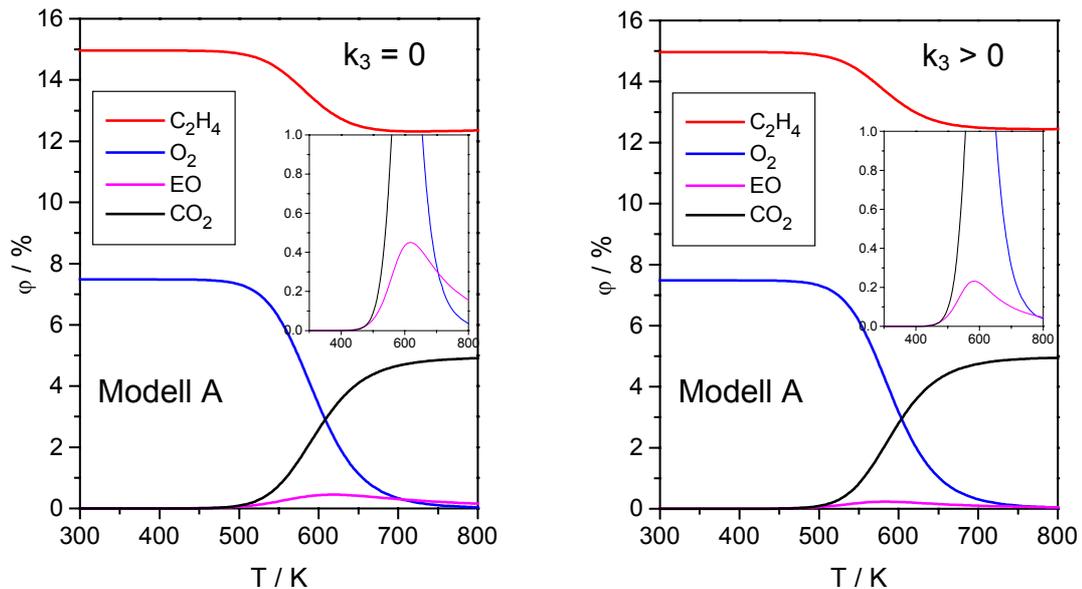


Abb. 6-36 Modellierte TP-Reaktionen nach Gl. 6-58 bis Gl. 6-63 (links: nur Paralleloxidation des Ethens, rechts: Paralleloxidation des Ethens plus Folgeoxidation des Ethylenoxids). Die Reaktionsteilordnungen aller Reaktanten sind hierbei alle gleich eins gesetzt worden. Die Modellparameter befinden sich in den Mathematica-Protokollen im Anhang (Kap. 10.8.1).

In den einzelnen Reaktionen zum Modell A sind lediglich die Gaskomponenten mit einbezogen. Durch die Temperaturführung werden aber sowohl die Selektiv- als auch die Totaloxidation thermisch aktiviert, so daß sich ein Auftreten lokaler Extrema in allen Reaktantenverläufen nicht mit diesem Modell beschreiben läßt. Aus diesem Grund wurden weitere Ansätze gewählt, welche die stationäre Phase, sprich den Katalysator, beinhalten.

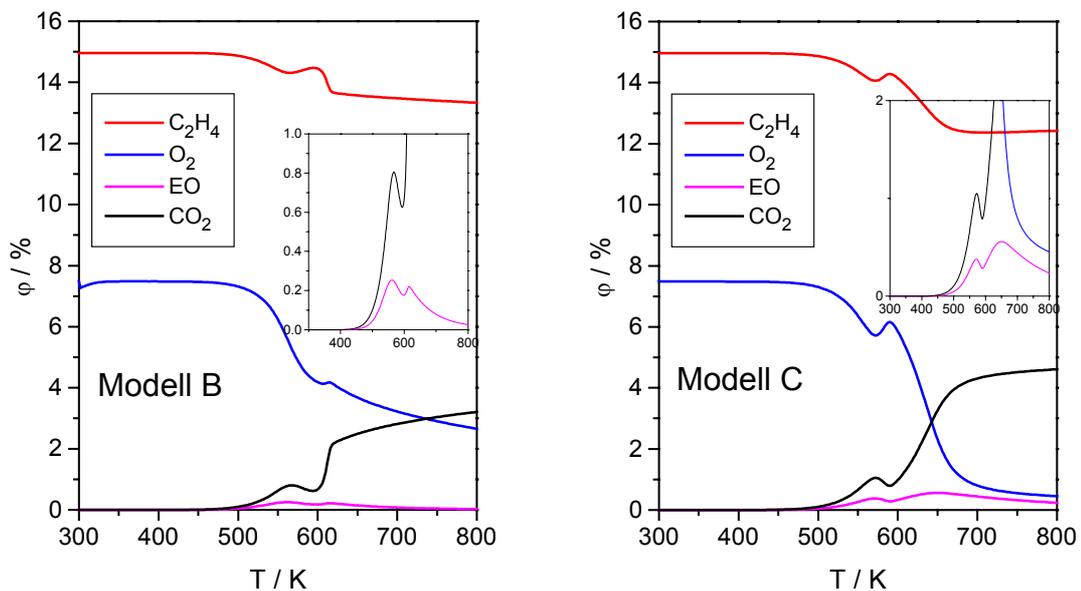


Abb. 6-37 Modellierte TP-Reaktionen nach Gl. 6-58 bis Gl. 6-65 (Modell B: dissoziativ adsorbierter Sauerstoff als oxidationsaktive Spezies, der limitiert in den Bulk eingebaut wird) und nach Gl. 6-58 bis Gl. 6-67 (Modell C: dissoziativ adsorbierter Sauerstoff als oxidationsaktive Spezies plus irreversible, partielle Desaktivierung des Katalysators). Die Modellparameter sind in den Mathematica-Protokollen im Anhang (Kap. 10.8.2 und 10.8.3).

Die TP-Reaktions-Experimente lieferten Hinweise darauf, daß die Desaktivierung zeitlich limitiert ist. Dieses wird in den beiden anderen Modellen (B und C) auf unterschiedliche Art berücksichtigt. Einmal wird ein Übergang von dissoziativ, adsorbiertem Sauerstoff in den Bulk des Katalysators zugelassen. Die Limitierung wird über die begrenzte Aufnahmekapazität des Bulks erreicht (Modell B). Zum

anderen wird eine irreversible Desaktivierung betrachtet, die nur einen bestimmten Anteil des Katalysators betrifft (Modell C).

Mit Modell B prägt sich nur dann ein temporärer Rückgang im Sauerstoffumsatz aus, wenn die Geschwindigkeitskonstante der dissoziativen Adsorption von Sauerstoff klein gewählt wird. Damit käme es zu einem Zustand, bei dem die Verbrauchsgeschwindigkeit an adsorbiertem Sauerstoff für den Einbau in den Bulk so groß ist, daß sich die Sauerstoffbelegung stark absenkt. Der Mangel an adsorbiertem Sauerstoff drängt dann die Epoxidation und Totaloxidation zurück. Ein Rückgang des Sauerstoffumsatzes gekoppelt mit der Ausbildung eines lokalen, zweiten Maximum im Ethylenoxidanteil, daß auch das absolute Maximum darstellt, konnte mit Hilfe von diesem Modell nicht erzielt werden. Diesbezüglich liefert das Modell der partiellen, irreversiblen Katalysator-desaktivierung (Modell C) eine Verbesserung (vgl. Abb. 6-37 rechts). Die sich daraus ergebenden Reaktantenverläufe sind den experimentell gemessenen Verläufen sehr ähnlich. Mit beiden Modellen läßt sich auch die im TG-Experiment beobachtete Massenzunahme erklären.