

pH-Wert:	pH=7	Mittlere Sauerstoffkonzentration [mg O <sub>2</sub> /l]	Spezifischer Energieverbrauch des EDTA-Abbaus [kWh / mol EDTA]
Reaktion:	1. Ordnung		
Abbaurrate:	[sec <sup>-1</sup> ]		
Chemische Oxidation mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ohne UV-Licht	0	11,4	0
Chemische Oxidation mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mit UV-Licht (150 W)	1,11 E-03	4,4	46
Elektrochemische Oxidation	4,19 E-05	28,3	328
Photokatalytische Oxidation mit polychrom. UV-Licht (150 W)	3,07 E-04	10,4	205
Photokatalytische Oxidation mit monochrom. UV-Licht (15 W)	3,00 E-04	10,5	52
"paired electrochemical reaction" mit UV-Licht (15 W)	3,34 E-04	9,8	50

**Tabelle.** Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten des EDTA-Abbaus für verschiedene Abbaufahren.

mintetraessigsäure (EDTA) untersucht und mit elektrochemischen Verfahren verglichen. Um beim elektrochemischen Abbau von EDTA eine Optimierung des Stromverbrauches zu gewährleisten, wurde die anodische Oxidation mit der kathodischen Synthese (paired electrochemical reaction) von Wasserstoffperoxid untersucht. Der in der Reaktionslösung im Anodenraum einer geteilten Zelle gebildete Überschuss Sauerstoff wird dabei kathodisch zu Wasserstoffperoxid reduziert.

Untersucht wurde der Abbau von EDTA. Der Energieverbrauch wurde mit dem Wasserstoffperoxid-Prozess (Wasserstoffperoxid kombiniert mit polychromatischem UV-Licht) ver-

glichen. Bei den Versuchen wurde eine geteilte Elektrolysezelle mit monochromatischem UV-Strahler ( $\lambda = 254$  nm, 15 Watt) als Reaktor verwendet. Als Anode wurde eine DSA-Elektrode (Ti/IrO<sub>2</sub>) untersucht. Für die kathodische Sauerstoffreduktion zu Wasserstoffperoxid wurde der Reaktor mit einer Graphitkathode bestückt.

In der Tabelle sind die Ergebnisse des Verfahrensvergleiches zusammengefasst. Der Energieverbrauch des Wasserstoffperoxid-Prozesses und der „paired electrochemical reaction“ lag bei den gewählten Untersuchungsbedingungen in derselben Größenordnung.

### P 1.09

## Kinetische Untersuchungen zur Propenepoxidierung mit N<sub>2</sub>O an CsO<sub>x</sub>-promotierten FeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>-Trägerkatalysatoren

A. Wix<sup>1)</sup>, T. Thömmes<sup>1)</sup>, Dr.-Ing. A. Reitzmann<sup>1)</sup> (E-Mail: [andreas.reitzmann@cvt.uni-karlsruhe.de](mailto:andreas.reitzmann@cvt.uni-karlsruhe.de)), Prof. Dr. B. Kraushaar-Czarnetzki<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe (TH), Kaiserstraße 12, D-76131 Karlsruhe.  
DOI: 10.1002/cite.200580046

Die vorliegende Studie befasst sich mit der Möglichkeit einer heterogen katalysierten Gasphasenepoxidierung von Propen mit dem Oxidationsmittel N<sub>2</sub>O als Alternative zu derzeitigen Flüssigphasenprozessen für die Herstellung von Propylenoxid (PO). In den ersten eigenen Untersuchungen wurde ein CsO<sub>x</sub>-promotierter FeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>-Trägerkatalysator entwickelt, mit dessen Hilfe sich viel versprechende PO-Selektivitäten von bis zu 80 % und eine Raum-Zeit-Ausbeute von ca. 25 g PO/kg(Kat.)/h erreichen lassen [1]. Ziel war es nun, an diesem Katalysator in einem Festbettreaktor den Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Katalysatoraktivität und das Produktspektrum zu quantifizieren. Dadurch und durch die Dosierung von Zwischenprodukten sollte das Reaktionsnetz weiter spezifiziert und die Basis

für eine kinetische Modellierung geschaffen werden.

Es zeigte sich, dass ausgehend von einem N<sub>2</sub>O-zu-Propen-Verhältnis von 15/1 im Reaktorlauf eine Erhöhung des Propenpartialdrucks zu einem Rückgang des Propenumsatzes führte. Gleichzeitig sank die Selektivität zu Propylenoxid, aber höhere Raum-Zeit-Ausbeuten konnten erzielt werden. Eine Erniedrigung des N<sub>2</sub>O-Partialdrucks im Zulauf führte ebenfalls zum Rückgang des Propenumsatzes und zu einem Verlust an PO-Selektivität. Eine verstärkte Bildung von Propanal und Aceton durch Isomerisierung von PO war generell die Folge. Dieses Verhalten wird durch die Dosierung von PO im Zulauf – in An- und Abwesenheit der Reaktanden – bestätigt. Dabei zeigte sich auch, dass eine defizitäre Kohlenstoff-

bilanz bei längeren Verweilzeiten in der Epoxidierung durch PO-Folgereaktionen zu höhermolekularen Produkten erklärt werden muss.

Die kinetische Modellierung gelang mit Hilfe von formalkinetischen Ansätzen, die teil-

weise eine kinetische Hemmung durch Propen enthalten.

[1] E. Ananieva, A. Reitzmann, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59*, 5509.

### P 1.10

## Geschwindigkeitskonstanten für die H-Abstraktion von Alkanen durch Peroxiradikale (RO<sub>2</sub>): Ein Vergleich zwischen TST-Berechnungen und empirischen Abschätzungen

Dr. H.-H. Carstensen<sup>1)</sup> (E-Mail: Carstensen@ict.uni-karlsruhe.de), Prof. A. M. Dean<sup>2)</sup>, Prof. O. Deutschmann<sup>1)</sup>

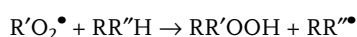
<sup>1)</sup>Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, Universität Karlsruhe (TH), Kaiserstraße 12, D-76131 Karlsruhe;

<sup>2)</sup>Chemical Engineering Department Colorado School of Mines, Golden, United States.

DOI: 10.1002/cite.200590062

Reaktionen von Peroxiradikalen RO<sub>2</sub>• spielen in der Verbrennungskemie insbesondere bei niedrigen Temperaturen eine herausragende Rolle. Zum Beispiel erklärt ihre reversible Dissoziation zu R• + O<sub>2</sub> das Auftreten des sogenannten NTC-Verhaltens („negative temperature coefficient“), d. h. in einem Temperaturbereich von etwa 600 – 900 K nimmt die Reaktivität von Alkan/Sauerstoff-Gemischen mit steigender Temperatur nicht wie erwartet zu, sondern ab. Modelle, die z. B. die chemischen Vorgänge in Verbrennungsmotoren oder die partielle Oxidation von Brennstoffen in Brennstoffzellenapparaturen zuverlässig beschreiben sollen, sind daher auf detaillierte kinetische Daten für diese Radikale angewiesen.

In dieser Studie werden ab initio-Rechnungen (basierend auf der CBS-QB3 Methode) für die H-Abstraktionsreaktionen von Alkanen durch RO<sub>2</sub>• vorgestellt:



Diese Reaktionsklasse ist experimentell schwer zugänglich, so dass theoretische Methoden herangezogen werden müssen. Es wurden detaillierte Rechnungen für R' = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, HCO und CH<sub>3</sub>CO und R'' = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> und t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ausgeführt. Ein Ergebnis der Analyse ist, dass sich die Reaktivität des Peroxiradikals in der Folge R' = CH<sub>3</sub>CO ~ HCO > H > CH<sub>3</sub> ~ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ~ C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ~ t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ordnen lässt, d. h. dass die Natur (Alkyl, H oder Acyl) von R' bedeutend ist, nicht aber dessen Größe. Weiterhin stellt sich heraus, dass die berechneten Geschwindigkeitskonstanten gut mit empirisch bestimmten [1] übereinstimmen. Folglich können die für kleine Moleküle gewonnenen Resultate mit hoher Zuverlässigkeit auf solche (größeren) Kohlenwasserstoffe übertragen werden, die bei industriell wichtigen Prozessen eine Rolle spielen.

[1] H.-H. Carstensen, A. M. Dean, *Proc. Combust. Inst.* **2005**, *30*, 995.

### P 1.11

## Zur effektiven Kinetik und Bildung oszillatorischer Fluidbewegungen bei heterogen-katalysierten Flüssigphasenreaktionen unter Bildung einer Gasphase

Prof. Dr.-Ing. A. Jess<sup>1)</sup> (E-Mail: Jess@uni-bayreuth.de), Dr. L. Datsevich<sup>1)</sup>, Dipl.-Ing. T. Oehmichen<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, D-95440 Bayreuth.

DOI: 10.1002/cite.200590276

Klassische Korrelationen zur Bestimmung des äußeren Stofftransportes gehen davon aus, dass die Stofftransportparameter nur von den hydrodynamischen Verhältnissen abhängen.

Wird bei der Reaktion einer Flüssigphase am Katalysator aber ein gasförmiges Produkt gebildet, kann ausgelöst durch die Bildung von Gasblasen eine oszillierende Bewegung der