
Der Advanced Temkin Reactor

**Anwendung eines neuen Laborreaktorkonzepts zur Testung von Katalysatorpellets
am Beispiel der Vinylacetatsynthese und die Untersuchung deren Desaktivierung**
Dissertation – Torsten Schulz



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

**Ernst-Berl-Institut für Technische
und Makromolekulare Chemie**

Technische Chemie II – Arbeitskreis
Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus

Der Advanced Temkin Reactor
Anwendung eines neuen Laborreaktorprinzips zur Testung von Katalysatorpellets am
Beispiel der Vinylacetatsynthese und die Untersuchung deren Desaktivierung

Vom Fachbereich Chemie

der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Torsten Schulz
aus Viernheim

Referent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel
Tag der Einreichung: 12. November 2014
Tag der mündlichen Prüfung: 19. Januar 2015

Darmstadt 2015

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von 01.08.2007 bis 01.11.2014 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus durchgeführt. Teile dieser Arbeit wurden bereits auf Tagungen vorgestellt:

Posterpräsentationen

T. Schulz, A. Kyriopoulos, M. Lucas, P. Claus:

Laborreaktor für die Untersuchung von Gasphasenreaktionen industrieller Katalysatoren in Originalgröße.

42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11.-13. März 2009, Weimar, Poster P4, Tagungsband S. 101-102.

T. Schulz, M. Lucas, A. Kyriopoulos, A. Hagemeyer, G. Mestl, P. Claus:

Laboratory reactor for studying gas-phase reactions of real-size industrial catalysts.

EuropaCat IX "Catalysis for a Sustainable World", 30. August-04. September 2009, Salamanca/Spanien, Poster P2-37, Tagungsband S. 258.

T. Schulz, M. Lucas, A. Hagemeyer, G. Mestl, P. Claus:

Desaktivierung von industriellen Pd-Au Katalysatoren für die VAM-Synthese

44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker mit Jahrestreffen Reaktionstechnik, 16.-18. März 2011, Weimar, Poster AP 5.04.

Vorträge

T. Schulz, M. Lucas, A. Kyriopoulos, A. Hagemeyer, G. Mestl, P. Claus:

Laborreaktor zur Untersuchung von Gasphasenreaktionen intakter Katalysatorformlinge.

Jahrestreffen Reaktionstechnik 2009, 08.-10. Juni 2009, Würzburg, Vortrag, Tagungsband S. 32-33.

Für meine Eltern
und Miriam.

Wissenschaft ist wie Sex. Manchmal kommt etwas Sinnvolles dabei raus, das ist aber nicht der Grund, warum wir es tun.

Richard P. Feynman (1918-1988)
Amerikanischer Physiker, Nobelpreisträger 1965

und

Was lange währt, wird endlich gut.

Ovid (43 v. Chr. - 17 n. Chr.)
Römischer Epiker

DANK

Ich möchte mich herzlich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Peter Claus bedanken. Nicht nur für das Vertrauen bei der Überlassung des interessanten Promotionsthemas, sondern auch für die überaus gute Ausbildung während des Studiums und die sehr guten Arbeitsbedingungen. Seine freundschaftliche und zugleich konsequente Führung und seine Prinzipientreue werden mir in guter Erinnerung bleiben.

An zweiter Stelle möchte ich mich bei dem Kooperationspartner, der damaligen Süd-Chemie AG und heutigen Clariant AG, für die Finanzierung dieser Arbeit bedanken. Meinen Betreuern Dr. Hagemeyer, Dr. Grossmann und Dr. Mestl sowie meiner Mitstreiterin Dr. Kyriopoulos danke ich für die Unterstützung und die interessanten Diskussionen während unserer Treffen.

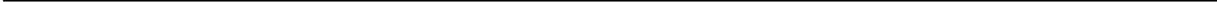
Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Die Ergebnisse dieser Arbeit wären ohne die Hilfe vieler anderer nicht möglich gewesen. Deshalb gilt mein Dank all denen, die einen Teil zu dieser Arbeit beigetragen haben, sei es in Form von angefertigten Messungen oder einfach durch die Unterstützung bei der Durchführung eigener Experimente. Dem Analytiklabor der damaligen Süd-Chemie AG danke ich für die Anfertigung der REM-EDX-, ICP-OES-, AAS-, TG-MS-Untersuchungen. Namentlich zu danken habe ich Carolin Fischer, Sandra Bauroth und Andreas Trautwein. Prof. Dr. Kleebe danke ich für die Messzeit an den Elektronenmikroskopen, Ulrike Kunz, Dr. Stefan Lauterbach und Dr. Jens Kling für die Unterstützung bei der Arbeit an den Geräten. Desweiteren danke ich Herrn Jens Kuhnert vom Gemeinschaftslabor für Elektronenspektroskopie in Aachen für die WDX-Messungen, Herrn Prof. Dr. Hess und seinem Mitarbeiter Karl Kopp sowie Dr. Jörg Radnik vom Leibniz-Institut für Katalyse e.V. in Rostock für die Anfertigung der XPS-Messungen. Frau Renate Benz danke ich für die ICP-Untersuchungen der Waschlösung, Frau Christiane Rudolph und Frau Gül Sahinalp für die durchgeführten GC-MS-Untersuchungen. Danken möchte ich auch Prof. Dr. Roth für die Anfertigung der XRD-Aufnahmen und die Diskussion der Ergebnisse. Prof. Dr. Schneider und seinem Mitarbeiter Dr. Mathias Nowotny danke ich für die Anfertigung der BET-Messungen.

Da all die genannten Experimente und Untersuchungen ohne einen Reaktor und eine Testapparatur nicht möglich gewesen wären, möchte ich den Werkstätten der TU Darmstadt herzlich für die Unterstützung danken. Namentlich herauszuheben sind Herr Gunkel für die Zeichnungen aller selbst konstruierten Bauteile, Herr Jung stellvertretend für die Mitarbeiter in der mechanischen Werkstatt für die Fertigung der Teile und Herrn Ühlken und Herrn Gotzmann für die Unterstützung in allen elektronischen Belangen.

Ganz besonders dankbar bin ich Martin Lucas für die Programmierung der Testanlagensteuerung, all die technischen Diskussionen, die immerwährende Hilfsbereitschaft bei auftretenden Problemen aller Art und seine Lebensweisheiten am Kaffee- und Mittagstisch.

Nicht zuletzt möchte ich dem Arbeitskreis Claus für die guten Diskussionen und die schöne Zeit danken. Ich habe in dieser Zeit sehr gute Freunde gewonnen, die mich hoffentlich noch viele Jahre meines Lebens begleiten werden, wo auch immer auf der Welt sie sich gerade befinden. Da neben legendären Poker-Runden und Grillabenden auch gearbeitet wurde, möchte ich mich ebenso bei Elisabeth Ruppert, Jürgen Arras, Heiko Hofmann für BET- und DRIFTS-Untersuchungen sowie die Einweisung in das Chemisorptionsgerät bedanken.



INHALTSVERZEICHNIS

1. EINFÜHRUNG	1
2. STAND VON WISSENSCHAFT UND TECHNIK	4
2.1. Herstellung von Vinylacetat	4
2.1.1. Historische Entwicklung der Vinylacetatsynthese	4
2.1.2. Verfahren auf Basis der Gasphasenacetoxylierung von Ethylen	6
2.2. Bentonit als Funktionsmaterial	9
2.3. Das binäre System Palladium-Gold	10
2.4. Reaktionsmechanismen der heterogen katalysierten Vinylacetatsynthese	13
2.4.1. Adsorption der Edukte Sauerstoff, Ethylen und Essigsäure	13
2.4.2. Reaktionsmechanismus der Vinylacetatbildung	16
2.4.3. Reaktionsmechanismen der Nebenproduktbildung	22
2.4.4. Wirkungsweise des Promotors	27
2.5. Desaktivierung	27
2.5.1. Desaktivierungsmechanismen von Heterogenkatalysatoren	27
2.5.2. Desaktivierung von VAM-Katalysatoren	30
2.6. Verwendung von Schalenkatalysatoren	32
2.7. Laborreaktoren zur Untersuchung von industriellen Katalysatorpellets in zweiphasigen Systemen (gas/fest bzw. flüssig/fest)	34
2.7.1. Festbettreaktoren	34
2.7.2. Wand-/Monolithreaktoren	36
2.7.3. Gradientenfreie Reaktoren	37
2.7.4. Strukturierte katalytische Festbettreaktoren	38
2.7.5. Temkin Reactor	39
2.7.6. Advanced Temkin Reactor	40
2.8. Strömungssimulation	40
2.8.1. Computational Fluid Dynamics	40
2.8.1.1. Navier-Stokes-Gleichungen	41
2.8.1.2. Randbedingungen	42
2.8.1.3. Diskretisierung	43
2.8.1.4. Turbulenzmodelle	43
2.8.2. Anwendung von Computational Fluid Dynamics in der chemischen Verfahrenstechnik	45
3. MOTIVATION UND ZIELE DER ARBEIT	47
4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	49
4.1. Entwicklung der Testanlage	49
4.1.1. Anforderungen an die Testanlage	49
4.1.2. Reaktordesign	50
4.1.3. Aufbau der Testanlage	51
4.1.3.1. Initiales Versuchsanlagenkonzept	51
4.1.3.2. Erste Entwicklungsstufe der Testanlage	54
4.1.3.3. Zweite Entwicklungsstufe der Testanlage	57
4.1.3.4. Dritte Entwicklungsstufe der Testanlage	59
4.1.3.5. Korrosionsprobleme	61
4.1.3.6. Automatisierung der Testanlage	62

4.1.4. Reproduzierbarkeit der Testergebnisse.....	64
4.1.5. Potential der Testanlage	65
4.2. Stoff- und Wärmetransport im Advanced Temkin Reactor.....	66
4.2.1. Validierung des Simulationsmodells.....	67
4.2.2. Verweilzeitverhalten des Advanced Temkin Reactors.....	68
4.2.3. Strömungssimulation inklusive Lösung der Energiebilanz.....	77
4.2.3.1. Ermittlung der freiwerdenden Reaktionswärme.....	77
4.2.3.2. Achsensymmetrisches 2D-Modell	78
4.2.3.3. 3D-Modell.....	81
4.2.3.4. Charakterisierung des Wärmetauschs im Advanced Temkin Reactor.....	83
4.2.3.5. Vergleich des Wärmetransports mit dem des herkömmlichen Temkin Reactors.....	85
4.2.3.6. Vergleich des Wärmetransports mit einem Festbettreaktor	86
4.3. Untersuchung der Katalysatordeaktivierung.....	87
4.3.1. Einflussfaktoren auf die Desaktivierungsgeschwindigkeit.....	87
4.3.1.1. Desaktivierung unter Standardbedingungen	87
4.3.1.2. Verunreinigungen der Edukte	88
4.3.1.3. Anfahrbedingungen.....	89
4.3.1.4. Nachdosierung von Kaliumacetat.....	91
4.3.1.5. Dicke der aktiven Schale.....	92
4.3.2. Katalysatorcharakterisierung.....	94
4.3.2.1. Visuelle Veränderung des Katalysators nach Desaktivierung.....	94
4.3.2.2. Gekoppelte Thermogravimetrie und Massenspektrometrie	95
4.3.2.3. N ₂ -Physisorption.....	97
4.3.2.4. Röntgendiffraktometrie.....	100
4.3.2.5. Transmissionselektronenmikroskopie.....	102
4.3.2.6. Gekoppelte Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenemissionsspektroskopie ..	103
4.3.2.7. Optische Emissionsspektroskopie	105
4.3.2.8. Photoelektronenspektroskopie.....	109
4.3.2.9. Röntgenemissionsspektroskopie.....	111
4.4. Identifizierung der entstandenen Nebenprodukte mittels GC-MS	115
5. ZUSAMMENFASSUNG	118
6. EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG	122
6.1. Katalysatoren	122
6.2. Katalysatorcharakterisierungen.....	122
6.2.1. Bestimmung der Schalendicken.....	122
6.2.2. Röntgenemissionsspektroskopie	122
6.2.3. N ₂ -Physisorption	122
6.2.4. Optische Emissionsspektroskopie.....	123
6.2.5. Transmissionselektronenmikroskopie	123
6.2.6. Gekoppelte Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenemissionsspektroskopie	123
6.2.7. Gekoppelte Thermogravimetrie und Massenspektrometrie.....	124
6.2.8. Photoelektronenspektroskopie	124
6.2.9. Röntgendiffraktometrie	124
6.3. Versuchsdurchführungen	125
6.3.1. Standardkatalysator-test	125
6.3.2. Ermittlung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit	126
6.3.3. Desaktivierungsuntersuchungen	126

6.3.4. Alterungsverfahren unter Bedingungen beschleunigter Desaktivierung	126
6.3.5. Katalysatorwaschung	127
6.3.6. Verweilzeitmessungen	127
6.4. Versuchsanalytik	128
6.5. Definition der ermittelten reaktionstechnischen Kenngrößen	129
6.6. Synthese von Referenzsubstanzen	130
6.6.1. Synthese von Ethylenglycolmonoacetat	130
6.6.2. Synthese von (<i>trans/cis</i>)-1,2-Diacetoxyethylen	130
6.7. Identifikation von Nebenprodukten mittels GC-MS	130
6.8. Strömungssimulation	131
6.8.1. Benutzte Modelle Advanced Temkin Reactor	131
6.8.1.1. Modell zur Validierung des Verweilzeitverhaltens	131
6.8.1.2. Modell zur Simulation der Verweilzeitverhalten	132
6.8.1.3. Achsensymmetrisches 2D-Modell zur Berechnung des Temperaturfeldes	132
6.8.1.4. 3D-Modell zur Berechnung des Temperaturfeldes	133
6.8.2. Benutzte Modelle Temkin Reactor	134
6.8.3. Benutzte Stoffeigenschaften	134
I LITERATURVERZEICHNIS	136
II ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	144
i. Abkürzungen	144
ii. Symbole	145
iii. Indizes	146
III ABBILDUNGSVERZEICHNIS	147
IV TABELLENVERZEICHNIS	158
V ANHANG	160
i. Werkstoffe	160
ii. Gaschromatographie	161
iii. Chromatogramme und Spektren der GC-MS-Untersuchungen	163
iv. Schalendicken	166
v. Energiedispersive Röntgenemissionsspektroskopie	166
vi. Wellenlängendispersive Röntgenemissionsspektroskopie	170
vii. Photoelektronenspektroskopie	174
viii. Simulationsergebnisse des Advanced Temkin Reactors	175
ix. Simulationsergebnisse des Temkin Reactors	176

1. EINFÜHRUNG

Die Katalyse ist die Schlüsseltechnologie der Chemie für die Entwicklung effizienter chemischer Prozesse. Bereits heute werden mehr als 85 % aller chemischen Produkte, zumindest in Teilschritten, katalysiert hergestellt.^[1] Das entspricht einem wirtschaftlichen Gegenwert von 15 Billionen US-Dollar.^[2] Bezogen auf das weltweite Bruttoinlandsprodukt leistet Katalyse jährlich einen Beitrag zu 35% der weltweiten Wertschöpfung.^[3] Vor dem Hintergrund knapper Ressourcen und einer ansteigenden Weltbevölkerung müssen chemische Prozesse noch effizienter werden, um auch in Zukunft die Bedürfnisse der Menschen befriedigen zu können. Deshalb wird die Katalyse in Zukunft, nicht nur in der chemischen Industrie, immer stärker in den Fokus rücken.

Der weit überwiegende Teil der katalysierten Verfahren beruht derzeit auf heterogen katalysierten Reaktionen. Heterogene Katalyse liegt dann vor, wenn der Katalysator in einer anderen Phase vorliegt als Edukt, Intermediat und Produkt. Beispiele dafür, wie die Autoabgaskatalyse oder die Brennstoffzelle in Elektromobilen, kennt man aus dem täglichen Leben. Aber gerade in der industriellen Produktion von Basischemikalien findet das Konzept der Heterogenkatalyse weite Anwendung.

Vinylacetat gehört mit einer weltweiten Kapazität von $6,15 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$ ^[4] zu diesen Basischemikalien, die im zentralen Prozessschritt mittels Heterogener Katalyse hergestellt werden. Die Entwicklung der weltweiten Vinylacetat-Kapazität zeigt, dass der Markt für Vinylacetat in den letzten Jahren stetig mit mittleren Steigerungsraten von etwa 3 % gewachsen ist (Abbildung 1.1). Die weltweite Produktion stieg in den Jahren 1998 bis 2008 um 37 % von $3,8 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$ ^[5] auf $5,2 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$, mit einer mittleren Kapazitätsauslastung von 85 % in 2008.^[4] Damit hatte die Chemikalie Vinylacetat, unter der Annahme eines Preises von $1200 \text{ \$ t}^{-1}$, im Jahre 2008 ein Handelsvolumen von etwa 6 Milliarden US Dollar, mit einer erwarteten jährlichen Steigerungsrate von 3-6 %.^[6]

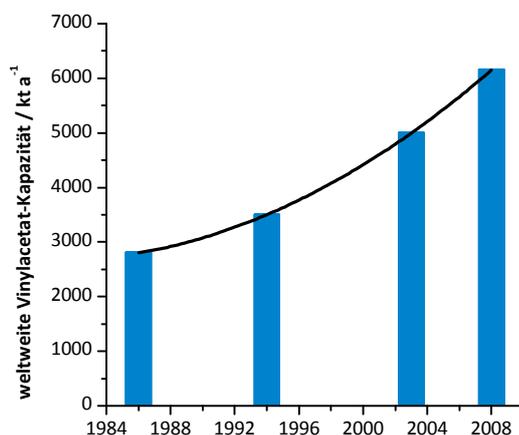


Abbildung 1.1 Entwicklung der weltweiten Vinylacetat-Kapazität in den Jahren 1986 bis 2008.^[4,7]

Das Produkt Vinylacetat findet nahezu ausschließlich Verwendung als Monomer in der Herstellung verschiedener Kunststoffe. Fast drei Viertel der gesamten Vinylacetatproduktion werden zur Herstellung von Polyvinylacetat (PVAc) aufgewendet, wovon 53 % mittels Verseifung oder Umesterung^[8] zu Polyvinylalkohol (PVOH) weiterverarbeitet werden. Die restlichen 27 % der jährlichen Vinylacetatproduktion dienen zur Herstellung von verschiedenen Kopolymeren wie Ethylvinylacetat-Kopolymeren (VAE, EVA, EVOH), Polyvinylchlorid-(PVC)-Kopolymeren und Polyvinylbutyrat (PVB) (Abbildung 1.2).^[5,9]

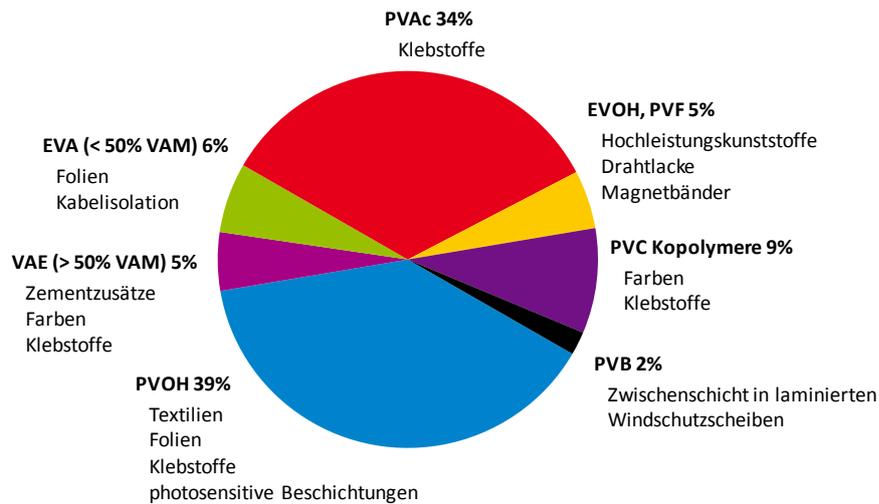


Abbildung 1.2 Verwendung der weltweiten Vinylacetatproduktion im Jahr 1998, aufgeschlüsselt nach den verschiedenen Polymertypen mit typischen Anwendungen.^[5,9]

Vor dem Hintergrund des großen Handelsvolumens besteht ein großes industrielles Interesse, den Prozess und damit die Katalyse des Herstellungsprozesses effizienter zu gestalten. Ziel ist die Entwicklung neuer Katalysatoren mit höheren Ausbeuten. Schwindende Ressourcen und damit auch steigende Rohstoffkosten erfordern zudem eine immer höhere Rohstoffeffizienz und in Konsequenz verbesserte Selektivitäten.

Neue, leistungsfähigere Katalysatoren können prinzipiell nach zwei Konzepten entwickelt werden. Auf der einen Seite können sie durch die, mehr oder weniger zufällige, Variation des Herstellungsprozesses und der Bestandteile präpariert und anschließend auf ihre Leistung hin untersucht werden. Das ist der Ansatz der Kombinatorik. In einem rationalen Ansatz werden funktionierende Katalysatoren sehr genau untersucht und charakterisiert. Das gewonnene Wissen über die Eigenschaften des Katalysators auf der einen Seite und über den Mechanismus der Zielreaktion und der ungewünschten Nebenreaktionen auf der anderen Seite fließt in das gezielte Design einer neuen Katalysatorgeneration.

In Realität wird meist eine Kombination aus beiden Methoden zur Entwicklung neuer Katalysatoren angewandt. Der kombinatorische Ansatz ermöglicht das Auffinden neuer Leitmuster, fernab der vielleicht bis dahin für die Zielreaktion bekannten Katalysatorstrukturen und -materialien. Erforderlich für diesen High-Throughput-Ansatz ist die Testung einer sehr großen Anzahl von Katalysatormustern, um einen möglichst großen Parameterraum abdecken zu können. Die Anzahl der möglichen Tests pro Zeit ergibt sich aus der Dauer und der Anzahl der gleichzeitig möglichen Tests. Da die Testdauer aber nicht beliebig verkürzt werden kann, führt die Forderung der hohen Testanzahl unweigerlich zur Parallelisierung der Katalysatortests. Für die Realisierung dieser parallelen Durchführung von Experimenten werden unkomplizierte kompakte Testreaktor-konzepte benötigt.

Da Katalysatoren in technischen Anlagen aber meist als Formkörper eingesetzt werden, testet die industrielle Katalysatorentwicklung, gerade bei Verbesserung bestehender Katalysatorsysteme, oftmals fertig formulierte Katalysatormuster auf deren Performance. Unter Inkaufnahme mehrerer Nachteile wird selbst und gerade bei Testung geringer Mustermengen meist ein konventioneller Festbettreaktor als Testreaktor eingesetzt. Grund dafür ist der robuste, einfache und kostengünstige Aufbau und die Möglichkeit, diese parallelisiert einsetzen zu können.

Ein wesentliches Element der industriellen Katalysatorentwicklung stellt die Langzeitstabilität eines Katalysators dar. Die Langzeitstabilität kann, wie im Fall des Catalytic Crackings, über das Reaktorkonzept entscheiden. Nicht zuletzt bestimmt das Desaktivierungsverhalten eines Katalysators die spezifischen Katalysatorkosten pro Tonne Produkt. Im Fall von Katalysatorfestbetten müssen, über die Kosten des reinen Ersatzes verbrauchten Katalysators hinaus, zusätzlich Stillstände für den Katalysatorwechsel geplant werden, die zusätzliche Produktionseinbußen bedeuten. Eine Verbesserung der Langzeitstabilität der Katalysatoren stellt somit ein großes Potential zur Optimierung der spezifischen Kosten und auf der anderen Seite der Anlagenauslastung dar. Für die Produktion von Vinylacetat mittels Acetoxylierung von Ethylen im Festbett wird von einer Katalysatorstandzeit von zwei bis drei Jahren berichtet.^[5] Eine Abschätzung der weltweit ausgetauschten VAM-Katalysatoren ergibt reine Katalysatorkosten von etwa 74 Mio. US-\$ jährlich,^a ohne die Berücksichtigung von Produktionsausfällen durch die zusätzlichen Stillstände für die Wechsel. Damit besteht insbesondere auch für die Produktion von Vinylacetat ein großes wirtschaftliches Interesse darin, die Laufzeit der Katalysatoren zu verlängern und die Gründe und Mechanismen hinter der Desaktivierung besser zu verstehen.

^a Annahmen der Abschätzung: 2,5 Jahre Standzeit, 700 g L⁻¹ h⁻¹ mittlere Raum-Zeit-Ausbeute, Schüttgewicht des verwendeten Katalysators A, 8000 Betriebsstunden, 300 \$ kg⁻¹ Katalysatorkosten, 6,15 Mio t a⁻¹ weltweite Kapazität in 2008.

2. STAND VON WISSENSCHAFT UND TECHNIK

2.1. Herstellung von Vinylacetat

2.1.1. Historische Entwicklung der Vinylacetatsynthese

Die Geschichte der industriellen Produktion von Vinylacetat beginnt im Jahre 1912 mit der Erteilung eines Patents zur Herstellung von Vinylacetat durch Addition von Essigsäure an Acetylen mit Quecksilbersulfat als Katalysator in der Flüssigphase.^[10] Technische Verwendung fand dieses Verfahren aber erst ab den 30er Jahren durch Zugabe von Bortrifluorid und Flusssäure zu den Quecksilbersulfatkatalysatoren. In den USA und Kanada wurden bestehende Anlagen bis nach Kriegsende 1945 betrieben.^[11] In den *FARBWERKEN HÖCHST* wurde dieses Verfahren bereits früher durch den entsprechenden Gasphasenprozess abgelöst.

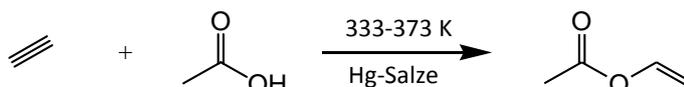


Abbildung 2.1 Reaktionsgleichung der Addition von Essigsäure und Acetylen unter Quecksilberkatalyse in Flüssigphase.

Der Gasphasenprozess der Addition von Essigsäure an Acetylen wurde im Jahre 1921 durch das *CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE*, der heutigen *WACKER AG*, entwickelt. Der Prozess wurde typischerweise bei einem leicht erhöhten Atmosphärendruck von 1,1-1,2 bar und einer Reaktionstemperatur von 453-483 K betrieben,^[12] mit einer Raum-Zeit-Geschwindigkeit (Verhältnis Eduktgasstrom zu Katalysatorvolumen) von 300-400 h⁻¹.^[7] Der niedrige Prozessdruck resultiert aus der Eigenschaft des Acetylen, sich bei hohen Drücken und hohen Temperaturen exotherm zu zersetzen.^[13] Als Katalysator wurde standardmäßig auf Aktivkohle geträgertes Zinkacetat verwendet. Dabei wurden bei einem Acetylenumsatz von 60-70 % Selektivitäten bezüglich Acetylen von 93 % und bezüglich Essigsäure von 99 % erreicht.^[14] Die Verluste an Acetylen werden hauptsächlich durch die Addition von Wasser zu Acetaldehyd und von Essigsäure durch die Bildung von Essigsäureanhydrid, Ethylidendiacetat, Crotonaldehyd und Aceton hervorgerufen. Der Prozess wurde zu einem wesentlichen Teil in Fixed-Bed-Reaktoren durchgeführt, aber auch Fluid-Bed-Reaktoren kamen zum Einsatz.^[7]

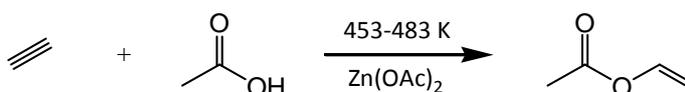


Abbildung 2.2 Reaktionsgleichung der Addition von Essigsäure und Acetylen in der Gasphase an Aktivkohle geträgerten Zinkacetat-Katalysatoren.

Moiseew et al. berichteten im Jahre 1960 erstmals von der palladiumkatalysierten Vinylacetatsynthese aus Ethylen in der Flüssigphase.^[15] Der Prozess ähnelt dem ab 1957 entwickelten *WACKER-HÖCHST*-Verfahren zur Synthese von Acetaldehyd aus Ethylen und Wasser.^[16] Intermediär auftretendes metallisches Palladium kann mit dem eingesetzten Luftsauerstoff unter den herrschenden Reaktionsbedingungen nicht selbständig zu Pd²⁺ reoxidiert werden und benötigt einen Redox-Partner. Als Redoxpartner fungierte hier p-Benzochinon, dessen Zugabe die Ausbeute an Vinylacetat steigerte.^[17] Im Fall des *WACKER-HÖCHST*-Verfahrens übernimmt diese Aufgabe Kupfer-(II)-Chlorid, welches metallisches Palladium unter Reduktion zu Kupfer-(I)-Chlorid zu zweiwertigem Palladium reoxidiert und unter Schluss eines katalytischen Zyklus selbst durch den Luftsauerstoff zu Kupfer-(II)-Chlorid rezykliert wird.^[16] Verschiedene weitere Reoxidantien wurden untersucht.^[17-19]

Entsprechende Anlagen wurden in den USA, England und Japan gebaut und in Betrieb genommen. Der Prozess spielt aber heute keine Rolle mehr, nachdem das Verfahren durch den entsprechenden Gasphasenprozess abgelöst wurde.

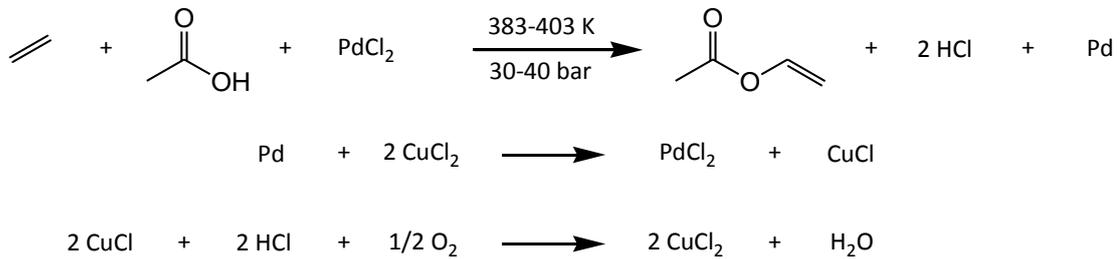


Abbildung 2.3 Reaktionsgleichungen der Acetoxylierung von Ethylen in der Flüssigphase, exemplarisch mit Palladium-(II)-Chlorid als Katalysator und Kupfer-(II)-Chlorid als Reoxidans.^[13]

Diesen Gasphasenprozess mit Ethylen als Ausgangsmaterial meldete die damalige *FARBENWERKE BAYER AG* im Jahre 1962 erstmals zum Patent an.^[20] Noch im selben Jahr meldete unabhängig davon die *NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION* ebenfalls einen Prozess zum Patent an.^[21]

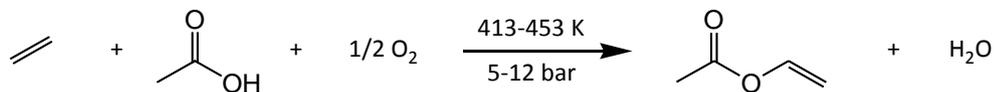


Abbildung 2.4 Reaktionsgleichung der heterogen katalysierten Acetoxylierung von Ethylen in der Gasphase an palladiumbasierten Katalysatoren.

Aufgrund des vergleichsweise hohen Preises von Acetylen im Vergleich zu Ethylen (Stand 1996: Faktor $\approx 3,5$)^[7] hat der Anteil des via Acetylen hergestellten Vinylacetats mit Beginn der Produktion via des Ethylenphasenprozesses 1965 kontinuierlich abgenommen. Im Jahre 1994 wurden weltweit nur noch sieben Anlagen mit einer Gesamtkapazität von 340 kt a^{-1} nach dem Acetylen-Gasphasenprozess betrieben.^[7] Das entsprach damals einem Anteil der Gesamtkapazität von etwa 10 %.

Parallel zu den Prozessen basierend auf Acetylen und Ethylen entwickelte *CELANESE* einen homogen katalysierten Flüssigphasenprozess mit Essigsäureanhydrid und Acetaldehyd als Ausgangsstoffe (Abbildung 2.5).^[22-23] Diese reagieren in Anwesenheit von Brønstedtsäuren wie Schwefelsäure oder lewisaziden Zentren wie FeCl_3 zu Ethylidendiacetat.^[13] Ethylidendiacetat fragmentiert thermisch entweder zu den Ausgangsstoffen Acetaldehyd und Essigsäureanhydrid oder zu dem Wertprodukt Vinylacetat und Essigsäure. Dieses Produktspektrum lässt sich durch selektive Beschleunigung der einen Parallelreaktion unter Einsatz von Toluolsulfonsäure deutlich zu Vinylacetat verschieben.^[23] Das Verfahren wurde in den USA ab 1953 industriell betrieben und erst 1970 durch den Gasphasenacetoxylierungsprozess abgelöst. In Mexico wurde eine kleinere Anlage erst im Jahre 1991 stillgelegt.^[13]

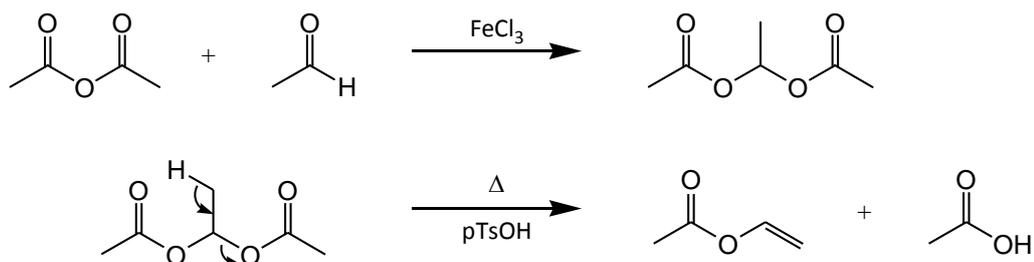


Abbildung 2.5 Reaktionsgleichungen des Ethylidendiacetatverfahrens.

2.1.2. Verfahren auf Basis der Gasphasenacetoxylierung von Ethylen

Das erste dazu veröffentlichte Patent von *BAYER*^[20] beschreibt eine Reaktion von Essigsäure, welche auf einen Heterogenkatalysator rieselt, mit einem Ethylen-Sauerstoff-Gasgemisch, welches im Gegenstrom zur rieselnden Säure geführt wird. Der Heterogenkatalysator war ein monometallischer geträgerter Palladium-Katalysator. Die benutzten, etwa 3-5 mm großen Katalysatorpellets aus einem Aluminiumoxid-Bentonit-Gemisch, wurden als Vollkatalysatoren präpariert und in Rohrbündeln gepackt. Die Zugabe von Alkalisalz als Promotor erwies sich als vorteilhaft. Der Promotor wurde in der Essigsäure gelöst und über den Feed zudosiert. Die Reaktionstemperatur betrug 373 K und der Druck entsprach dem Umgebungsdruck. Jedoch wurden ab 1963 ausschließlich Patente zu katalysierten Gasphasenprozessen veröffentlicht.^[24-26] Im Jahre 1965 meldete die *KNAPSACK AKTIEN-GESELLSCHAFT* einen Pd-Au-Katalysator zum Patent an. Dieser Katalysator zeichnet sich durch höhere Raum-Zeit-Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Palladium, aus und zeigt verbesserte Desaktivierungseigenschaften.^[27] *BP CHEMICALS LIMITED* meldete 1991 erstmals einen Pd-Au-Schalenkatalysator zur Herstellung von Vinylacetat zum Patent an.^[28]

Die allermeisten heute betriebenen Vinylacetat-Prozesse beruhen auf diesen Basispatenten. Die Technologie hat sich seither nicht revolutionär verändert. Die Basis der meisten Prozesse weltweit ist ein Palladium-Gold-Schalenkatalysator mit Alkalimetallacetat als Promotor auf einem oxidischen Träger, meist Siliziumoxid und Aluminiumoxid.^[29-33] Die Reaktion wird typischerweise bei einer Reaktionstemperatur von 413-453 K und einem Druck zwischen 5-12 bar durchgeführt.^[13] Die Raum-Zeit-Geschwindigkeit beträgt etwa 2000-4000 h⁻¹ mit einer Gaszusammensetzung von 10-20 Mol.-% Essigsäure, 50 Mol.-% Ethylen und Inerten bzw. CO₂. Die Höhe der Sauerstoffkonzentration ist abhängig von der Explosionsgrenze bei den gewählten Reaktionsbedingungen, liegt aber im Bereich von etwa 7 Mol.-%.^[34] Das Hauptnebenprodukt der Reaktion ist CO₂. Weitere Nebenprodukte sind Acetaldehyd, Ethylacetat, Ethylidendiacetat und Glycolacetate.^[13] Die Reaktion ist stark exotherm. Die Reaktionsenthalpie der Vinylacetatbildung beträgt -178 kJ mol⁻¹. Durch die hohe Reaktionsenthalpie der Totaloxidation zu CO₂ werden pro gebildeten Vinylacetat jedoch etwa 250 kJ mol⁻¹ frei. Der Umsatz pro Reaktordurchlauf liegt bei etwa 10 % Ethylen, 15-35 % Essigsäure und bis zu 90 % Sauerstoff. Ein größerer Ethylenumsatz ist nicht möglich, weil die Konzentration an Sauerstoff relativ zu Ethylen aufgrund der Explosionsgrenzen so gering sein muss.^[13]

Herzstück eines jeden Prozesses ist der Reaktor. Da die Reaktion sehr exotherm verläuft und die Reaktionswärme aus dem Reaktor abgeführt werden muss, wird ein Rohrbündelreaktor (b) eingesetzt (Abbildung 2.6). Der Katalysator ist in den Rohren des Reaktors gepackt, das Kühlmedium zirkuliert im Mantelraum. Das Kühlsystem ist eine Siedewasserkühlung mit Dampftrommel (c), die den Downstreamprozess mit Energie versorgt. Essigsäure wird in den Verdampfer (a) dosiert, wo sie mit rezykliertem und frischem Ethylen gemischt wird. Die Dosierung des Promotors und insbesondere die des Sauerstoffs erfolgt erst kurz vor dem Reaktor, um die Verweilzeit eines potentiell entflammaren Gemischs möglichst kurz zu halten. Am Austritt des Reaktors liegen die Produkte Vinylacetat, CO₂, und alle Nebenprodukte wie Acetaldehyd, Ethylacetat, Ethylidendiacetat und Glycolacetate sowie alle nicht umgesetzten Edukte wie Ethylen, Sauerstoff und Essigsäure sowie Inerte nebeneinander vor. Das Aufreinigungsverfahren differiert von Prozess zu Prozess. In einer beispielhaften Verfahrensvariante wird dieses Produktgasgemisch zunächst im

Gegenstrom mit dem Recyclegasstrom gekühlt (d), jedoch ohne den Taupunkt des Gemischs zu unterschreiten. In einer Vortrocknungskolonnen (l) gehen die Permanentgase über Kopf, ebenso wie ein Gemisch aus Wasser und hauptsächlich Vinylacetat. Das Kopfprodukt wird auf ungefähr Raumtemperatur abgekühlt. Die kondensierte Phase trennt sich in einem Phasenseparator (m) in eine Wasser- und eine organische Phase. Die wässrige Phase wird ausgeschleust und die organische Phase als Rücklauf zurück auf die Kolonne gegeben. Im Sumpf wird Vinylacetat und Essigsäure mit dem Rest des Prozesswassers erhalten. Auf diese Weise kann etwa die Hälfte des gebildeten Prozesswassers ausgeschleust werden, ohne zusätzliche Energie in Form von Dampf aufwenden zu müssen. Das Vinylacetat, das am Kopf der Vortrocknungskolonnen nicht aus dem Permanentgasstrom kondensiert werden konnte, wird in einer Waschkolonnen (f) mit Essigsäure aus dem Gasstrom gewaschen. Das Kopfprodukt dieser Kolonnen wird komprimiert (g) und nach Ausschleusung eines Teils in eine Gasaufbereitungsanlage mit frischem Ethylen vermischt und rezykliert. In der Gasaufbereitungsanlage wird der ausgeschleuste Gasstrom, der sehr viel wertvolles Ethylen enthält, von Inerten und CO₂ befreit, bevor auch dieser Gasstrom rezykliert werden kann. Das ist notwendig, um eine Akkumulation von Inerten und CO₂ im Prozess zu verhindern. Zunächst werden Reste von Essigsäure in einer Waschkolonnen mit Wasser (h) herausgewaschen. Anschließend wird einem Absorptions-Desorptions-Kolonnenpaar (i+j) mit Pottasche-Lösung CO₂ entfernt und über Dach abgegeben. Das Kopfprodukt der Absorptionskolonnen (i) wird dann vor den Recyclekompressor (g) zurückgeführt und rezykliert.

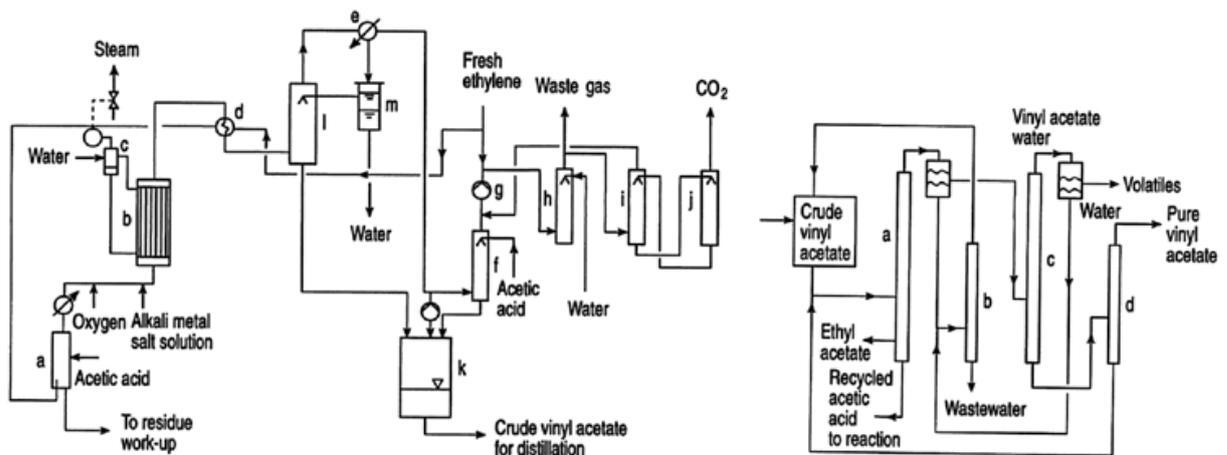


Abbildung 2.6 Fließdiagramm eines typischen VAM-Prozesses via Gasphasenacetoxylierung von Ethylen.^[13]

Die Essigsäure-Vinylacetat-Lösung aus der Essigsäurewaschkolonnen wird wie das Sumpfprodukt der Vortrocknungskolonnen dem Rohproduktbehälter (k) zugeführt. Dort wird der Druck auf etwa Umgebungsdruck entspannt. Flüchtige Bestandteile, die dabei ausgasen, werden vor die Essigsäurewaschkolonnen zurückgeführt. Die Rohproduktlösung, die typischerweise aus 6-10 % Wasser, 20-40 % Vinylacetat, geringen Anteilen an Nebenprodukten und Essigsäure besteht, wird der Azeotropkolonnen (a) zugeführt. Kopfprodukt ist ein Heteroazeotrop aus Vinylacetat und Wasser, das bei Kondensation zweiphasig wird. In der Vinylacetat-Recovery-Kolonnen (b) wird die darin gelöste Menge Vinylacetat herausdestilliert und in den Rohproduktbehälter (k) zurückgeführt, während der Sumpf als Abwasser entsorgt wird. Die organische Phase des Heteroazeotrops wird in der Trocknungskolonnen (c) vom restlichen Wasser befreit, welches noch im Vinylacetat gelöst ist. Dabei geht Wasser wiederum im Heteroazeotrop mit Vinylacetat und allen flüchtigen Nebenprodukten über Kopf, während

Vinylacetat als Sumpfprodukt vorliegt. Nach Kondensation am Kopf wird die wässrige Phase vor die VAM-Recovery-Kolonnen (b) zurückgeführt, während der organische Teil ausgeschleust wird. Das Vinylacetat im Sumpf der Trocknungskolonnen wird dann in der Reinkolonnen (d) rein über Kopf gewonnen, während der Sumpf, der Polymere und schwersiedende Nebenprodukte enthält, zur Azeotropkolonnen (a) zurückgeführt wird. Die Ausschleusung dieser Verunreinigungen geschieht über einen Purge in der Essigsäure-Rückführung.

Infolge von Desaktivierung verliert der Katalysator stetig an Aktivität. Da das Katalysatorvolumen im Fall von Festbettreaktoren nicht vergrößert werden kann, muss die Reaktionstemperatur nachgezogen werden, um den Aktivitätsverlust auszugleichen und damit die Produktionsmenge konstant zu halten. Durch die Temperaturerhöhung nimmt aber die Bildung von CO₂ zu. Deshalb ist eine Erhöhung der Reaktionstemperatur nur möglich, solange die CO₂-Ausschleusung der Recyclegasaufbereitung freie Kapazität besitzt. Sobald kein weiteres CO₂ mehr auf diesem Weg aus dem Prozess ausgeschleust werden kann, muss der Katalysator gewechselt werden, um zu verhindern, dass sich die Konzentration an CO₂ aufschaukelt. Dies ist in der Regel nach etwa 2 Jahren der Fall.^[5]

Die Firma *CELANESE* entwickelte einen neuen proprietären Prozess namens VAntage™. Der Prozess basiert auf einem verbesserten Katalysator mit höherer Selektivität zu Vinylacetat.^[35] Damit kann entweder bei gleicher Raumgeschwindigkeit mehr VAM produziert oder bei gleicher VAM-Produktionsmenge eine geringere Temperatur gefahren werden, was die Bildung von CO₂ zusätzlich mindert und die Lebensdauer des Katalysators verlängert. Zusammen mit verbesserter Prozesskontrolle reduziert dies den Energie- und Rohstoffverbrauch.^[4] Der neue Katalysator soll zusätzlich vor Beladung mit Palladium und Gold mit Kupfer vorgecoatet sein, was die Selektivität zu CO₂ mindert.^[35-36]

Im Fall der VAM-Katalyse hat ein Festbettreaktor aber folgende Nachteile:^[35]

- Desaktivierung des Katalysators und damit verbunden eine schlechte Nutzung des Downstreams.
Anlagenteile zur Aufreinigung des Produkts müssen über ein gesamtes Katalysatorleben ausgelegt sein, was bedeutet, dass am Anfang des Katalysatorlebens z.B. die Recyclegasaufreinigungsanlage überdimensioniert ist und damit die Investitionssumme steigt.
- Temperaturprofil entlang der Katalysatorschüttung, mit zu heißen Stellen, die den Katalysator schneller altern lassen und zu kalten Stellen, die den Katalysator nicht ausnutzen.
- Ungleichmäßige nachträgliche Wiederaufbringung von Promotor.
- Geringe Ethylenumsätze pro Umlauf infolge der durch die Explosionsgrenzen limitierten Sauerstoffeingangskonzentration, die in hohen Kosten für Recyclegasrückführung resultieren.
- Einsatz von Katalysatorpellets wegen des Staudrucks entlang des Betts, obwohl die Reaktion diffusionslimitiert ist und die inneren Bereiche des Katalysatorkorns nicht erreicht werden. Die Konsequenz ist ein entsprechend großes Katalysatorvolumen.

Diese Nachteile versuchte *BP CHEMICALS* mit einem vollständig neuen Reaktionstechnik-konzept zu überwinden. Das in den 1990er Jahren entwickelte LEAP™-Verfahren verwendet statt eines Rohrbündelreaktors einen Wirbelschichtreaktor. Zwischen 1995 und 1998 wurden 11 Schlüsselpatente zu dieser Technologie angemeldet.^[37-47] Das Katalysatorsystem ist dem des Festbettkatalysators sehr ähnlich und kann auch analog hergestellt werden. Nach erfolgter

Fixierung der Metallpartikel auf großen Pellets wird der Katalysator in wässriger Suspension mit Binder gemahlen, sprühgetrocknet, kalziniert und mit Promotor imprägniert.^[48] Es werden aber ebenso sprühgetrocknete Trägerpartikel imprägniert. So wird ein Katalysator erhalten, der mit Partikeln $\leq 100 \mu\text{m}$ ausreichend klein und mechanisch stabil für ein Wirbelschichtbett ist.^[30,48] Die Reaktionsbedingungen und Selektivitäten sind denen des Festbettprozesses sehr ähnlich.^[5] Die wesentlichen Vorteile liegen darin, dass während des Betriebs permanent Katalysator gegen neuen Katalysator ausgetauscht und damit die Desaktivierung verlangsamt werden kann. Zum anderen ist die Wiederaufbringung von verlorenem Promotor gleichmäßiger möglich als bei Festbettreaktoren. Temperaturspitzen entlang des Betts können durch die isothermale Betriebsführung vermieden werden, was den Katalysator zusätzlich schont. Durch die Zugabe von flüssiger Essigsäure zusammen mit dem Promotor lässt sich die Verdampfungsenthalpie zusätzlich zur Kühlung des Reaktors nutzen und gleichzeitig wird die Investition in den Bau eines Verdampfers eingespart. Aber nicht zuletzt lassen sich durch die Eindüsung des Sauerstoffs direkt in den Reaktor höhere Sauerstoff/Ethylen-Verhältnisse generieren. Das steigert den Umsatz pro Durchlauf und reduziert sowohl die teure Rückführung von Recyclegas als auch die Investitionskosten für den Reaktor.^[35]

2.2. Bentonit als Funktionsmaterial

Bentonit ist ein natürlich vorkommendes Schichtsilikat, dessen Hauptbestandteil Montmorillonit ist.^[49] Montmorillonit gehört zu den kationenarmen Schichtsilikaten. Schichtsilikate besitzen im Allgemeinen Schichten von zweidimensional eckenverknüpften SiO_4^{4-} -Tetraedern, sogenannte Silikatschichten (Abbildung 2.7). Die terminalen Sauerstoff-Atome einer Seite der Tetraederschicht sind wiederum an oktaedrisch koordinierte Kationen, meist Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} und Fe^{2+} , gebunden. Diese Kationen bilden eine Schicht von kantenverknüpften Oktaedern, die auf der Rückseite der Schicht in gleicher Weise an eine weitere Silikatschicht gebunden sind. Es bilden sich Tetraeder-Oktaeder-Tetraeder-(TOT)-Schichtpakete aus. Da die Anzahl der Sauerstoffatome der Tetraederschicht nicht für alle notwendigen Oktaederecken ausreicht, werden diese durch Hydroxidionen besetzt.^[50]

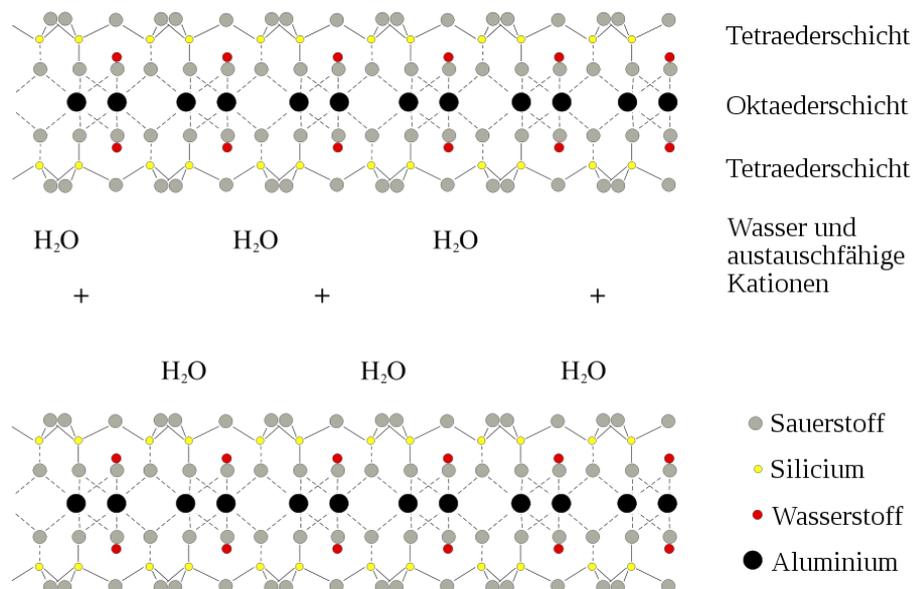


Abbildung 2.7 Schematische Darstellung der Montmorillonit-Struktur.^[51]

Zwischen den einzelnen Schichtpaketen stehen sich die Sauerstoffatome der Silikatschicht-tetraeder gegenüber. Die Konsequenz ist, dass diese Schichtpakete nur schwach aneinander gebunden sind, sodass dort Wasser und polare Moleküle eingelagert werden können. Durch die Substitution von Si^{4+} in den Tetraedern durch Al^{3+} und von Al^{3+} in den Oktaedern durch zweiwertige Ionen wie Mg^{2+} und Fe^{2+} entstehen im Schichtpaket netto negative Ladungen, die durch Einlagerung von hydratisierten Gegenionen zwischen den Schichtpaketen ausgeglichen werden.^[49-50] Tonminerale, zu denen Montmorillonit auch zählt, zeichnen sich dadurch aus, dass in dieser Zwischenschicht wechselnde Mengen Wasser aufgenommen werden können, die Silikate sind quellfähig. Ebenso können die eingelagerten hydratisierten Kationen ausgetauscht werden, weshalb sie auch als Kationentauscher eingesetzt werden.^[50]

Durch die Behandlung mit Säuren lassen sich Schichtsilikate aktivieren. Das bedeutet, dass durch die Behandlung mit Mineralsäuren wie Salzsäure und Schwefelsäure bei erhöhten Temperaturen, z.B. Azidität, Oberfläche und Porengrößen des Materials sich passend zur Anwendung in einem gewissen Rahmen verändern lassen. Bei konstanter Temperatur und Säurekonzentration werden mit steigender Behandlungsdauer zunächst starke Vergrößerungen der spezifischen Oberfläche beobachtet, die nach Erreichen eines Maximums konstant bleibt oder wieder leicht sinkt.^[52-53] Die ermittelten Porendurchmesser steigen dabei stark an, nachdem sie zunächst, im Bereich des Oberflächenmaximums, ein Minimum durchlaufen. Das Porenvolumen bleibt hingegen annähernd konstant. Durch die Säurebehandlung werden die metallischen Kationen wie Al^{3+} , Mg^{2+} und Fe^{2+} aus den Oktaedern geleached und gegen Protonen getauscht.^[52] Die Abbauraten folgen dabei der Reaktivitätsreihe $\text{Mg}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+}$.^[54] Die Oktaederschichten werden von ihren Rändern her von den Säuren attackiert. Das hat eine Aufweitung der Schichten an den Rändern zur Folge, während die Mitten eng gestapelt bleiben. Mit andauernder Säurebehandlung schreitet dieser Prozess weiter in die Mitten der Schichtpakete fort (Abbildung 2.8).^[55] Die Experimente zeigen, dass der Prozess bis hin zur starken Dealuminierung des Silikats führen kann. Es wird auch davon ausgegangen, dass sogar Aluminium partiell aus den Tetraedern gelöst wird, was zur Zerstörung der Silikatschicht und schlussendlich zur Bildung von Silica führt.^[49,55] Es ist anzunehmen, dass sich das Silica an den Porenöffnungen ablagert, weil als Folge die Bildung von Tintenfass-Poren beobachtet wurden.^[49]

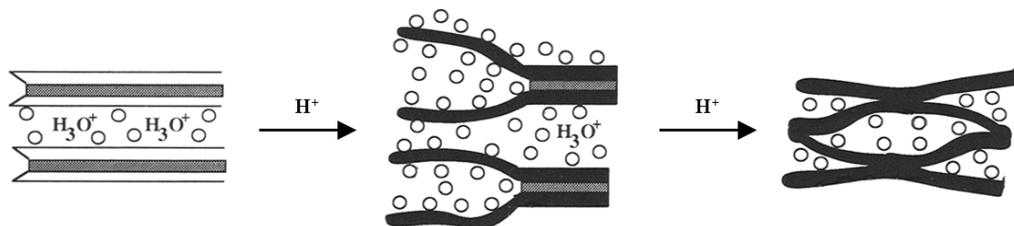


Abbildung 2.8 Schematische Darstellung des Delaminierungsprozesses bei der Säurebehandlung von Montmorillonit.^[54]

2.3. Das binäre System Palladium-Gold

Gold- und Palladiumatome besitzen einen relativ ähnlichen Atomradius, wobei Gold einen etwa 4 % größeren Radius besitzt als Palladium.^[56] Zudem kristallisieren Gold und Palladium beide im kubisch flächenzentrierten Gitter. Deshalb lassen sich Gold und Palladium ohne Mischungslücke miteinander mischen. Dabei entstehen bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts der Mischung in weiten Anteilsbereichen feste Lösungen, d.h. Gold und Palladium nehmen zufällige Plätze im fcc-Gitter ein.^[57-58] Bei stöchiometrischen Zusammen-

setzungen Palladium zu Gold von 1:3 bzw. 3:1 bilden sich bei Temperaturen von 873-1123 K die geordneten Strukturen Au_3Pd und AuPd_3 (Abbildung 2.9), im kubischen Gitter des AuCu_3 -Typs kristallisierend. Für die äquimolare Zusammensetzung existiert auch eine geordnete Phase, die aber nur bei Temperaturen <373 K stabil ist.^[57,59]

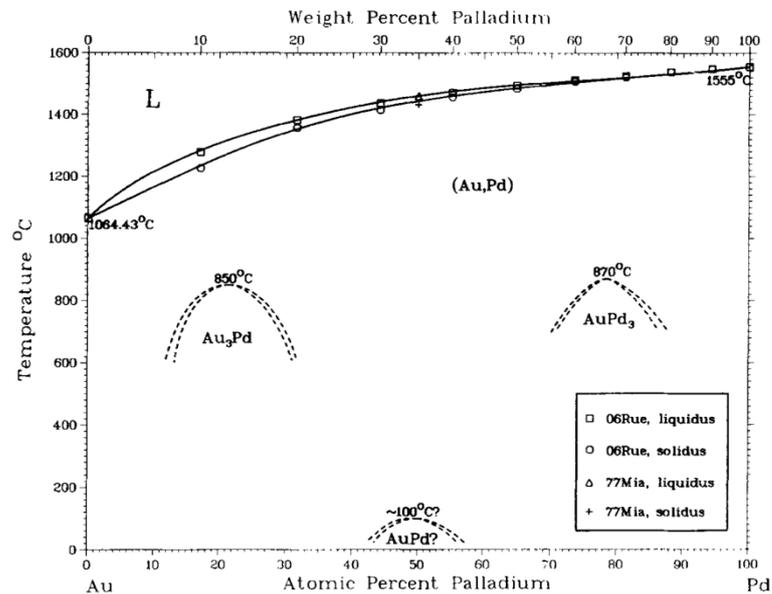


Abbildung 2.9 Phasendiagramm des binären Systems Au-Pd.^[57]

Diese für die Bulkphase geltenden Eigenschaften treffen nur bedingt für Nanopartikel zu. Bei so kleinen Partikelabmessungen nimmt das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen stark zu und Oberflächeneffekte gewinnen an Bedeutung. Gold hat mit $1,63 \text{ J m}^{-2}$ im Vergleich zu Palladium mit $2,05 \text{ J m}^{-2}$ die niedrigere freie Oberflächenenergie. Als direkte Folge davon konnte in Experimenten gezeigt werden, dass im Vakuum bei erhöhten Temperaturen Gold auf der Oberfläche der Nanopartikel segregiert, während Palladium in den Subsurface-Bereich diffundiert.^[60-65] Diese Beobachtungen wurden durch DFT-Rechnungen zusätzlich bestätigt.^[66-68] Experimente unter Änderung der Beschichtungssequenz einer Modelloberfläche zeigten, dass unabhängig davon, ob Palladium oder Gold zuletzt in einer Schicht von 5 ML aufgedampft wird, nach Erhitzen auf 700 K sich immer wieder die gleiche Oberflächenkonzentration einstellt (Abbildung 2.10).^[62] An kolloidal hergestellten ungeträgerten Pd-Au-Nanopartikeln konnte gezeigt werden, dass eine Pd-Schale bis zu einer Temperatur von 500 K stabil bleibt. Oberhalb dieser Temperatur setzt die Legierungsbildung und Segregation von Gold ein.^[60] Es wird davon ausgegangen, dass die Aktivierungsenergie für die Au-Pd-Diffusion so niedrig ist, dass bereits bei 300 K Segregation von Au in den ersten Atomlagen stattfindet.^[68-69] Eine Arbeit berichtet sogar von Legierungsbildung und Segregation von Gold bei Temperaturen von 240 K.^[56]

Im Gegensatz zum Verhalten im Vakuum kann sich bei Anwesenheit von Adsorbaten das Segregationsverhalten umkehren. Untersuchungen für Adsorbate, die mit Palladium stärkere Bindungen als mit Gold eingehen, wie CO ,^[70-72] Essigsäure,^[73] Sauerstoff^[74-77] und NO ^[63] zeigten, dass bei ausreichend hohen Partialdrücken Palladium anstelle von Gold an der Oberfläche segregiert. Von dieser chemisorptionsinduzierten Segregation wird auch am System Pd-Ag berichtet. Umgekehrt zum Verhalten in Vakuum, führt die Adsorption von Wasserstoff in Membrananwendungen zum Segregieren von Palladium auf der Seite mit dem höheren H_2 -Partialdruck.^[78-79] Da die induzierte Segregation ebenso wie die Segregation im Vakuum auf Diffusion beruht, ist die Segregation thermisch aktiviert und damit stark von der

Temperatur abhängig.^[63,72] Durch DFT-Rechnungen konnte rechnerisch gezeigt werden, dass die chemisorptionsinduzierte Segregation Folge der Energieminimierung des Gesamtsystems ist.^[72,79-80] Das Ausmaß der Segregation ist dabei stark vom Partialdruck des Adsorbats abhängig.^[77] Es konnte aber auch gezeigt werden, dass bei Überschreiten der Desorptions-temperatur des Adsorbats, wenn eine dauerhafte Adsorption nicht mehr möglich ist, wieder die gleiche Segregationsrichtung herrscht wie im Vakuum.^[72,77]

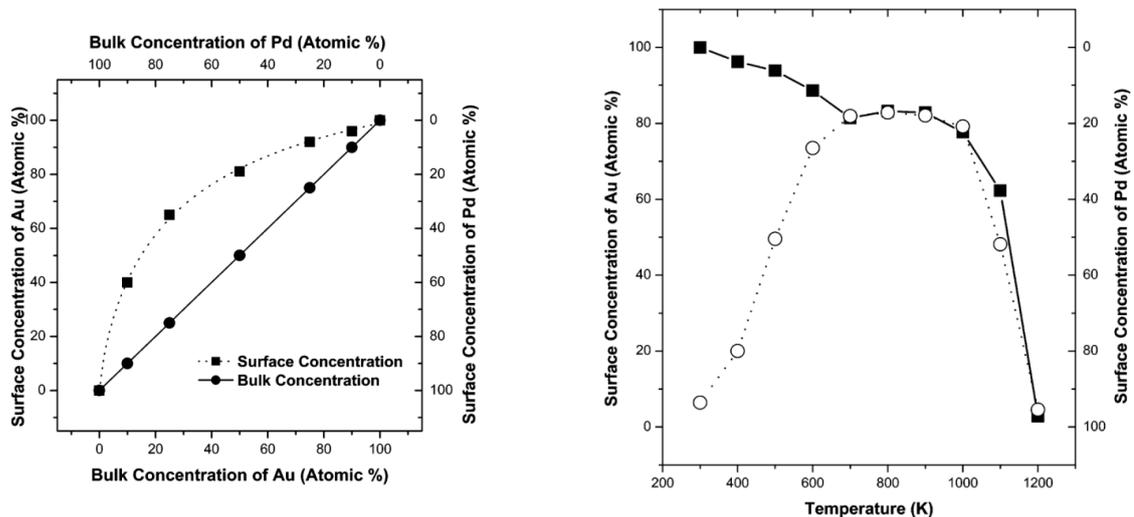


Abbildung 2.10 Links: Oberflächenkonzentration von Au in Abhängigkeit der Bulkkonzentration von Au,^[62] ermittelt mittels LEISS von verschiedenen Pd-Au Legierungen auf Mo(110) als Träger; rechts: Oberflächenkonzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur^[62] für 2 Proben verschiedener Präparationssequenz: 5 ML Au/ 5 ML Pd/ Mo(110) (■) und 5 ML Pd/ 5 ML Au/ Mo(110) (○), oberhalb 1000 K fällt die Gold-Konzentration infolge Verdampfung rapide ab und Palladium bleibt zurück.

Studien der Formen von bimetallic Pd-Au-Clustern in Abhängigkeit der Goldanteile zeigten, dass ursprünglich ikosaedrische monometallische Pd-Cluster infolge der Legierung mit Gold eine rundere Morphologie erhalten, mit einem höheren Anteil ungesättigter Atome an Ecken- und Kantenplätzen.^[81] DFT-Rechnungen zeigten, dass diese Plätze in bimetallic Pd-Au-Partikeln bevorzugt von Gold eingenommen werden, um Gitterspannung infolge ihres größeren Atomradius abzubauen.^[82-83] In experimentellen Studien unter Variation der Oberflächenkonzentration ebener Flächen konnte beobachtet werden, dass mit steigender Au-Konzentration die Pd-Ensembles schrumpfen, bis bei einer Au-Oberflächenkonzentration von etwa 80 % ausschließlich Pd-Monomere nachgewiesen werden können.^[62,64,84-85] Vergleiche der experimentellen Daten mit der Wahrscheinlichkeit des rein zufälligen Auftretens von Pd-Ensembles zeigen, dass Pd-Monomere und Pd-Monomerenpaare, d.h. Ensembles mit nicht direkt benachbarten Pd-Atomen, deutlich häufiger auftreten als rechnerisch erwartet.^[64,85-86] Berechnungen der Bindungsenergien zwischen Palladium und Gold bestätigten diese Beobachtung. So ist die Bindungsenergie einer heteroatomaren Bindung zwischen Pd und Au höher als bei den jeweiligen homoatomaren Bindungen (Abbildung 2.11).^[68,83,87-90] Daraus folgt, dass direkt benachbarte Palladiumatome energetisch ungünstig sind. Das gilt sowohl für benachbarte Oberflächenatome als auch für Atome an der Oberfläche in Nachbarschaft zu Atomen in darunter liegenden Lagen.^[87-88] Für Palladium in Au(111)-Oberflächen wurde berechnet, dass im thermodynamischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur der maximale Anteil direkt benachbarter Palladiumatome 5 % beträgt. Das Auftreten von energetisch noch ungünstigeren Pd-Trimeren ist demnach zu vernachlässigen.^[87-88] Der Grund für die höhere Bindungsenergie der heteroatomaren Bindung zwischen Pd-Au wird darin gesehen, dass die

Hybridisierung und damit verbundene Ladungsumverteilung zu einer kovalenten Bindung mit polarem Anteil führt. Sowohl Rechnungen als auch spektroskopische Studien deuten darauf hin, dass ein geringer Netto-Ladungstransfer vom Palladium zum Gold stattfindet, entsprechend ihrer Elektronegativitäten nach Pauling. Es wird davon ausgegangen, dass Gold Elektronendichte aus dem sp-Band des Palladiums erhält, während es Elektronendichte aus dem d-Band, entsprechend dem Donation-Backdonation-Prinzip, einbüßt.^[62,64,87-88,91]

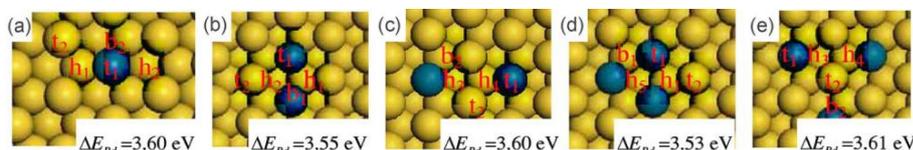


Abbildung 2.11 Graphische Darstellung der einzelnen Pd-Ensembles mit bis zu 3 Oberflächenpalladiumatomen,^[87] Pd-Monomer (a), Pd-Dimer (b), Pd-Monomerenpaar (c), Pd-Trimer (d), Pd-Monomerentriple (e); die indizierten Energien entsprechen dem Energiegewinn infolge der Substitution eines Goldatoms durch Pd pro Pd-Atom, die roten Bezeichnungen stehen für Adsorptionsplätze (t=top, b=bridge, h=hollow).

2.4. Reaktionsmechanismen der heterogen katalysierten Vinylacetatsynthese

2.4.1. Adsorption der Edukte Sauerstoff, Ethylen und Essigsäure

Die Untersuchungen zur Klärung des Reaktionsmechanismus der Vinylacetatbildung haben sich sehr auf den initialen Reaktionsschritt und damit auf die bevorzugte Adsorptionsgeometrie der Edukte konzentriert. So konnte gezeigt werden, dass Sauerstoff an monometallischen Palladiumoberflächen sowohl molekular als auch dissoziativ adsorbiert. Die dissoziative Adsorption ist ein aktivierter Prozess, denn an Pd(110) konnten erst bei $T > 160$ K adsorbierte Sauerstoffatome nachgewiesen werden.^[92] Bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur adsorbiert Sauerstoff auf Palladiumoberflächen ausschließlich dissoziiert.^[93-94] Sauerstoffatome binden dabei bevorzugt verbrückend in Mehrfachzentren.^[94-95] Sauerstoffatome sind wie Hydroxylgruppen sehr stark an die Oberfläche gebunden. Ihre Bindungsenergien betragen in Abhängigkeit der Oberflächen zwischen $220-255$ kJ mol⁻¹ für Sauerstoffatome und $150-210$ kJ mol⁻¹ für Hydroxylgruppen.^[95] Durch ihre hohe Bindungsenergie desorbiert Sauerstoff auch erst bei sehr hohen Temperaturen oberhalb 600 K.^[93-94] Mit steigender Gold-Konzentration an der Oberfläche von bimetallicen Katalysatoren nimmt die Menge der dissoziativ adsorbierten Sauerstoffatome ab. Bei Oberflächenkonzentrationen von 20-60 % Gold entstehen stabile molekular adsorbierte Sauerstoffmoleküle. Diese desorbieren, im Gegensatz zur Desorption bei 118 K bei reinem Palladium, erst bei 180 K. Untersuchungen am Beispiel der CO-Oxidation haben gezeigt, dass diese adsorbierten Sauerstoffmoleküle nicht an der Oxidation teilnehmen und damit reaktionsträger als adsorbierte Sauerstoffatome sind.^[93] Oberhalb einer Oberflächen-Gold-Konzentration von 60 % wird nur noch vernachlässigbar wenig Sauerstoff dissoziativ adsorbiert.^[93-94] Das liegt daran, dass Sauerstoff nur auf ausgedehnten Palladiumensembles größer zwei direkt benachbarter Palladiumatome dissoziieren kann.^[70-71,94] Durch den steigenden Anteil von Gold nimmt die Dichte ausreichend großer Pd-Ensembles immer mehr ab, bis bei hohen Gold-Konzentrationen fast keine Dreifachzentren mehr übrig bleiben. Pd-Monomere, Pd-Monomerenpaare oder Gold selbst sind nicht befähigt Sauerstoff zu dissoziieren.^[96] Das zeigt auch die Aktivierungsenergie von Sauerstoff auf Goldoberflächen, die in Abhängigkeit der betrachteten Fläche zwischen $186-223$ kJ mol⁻¹ beträgt.^[97] Sauerstoffatome sind aber sehr mobil auf Goldoberflächen. So konnte beobachtet werden, dass adsorbierte Sauerstoffatome von ausgedehnten Pd-Ensembles, wo sie entstanden, zu Pd-Monomeren inmitten von Gold migrierten, um dort mit adsorbiertem CO

zu reagieren (spill-over).^[70-71] Zudem konnte gezeigt werden, dass die Legierung von Palladium mit Gold dazu führt, dass adsorbierte Sauerstoffatome nicht in den Bulk diffundieren.^[98]

Die Art der Adsorption von Ethylen ist stark von den Bedingungen und den jeweiligen Ensembles abhängig. Ethylen kann auf monometallischem Palladium sowohl molekular als auch unter Dehydrierung als Vinylspezies adsorbieren (Kapitel 2.4.3). Die Bildung der Vinylspezies ist ein aktivierter Prozess mit einer Energiebarriere von 46 kJ mol^{-1} relativ zu Ethylen aus der Gasphase.^[99] Durch Adsorption bei niedrigen Temperaturen bildet sich ausschließlich molekular, in di- σ -Geometrie an zwei benachbarten Palladiumatomen, adsorbiertes Ethylen (Abbildung 2.12).^[100] Diese experimentelle Beobachtung wird durch DFT-Rechnungen unterstützt, die für eine π -Bindung eine 19 kJ mol^{-1} geringere Adsorptionsenergie simulieren.^[100-101] Dennoch kann di- σ -gebundenes Ethylen durch Erhitzen auf 300 K in π -gebundenes Ethylen überführt werden, so dass beide Geometrien nebeneinander vorliegen. Diese Beobachtung, die im Widerspruch zu den DFT-Ergebnissen steht, lässt sich dadurch erklären, dass die Gesamtenergie durch Gewinn an Rotationsentropie gesenkt wird.^[100] Ebenso führt die Anwesenheit von koadsorbierten Sauerstoffatomen sowohl bei Pd(111)^[100]- als auch Pd(100)^[102]-Oberflächen dazu, dass Ethylen nicht mehr bevorzugt in di- σ -Bindung, sondern in π -Bindung adsorbiert. Die Adsorptionsenergie im Fall des di- σ -Ethylens beträgt $62\text{--}81 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[99-100,103] und sinkt mit steigendem Bedeckungsgrad auf 20 kJ mol^{-1} .^[103] Sie liegt damit im Bereich zwischen Physisorption und Chemisorption. Wird Ethylen bei Temperaturen oberhalb 300°K adsorbiert, so wird eine Vinylspezies an der Oberfläche gebildet.^[100] Das an der Oberfläche gebundene Vinyl adsorbiert in $\eta^2\eta^1$ -Geometrie, was einer sp^3 -Hybridisierung an beiden Kohlenstoffatomen entspricht und benötigt demnach drei benachbarte Pd-Atome zur Bindung (Kapitel 2.4.3, Abbildung 2.20).^[99,104] Die Adsorption von Ethylen an bimetallichen Oberflächen ist somit stark von der Pd-Ensemblegröße abhängig. Sobald mindestens ein direkt benachbartes Paar Palladiumatome inmitten von Gold vorhanden ist, adsorbiert Ethylen, analog der Adsorption auf monometallischem Palladium, molekular in di- σ -Geometrie.^[105-107] An Pd-Monomeren bindet Ethylen ausschließlich an das Palladiumatom in π -Bindung.^[105,107] Bei einem Paar von Palladiummonomeren adsorbiert Ethylen ebenfalls in π -Bindung an nur eines der beiden Palladiumatome (Abbildung 2.12).^[105,108] Uneinigkeit herrscht in der Frage, ob die Bildung von Vinylintermediaten auch an Pd-Monomeren oder Pd-Monomerenpaaren möglich ist. In Abwesenheit von koadsorbiertem Sauerstoff scheint die Bildung von Vinylspezies an Pd-Monomeren nicht möglich zu sein. So wurde eine eindeutige Korrelation der Dehydrierungsaktivität von Pd-Au-Oberflächen mit der Konzentration multipler Pd-Zentren gefunden.^[109] Dies wurde so auch durch DFT-Rechnungen bestätigt.^[95,105] Demnach sind für die Bildung von oberflächengebundenem Vinyl verbrückte und dreifach lückenständige (3fold-hollow) Pd-Zentren zur Adsorption der gebildeten Vinylintermediate notwendig.^[109] DFT-Rechnungen unter Berücksichtigung von koadsorbierten Sauerstoffatomen oder Hydroxylgruppen ergaben für Pd-Monomerenpaare aber eine Halbierung der Aktivierungsenergie für die Vinylspeziesbildung.^[95] Ausgedehnte Pd-Ensembles unter Anwesenheit von Sauerstoff oder Hydroxylgruppen wurden jedoch nicht simuliert. Ein Vergleich der Aktivierungsenergien bei einem Monomerenpaar und einem Ensemble von acht Palladiumatomen zeigt aber, dass der berechnete Anstieg der Aktivierungsenergie für das Monomerenpaar und die Absenkung infolge der Anwesenheit von Sauerstoffatomen oder Hydroxylgruppen etwa gleich groß sind. Desweiteren wäre eine Absenkung der Aktivierungsenergie auch im Falle von Koadsorption von Sauerstoffatomen

oder Hydroxylgruppen an monometallischen Palladiumoberflächen nur logisch, auch wenn das bisher nicht berechnet wurde. Stimmt diese Annahme, würde daraus folgen, dass die Bildung von Vinylintermediaten an Pd-Monomeren oder Monomerenpaaren zumindest stark reduziert ist. Ein potentiell an einem Pd-Monomer entstehendes Vinylintermediat wäre den Rechnungen zufolge einfach σ -gebunden zentral über dem Pd-Atom.^[95,110] Ein experimenteller Nachweis der Vinylspezies an der Oberfläche ist bisher nicht bekannt.

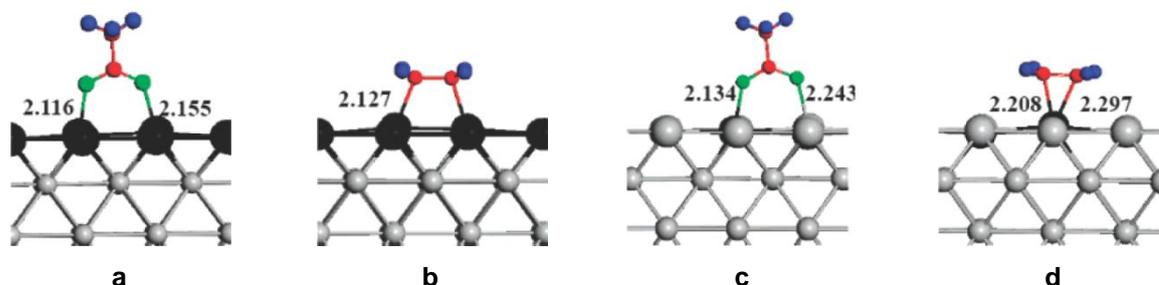


Abbildung 2.12 Adsorptionsgeometrien von Ethylen und Essigsäure aus DFT-Simulationen,^[106] im Vergleich: Monolage Palladium auf Au(111) (links) und Pd-Monomerenpaare ($\text{Pd}_{\text{SN}}\text{Au}$, rechts), schwarz: Palladium, grau: Gold, grün: Sauerstoff, rot: Kohlenstoff, blau: Wasserstoff, a) bidentat adsorbiertes Acetat auf $\text{Pd}_{\text{ML}}/\text{Au}(111)$, b) di- σ -gebundenes Ethylen auf $\text{Pd}_{\text{ML}}/\text{Au}(111)$, c) bidentat adsorbiertes Acetat auf $\text{Pd}_{\text{SN}}\text{Au}$, eine Bindung zu einem Pd-Atom, eine Bindung zu einem Au-Atom, d) an Palladium π -gebundenes Ethylen auf $\text{Pd}_{\text{SN}}\text{Au}$.

Essigsäure wird an monometallischen Pd(111)-Oberflächen ab 170 K^[111-112] und bei Pd(100)-Oberflächen ab 200 K^[113] als bidentates η^2 -Acetat adsorbiert, wobei die Bildung des Acetats ein aktivierter Prozess ist und im Fall von Pd(111) eine Aktivierungsenergie von etwa 30 kJ mol⁻¹ besitzt.^[103] Bei niedrigeren Temperaturen adsorbiert Essigsäure molekular.^[111-113] η^2 -Acetat verfügt über eine symmetrisch verbrückende di- σ -Bindung über zwei Palladiumatome.^[106,114-116] Die OCO-Ebene des Moleküls steht dabei fast senkrecht und die H-Atome der Methylgruppe spannen eine Ebene parallel zur Metalloberfläche auf (Abbildung 2.12).^[115-116] Intermediär werden auch monodentate Spezies gebildet.^[73,112-113] Diese sind aber bei höheren Temperaturen nicht stabil.^[112] Sie desorbieren in Anwesenheit adsorbierter Wasserstoffatome ab etwa 200 K bei Pd(111)^[112] bzw. 250 K bei Pd(100)^[113] als Essigsäure oder gehen Zerfallsreaktionen auf der Oberfläche unter Bildung von CO₂, CO, Wasserstoff, Wasser und Kohlenstoffablagerungen ein (vgl. Kapitel 2.4.3).^[112-113] Die Anwesenheit von koadsorbierten Sauerstoffatomen führt sowohl bei Pd(111)-, als auch Pd(100)-Oberflächen dazu, dass Acetate bereits bei niedrigeren Temperaturen gebildet werden.^[103,113] Für Pd(111)-Oberflächen wurde eine Reduzierung der Aktivierungsenergie zur Bildung von η^2 -Acetat von 30 kJ mol⁻¹ auf 5 kJ mol⁻¹ errechnet.^[103] Koadsorbiertes Sauerstoff führt indes auch zu einer Erhöhung der Adsorptionsenergie von η^2 -Acetaten um 12 kJ mol⁻¹.^[116] DFT-Rechnungen unterstützen die Beobachtungen, dass η^2 -Acetat die stabilste Essigsäurespezies auf monometallischen Pd-Oberflächen ist.^[106,108]

An bimetallichen Palladium-Gold-Oberflächen konnte gezeigt werden, dass Essigsäure bei hohen Goldanteilen an der Partikeloberfläche molekular adsorbiert. Dabei werden mittels Wasserstoffbrückenbindung sowohl Dimere als auch Katemere gebildet (Abbildung 2.13).^[117] Diese adsorbierten Essigsäuremoleküle desorbieren bei etwa 200 K beinahe vollständig, ohne Zersetzung. Bei niedrigeren Gold-Oberflächenkonzentrationen bildet sich bei etwa 210 K η^1 -Acetat. Dieses zerfällt bei weiterem Erhitzen auf 240 K entweder zu Zersetzungsprodukten oder reagiert zu bidentatem η^2 -Acetat weiter, welches oberhalb 240 K die einzige stabile Essigsäure-Spezies darstellt.^[117] Die Bildung von η^2 -Acetat ist aber abhängig von der

Goldkonzentration und nimmt mit fallender Partikeloberflächenkonzentration zu. η^2 -Acetat konnte aber auch bei hohen Gold-Oberflächenkonzentrationen selbst bei Temperaturen von 320 K nachgewiesen werden.^[118] DFT-Rechnungen belegen, dass Acetat auch auf bimetallichen Pd-Au-Oberflächen, bevorzugt mit di- σ -Bindung, verbrückend zwischen zwei Substrat-Atomen adsorbiert (Abbildung 2.12).^[106,119]



Abbildung 2.13 Strukturmodelle assoziierter Essigsäuremoleküle, links: Dimer, rechts: Ausschnitt aus einer Katemerstruktur.

2.4.2. Reaktionsmechanismus der Vinylacetatbildung

Obwohl die Acetoxylierung von Ethylen in der Gasphase bereits seit 1968 industriell zur Herstellung Vinylacetat eingesetzt wird,^[120] ist der Bildungsmechanismus noch immer nicht vollständig geklärt. Moiseev et al. postulierte im Jahre 1960 einen Mechanismus unter Bildung von Palladium-Vinylspezies für die Reaktion in flüssiger Phase.^[15] Nakamura und Yasui publizierten zehn Jahre darauf einen Mechanismus für die Reaktion in der Gasphase.^[120] Wie Moiseev gingen sie davon aus, dass initial eine Palladium-Vinylspezies auf der Oberfläche der Heterogenkatalysatoren gebildet wird. Diese Annahme gründeten sie auf der Beobachtung, dass Aluminiumoxid geträgertes Palladium bei typischen Reaktionstemperaturen von 423 K Ethylen dehydrieren kann. Diese palladiumgebundene Vinylspezies soll dann mit einer dissoziativ adsorbierten Acetat-Spezies im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt direkt zu adsorbiertem Vinylacetat reagieren (Abbildung 2.14).^[120]

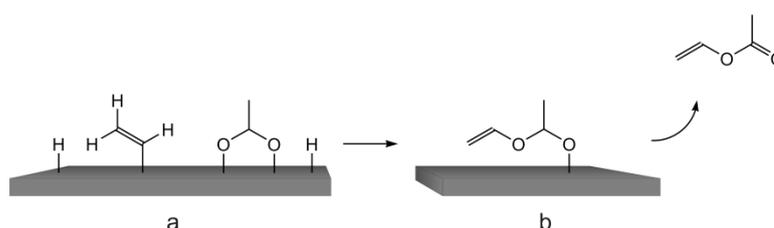


Abbildung 2.14 Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus nach Nakamura und Yasui,^[120] Ethylen adsorbiert unter Dehydrierung und Bildung einer Palladium-Vinylspezies. Unter Reaktion mit dissoziativ adsorbiertem Acetat (a) bildet sich direkt adsorbiertes Vinylacetat (b), das anschließend desorbiert.

Anders als Nakamura und Yasui gehen Samanos et al. in ihrer 1971 publizierten Arbeit davon aus, dass im ersten Reaktionsschritt Palladium zu Palladiumacetat oxidiert und durch Anlagerung eines weiteren Acetat-Anions die aktive Spezies $\text{Pd}(\text{OAc})_3^-$ gebildet wird. Samanos et al. postulieren, dass diese Spezies entweder mit molekular adsorbiertem Ethylen oder Ethylen aus der Gasphase unter Bildung von Vinylacetat, Essigsäure, Acetat-Anion und metallischem Palladium reagiert,^[121] ohne weitere Details zu den einzelnen Elementarschritten zu nennen, die zur Bildung von Vinylacetat führen. Untermuert werden diese Annahmen von Augustine und Blitz, die ebenfalls davon ausgehen, dass die aktive Spezies entweder $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ oder zumindest sehr stark adsorbiertes Acetat auf Palladiumoberflächen darstellt.^[122] Neurock et al.^[116] geht im Analogieschluss zur Reaktion in Flüssigphase davon aus, dass wie von van Helden^[123] und Henry und Pandey^[124] beschrieben, im Anschluss an die Kupplung von Ethylen und Acetat, eine adsorbierte Ethylacetat-ähnliche Spezies entsteht, die

unter β -H-Eliminierung zu adsorbiertem Vinylacetat reagiert (Abbildung 2.15). Obwohl sich die Annahmen über die Intermediate des Reaktionsmechanismus weiterentwickelt haben, wird in der Literatur der Name Samanos noch immer als Synonym für Reaktionsmechanismen ohne initiale Bildung von Vinylintermediaten, unter Bildung einer Ethylacetat-ähnlichen Zwischenstufe aus molekularem Ethylen mit anschließender β -H-Eliminierung, verwendet.

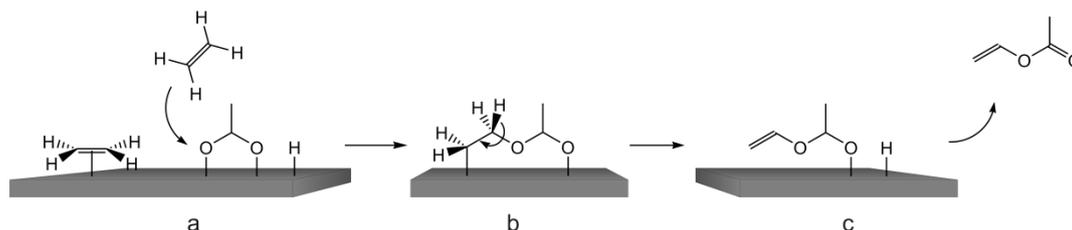


Abbildung 2.15 Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus mit Initialschritt nach Samanos et al.^[121] Ethylen reagiert im ersten Schritt (a) entweder aus der Gasphase oder molekular adsorbiert mit dissoziativ adsorbiertem Acetat zu einer Ethylacetat ähnlichen Spezies (b), die dann in einer β -H-Eliminierung zu adsorbiertem Vinylacetat (c) weiterreagiert und desorbiert.

Um zu klären, welcher der beiden postulierten Mechanismen zutrifft, wurde die Adsorption der Edukte studiert (Kapitel 2.4.1). Es wird im Allgemeinen davon ausgegangen, dass η^2 -Acetat, im Einklang mit beiden Postulaten, die aktive Essigsäure-Spezies darstellt. Sie ist bei typischen Reaktionstemperaturen um 423 K das stabilste Essigsäurederivat mit der höchsten Adsorptionsenergie.^[106] Untermuert wird die Annahme durch Studien mit η^2 -Acetat bedeckten monometallischen Pd-Modellkatalysatoren. Es konnte gezeigt werden, dass adsorbierte η^2 -Acetate unter Beschuss mit Ethylen-Molekülen in An-^[125-126] und Abwesenheit^[127] von koadsorbierten Sauerstoffatomen abreagieren. Der Ausschluss eines der beiden Mechanismen über aktive Ethylenspezies ist so einfach nicht möglich, weil beides, sowohl Vinylspeziesbildung als auch Adsorption von molekularem Ethylen, auf monometallischem Palladium bei typischen Reaktionstemperaturen möglich ist (Kapitel 2.4.1). Mechanismusstudien mit 2 D-isotopenmarkiertem Ethylen an monometallischem Pd(111)-Oberflächen ergaben jedoch einen deutlichen Isotopeneffekt, was ein klarer Hinweis darauf ist, dass ein CH-Bindungsbruch Teil des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts sein muss.^[127] Der beobachtete Isotopeneffekt ist aber zu groß, um auf einen initialen Bindungsbruch bei einer Vinylintermediatbildung hinzudeuten. Unter Einsatz verschieden markierter Ethylenmoleküle konnte gezeigt werden, dass der Isotopeneffekt vielmehr Hinweis auf eine β -H-Eliminierung ist. Zudem konnte durch die verlangsamte Reaktion infolge des Isotopeneffekts eine Schwingungsbande mittels IR-Spektroskopie bei 1718 cm^{-1} nachgewiesen werden, die nach Abschätzung mittels DFT-Simulationen^[127] der Ethylacetat-ähnlichen Zwischenstufe im Samanos-Mechanismus zugeschrieben wird.^[122] Eine Studie der Reaktionsgeschwindigkeiten an vorher mit Sauerstoff und η^2 -Acetat belegten Pd(100)- und Pd(111)-Oberflächen zeigte, dass auf Pd(100)-Oberflächen das Acetat signifikant schneller abreagierte als auf Pd(111)-Oberflächen.^[126] Untersuchungen der Reaktionskinetik an bimetallicen Modellkatalysatoren führten zu einem analogen Ergebnis. Es wurden auch hier signifikant höhere Aktivitäten für Pd/Au(100)-Oberflächen über alle Palladiumkonzentrationen hinweg gemessen. Noch bemerkenswerter ist aber die Beobachtung, dass es im Fall von Pd/Au(100) ein Aktivitätsmaximum in Abhängigkeit der Palladiumoberflächenkonzentration bei etwa 7 % gibt (Abbildung 2.16).^[118,128] Aus einem Vergleich der Aktivität mit dem Auftreten verschiedener Pd-Ensembles in Au(100)-Oberflächen in Abhängigkeit der Palladiumoberflächenkonzentration und geometrischen Überlegungen wird der Schluss gezogen, dass das Aktivzentrum

für die Vinylacetatbildung ein Pd-Monomerenpaar sein muss. Die Überlegenheit der Pd/Au(100)-Oberfläche soll ebenso geometrisch begründet sein, weil hier der Abstand zwischen den beiden Pd-Atomen mit 408 pm kleiner als bei Pd/Au(111) mit 499 pm ist und damit näher an dem theoretisch abgeschätzten optimalen Abstand von 330 pm.

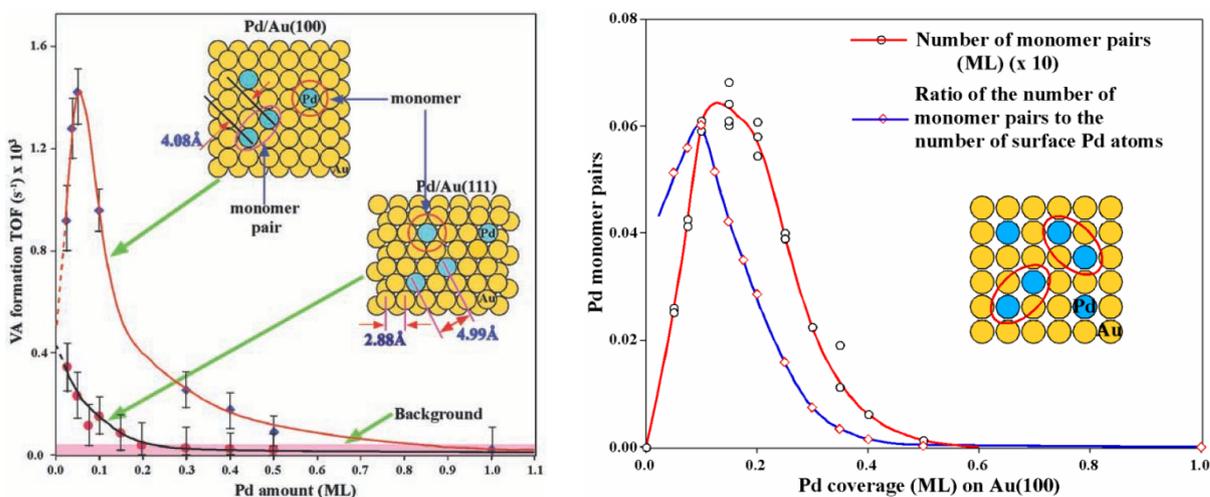


Abbildung 2.16 Links: Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Oberflächenpalladiumkonzentration für Pd/Au(111) und Pd/Au(100).^[128] rechts: Auftreten von Pd-Monomerpaaren in Abhängigkeit von der Palladiumbedeckung auf Au(100).

Unter der Annahme der bisherigen Hinweise auf die aktive Essigsäurespezies an der Oberfläche, das aktive Zentrum und den Mechanismus wurden diverse Teilschritte mittels DFT simuliert. So konnte gezeigt werden, dass das η^2 -Acetat sowohl auf Pd_{ML}/Au(100) als auch an Pd-Monomerenpaaren in Au(100) in (110)-Richtung adsorbiert.^[105-106] Für die Bildung eines Ethylacetat-ähnlichen Übergangszustands muss sich das Acetat aber um die Pd-O-Bindung zum Ethylen hin drehen.^[103,106,110,129] In der Konsequenz wird damit die Bindung des anderen Sauerstoffs zum Substrat verlängert (Abbildung 2.17). Da im Fall größerer Pd-Ensembles die zu verlängernde Bindung ebenfalls eine Pd-O-Bindung ist, ist die Aktivierungsenergie zum Erreichen des Übergangszustands mit 125 kJ mol⁻¹ höher als im Fall des Pd-Monomerenpaars mit 113 kJ mol⁻¹, wo die zu verlängernde Bindung eine schwächere Au-O-Bindung ist.^[103,106] Der Einfluss der verschiedenen Oberflächen wurde am Beispiel von Pd-Monomerenpaaren in Au(111)- und Au(100)-Oberflächen untersucht. Dabei wurde mit 118 kJ mol⁻¹ eine um 6 kJ mol⁻¹ geringere Aktivierungsenergie für den Fall Pd_{SN}/Au(100) berechnet.^[119] Dieser Unterschied ist groß genug, um den Aktivitätsunterschied zwischen den Oberflächen Au(111) und Au(100) zu erklären, den Chen et al. experimentell gemessen hat.^[128] Für monometallische Pd(111)-Oberflächen wurde gezeigt, dass die Aktivierungsenergie vom Bedeckungsgrad abhängig ist und bei Sättigung von initial 103 kJ mol⁻¹ auf 73 kJ mol⁻¹ sinkt.^[103] Da während der Bildung des Intermediats kein Wasserstoff abstrahiert wird, ist davon auszugehen, dass die Aktivierungsenergie unabhängig von der Anwesenheit koadsorbiertes Sauerstoffatome ist. Dies wurde an Pd(111)-Oberflächen auch bestätigt.^[103] Das resultierende Ethylacetat-Intermediat ist im Endzustand über die jeweils an den beiden Palladiumatomen gebunden gebliebenen Sauerstoff- und Kohlenstoffatome mit di- σ -Bindung adsorbiert. Das gewanderte Sauerstoffatom des Acetatfragments ist im Endzustand ungebunden, über der Lücke genau zwischen den beiden Palladiumatomen positioniert.^[106]

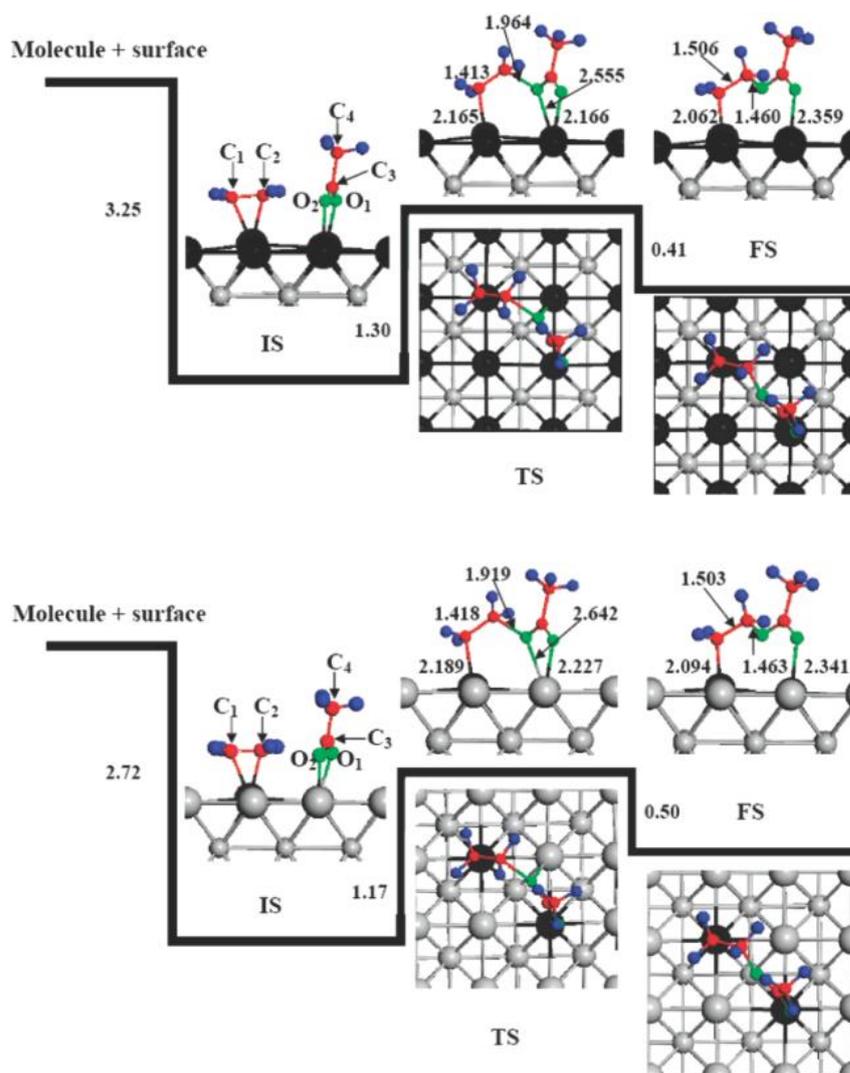


Abbildung 2.17 Energieniveauschemata und Geometrien auf der Oberfläche für den Zustand vor Reaktion (IS), Übergangszustand (TS) und Endzustand (FS) des Teilschritts der Ethylacetat-Intermediat-Bildung für unterschiedliche Pd-Ensembles,^[106] oben: Pd_{ML}/Au(100), unten: Pd_{SN}/Au(100). Der Fall Pd_{ML}/Au(100) ist unwahrscheinlich, wurde aber zum Vergleich mit den gleichen Startbedingungen durchgerechnet. Markierungen: Kohlenstoff (rot), Wasserstoff (blau), Sauerstoff (grün), Palladium (schwarz), Gold (grau), Bindungslängen sind in Ångström dargestellt.

Die Bildung des Ethylacetat-Intermediats ist ein endothermer Prozess.^[106,110,119,129] Die Energiedifferenz variiert für Pd_{SN}/Au(100) je nach Simulation zwischen 60 kJ mol⁻¹^[129] und 65 kJ mol⁻¹.^[106] Im Fall größerer Pd-Ensembles wie Pd_{ML}/Au(100) ist die Energiedifferenz mit 86 kJ mol⁻¹ noch größer.^[106] Ebenso sind die Aktivierungsenergien für die Rückreaktion zu den adsorbierten Edukten für den Fall größerer Pd-Ensembles geringer als für Pd-Monomerenpaare, was die Bildung des Intermediats noch unwahrscheinlicher macht. Im Fall von Pd_{ML}/Au(100) ist neben der hohen Endothermie die Aktivierungsbarriere der Rückreaktion noch 9 kJ mol⁻¹ geringer als im Fall von Pd_{SN}/Au(100).^[106]

Nachdem das Ethylacetat-Intermediat gebildet wurde, muss eine β -H-Eliminierung stattfinden, damit Vinylacetat entsteht. Auch dieser Teilschritt des Vinylacetat-Bildungsmechanismus wurde mittels DFT-Methoden simuliert.^[106,129] Es konnte gezeigt werden, dass koadsorbierte Sauerstoffatome oder Hydroxylgruppen den Eliminierungsschritt erheblich erleichtern. Diese sind verbrückend zwischen zwei Au-Atomen adsorbiert und können so nahe

an das Ethylacetat-Intermediat migrieren.^[106] Ohne die Anwesenheit von koadsorbierten Sauerstoff ist der Teilschritt der β -H-Eliminierung endotherm mit einer Energiedifferenz von 9 kJ mol^{-1} (Abbildung 2.18). Durch die Anwesenheit von Sauerstoff kann das eliminierte Wasserstoffatom direkt zu einer Hydroxylgruppe abreagieren. In Summe führt das zu einem deutlich exothermen Teilschritt mit einer Reaktionsenthalpie von -125 kJ mol^{-1} . Zusätzlich zu dieser energetischen Senke wird die Aktivierungsenergie zum Erreichen des Übergangszustands deutlich erniedrigt. Diese wird von 54 kJ mol^{-1} ohne Mitwirkung von Sauerstoff auf 14 kJ mol^{-1} gesenkt. Damit ist nicht nur die Aktivierungsenergie für die Hinreaktion erniedrigt, sondern auch die der Rückreaktion mit 139 kJ mol^{-1} so deutlich erhöht, dass eine Rückreaktion fast ausgeschlossen ist. Die entstandene Hydroxylgruppe ist ebenfalls verbrückend an 2 Au-Atomen gebunden. Aufgrund der Repulsion und der Mobilität auf Au-Oberflächen wird dieses sich aber vom entstandenen Vinylacetat entfernen.^[106] Hydroxylgruppen besitzen eine ausreichend hohe Basizität, um eine weitere β -H-Eliminierung zu beschleunigen.^[129]

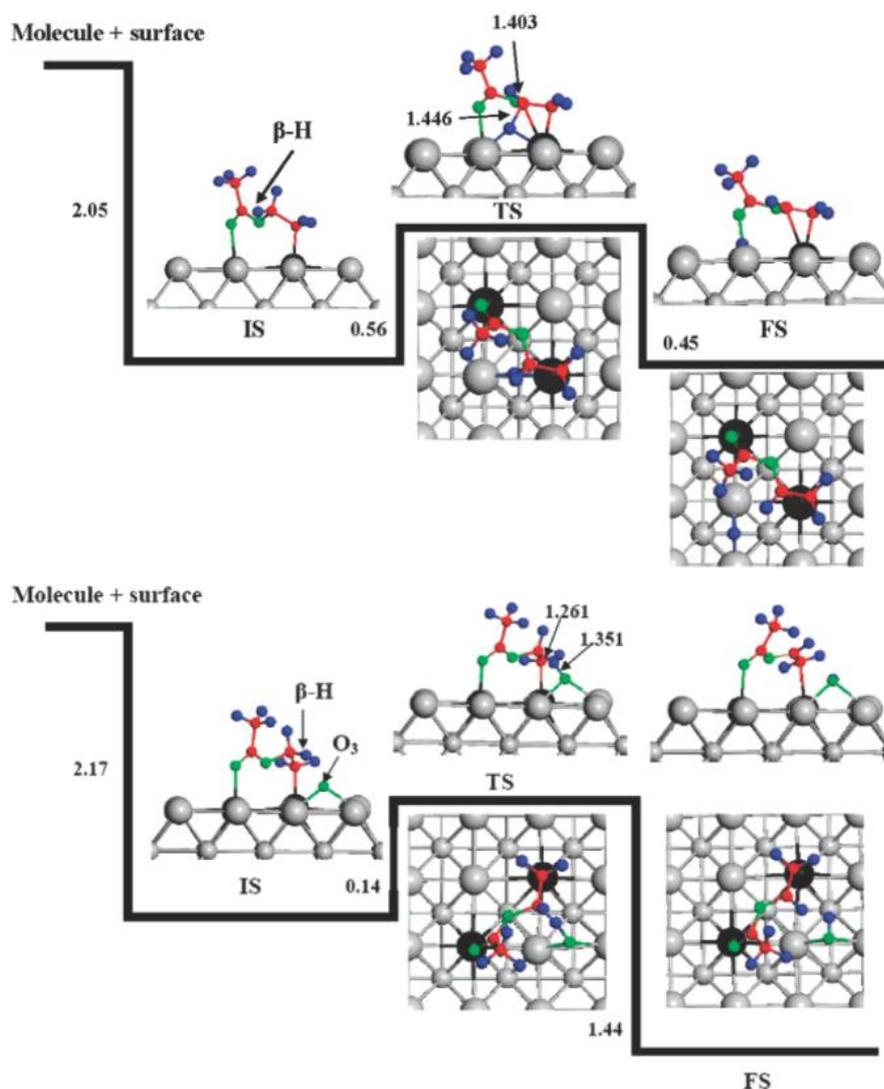


Abbildung 2.18 Energieniveauschemata und Geometrien der β -H-Eliminierung an $\text{Pd}_{\text{SN}}/\text{Au}(100)$.^[106] oben: Eliminierungsschritt ohne koadsorbiertem Sauerstoff, unten: Eliminierungsschritt mit koadsorbiertem Sauerstoff, Markierungen: Kohlenstoff (rot), Wasserstoff (blau), Sauerstoff (grün), Palladium (schwarz), Gold (grau), Bindungslängen sind in Angström dargestellt.

Das so gebildete Vinylacetat ist bei Pd_{SN}/Au(100) mit der späteren Doppelbindung π -gebunden an eins der beiden Palladiumatome, das O der Acetoxygruppe ist an das andere Palladiumatom σ -gebunden (Abbildung 2.19). Auf Pd_{ML}/Au(100) bindet die spätere Doppelbindung mit einer di- σ -Bindung an zwei verschiedene Palladiumatome. Der Acetoxy-Sauerstoff bindet auch in diesem Fall per σ -Bindung an ein weiteres Pd-Atom. Das bedeutet, dass Vinylacetat auf größeren Pd-Ensembles mit drei σ -Bindungen adsorbiert. Damit ist die Adsorptionsenergie auf größeren Pd-Ensembles mit 90 kJ mol^{-1} fast doppelt so groß wie auf Pd-Monomerenpaaren mit 50 kJ mol^{-1} .^[106] Folglich ist für Vinylacetat auf Pd_{SN}(Au(100)) die Desorptionsbarriere klein genug, um schnell desorbieren zu können. Das führt dazu, dass die Adsorptionsplätze schnell wieder für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen und die Katalyse nicht gehemmt wird. Vergleicht man aber die Adsorptionsenergie des Vinylacetats auf Pd_{ML}/Au(100) mit den Aktivierungsenergien der Rückreaktion und den Zerfallsreaktionen zu kleineren Molekülen, so fällt auf, dass die Desorptionsbarriere größer ist als die Aktivierungsenergie der Rückreaktion. Damit wird ein nicht unerheblicher Anteil des gebildeten Vinylacetats zum Ethylacetat zurückreagieren und damit wesentlich länger an der Oberfläche verbleiben, was die Wahrscheinlichkeit, dass Vinylacetat Zerfallsreaktionen eingehen kann, deutlich erhöht.

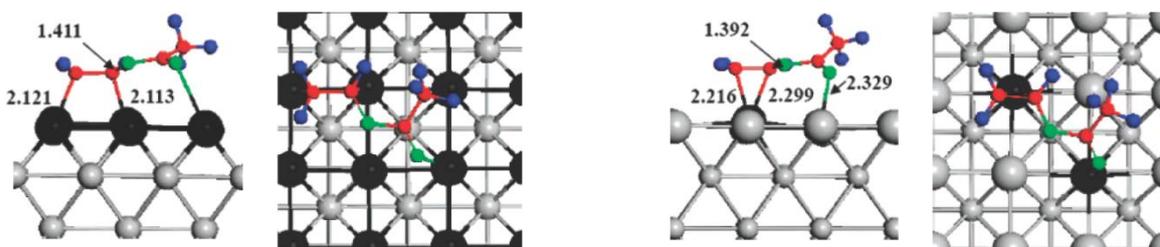


Abbildung 2.19 Adsorptionsgeometrien von Vinylacetat in der Seitenansicht und der Draufsicht,^[106] links: Pd_{ML}/Au(100), rechts: Pd_{SN}/Au(100). Markierungen: Kohlenstoff (rot), Wasserstoff (blau), Sauerstoff (grün), Palladium (schwarz), Gold (grau), Bindungslängen sind in Angström dargestellt.

Die Autoren anderer DFT-Ergebnisse stellen den oben gezeigten Reaktionsmechanismus entsprechend dem Postulat von Samanos in Frage. Durch Berechnung der Aktivierungsenergien für den Teilschritt zum Ethylacetat-Intermediat an Pd_{SN}/Au(100) und Pd_{SN}/Au(111) kommen sie zu dem Ergebnis, dass die aktive Ethylenspezies im initialen Schritt nicht molekulares Ethylen, sondern das Vinylintermediat ist, wie von Nakamura und Yasui postuliert. Diese Schlussfolgerung basiert auf dem Ergebnis, dass die Aktivierungsenergie an Pd_{SN}/Au(100) etwa 10 kJ mol^{-1} größer ist als für Pd_{SN}/Au(111). Da aber Chen et al. experimentell eine höhere Aktivität an Pd/Au(100) gemessen haben, könne der Mechanismus von Samanos nicht stimmen.^[110] Eine weitere Simulation unter der Annahme von initialer Vinylspeziesbildung führte zu Aktivierungsenergien von $90,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ für Pd_{SN}/Au(100) und 132 kJ mol^{-1} für Pd_{SN}/Au(111). Eine Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeiten auf Basis dieser Ergebnisse führt bei identischen Reaktionstemperaturen aber zu einem Geschwindigkeitsunterschied um den Faktor $6 \cdot 10^4$. Dieser Unterschied wäre dann aber wiederum viel zu groß. Eine vergleichende Simulation des gesamten Reaktionsmechanismus sowohl nach Samanos als auch nach Yasui und Nakamura an monometallischen Pd(111)-Oberflächen führte jedoch zu dem Ergebnis, dass die Teilschritte nach Yasui und Nakamura in jedem Teilschritt größere Aktivierungsenergien aufweisen als die Teilschritte nach Samanos.^[103] Damit ist, zumindest an monometallischem Pd(111)-Oberflächen, davon auszugehen, dass der Mechanismus, im

Einklang mit den Ergebnissen Stacchiola et al.,^[127] über den Mechanismus nach Samanos verläuft.

DFT-Simulationen unter Einbeziehung einer größerer Anzahl von Adsorbaten an Pd(111)-Oberflächen führte zu dem Ergebnis, dass bei moderaten Ethylen-Partialdrücken die Oberfläche vollständig durch Acetate und Sauerstoff geblockt ist. Damit hängt die Aktivität des Katalysators direkt davon ab, wie viel Ethylen auf der Oberfläche adsorbieren kann. Höhere Partialdrücke erlauben es Ethylen, in diese Schicht aus Acetat und Sauerstoff einzudringen. Höhere Temperaturen erleichtern die Adsorption von Ethylen, infolge der erhöhten Dynamik an der Oberfläche.^[130] Dies führt dann aber zu erhöhter Nebenproduktbildung und wäre kontraproduktiv. Simulationen von bimetallischen Pd-Au-Oberflächen zeigen, dass sich durch die Legierung Möglichkeiten für Ethylen zur Adsorption ergeben. Ethylen bindet zwar 30 kJ mol^{-1} schwächer an Au(111) als an Pd(111), Au bietet aber Möglichkeit an der Oberfläche zu adsorbieren. Essigsäure und Sauerstoff können dagegen an Gold nicht dissoziativ adsorbieren und verbleiben an den Pd-Zentren. Zudem werden dadurch die Pd-Ensembles verkleinert, was sich positiv auf die Selektivität auswirkt (Kapitel 2.4.3). Unter Berücksichtigung der oben genannten Einflüsse wurde berechnet, dass die Aktivität um den Faktor zwei und die Selektivität um etwa 5 % von 89 % auf 94 % erhöht werden kann.^[130] Experimentelle Ergebnisse zeigen aber, dass durch die Zugabe von Gold zu geträgerten Pd-Katalysatoren die Raum-Zeit-Ausbeute bei etwa konstanter Selektivität von etwa 100 auf $600 \text{ g L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ gesteigert werden kann. Die höhere Ausbeute resultiert folglich aus einer deutlichen Aktivitätssteigerung.^[131]

2.4.3. Reaktionsmechanismen der Nebenproduktbildung

Hauptnebenprodukt der Vinylacetatbildung ist Kohlendioxid. Bereits Samanos et al. postulierten, dass es sich bei der Bildung von CO_2 um eine Parallelreaktion handelt, deren Aktivierungsenergie höher ist als die der Vinylacetatbildung und nicht um eine Folgereaktion des Produkts.^[121] Welche Reaktion oder Reaktionen zur Bildung des Nebenprodukts führt wird kontrovers diskutiert. Einige Quellen gehen davon aus, dass Essigsäure nicht der Ursprung des gebildeten CO_2 ist. So wurde in Experimenten an geträgerten Palladium-Katalysatoren gezeigt, dass die Anwesenheit von Essigsäure keinen Einfluss auf die Ethylen-Totaloxidation während der Vinylacetatsynthese ausübt.^[132] Andere Quellen gehen auch davon aus, dass die Bildung von CO_2 hauptsächlich auf die Verbrennung von Ethylen zurückzuführen ist.^[120-121] Transiente Experimente mit isotopenmarkierten Edukten unter techniknahen Bedingungen, ebenfalls an geträgerten Pd-Katalysatoren, zeigten aber, dass Essigsäure einen deutlichen Anteil am gebildeten Kohlenstoffdioxid besitzen muss. Der Anteil wird sogar mit ungefähr 50 % angegeben.^[133] Die Bildung von CO_2 aus Vinylacetat wurde in Übereinstimmung mit Samanos als vernachlässigbar angesehen. Untersuchungen im TAP-Reaktor führten ebenfalls zu dem Schluss, dass CO_2 aus der Totaloxidation von Essigsäure resultiert. Zudem tritt noch ein zweiter Reaktionspfad auf, in dem CO entsteht, welches dann zu CO_2 oxidiert wird.^[131] Auf Pd-Au-Katalysatoren soll die Bildung von CO_2 aus Essigsäure im Vergleich zu monometallischen Katalysatoren noch erhöht sein. Für das System Pd-Au/Silica mit Kaliumacetat als Promotor wurde sogar Essigsäure als Hauptquelle der CO_2 -Bildung ausgemacht. Um die Herkunft des CO_2 zu klären, wurden die Zerfalls- bzw. Oxidationsreaktionen der Edukte und Vinylacetats an Modellkatalysatoren untersucht.

Ethylen adsorbiert auf monometallischen Pd-Oberflächen bei Adsorptionstemperaturen oberhalb 300 K nicht mehr molekular (Kapitel 2.4.1). Auf Pd(111) bildet sich sowohl in An- wie auch in Abwesenheit von koadsorbiertem Sauerstoff adsorbiertes Ethylidin (Abbildung 2.20).^[100,125,127] Auf sauberen Pd(100)-Oberflächen bilden sich hingegen keine Ethylidin-, sondern Vinylspezies.^[134-135] Ethylidinspezies werden als das Folgeprodukt oberflächlich gebundener Vinylgruppen angesehen, die sich bei der Adsorption initial bilden.^[99,104,136-137] Der Mechanismus zur Bildung von Ethylidin- aus Vinylintermediaten ist noch immer Diskussionsgegenstand, weil die Intermediate aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit bisher nicht experimentell beobachtet werden konnten.^[99] DFT-Mechanismusstudien konnten aber zeigen, dass Ethylidinspezies entweder über Ethyliden-^[99] oder Vinylidenintermediate^[137] gebildet werden. Ethylidinspezies entstehen dabei nicht durch einfache Isomerisierung von Ethylen.^[99] Reaktionen von Ethylen auf Pd-Oberflächen laufen vielmehr bevorzugt über Dehydrierungs-Hydrierungsschritte ab.^[138] Die berechnete Reaktionsgeschwindigkeit ist in beiden Fällen gleich, weil der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht die Bildung der Intermediate, sondern der initiale Dehydrierungsschritt der Vinylspeziesbildung ist, mit einer Aktivierungsenergie, abhängig vom Bedeckungsgrad, von 100-117 kJ mol⁻¹, ausgehend von adsorbiertem Ethylen.^[99,137] Weil aber die Aktivierungsenergien der Folgereaktionen, zunächst zu Ethyliden- oder Vinyliden- und anschließend zu Ethylidinintermediaten, immer geringer werden, reagieren Vinylspezies sehr schnell zu Ethylidinintermediaten ab.^[99,104,136-137] Das Ethylidinintermediat selbst zerfällt bei Temperaturen oberhalb 450 K thermisch zu CH_x-Fragmenten, die in Abhängigkeit vom Sauerstoffbedeckungsgrad^[139] unter Rekombination und Dehydrierung Kohlenstoffablagerungen (siehe auch Kapitel 2.5.2) auf der Oberfläche bilden^[140] oder zu CO₂ umgesetzt werden.^[125] Vinylspezies hingegen zersetzen sich auf Pd(100) bereits bei 275 K thermisch, wobei ebenfalls CH_x-Fragmente gebildet werden. In Abwesenheit von Sauerstoff bilden sich daraus bei Temperaturen von 350-500 K unter Dehydrierung und Rekombination Kohlenstoffablagerungen.^[134,141] In Anwesenheit von atomarem Sauerstoff reagieren die Dehydrierungsprodukte aber auch im Falle von Vinylspezies zu H₂O, CO₂, CO und Kohlenstoffablagerungen ab.^[102]

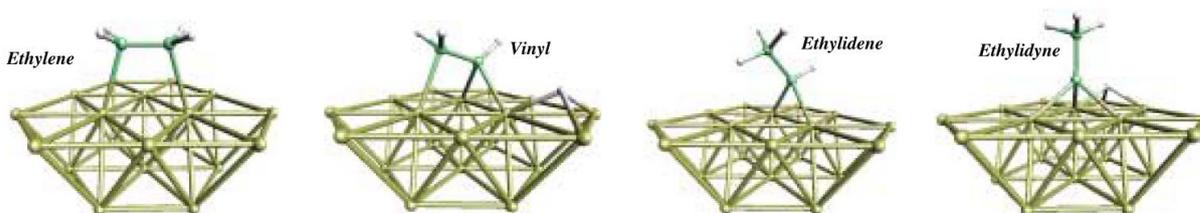


Abbildung 2.20 Adsorptionsgeometrien der Folgeprodukte von Ethylen an der Oberfläche von ausgedehnten Pd-Ensembles, links: Ethylen, Mitte links: Vinylspezies, Mitte rechts: Ethylidenspezies, rechts: Ethylidinspezies, Markierungen: Palladium (gelb), Kohlenstoff (grün), Wasserstoff (weiß), Ethylen dehydriert zu einer adsorbierten Vinylspezies, ein freies Wasserstoffatom reagiert wieder mit dieser Vinylspezies unter Bildung einer adsorbierten Ethylidenspezies, welche unter abermaliger Dehydrierung zu einem oberflächengebundenem Ethylidin abreagiert.

Die bei den Adsorptionsgeometrien von Ethylen beobachtete Abhängigkeit von der Pd-Ensemblegröße (Kapitel 2.4.1) spiegelt sich auch hier wieder. Da sich Vinylintermediate nur auf Ensembles mit direkt benachbarten Pd-Atomen bilden können, können sich auch Ethylidinspezies nur an solchen Aktivzentren bilden. Gold soll die Aktivierungsenergie zur Bildung von Vinylspezies zwar erniedrigen, die Aktivierungsenergie für die Folgeschritte sind aber erhöht und sogar größer als die Reaktionsbarriere zur Rückreaktion.^[104] An Pd-Monomeren soll eine Ethylendehydrierung noch möglich sein. Für die Reaktion zu Vinyliden-

bzw. Ethyliden- und infolgedessen zu Ethylidinintermediaten wären aber verbrückte und dreifach verbrückte (3fold hollow) Zentren notwendig.^[109] Damit inhibiert die Legierung mit Gold durch Bildung von Pd-Monomeren und Pd-Monomerenpaaren den Reaktionspfad zur Bildung von Vinylspezies und damit den Zersetzungspfad von Ethylen.

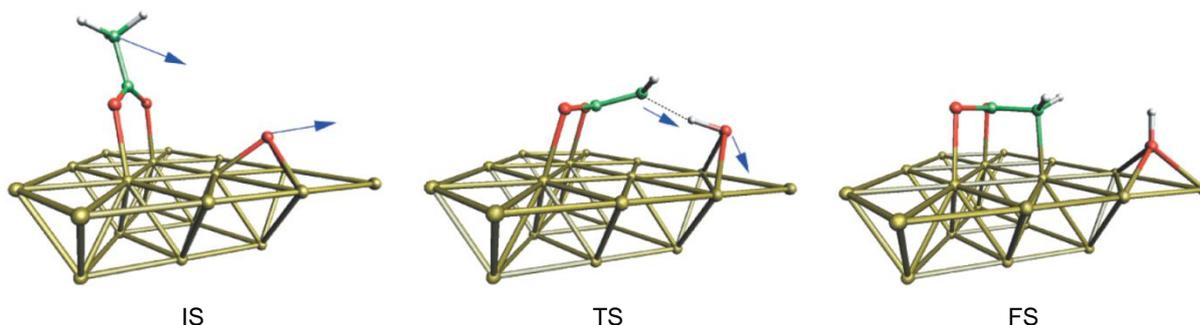


Abbildung 2.21 Reaktionsablauf des Initialschritts der Acetatzersetzungsreaktion aus DFT-Berechnungen^[142] am Beispiel Pd(111) in Anwesenheit von adsorbierten Sauerstoffatomen, Markierungen: Kohlenstoff (grün), Sauerstoff (rot), Wasserstoff (weiß), Palladium (gelb).

Essigsäure adsorbiert oberhalb 200 K in Form von Acetaten auf der Oberfläche monometallischer Pd-Oberflächen unter Dissoziation eines Wasserstoffatoms. Bei 200-250 K findet die Rehydrierung statt und Essigsäure desorbiert (Kapitel 2.4.1). In TPD-Untersuchungen an Pd(100)^[113]- und Pd(111)-Flächen^[111-112] konnte gezeigt werden, dass Essigsäure ab 300 K beginnt sich zu CO₂, CO, H₂O, H₂ und Kohlenstoffablagerungen zu zersetzen.^[111-112] Dabei zerfällt Acetat entweder unter Decarboxylierung zu CO₂ und adsorbiertem Methylrest oder zu adsorbiertem CO, Sauerstoff und Methylrest. Die Zerfallsreaktion wird ausgelöst durch das Kippen der OCO-Ebene zur Metalloberfläche hin. Damit kommt die Methylgruppe der Metalloberfläche sehr nahe und kann mit ihr in Wechselwirkung treten (Abbildung 2.21) Im Übergangszustand teilen sich das Metall und das adsorbierte Methyl ein H-Atom, während das H-Atom in einem verbrückenden Zentrum über zwei Pd-Atomen sitzt. Im Endzustand ist das Acetat über das Methyl-Kohlenstoffatom mit einer dritten σ -Bindung gebunden. Das Wasserstoffatom nimmt ein dreifach verbrückendes Adsorptionszentrum ein. Der verbleibende CH₂-Rest zerfällt auf der Oberfläche unter Bildung von Wasserstoffatomen und Kohlenstoffablagerungen.^[142] Die Wasserstoffatome reagieren mit den aus der CO-Bildung adsorbierten Sauerstoffatomen zu Wasser ab.^[111-112] Auf mit Sauerstoffatomen gesättigten Pd(111)-Oberflächen reagieren die dissoziierten Wasserstoffatome direkt zu Hydroxylgruppen und Wasser ab. Eine Desorption als Essigsäure ist nicht möglich.^[114] Durch die Anwesenheit von Sauerstoff werden zwei verschiedene Acetat-Spezies gebildet. Die eine Spezies beginnt, vergleichbar zu sauberen Oberflächen, bei Temperaturen oberhalb 305 K mit dem bis auf Wasserstoff identischen Produktspektrum zu decarboxylieren. Zusätzlich existiert aber noch eine durch die adsorbierten Sauerstoffatome stabilisierte Acetat-Spezies, die erst bei Temperaturen oberhalb 420 K decarboxyliert.^[114] An Pd(100) wurde ebenfalls eine thermische Stabilisierung der Acetate beobachtet. Dort beginnt Acetat erst oberhalb 350 K zu decarboxylieren.^[113,126] Der entstehende Wasserstoff reagiert entweder sofort mit den adsorbierten Sauerstoffatomen ab oder rekombiniert mit Acetat unter Desorption von Essigsäure. Quantitative Messungen an Pd(100) ergaben, dass jedoch der Zerfall über die Desorption dominiert.^[113] Ähnliche Beobachtungen wurden an Pd(110) gemacht. Dort wurden aber nur CO₂ und H₂ als Zerfallsprodukte registriert.^[143]

An bimetallicen Katalysatoren mit einem Goldanteil von über 50 % konnte bei TPD-Experimenten nach Essigsäure-Adsorption an AuPd(111)-Oberflächen keine Desorption von

Zerfallsprodukten beobachtet werden. Es desorbiert ausschließlich molekulare Essigsäure. Mit zunehmendem Palladiumanteil werden CO_2 und H_2 wieder als Zerfallsprodukte beobachtet, wobei die desorbierenden Mengen dieser Produkte zusammen mit der Oberflächenkonzentration an Palladium ansteigen.^[117] Zusätzlich wird das adsorbierte Acetat durch die Legierung von Gold thermisch stabilisiert, d.h. die Decarboxylierungsreaktion setzt erst bei höheren Temperaturen ein.^[73,117] Das wird aus der stark mit dem Goldanteil steigenden Desorptionstemperatur von CO_2 geschlossen. So wurde bei 33 % Gold eine Desorption von CO_2 bei 555 K beobachtet, während bei 3 % Gold CO_2 bereits bei 430 K frei wird.^[117] Ebenso wird mit steigenden Gold-Anteilen beobachtet, dass der Zerfallspfad zu adsorbiertem CO scheinbar inhibiert wird.^[73]

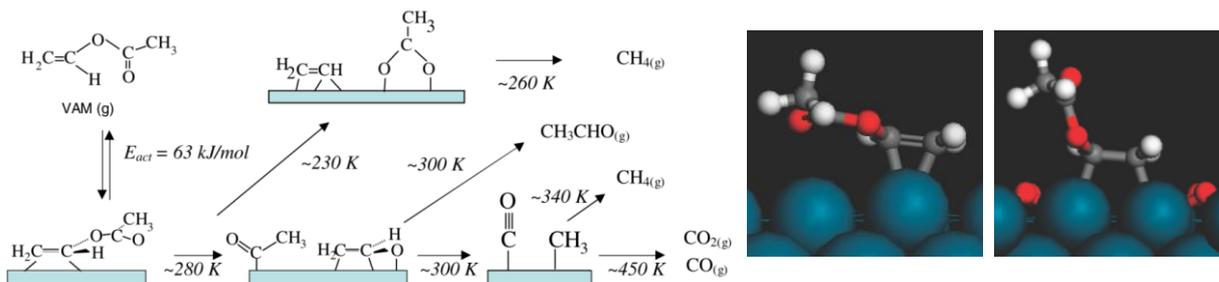


Abbildung 2.22 Reaktionsschema der verschiedenen Möglichkeiten des Vinylacetatzerfalls am Beispiel Pd(111)^[144] (links), Adsorptionsgeometrien von Vinylacetat auf Palladium am Beispiel Pd(100), Adsorption auf sauberer Pd(100)-Oberfläche (mitte) und auf mit Sauerstoff bedeckter p(2x2)-O/Pd(100)-Oberfläche (rechts), Markierungen: Palladium (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau) und Wasserstoff (weiß).

Vinylacetat adsorbiert auf monometallischen Pd-Oberflächen flach auf der Oberfläche, die C=O Doppelbindung liegt fast parallel zu ihr (Abbildung 2.22). Ebenso kommt die Methylgruppe des Acetat-Rests der Oberfläche sehr nahe.^[144-145] Die vinyliche Doppelbindung adsorbiert dabei entweder in di- σ -Bindung an Pd(111)^[144] oder in π -Bindung an Pd(100).^[145] Aufgrund dieser Adsorptionsgeometrie entlang der Oberfläche und der daraus resultierenden Wechselwirkung mit der Oberfläche zersetzt sich Vinylacetat ebenfalls thermisch auf der Oberfläche. Die Zersetzungsprodukte sind CO_2 , CO, Acetaldehyd, H_2 , H_2O und Kohlenstoffablagerungen auf dem Katalysator. Es werden zwei Bildungsmechanismen diskutiert (Abbildung 2.22). Die formale Rückreaktion entsprechend dem VAM-Bildungsmechanismus von Nakamura und Yasui, der Bindungsbruch der Vinyl-O-Bindung, führt ab etwa 250 K zur Adsorption von einer Vinylspezies und η^2 -Acetat.^[144-145] Auf Pd(111) zerfällt die Vinylspezies zu oberflächengebundenem Ethylidin und dieses oberhalb 490 K weiter unter H_2 -Desorption und Kohlenstoffablagerung.^[144] Auf Pd(100) zerfällt die Vinylspezies thermisch ohne die Bildung von Ethylidinintermediat.^[145] Das gebildete η^2 -Acetat desorbiert nach Hydrierung als Essigsäure oder zerfällt zu CO_2 , CO, H_2 und Methan.^[144-145] Der zweite Zerfallspfad durch den initialen Bindungsbruch der Acetyl-O-Bindung führt zur Bildung von adsorbierten Acetyl- und Vinyloxy-Fragmenten.^[141,144-145] Das adsorbierte Acetyl-Fragment zerfällt bei etwa 300 K unter Bildung von CO und adsorbiertem Methyl, welches nach Hydrierung durch ein adsorbiertes Wasserstoffatom als Methan desorbiert. Das Acetyl-Fragment wird aber auch direkt hydriert und desorbiert bei etwa 310 K als Acetaldehyd.^[144] Das Vinyloxy-Fragment isomerisiert bei etwa 345 K zu einem oberflächengebundenem Acetyl und desorbiert ebenfalls entweder als Acetaldehyd oder unter CO-Bildung als Methan. Der Bindungsbruch der Vinyl-O-Bindung stellt zumindest an Pd(111) den Hauptzerfallsweg dar. Etwa 50 % des adsorbierten Vinylacetats zerfallen auf diese Weise. Da aber ein nicht unerheblicher Teil über den zweiten

Reaktionspfad zusätzlich zerfällt, desorbiert weit weniger als 50 % des Vinylacetats intakt vom Katalysator.^[144] An Pd(100) konnte zudem gezeigt werden, dass alles Vinylacetat, welches durch Reaktion von η^2 -Acetat mit Ethylen bei 300 K entsteht, instantan vollständig zu Folgeprodukten zerfällt und nicht als VAM desorbiert.^[126] An zuvor mit Sauerstoff belegten p(2x2)-O/Pd(100)-Oberflächen wurde nachgewiesen, dass sich die Adsorptionsgeometrie des Vinylacetats ändert. Repulsion zwischen den adsorbierten Sauerstoffatomen und der Acetatgruppe führt dazu, dass sich die Acetatgruppe und damit auch die Acetyl-O-Bindung von der Oberfläche entfernt.^[145] Als Folge davon ändert sich auch die Reaktivität und die Produktverteilung. Die Zerfallsreaktion verläuft exklusiv über den Vinyl-O-Bindungsbruch, wobei das Vinylintermediat zu Methan, Wasser, CO und C-Ablagerungen zerfällt. Das η^2 -Acetat zerfällt zu CH₄, CO₂ und H₂. Der Wegfall des zweiten Zerfallsweges bedeutet aber keineswegs, dass weniger VAM zerfällt. Es konnte in diesem Fall kein desorbierendes Vinylacetat nachgewiesen werden.^[145]

Adsorptionsversuche an bimetallicen Modellkatalysatoren ergaben, dass VAM von vollständig mit Gold bedeckten Au/Pd(111)-Oberflächen desorbiert.^[146] Mit steigender Bedeckung von Palladium wird eine geringe Menge Zerfallsprodukte an der Oberfläche detektiert. Der weitaus größte Teil des adsorbierten Vinylacetats desorbiert aber weiterhin intakt. Erst ab einem Bedeckungsgrad von 63 % Palladium wird der thermische Zerfall größerer VAM Mengen beobachtet, wobei der Anteil des sich zersetzenden VAMs mit steigendem Pd-Anteil erhöht wird. Die Reaktion verläuft dabei über beide Zerfallsmechanismen. Es werden neben dem desorbierenden Acetaldehyd sowohl η^2 -Acetat als auch Ethylidinspezies nachgewiesen.^[146] Die Adsorptionsgeometrie von VAM ist auf bimetallicen Oberflächen, abhängig vom Pd-Ensemble, im Vergleich zu monometallicen Pd-Oberflächen ebenfalls verändert.^[106,146] VAM adsorbiert genauso wie bei Sauerstoff bedeckten Pd-Oberflächen mit der vinylischen C=C Doppelbindung in di- σ -Bindung an zwei direkt benachbarten Pd-Atomen mit von der Oberfläche weg weisender Acetatgruppe. Es wird davon ausgegangen, dass die Wechselwirkung zwischen Gold und der Acetat-Gruppe zu gering ist und deshalb eine di- σ -Bindung energetisch bevorzugt ist. Die räumliche Entfernung der Acetatgruppe von der Metalloberfläche soll Grund der stark verminderten Zerfallsreaktivität an der Oberfläche sein.^[146] An monometallicen Pd(111) konnte gezeigt werden, dass die Sättigung der Oberfläche mit thermisch stabilen Ethylidinspezies dazu führt, dass Vinylacetat nicht mehr thermisch zerfällt.^[147] Analoges Verhalten wird auch bei der Sättigung der Pd(111)-Oberfläche mit η^2 -Acetaten vermutet.^[144] Dieser Effekt wird darauf zurückgeführt, dass beim Bindungsbruch während der Zerfallsreaktion gleichzeitig zwei Zerfallsfragmente adsorbiert werden müssen. Ist die Oberfläche aber bereits gesättigt, ist eine Adsorption nicht möglich und die Zerfallsreaktion dadurch gehindert. Im Analogieschluss zur Hinreaktion, wo eine steigende Bedeckung die Aktivierungsenergie der Bindungsknüpfung zum Übergangszustand erniedrigt (Kapitel 2.4.2), führt eben diese steigende Bedeckung zu einer Hemmung des Bindungsbruchs.^[147] Es wird davon ausgegangen, dass genau dieser Effekt dafür verantwortlich ist, dass die Vinylacetatsynthese an monometallicen Katalysatoren unter technischen Bedingungen zu Vinylacetatproduktion führt. Gerade bei Reaktionsbedingungen mit erhöhtem Druck wird die Oberfläche mit η^2 -Acetat, Ethylidinspezies und Kohlenwasserstofffragmenten gesättigt sein, was die Zerfallsreaktion des gebildeten Vinylacetats inhibiert.^[147]

2.4.4. Wirkungsweise des Promotors

Sowohl an monometallischen Pd-Katalysatoren, wie auch an bimetallicen Pd-Au-Katalysatoren konnte gezeigt werden, dass die verwendeten Promotoren stark positiven Einfluss auf Aktivität und Selektivität besitzen können. Als die besten Promotoren haben sich Alkalimetallsalze erwiesen. So konnte gezeigt werden, dass durch die Promotierung mit Alkalisalzen eine Verzehnfachung der Raum-Zeit-Ausbeute erreicht werden kann. Die besten Ergebnisse wurden mit den schweren Alkalimetallionen erzielt,^[120] aber auch die Dotierung mit Natrium führte zu deutlichen Aktivitätssteigerungen.^[121] Aufgrund der hohen Kosten und den ähnlichen Ergebnissen hat sich der Einsatz von Kaliumionen als Promotor in der VAM-Katalyse etabliert. Als Gegenion bietet sich das Anion der Essigsäure an, da dieses ohnehin im System vorhanden ist. Nur eine Arbeit untersucht systematisch den Einfluss von Kaliumacetat auf die Performance von VAM-Katalysatoren. Die Ergebnisse zeigen, dass der Einsatz von Kaliumacetat sowohl Aktivität der getesteten Pd-Au-Katalysatoren um etwa 30 % als auch die Selektivität um 2 % steigert. Bei monometallischen Katalysatoren wurde eine Selektivitätssteigerung gemessen, während die Aktivität etwas zu sinken scheint.^[131]

In TAP-Experimenten konnte gezeigt werden, dass die Addition von Kaliumacetat zu erhöhter Essigsäure-Totaloxidation am Katalysator führt.^[131,148] Das Auftreten des Folgeprodukts CO, infolge unvollständiger Oxidation der Essigsäure an Pd-Katalysatoren, kann durch Anwesenheit des Zweitmetalls Gold gemindert werden, was eine mögliche Vergiftung der Pd-Oberflächen mildert. Demgegenüber wird die Ethylen-Totaloxidation von Kaliumacetat inhibiert.^[131] Die Basizität des Kaliumacetats verbessert ebenfalls die Abstraktion des Wasserstoffs bei der dissoziativen Adsorption der Essigsäure und führt zu einer Schwächung der Pd-O-Bindung.^[120] Bestätigt wird diese Schwächung der Pd-O-Bindung durch TAP-Studien, die zeigen, dass die Anwesenheit von Kaliumacetat sowohl bei Pd- als auch bei Pd-Au-Katalysatoren zu einer beschleunigten Desorption von Vinylacetat führt.^[131] Weiterhin wird davon ausgegangen, dass Kaliumacetat mit Essigsäure das Doppelsalz $\text{KH}(\text{OAc})_2$ bildet.^[131,148] Das soll die Zahl adsorbierter Essigsäuremoleküle an der Oberfläche des Katalysators erhöhen. In der Tat wurde an Kaliumacetat-promotierten Pd-Cd-Katalysatoren die Bildung einer kondensierten Phase aus Essigsäure und Wasser beobachtet, die in komplexer Weise unter anderem von der Kaliumacetatbeladung und der Trägeroberfläche abhängt.^[133] Von ähnlichen Ergebnissen wird auch für Pd-Au-Katalysatoren berichtet.^[149]

Kaliumacetat besitzt aber einen endlichen Dampfdruck unter Reaktionsbedingungen und reichert sich langsam vom Katalysator ab. Um diesen Verlust an Promotor während des Prozesses auszugleichen, wird Kaliumacetat dem Katalysator über den Feed zugeführt (Kapitel 2.1.2).^[150]

2.5. Desaktivierung

2.5.1. Desaktivierungsmechanismen von Heterogenkatalysatoren

Desaktivierung von Katalysatoren, dabei insbesondere von Heterogenkatalysatoren, besitzt große Bedeutung für die industrielle Chemie. Der Verlust an Aktivität, gegebenenfalls auch Selektivität, über die Laufzeit eines Katalysators führt dazu, dass Anlagen in regelmäßigen Abständen für Katalysatorwechsel abgefahren werden müssen. Die daraus resultierenden Produktionsausfälle und die Kosten für den Katalysator selbst summieren sich jährlich auf einige Milliarden US Dollar. Die Lebensdauer eines Katalysators ist stark vom Katalysator

selbst und vom Prozess abhängig. So beträgt die Lebensdauer in Fall von Crackingkatalysatoren nur Sekunden, im Fall der Ammoniaksynthese jedoch 5-10 Jahre.

Abgesehen von rein mechanischen Beeinträchtigungen, wie z.B. Bruch und Abrieb, werden vier Mechanismen diskutiert, die zu einer Desaktivierung von Heterogenkatalysatoren führen (Abbildung 2.23).^[151-152] Zum einen können Aktivzentren durch Katalysatorgifte, meist in Form von Feed-Verunreinigungen, aber auch gebildeter Intermediate oder Produkte aus Parallel- und Folgereaktionen, dauerhaft blockiert werden. Katalysatorgifte besitzen im Vergleich zu den um Aktivzentren konkurrierenden Adsorbaten besonders hohe Adsorptionsenergien. Wenn Gifte selektiv an Aktivzentren der Reaktion adsorbieren bezeichnet man das als selektive Vergiftung. Neben der physischen Blockierung der Aktivzentren können Katalysatorgifte zudem elektronische und geometrische Veränderungen der Katalysatoroberfläche hervorrufen.^[152] Im Fall einer schnellen irreversiblen Vergiftung wird der Katalysator unter Bildung einer Vergiftungsfront ungleichmäßig über das Katalysatorbett desaktiviert. Ebenso kann Vergiftung stofftransportlimitiert, z.B. durch Porendiffusion, erfolgen.^[151-152] In Extremfällen können bereits Verunreinigungen in Konzentrationen von ppb Aktivitätseinbußen um den Faktor Tausend bewirken.^[153] Durch die gezielte Dotierung mit Elementen, an welches das Katalysatorgift bevorzugt adsorbiert, lässt sich der Vergiftungswiderstand erhöhen.

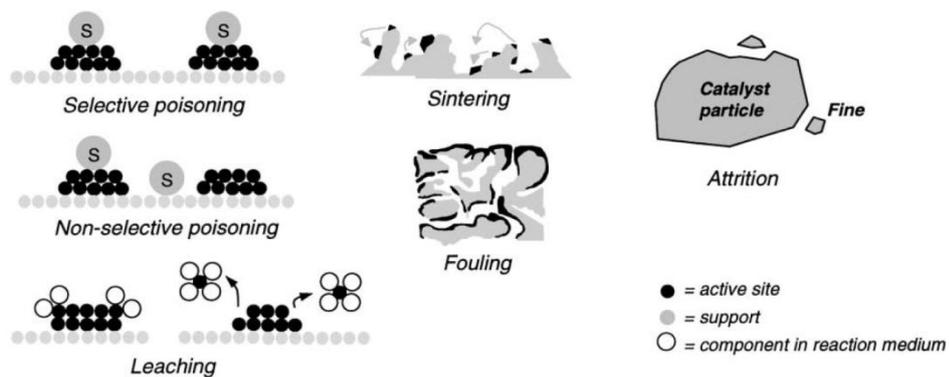


Abbildung 2.23 Schematische Darstellung der fünf Hauptdesaktivierungsmechanismen von Heterogenkatalysatoren: selektive und unselektive Vergiftung, Foulung, Sinterung, Leaching und mechanischer Abrieb.^[151]

Eine andere Art der Katalysatordeaktivierung ist das Foulung. Eine Möglichkeit des Foulings ist die simple mechanische Ablagerung von Stoffen aus dem Reaktionsmedium auf der Katalysatoroberfläche. Das führt zunächst zur physischen Verblockung einzelner Aktivzentren und später ganzer Poren. Bei weiterem Fortschreiten können sogar Hohlräume von Katalysatorbetten verblockt werden, was zu einem Anstieg des Staudrucks über das Bett führt. Dabei stellt die Ablagerung von Kohlenstoff die mit Abstand wichtigste Art des Foulings dar. Der abgelagerte Kohlenstoff ist dabei in der Regel Ergebnis einer Nebenreaktion aus den Edukten, Intermediaten oder Produkten (Kapitel 2.4.3.). Zusätzlich zu der Verblockung der Aktivzentren durch Kohlenstoffablagerungen ist auch eine Desaktivierung durch Bildung von Metallcarbiden möglich. Die gezielte Legierung mit Zweitmetallen kann bei geträgerten Katalysatoren aber dazu führen, dass weniger Kohlenstoffablagerungen gebildet werden (Kapitel 2.4.3).

Die Katalysatorperformance kann aber auch durch rein thermische Einflüsse verschlechtert werden. Bei hohen Temperaturen, typischerweise bei Temperaturen oberhalb 773 K, kann Sinterung von geträgerten Metallpartikeln beobachtet werden.^[152] Folge der Sinterung ist eine Verringerung der aktiven Oberfläche und damit der Verlust von Aktivzentren. Sinterung

basiert auf dem Transportmechanismus Oberflächendiffusion und ist entsprechend exponentiell von der Temperatur abhängig. Zwei mögliche Mechanismen des Partikelwachstums sind Atommigration, auch Ostwald-Reifung genannt, und Partikelmigration (Abbildung 2.24). Unter Atommigration versteht man die Wanderung einzelner Metallatome von einem Metallpartikel zum anderen via Oberflächendiffusion unter Bildung eines größeren Partikels. Bei der Partikelmigration wandern ganze Partikel aufeinander zu und koaleszieren zu einem Partikel. In reduktiver Atmosphäre korreliert die Sinterungsstabilität geträgerter Metalle mit der Schmelztemperatur. Ausdruck dessen sind die einfachen semiempirischen Beziehungen nach Hüttig und Tammann. Bei Erreichen der Hüttig-Temperatur ($0.3 \cdot T_{melt}$) werden Atome an Defektstellen mobil, während bei Erreichen der Tammann-Temperatur ($0.5 \cdot T_{melt}$) auch Bulk-Atome mobil werden.^[151] Die Wechselwirkung des Partikels mit dem Trägermaterial hat zusätzlich Einfluss auf die Sinterungsstabilität. So ist Platin auf Aluminiumoxid stabiler gegenüber Sinterung als auf Siliziumoxid und das wiederum als Kohlenstoff.^[152] Es existieren auch chemisch assistierte Abwandlungen des Atommigrationsmechanismus (Abbildung 2.24). So ist bekannt, dass die Anwesenheit bestimmter Reaktanden verstärkend auf die Sinterungsgeschwindigkeit wirkt.^[152] In der Literatur wird von der Bildung volatiler Metalloxide in Anwesenheit von Sauerstoff berichtet, die als oberflächengebundene mobile Phase den interpartikulären Atomtransport von kleinen zu größeren Partikeln beschleunigen.^[154-155] Die Anwesenheit von CO führt zur Bildung oberflächengebundener monomerer Metallcarbonylkomplexe, die ebenfalls eine Sinterung begünstigen können.^[156] Die Bildung solcher mobilen Phasen ist immer dann möglich, wenn die Adsorbate starke Bindungen mit den Aktivmetallatomen eingehen. Ist die Aktivierungsenergie des Metall-Adsorbat-Komplexes auf der Oberfläche niedriger als die der freien Metallatome, wird der Ostwald-Reifungsprozess durch die Anwesenheit des Reaktanden beschleunigt.^[156] Es liegt eine chemisch assistierte Sinterung vor. Dies ist bei Verunreinigungen wie Chloriden^[151] und Schwefel ebenfalls möglich.^[152] Promotoren wie Cäsium oder Kalzium, zu denen aber Sauerstoff ebenso gehören kann, können die Stabilität wiederum positiv beeinflussen. Desaktivierung durch thermische Einflüsse umfasst neben dem Verlust von aktiver Oberfläche infolge von Sinterung ebenso den Verlust von Aktivmaterial durch Phasentransformation zu inaktiven Phasen oder das Diffundieren von Aktivmetall in den Träger unter Bildung von inaktiven Materialien.^[157]

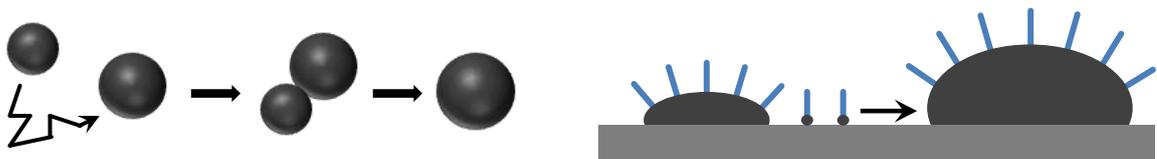


Abbildung 2.24 Schematische Darstellung von Sinterungsmechanismen, Partikelmigration (links): Ein Partikel trifft auf seinem Pfad der Oberflächendiffusion auf einen anderen Partikel und die beiden Partikel koaleszieren zu einem Partikel, Chemisch assistierte Atommigration (rechts): Stark adsorbierende Reaktanden (blau) ermöglichen die Auslösung einzelner Metallatome in Form von oberflächengebundenen Metall-Adsorbat-Spezies. Diese mobile Phase diffundiert über die Oberfläche zu größeren Partikeln und lagert sich dort an.

Insbesondere bei heterogenkatalysierten Reaktionen in Flüssigphase kann zudem das als Leaching bezeichnete Lösen von Aktivmaterial im Reaktionsmedium zur Desaktivierung des Katalysators führen.^[151] Ebenso kann auch die Bildung von volatilen Verbindungen des Aktivmaterials bei heterogenkatalysierten Gasphasenreaktionen dazu führen, dass die aktive Masse über die Standzeit eines Katalysators abnimmt.^[158]

2.5.2. Desaktivierung von VAM-Katalysatoren

Bimetallische VAM-Katalysatoren haben aufgrund ihrer Desaktivierung eine Standzeit von etwa 1-3 Jahren.^[5,159] In Laboruntersuchungen wurde in den ersten 100 h Standzeit eine Aktivitätsminderung von 25 %^[160] bzw. 45 % nach 167 h beobachtet.^[161] Monometallische Palladium-Katalysatoren desaktivierten in Laboruntersuchungen noch schneller. Hier konnte schon nach 17 h nur noch eine Aktivität von <50 % nachgewiesen werden.^[160] Dabei konnte gezeigt werden, dass die Desaktivierungsgeschwindigkeit sowohl von der Zusammensetzung des Feeds als auch von der Reaktionstemperatur abhängig ist. Die Vergiftung durch Verunreinigungen im Feedgas konnte zumindest für bimetallische Katalysatoren ausgeschlossen werden.^[161] Hohe Desaktivierungsraten wurden hingegen bei hohen Essigsäure- und Sauerstoffkonzentrationen beobachtet.^[161-162] In erster Linie verringert sich die Aktivität infolge des Alterungsprozesses über die Zeit.^[163] Interessant ist die mit fortschreitender Desaktivierung zu beobachtende Selektivitätserhöhung der VAM-Bildung. Die CO₂-Bildungsrate sinkt schneller als die Bildungsrate des Vinylacetats. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass VAM und CO₂ an zwei verschiedenen Aktivzentren gebildet werden und diese Aktivzentren selektiv desaktiviert werden.^[161]

Die Desaktivierung von VAM-Katalysatoren weist praktisch sämtliche zuvor in Kapitel 2.5.1 genannten Desaktivierungsmechanismen auf. So konnte sowohl an desaktivierten monometallischen Pd-, als auch an bimetallischen Pd-Au-Katalysatoren die Bildung von Palladiumacetat oder zumindest einer oxidierten Palladiumspezies nachgewiesen werden.^[122,161-164] An Pd-Au-Katalysatoren konnte nach einer Alterung von 14 Monaten unter industriellen Bedingungen 25 % der Palladiumbeladung als wasserlösliche Pd-Spezies vom Katalysator gewaschen werden.^[163-164] Im Fall von monometallischen Pd-Katalysatoren korreliert die Desaktivierungsrate mit der Bildung des vermeintlichen Palladiumacetats.^[162] Im Fall von bimetallischen Katalysatoren wurde nach sechsmonatiger Alterung unter industriellen Bedingungen ein Leaching von Palladium beobachtet,^[164] wohingegen im Fall von monometallischen Pd-Katalysatoren ein Leaching innerhalb der ersten 250 h ausgeschlossen wird.^[162]

Thermogravimetrische Untersuchungen beweisen, dass auch der Promotor Kaliumacetat mit einem Maximum bei etwa 573 K unter Bildung von Essigsäure zerfällt.^[161] Zusätzlich besitzt Kaliumacetat bei typischen Reaktionstemperaturen einen endlichen Dampfdruck, weshalb sich der Promotor infolge Sublimation im Katalysator abreichert. Der Verlust des Promotors im Katalysator kann aber durch die Zugabe geringer Mengen Kaliumacetat über den Feed wieder ausgeglichen werden,^[163] was in der industriellen Produktion auch Anwendung findet.

Die gemeinhin als rein thermische Desaktivierung beschriebene Sinterung konnte ebenfalls an VAM-Katalysatoren nachgewiesen werden. So wurde sowohl an desaktivierten Pd- als auch Pd-Au-Katalysatoren nachgewiesen, dass die mittleren Partikelgrößen infolge des Alterungsprozesses wachsen.^[161-163,165-166] Das Sintern scheint aber nicht ausschließlich auf das Migrieren von Partikeln oder Atomen auf der Oberfläche mittels Oberflächendiffusion zurückzuführen zu sein. Partikelgrößenbestimmungen von desaktivierten Pd-Au-Katalysatoren zeigten, dass die größten Partikel nicht bei Katalysatoren mit der höchsten Reaktionstemperatur gefunden wurden, sondern, entgegen der Erwartung bei thermisch kontrollierten Mechanismen, bei dem Katalysator mit der niedrigsten.^[161] Die Beobachtung, dass Sinterung erst bei Anwesenheit von Sauerstoff und Essigsäure auftritt^[162,166] und die Koinzidenz mit der

Bildung von Palladiumacetat bzw. oxidierten Palladiumspezies^[122,161-164] lässt den Schluss zu, dass Palladiumspezies als mobile Phase^[162] einer chemisch assistierten Atommigration (Kapitel 2.5.1) auf der Katalysatoroberfläche fungieren. Dem entgegen steht die Beobachtung, dass die Legierungszusammensetzung der bimetalischen Pd-Au-Partikel sich infolge der Sinterung nicht ändert. Ohne die gleichzeitige Migration von Gold müsste sich in diesem Fall die Konzentration von Palladium in den Partikeln aber ändern. Zu erwarten wäre die Bildung einer bimodalen Verteilung um das Verteilungsmaximum, mit Partikeln die an Palladium verarmen und Partikel, die mit Palladium angereichert werden. Deshalb wird auch ein Sintern via Oberflächendiffusion und Koaleszenz ganzer Metallpartikel diskutiert.^[163] H₂-Adsorptionsexperimente an Pd-Au-Katalysatoren zeigten aber, dass trotz Sinterung der Partikel die Pd-Oberfläche zunahm.^[161] Ursache dafür ist die entsprechend den Erwartungen unter Reaktionsbedingungen, d.h. unter Anwesenheit von Adsorbaten, einsetzende Segregation des Pd-Au-Katalysatorsystems (Kapitel 2.3). So konnte gezeigt werden, dass bereits 70 h gealterte Pd-Au-Katalysatoren eine, im Vergleich zum frischen Katalysator, deutlich erhöhte Palladiumoberflächenkonzentration aufweisen.^[161,164] Das bedeutet, dass die Anzahl von Pd-Monomeren umsäumt von Au-Atomen weniger wird und entsprechend der Annahme des Aktivzentrums als Pd-Monomerenpaar (Kapitel 2.4.2) die Aktivität trotz höherer Pd-Oberfläche sinkt.^[161]

Vergiftungsstudien an monometallischen Pd-Katalysatoren haben auch gezeigt, dass die Aktivität durch die starke Adsorption von Nebenprodukten wie Acetaldehyd und Glykolmonoacetat reversibel stark erniedrigt werden kann. Sogar Vinylacetat selbst inhibiert die Aktivität des Katalysators.^[167] In allen drei Fällen konnte gezeigt werden, dass die Selektivität sich zu Ungunsten der VAM-Bildung verändert, während die CO₂-Bildungsrate annähernd konstant bleibt. Das bestätigt noch einmal die Annahme, dass die beiden Reaktionen an verschiedenen Aktivzentren ablaufen und diese selektiv vergiftet werden können.^[167] Nicht zuletzt führt auch die Bildung adsorbierter Ethylidins, welches nicht desorbiert und erst oberhalb 450 K zerfällt, an monometallischen Pd-Katalysatoren zur Desaktivierung des Katalysators.^[125]

Mittels IR-Spektroskopie^[162,164] und Thermogravimetrie^[161] konnte an gealterten Katalysatorproben eine weitere organische Spezies nachgewiesen werden, die sich mit einem Maximum um 473 K unter Freiwerden von Essigsäure zersetzt. Es wird davon ausgegangen, dass es sich dabei um ein Oligomer oder Polymer von Vinylacetat handelt,^[161-162,164] welches über die physische Verblockung von Aktivzentren einen zusätzlichen Beitrag zur Desaktivierung liefern kann.

Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen der Kohlenstoff-Bindungsenergien an gealterten Pd-Katalysatoren zeigen, dass sowohl Graphit als auch substöchiometrisches Palladiumcarbid PdC_x vorliegen.^[160] Die Bildung von Graphit steht im Einklang mit Beobachtungen an Pd(110)-Einkristalloberflächen, dass bei Adsorptionstemperaturen oberhalb 450 K Ethylen, Essigsäure, Acetaldehyd und Vinylacetat scheinbar unbegrenzt adsorbieren, unter gleichzeitiger kontinuierlicher Bildung von Kohlenstoffablagerungen auf der Aktivmetalloberfläche. Zur Bildung von Palladiumcarbid kommt es durch die Diffusion des Kohlenstoffs in den Bulk des Palladiumpartikels.^[168] XRD-Messungen konnten eine Aufweitung des Palladiumgitters und die Menge des eingelagerten Kohlenstoffs entsprechend der Zusammensetzung PdC_x mit x=0.13-0.15 nachweisen.^[160] Selbige Untersuchungen zeigten zudem, dass kleine Pd-Partikel eine geringere Reaktivität zur Bildung von Pd-Carbiden besitzen als große. Zusätzlich scheint die Beimischung von Gold die Bildung von Pd-Carbiden

stark zu inhibieren. Selbst bei Pd-reichen Pd-Au-Partikeln konnte keine Carbid-Bildung nachgewiesen werden.^[160] Untersuchungen aus der industriellen Forschung zeigten, dass im großtechnischen Betrieb eine Verkokungsfront vom Reaktoreingang zum -ausgang durch das Reaktorbett läuft.^[165] Das Ausmaß ist am Eintritt am höchsten und beträgt am Austritt etwa 50-75 % des Bettanfangswerts. Die Kohlenstoffbeladung erreicht bei Ausbau eines benutzten Katalysators typischerweise Werte von 14 Ma.-%. Untersuchungen am Trägermaterial KA160 von *SÜDCHEMIE AG* zeigte zudem, dass Verkokung der Katalysatoren keineswegs nur an den Metallpartikeln stattfindet. Eine Alterung der Trägerkugeln ohne Aktivmetall für 12 Tage unter industriellen Reaktionsbedingungen resultierte in einer Kohlenstoffbeladung von 1,8 Ma.-%.^[165] In Abhängigkeit der Kohlenstoffablagerung verfärbt sich der Katalysator von weiß über bräunlich ab 2-3 Ma.-% nach dunkelbraun ab 6-8 Ma.-%. Durch das gezielte Abbrennen des Katalysators unter einer Sauerstoff-Wasserdampf-atmosphäre lässt sich die durch Verkokung entstandene Desaktivierung zu 75 % regenerieren. Die Zugabe von Wasserdampf zum Feedgas soll die Bildung von Verkokung sogar von vornherein mindern bzw. sogar verhindern.^[165]

2.6. Verwendung von Schalenkatalysatoren

Schalenkatalysatoren bestehen aus Katalysatorformlingen, deren Aktivmaterial sich nicht gleichmäßig über den gesamten Formling erstreckt. Häufig liegt dieses Aktivmaterial nur in der äußeren Schale der Katalysatorformlinge vor. Die Schalen können je nach Anwendung und Präparation sehr dünn sein, vergleichbar einer Eierschale (eggshell). Die Schale kann aber auch eine Stärke von Millimetern besitzen. Um zu verhindern, dass Katalysatoren infolge mechanischen Abriebs Aktivmaterial verlieren, kann es sich aber in manchen Fällen auch anbieten, Aktivmaterial, das selbst in Form von einer Schale präpariert sein kann, durch eine Schale Inertmaterial auf der äußeren Oberfläche des Formkörpers zu schützen (Abbildung 2.25).



Abbildung 2.25 Schematische Darstellung verschiedener Schalenkatalysatortypen, von links: Vollkatalysator, Eggshell-Katalysator, Schalenkatalysator, Schalenkatalysator mit Inertschutzschale auf der Formkörperoberfläche.

Schalenkatalysatoren lassen sich auf verschiedene Weise präparieren. Eine Möglichkeit ist das Aufziehen von Aktivmaterial auf einen inerten Trägerformling.^[169] Schalenkatalysatoren lassen sich aber auch über verschiedene Imprägnier-techniken herstellen.^[31-32]

Schalenkatalysatoren werden im Allgemeinen dann eingesetzt, wenn aufgrund einer Diffusionslimitierung der Reaktion ein geringer Katalysatornutzungsgrad vorliegt und die Edukte nicht weit in den Katalysatorkörper eindringen können, ehe sie bereits abereagiert sind. Ermitteln lässt sich der Katalysatornutzungsgrad η (Gleichung 2.2) über den Thiele-Modul Φ (Gleichung 2.1), der die Reaktionsgeschwindigkeit an der Partikeloberfläche ohne Stofftransporthemmung mit der Diffusionsgeschwindigkeit des betrachteten Edukts ins Verhältnis setzt. Durch das Präparieren einer aktiven Schale und einem inaktiven Kern lässt sich Aktivmaterial an den Stellen einsparen, die ohnehin von den Edukten nicht erreicht werden können und somit nicht positiv zur Katalyse beitragen. Dadurch lassen sich Precursorkosten einsparen, die gerade bei Edelmetallkatalysatoren oft den Hauptanteil der

Präparationskosten von Heterogenkatalysatoren darstellen. Zudem sind Metalle im Kern eines Katalysatorformling oftmals schwerer zugänglich und sind demzufolge schlechter wiederzugewinnen.^[170]

$$\Phi = r_p \sqrt{\frac{k_s \cdot S_v \cdot c_{1,s}^{m-1}}{D_{1,eff}}} \quad 2.1$$

$$\eta = \frac{r_{eff}}{r_s} = \frac{3}{\Phi} \left(\frac{1}{\tanh \Phi} - \frac{1}{\Phi} \right) \quad 2.2$$

Desweiteren kann die Dicke einer Katalysatorschale beträchtlichen Einfluss auf die Selektivität der Reaktion besitzen. So konnte in Experimenten am Beispiel der Selektivhydrierung von 1,3-Cyclooctadien (COD) gezeigt werden, dass bei Unterschieden der Edukt-Diffusionskoeffizienten und Adsorptionskonstanten die Schichtdicke sich unmittelbar auf die Selektivität der Reaktion auswirkt. COD hat eine höhere Adsorptionskonstante als das Hydrierprodukt Cycloocten (COE), weshalb dieses sofort von COD verdrängt wird und nicht weiterhydriert werden kann (Abbildung 2.26). Ab dem Zeitpunkt wenn COD in der Pore infolge von Porendiffusionshemmung verarmt, kann COE adsorbieren und seinerseits von dem nicht diffusionsgehemmten Wasserstoff hydriert werden. Wählt man in diesem Fall die Schalendicke L und den Wasserstoffpartialdruck passend zueinander, kann die Reaktion zum Folgeprodukt vermieden werden.^[171]

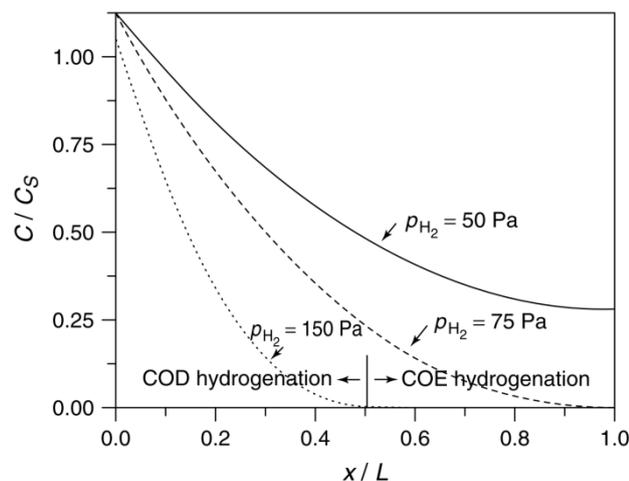


Abbildung 2.26 Dimensionslose Konzentrationsprofile für 1,3-Cyclooctadien entlang der Katalysatorschale für verschiedene Wasserstoffpartialdrücke bei der Selektivhydrierung an Pd-Katalysatoren.^[171-172]

Im Fall der Acetoxylierung von Ethylen zu Vinylacetat ist der überwiegende Teil der benutzten Katalysatoren Schalenkatalysatoren.^[32] Während im Allgemeinen davon ausgegangen wird, dass kleinere Schalendicken zu höheren Produktselektivitäten führen, wurde auch beobachtet, dass die Selektivität unabhängig von der Schalendicke zu sein scheint.^[32] Übereinstimmend wird aber davon berichtet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit am Metallpartikel so hoch ist, dass eine Porendiffusionshemmung dafür sorgt, dass die Reaktanden nicht bis tief in den Pellets vordringen und in der äußeren Schale des Pellets bereit abreagieren.^[5,28,170] Auch wird in der Literatur beschrieben, dass Schalenkatalysatoren im Vergleich zu Vollkatalysatoren eine verminderte Lebensdauer hätten.^[170]

2.7. Laborreaktoren zur Untersuchung von industriellen Katalysatorpellets in zweiphasigen Systemen (gas/fest bzw. flüssig/fest)

Der Prozess der Katalysatorentwicklung erstreckt sich über alle Stufen der Verfahrensentwicklung, von der ersten Idee, über Katalysatorpräparation, Katalysatorscreening, Studien des Reaktionsnetzwerks, Bestimmung der Kinetik und Katalysatorstandzeittests bis hin zum Bau eines optimierten oder neu entwickelten Prozesses im industriellen Maßstab.^[173]

Das Katalysatorscreening soll erste vergleichende Ergebnisse zwischen verschiedenen Zusammensetzungen, Präparationen, Vorbehandlungen und Formulierungen liefern. Weil die Anzahl der beeinflussenden Parameter sehr hoch ist, werden Screenings parallelisiert durchgeführt, um die Experimentationszeit zu minimieren. Die Verknüpfung von kombinatorischen Ansätzen zur Auswahl der Katalysatormuster und experimenteller Hochdurchsatzmethoden hat sich dabei als effizientes Werkzeug erwiesen. Die hohe Anzahl an Experimenten und Tests stellt aber hohe Ansprüche an Miniaturisierung und Automation.

Die Studien der Reaktionsnetzwerke in Kombination mit den kinetischen Untersuchungen sind für die Auslegung und den Betrieb von industriellen Anlagen unerlässlich. Sie liefern die Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Selektivität in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Feedzusammensetzung. Um die intrinsischen Kinetiken ermitteln zu können, müssen die Experimente unter Ausschluss von äußeren Transporteffekten durchgeführt werden. Das stellt hohe Ansprüche an die Durchführung dieser Experimente und setzt die Auswahl eines geeigneten Reaktors voraus.

Erkenntnisse zur Katalysatorstandzeit werden für die Vorläufer technischer Katalysatoren meist schon während der Screeningphase und der kinetischen Untersuchungen gesammelt. Oft werden deshalb Standzeituntersuchungen mit bereits technischen Katalysatorformulierungen durchgeführt. Diese Katalysatorstandzeittests werden häufig bereits im Miniplant- bzw. im Pilotmaßstab durchgeführt, unter Dosierung der realen Eduktströme inklusive Rückführungsströmen. So kann auch der Einfluss von Nebenprodukten, die sich eventuell in den Rückführungen akkumulieren, auf Standzeit und Performance des Katalysators untersucht werden.

Die Auswahl eines geeigneten Reaktors für die Bestimmung der gewünschten kinetischen Daten ist der erste Schritt zu belastbaren Ergebnissen. Die wichtigsten Eigenschaften eines Laborreaktors sind die Gradientenfreiheit bei gleichzeitiger Einfachheit und Robustheit des Systems selbst. Gradientenfreiheit bedeutet im Einzelnen, dass über das Katalysatorbett keine Temperaturgradienten auftreten, d.h. der Reaktor isotherm betrieben wird und damit die Reaktionstemperatur am Katalysator bekannt ist. Zudem bedeutet Gradientenfreiheit, dass keine Konzentrationsgradienten auftreten. Das beinhaltet auch die Minimierung von Transportwiderständen in Form von großen Konzentrationsgradienten über eine laminare Grenzschicht, die sich direkt an der äußeren Oberfläche der Katalysatoren bildet. Druckverluste über das Katalysatorbett sind ebenfalls als Gradienten zu sehen, weil sich hierdurch entlang des Katalysatorbetts die Partialdrücke der einzelnen Komponenten reduzieren.

2.7.1. Festbettreaktoren

Der mit Abstand am häufigsten eingesetzte Laborreaktor ist der Festbettreaktor. Er besteht aus einem Reaktorbehälter und einer fixierten Katalysatorschüttung, die von einem Reaktandengemisch durchströmt wird (Abbildung 2.27). Man unterscheidet zwischen zwei verschiedenen Ausführungskonzepten: dem Differentialreaktor und dem Integralreaktor.

Bei einem Integralreaktor ist das Katalysatorbett so groß dimensioniert, dass hohe Umsätze erreicht werden. Im Normalfall wird von einem Pfropfenströmungsprofil ohne axiale Rückvermischung im Katalysatorbett ausgegangen. Untersuchungen des radialen Strömungsprofils ergaben aber höhere Strömungsgeschwindigkeiten im Randbereich der Packung.^[174-176] Das Maximum der Strömungsgeschwindigkeit liegt etwa bei einem Wandabstand von einem Katalysatorkorndurchmesser, aufgrund der statistisch erhöhten Porosität in diesem Bereich. Dieser Wandeffekt kann zu einer Verdopplung der Strömungsgeschwindigkeiten im Vergleich zum Zentrum führen. Dieser Effekt nimmt aber mit steigendem Verhältnis Reaktordurchmesser zu Katalysatordurchmesser ab. Deshalb sollte der gewählte Reaktordurchmesser immer Faktor $10^{[176-177]}$ - $30^{[174]}$ größer sein als der zu untersuchende Katalysatorkorndurchmesser. Durch die beiden Effekte der Kanalbildung und Wirbelbildung hinter den einzelnen umströmten Katalysatorformlingen ergibt sich ein weiterer Beitrag zu axialer Rückvermischung. Das Ausmaß hier lässt sich aber durch Wahl eines ausreichend langen Katalysatorbettes beschränken. Die Mindestlänge entspricht etwa 30 Katalysatorkorndurchmessern.^[177] Schätzt man daraus grob die notwendige Katalysatormasse ab, so müssten etwa 2500-3000 Pellets pro Versuch eingesetzt werden, was bei einer typischen Pelletmasse von 0,1 g bis zu 300 g Katalysator pro Versuch entspricht. In der Praxis werden Katalysatorpellets deshalb oft zerkleinert, um die Reaktorausmaße und die für einen Versuch notwendige Katalysatormenge klein zu halten. Das führt aber unweigerlich zur Zerstörung der möglicherweise mühsam eingestellten Stofftransporteigenschaften des Katalysators durch Verkürzung der Diffusionswege. In der Industrie ist aber die Testung und Untersuchung unzerstörter, fertig formulierter Katalysatoren notwendig, um gerade diese Stofftransporteigenschaften mit erfassen zu können, trotz des Nachteils der Überlagerung intrinsischer Kinetik und intrapartikulärer Stofftransportlimitierung.^[178]

Ein weiteres Problem der Integralreaktoren ist der Wärmetransport. Im Fall einer exothermen Reaktion im wandgekühlten Reaktor wird die am Katalysator freiwerdende Energie fast ausschließlich durch Konvektion über das Reaktionsgas abgeführt. Der Beitrag über Leitung ist infolge der geringen Kontaktflächen zwischen den Katalysatorformlingen zu vernachlässigen. Außerdem ist die Austauschfläche des Fluids mit der Reaktorwand sehr gering. Der aufgrund der Strömungsbedingungen notwendige Durchmesser des Reaktors verschärft dieses Problem zudem. Das führt dazu, dass bereits bei Reaktionen mit geringer bis mittlerer Reaktionsenthalpie von -60 kJ mol^{-1} nicht mehr von isothermen Bedingungen auszugehen ist.^[179] Es bildet sich sowohl radial als auch axial ein Temperaturgradient mit Bildung eines Hotspots.^[180] Durch Verdünnung des Katalysators mit inerten Pellets lässt sich der Temperaturgradient verringern, doch ist für ein isothermes Katalysatorbett eine starke Verdünnung oder ein speziell angepasstes Verdünnungsprofil notwendig.^[181]

Trotz des nicht isothermen Verhaltens ist der Integralreaktor in der Industrie noch weit verbreitet.^[178] So ist er der Standardreaktor für nichtkinetische Untersuchungen, z.B. bei vergleichenden parallelisierten Katalysatortest (Screening) sowie zur Optimierung von Reaktionsbedingungen.^[181] Ebenso wird er für die Untersuchung von komplexen Reaktionsnetzwerken eingesetzt, vorzugsweise in Kombination mit einem Zapfstellenreaktor, der eine orts aufgelöste Probenahme entlang des Katalysatorbettes ermöglicht.^[182]

Der Differentialreaktor zeichnet sich im Gegensatz zum Integralreaktor dadurch aus, dass er bei einem sehr geringem Umsatz von $< 5-10\%$ betrieben wird. Das ermöglicht, unter der Annahme annähernd linearen Verhaltens in diesem Umsatzbereich, direkten Zugang zu den

Reaktionsraten durch Messung der Konzentrationsdifferenzen zwischen Ein- und Ausgang.^[183] Durch den geringen Umsatz sind die beiden Konzentrationen aber sehr ähnlich, was sehr hohe Ansprüche an die Genauigkeit der Analytik stellt.^[178,181,183-184] Ein großer Vorteil des Differentialreaktors gegenüber dem Integralreaktor ist seine Isothermie, die durch die Fahrweise bei geringen Umsätzen erreicht werden kann. Damit eignet sich dieser in diesem Punkt wesentlich besser für kinetische Untersuchungen. Das Problem der axialen Rückvermischung mit den Ursachen Wandeffekt, Kanalbildung und Wirbelbildung gilt jedoch für den Differentialreaktor in gleichem Maße.^[184]

Durch Kombination des differentiell betriebenen Reaktors mit einem extern Umlauf und einem konstanten Zu- und Ablauf erhält man einen Differentialkreislaufreaktor.^[185-186] Mit steigendem Rückführverhältnis kann auf diese Weise ein ideal durchmischter Rührkessel simuliert werden.^[187] Dadurch wird die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgemischs im Katalysatorbett erhöht, was zur Folge hat, dass die Kontaktzeit und damit der Umsatz pro Umlauf erniedrigt wird. Zusätzlich wird aber auch die Anströmgeschwindigkeit am Katalysator erhöht, was für einen besseren Stofftransport sorgt. Durch den geringen Umsatz pro Umlauf und die externe Rückführung lässt sich der Reaktor einfach isotherm betreiben. Großer Vorteil dieses Reaktors im Vergleich zum Differentialreaktor ist, dass trotz differentiellen Umsatzes pro Umlauf eine große Konzentrationsdifferenz zwischen Ein- und Ausgang detektiert werden kann.^[183] Nachteil dieses Reaktors ist die Notwendigkeit einer zusätzlichen Pumpe als zusätzliche Fehlerquelle und die Vergrößerung des freien Volumens, was bei gleichzeitig ablaufenden homogenen, unkatalysiert ablaufenden Reaktionen zu Problemen führen kann.

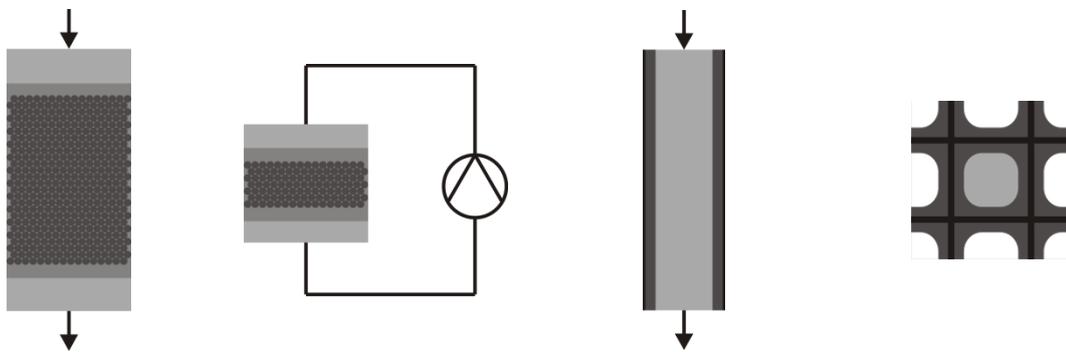


Abbildung 2.27 Schematische Darstellung verschiedener Laborreaktor-konzepte, (Integral-) Festbettreaktor (links), Differentialkreislaufreaktor (Mitte links), katalytischer Wandreaktor (Mitte rechts), Ausschnitt aus einem Monolith mit katalytischer Washcoat-Beschichtung in der Aufsicht (rechts).

2.7.2. Wand-/Monolithreaktoren

Reaktoren, auf deren Wand der Katalysator direkt aufgebracht ist, werden als katalytische Wandreaktoren bezeichnet (Abbildung 2.27). Die Katalysatorschichten werden typischerweise durch Aufbringen eines Washcoats mittels Dip-Coating^[188] und nachträglicher Imprägnierung mit Aktivmetall oder durch direktes Aufbringen von gemahlenem Aktivmaterial hergestellt.^[189] Typische Abmessungen eines solchen Laborreaktors sind 0,5-1 cm.^[181] Wichtigster Vorteil einer direkt auf der Reaktorwand aufgetragenen Katalysatorschicht ist der Wärmetransport. Die freiwerdende Energie kann im Fall eines wandgekühlten Reaktors direkt durch Leitung über die Wand abgegeben werden, ohne Transportwiderstand durch ein Katalysatorbett. Damit lassen sich selbst bei Reaktionen mit relativ hohen Reaktionsenthalpien (z.B. $\Delta_R H = -350 \text{ kJ mol}^{-1}$) nachweislich isotherme Bedingungen erreichen.^[189] Im einfachsten

Fall werden solche Wandreaktoren ohne Füllkörper betrieben. Das hat zum Vorteil, dass aufgrund der definierten Form, über die Gesetze der Hydrodynamik, das Strömungsprofil im Reaktor bekannt ist. Der Einfluss des Strömungsprofils auf die Kinetik lässt sich damit in der kinetischen Modellierung vollständig berücksichtigen.^[181] Ein weiterer Vorteil gegenüber dem Festbettreaktor ist sein sehr geringer Druckverlust. Bei vergleichbaren äußeren Katalysatoroberflächen können bei Wandreaktoren um den Faktor 100 kleinere Druckverluste erreicht werden.^[190] Durch Kontrolle der aufgetragenen Katalysatorschichtdicke lassen sich zusätzlich geringe Diffusionslängen im Katalysator einstellen, was vorteilhaft im Ausschluss von Porendiffusion sein kann. Durch die Füllung des freien Volumens mit einer inerten Schüttung lässt sich bei ausreichend geringem Füllkörperdurchmesser auch ein Wandreaktor mit Pfropfenströmungsprofil generieren.^[189,191] Das vereint zum einen die einfach zu realisierende Isothermie des Wandreaktors mit der einfachen Auswertbarkeit einer Pfropfenströmung ohne radiale Konzentrationsgradienten. Zudem wird dadurch das freie Volumen reduziert, was besonders bei Untersuchungen mit homogenen unkatalysiert stattfindenden Parallel- und Folgereaktionen wichtig ist.

Verkleinert man die einzelnen Wandreaktoren und fügt viele dieser Reaktoren zu einem Bauteil zusammen, so erhält man katalytische Monolithe (Abbildung 2.27). Diese bestehen typischerweise aus metallischen oder keramischen Werkstoffen und haben Kanalweiten zwischen 1-5 mm.^[192] Was für die katalytischen Wandreaktoren gilt, ist auch im eingeschränkten Maße für Monolithe gültig. Sie besitzen ebenfalls definierte Strömungsprofile, haben einen geringen Druckverlust und Diffusionslängen lassen sich über gezielte Präparation einstellen. Je größer die Anzahl der Kanäle, d.h. die radiale Ausdehnung des Monolithen, desto schwieriger ist die Beibehaltung des Vorteils des isothermen Reaktors, weil nur noch die außenliegenden Kanäle auf nur einer Kanalseite direkt im Austausch zur Reaktorwand stehen. Dies trifft insbesondere, aufgrund ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit, für keramische Monolithe zu.^[192]

Monolithe können auch erfolgreich in Multiphasenreaktionen eingesetzt werden. Sie besitzen im Vergleich zu Trickle-Bed-Reaktoren höhere Gas-Flüssig-Kontaktflächen und verbessern so den Stoffübergang. Zudem ist die Katalysatorausnutzung aufgrund der schlechteren Benetzung eines Trickle-Bed-Reaktors im Vergleich höher. Es konnte auch für Multiphasenreaktionen gezeigt werden, dass sich bei entsprechender Fahrweise das Verhalten im einzelnen Kanal leicht auf einen technischen Reaktor skalieren lässt.^[193] Bei Anwendung im Fischer-Tropsch-Prozess konnte zudem gezeigt werden, dass durch die veränderte Hydrodynamik die Produktverteilung verbessert werden kann.^[194]

2.7.3. Gradientenfreie Reaktoren

Gradientenfrei bedeutet, dass im Reaktor keine Gradienten sowohl in der Temperatur als auch in den Konzentrationen auftreten. Somit sind die ideal rückvermischten Reaktoren, Batchreaktor und kontinuierlicher Rührkessel, die einfachsten gradientenfreien Reaktoren. Diese einfachen Konzepte sind aber bei heterogen katalysierten Reaktionen nicht anwendbar.

Eine Anpassung des Konzepts des kontinuierlichen Rührkessels auf Gasphasenreaktionen ist der Spinning-Basket-Reaktor (Abbildung 2.28).^[195-197] Dabei werden die Katalysatorformlinge in Körben, angetrieben durch einen externen Rührmotor, gleich einem Rührer im Reaktor, gedreht. Das gemeinhin Carberry-Reaktor genannte Konzept hat aber zwei Nachteile: Zum einen lässt sich in den drehenden Körben nicht die Temperatur des Katalysators messen. Zum anderen ist nicht zweifelsfrei sichergestellt, ob sich der Katalysator relativ zum Gasraum

dreht, oder ob sich der Gasraum mit dem Rührer mitdreht.^[198] Das würde die Anströmgeschwindigkeit am Katalysator verringern, was negative Auswirkung auf den Stofftransport hat. Eine Weiterentwicklung des Spinning-Basket-Konzepts soll dieses Problem verringern.^[198]

Eine andere Variante eines gradientenfreien Reaktors für Gasphasen ist das Konzept des differentiellen Reaktors mit internem Kreislauf. Analog dem Differentialkreislaufreaktor kann dieser Reaktor bei ausreichend großem Rückführverhältnis als ideal rückvermischter isothermer Reaktor angesehen werden. Die Rückführung des Gases durch das Katalysatorbett wird im Falle des Treibstrahlreaktors durch Eindüsen des Feeds^[199-200] oder, im Falle des Berty-Reaktors, durch ein rotierendes Gebläserad^[201-202] erreicht (Abbildung 2.28). Analog den Differentialkreislaufreaktoren können auch hier hohe Umsätze erreicht werden, was den Fehler in den gemessenen Reaktionsraten verringert. Das Katalysatorbett besteht in der Regel aus einem Festbett, kann aber auch mit einem monolithischen Katalysator kombiniert werden.^[190] Vorteil des Treibstrahlreaktors gegenüber dem Berty-Konzept ist, dass hier keine bewegten Teile notwendig sind. Das ermöglicht den Bau aus Glas, was den Reaktor auch bei stark korrosiven Medien einsetzbar macht.^[203] Beide Reaktorkonzepte ermöglichen eine hohe Anströmgeschwindigkeit des Reaktionsmediums am Katalysator, was die Dicke der laminaren Grenzschicht um den Katalysator verringert und so den Stofftransport verbessert.

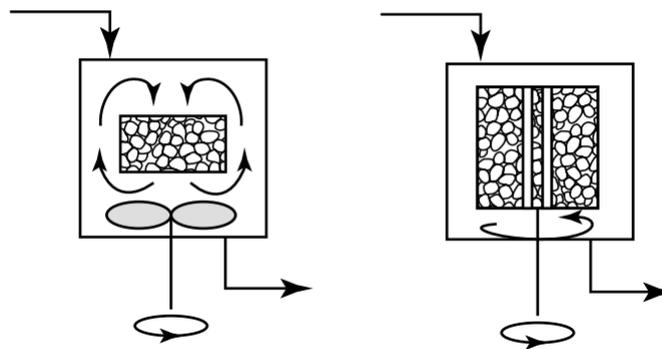


Abbildung 2.28 Schematische Darstellung gradientenfreier Reaktorkonzepte,^[173] Differentialkreislaufreaktor mit internem Umlauf nach Berty (links), Kontinuierlich betriebener Rührkessel mit Spinning-Basket Konzept nach Carberry (rechts).

Allen gradientenfreien Reaktorkonzepten ist ein recht komplizierter Aufbau gemein, teilweise mit bewegten Teilen, was zu hoher Ausfallanfälligkeit mit hohem Wartungsaufwand führt. Bei Berty-Reaktoren ist z.B. bekannt, dass diese zu Problemen mit dem Rührlager neigen.^[198] Diese Anfälligkeit macht diese Systeme unpraktikabel für die Langzeitstabilitätstestung von Katalysatoren. Die hohe Komplexität der Systeme macht sie zudem sehr kostspielig und damit uninteressant für den parallelisierten Einsatz.

2.7.4. Strukturierte katalytische Festbettreaktoren

Das geordnete Packen einer Festbettschüttung von Katalysatorpellets in den einzelnen Kanälen von Monolithen führt zu einem Beispiel von strukturierten katalytischen Packungen (Abbildung 2.29).^[204-206] Die Monolithkanalgrößen besitzen in solchen strukturierten katalytischen Packungen einen Durchmesser, der dem ein- bis zweifachen des Katalysatordurchmessers entspricht. Dadurch ergibt sich über den Durchmesser des Monolithkörpers eine Gesamtheit von Kanälen, die alle dieselbe Porosität und damit auch denselben Druckverlust aufweisen. Außerdem sind alle Katalysatorkörper in unmittelbarer Nähe der Kanalwand. Zwei Beiträge zur axialen Rückvermischung im Festbettreaktor, Kanalbildung und Wandeffekt,

können auf diese Weise vernachlässigt werden.^[205] Je nach Wahl des Verhältnis Kanal- zu Partikeldurchmesser lassen sich verschiedene Druckverluste einstellen, die aber im Vergleich zu einem zufällig gepackten Festbett gleicher Katalysatormasse bis zu einem Faktor 15 niedriger sein können.^[204]

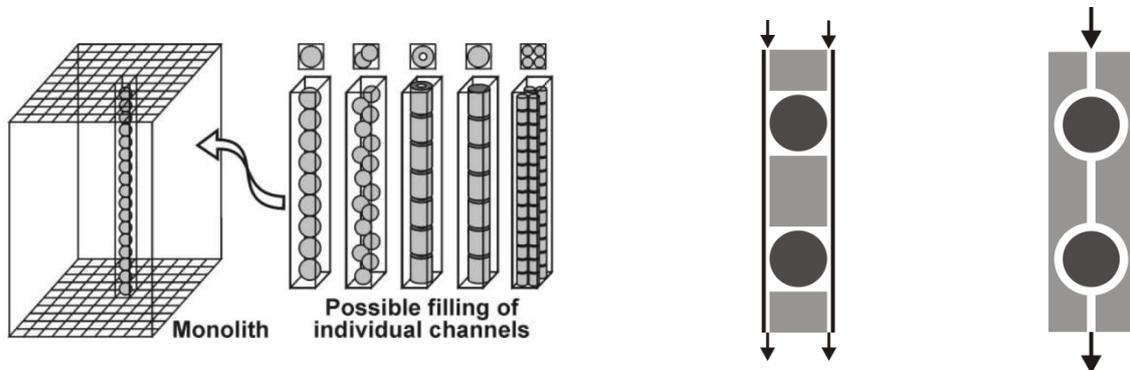


Abbildung 2.29 Schematische Darstellung von Laborreaktorconcepten, strukturierter katalytischer Festbettreaktor^[205] (links), Temkin Reactor (mitte), Advanced Temkin Reactor (rechts).

2.7.5. Temkin Reactor

Strukturiert gepackte Festbetten sind in ihren Strömungseigenschaften den zufällig gepackten Katalysatorbetten überlegen. Die Verwendung von einer Vielzahl von parallelen Monolithkanälen stellt aber die Isothermie der Packung in Frage. Der Katalysator im Zentrum des Reaktors wird unweigerlich wärmer werden als der am Rand. Das von Temkin et al. bereits 1969 publizierte Laborreaktorconcept^[177] nutzt ebenfalls den Ansatz eines strukturierten Betts, weist aber einen im Vergleich verbesserten Wärmetausch auf.

Der Reaktor besteht anders als das strukturierte Bett aus nur einem Kanal. Die Abmessungen des Kanals sind so gewählt, dass zwischen dem Katalysatorformling und der Reaktorwand nur ein dünner Spalt frei bleibt. Die einzelnen Katalysatorpellets werden durch inerte Körper voneinander getrennt. Die inerten Körper werden in Ihrer Form auf den Katalysator abgestimmt und sind in ihren Abmaßen ebenfalls so gewählt, dass nur ein schmaler Spalt zur Reaktorwand frei bleibt (Abbildung 2.29).

Im Fall kugelförmiger Katalysatorpellets sorgt der enge Spalt zwischen den inerten Zylindern und der Reaktorwand für eine sehr hohe Strömungsgeschwindigkeit in diesen Bereichen. Axiale Rückvermischung kann somit in diesen Bereichen vernachlässigt werden. Zwischen den einzelnen Inertkörpern muss jedoch auch hier von axialer Rückvermischung durch Wirbelbildung ausgegangen werden. Durch das Aneinanderreihen vieler solcher Katalysator-Platzhalter-Repetiereinheiten resultiert gemäß Temkin et al. für das gesamte Reaktorrohr, selbst bei vollständiger Rückvermischung in jeder dieser Einheiten, das Verweilzeitverhalten des Pfropfenströmungsreaktor, analog dem Aneinanderreihen von idealen Rührkesseln zu einer Kaskade.^[187] Unter der Annahme eines der Rührkesselskaskade analogen Verhaltens lässt sich abschätzen, dass 30-50 solcher Repetiereinheiten ausreichen, um eine sehr enge Verweilzeitverteilung zu erreichen.^[177]

Der enge Spalt sorgt aber auch für kurze Abstände des durch die freiwerdende Reaktionswärme erhitzten Gases zur gekühlten Reaktorwand. Die Dicke der laminaren Grenzschicht an der Reaktorwand ist aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeit sehr gering, was den Wärmetransport zusätzlich beschleunigt. Wird in diesem Bereich die gesamte am vorherigen Katalysatorpellet aufgenommene Reaktionsenergie abgeführt, kann dieser

Reaktor isotherm betrieben werden. Die typischen Probleme der Festbettkatalysatorschüttung, Wandeffekt, Kanalbildung, axiale Rückvermischung durch Wirbelbildung und radiale Temperaturgradienten über das Katalysatorbett sollen in diesem Reaktor vernachlässigbar sein.

Strömungssimulationen zeigten aber, dass die hohe Strömungsgeschwindigkeit im engen Spalt am Inertmaterial sich negativ auf das Strömungsfeld am Katalysator auswirkt. Im Fall von Katalysatorkugeln, die durch Zylinder voneinander getrennt sind, bilden sich Totzonen in den Bereichen um die Kontaktpunkte zwischen beiden Körpern (Anhang ix, Abbildung V.29).^[207-208] Damit kann nicht mehr von einem ideal durchmischten Volumen ausgegangen werden. In diesen Bereichen niedriger Strömungsgeschwindigkeit werden sich Konzentrationsgradienten ausbilden.

Das System überzeugt durch seinen einfachen Aufbau und die Möglichkeit, Katalysatorpellets unzerkleinert in kleiner Stückzahl unter Ausschluss der Nachteile des Festbettreaktors nahezu isotherm testen zu können. Die Einfachheit und Kompaktheit des Konzepts ermöglicht zudem den parallelisierten Einsatz, insbesondere im Screening und Langzeittests von Katalysatorstandzeiten.^[177]

2.7.6. Advanced Temkin Reactor

Der von Arvindan et al. im Jahre 2006 patentierte Reaktor^[208] stellt eine konsequente Weiterentwicklung des Reaktorkonzepts Temkins dar (Abbildung 2.29). Das optimierte Reaktordesign zeichnet sich dadurch aus, dass das Reaktionsgas in einem definierten dünnen Spalt um die Kugel herumgeführt wird. Der Reaktorkörper besitzt dafür Kavitäten, die auf die Form und die Größe des Katalysators angepasst sind. In deren Mitte ist der Katalysator über Federn fixiert. Verbunden sind diese Kavitäten nur über einen sehr engen Kanal. Die Strömungsgeschwindigkeiten sind in diesem Kanal, analog dem Temkin Reactor im Bereich der Inertfüllkörper, sehr hoch und verhindern axiale Rückvermischung zwischen den Kavitäten.

In CFD-Simulationen konnte gezeigt werden, dass der Reaktor weiterhin eine sehr enge Verweilzeitverteilung besitzt. Anders als von Temkin für seinen Reaktor postuliert, verbreitert sich mit steigender Katalysatorpelletanzahl die Verweilzeitverteilung. Die Simulation zeigte Wirbelbildung im Eingangsbereich der einzelnen Kavitäten, die mit steigender Anzahl von Kavitäten zum beobachteten Anstieg der axialen Dispersion führt.

Durch Anpassung der Reaktorwand an die Katalysatorform ergibt sich eine im Vergleich zu Temkin vergrößerte Austauschfläche für den Wärmetransport. Damit sollte der Wärmetausch verbessert worden sein. Arvindan et al. treffen aber keine Aussage zum Wärmetransport oder der Isothermie des Reaktors.

2.8. Strömungssimulation

2.8.1. Computational Fluid Dynamics

Strömungen lassen sich im Allgemeinen durch Lösung der fünf Erhaltungsgleichungen für Masse, Energie und Impuls in allen drei Raumrichtungen (Gleichungen 2.3-2.7) berechnen. Analytische Lösungen dieses gekoppelten nichtlinearen Differentialgleichungssystems existieren jedoch nur für einfachste Probleme, wie die Umströmung von Zylindern oder die ebener Platten. Reale Systeme sind in der Regel aber komplexer und nicht mehr analytisch lösbar. Diese Strömungen müssten entweder am System selbst oder an einem Modell aufwendig experimentell bestimmt werden. Unter Verwendung von Computational Fluid

Dynamics (CFD) lassen sich eben diese komplexen Probleme numerisch unter Lösung der Erhaltungsgleichungen berechnen. Die Entwicklung der Computertechnik der letzten Dekade hat die numerische Strömungssimulation zu einem zugleich kostengünstigen und schnellen Werkzeug werden lassen, das Strömungen mit ausreichender Genauigkeit voraussagen kann.

2.8.1.1. Navier-Stokes-Gleichungen

Entsprechend den Erhaltungssätzen können zur Beschreibung einer Strömung durch das Kontrollvolumen V eintretende und austretende Massen (Gleichung 2.3), Energien (Gleichung 2.4) bzw. Impulse entlang der drei Raumrichtungen (Gleichungen 2.5-2.7) bilanziert werden.^[209] Die resultierenden 5 Gleichungen werden auch Navier-Stokes-Gleichungen genannt.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho \cdot u) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho \cdot v) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho \cdot w) = 0 \quad 2.3$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \cdot \left(e + \frac{1}{2} \cdot \vec{u}^2 \right) \right] \\ & + \frac{\partial}{\partial x} \left[\rho \cdot u \left(h + \frac{1}{2} \cdot \vec{u}^2 \right) - (u \cdot \tau_{xx} + v \cdot \tau_{xy} + w \cdot \tau_{xz}) - \lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right] \\ & + \frac{\partial}{\partial y} \left[\rho \cdot v \left(h + \frac{1}{2} \cdot \vec{u}^2 \right) - (u \cdot \tau_{yx} + v \cdot \tau_{yy} + w \cdot \tau_{yz}) - \lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right] \\ & + \frac{\partial}{\partial z} \left[\rho \cdot w \left(h + \frac{1}{2} \cdot \vec{u}^2 \right) - (u \cdot \tau_{zx} + v \cdot \tau_{zy} + w \cdot \tau_{zz}) - \lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right] \\ & - \rho(u \cdot g_x + v \cdot g_y + w \cdot g_z) - \rho \cdot \dot{q}_s = 0 \end{aligned} \quad 2.4$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t}(\rho \cdot u) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho \cdot u^2 + \rho \cdot \tau_{xx}) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho \cdot u \cdot v - \tau_{yx}) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho \cdot u \cdot w - \tau_{zx}) - \rho \\ & \cdot g_x = 0 \end{aligned} \quad 2.5$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t}(\rho \cdot v) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho \cdot v \cdot u - \tau_{xy}) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho \cdot v^2 + \rho \cdot \tau_{yy}) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho \cdot v \cdot w - \tau_{zy}) \\ & - \rho \cdot g_y = 0 \end{aligned} \quad 2.6$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t}(\rho \cdot w) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho \cdot w \cdot u - \tau_{xz}) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho \cdot w \cdot v - \tau_{yz}) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho \cdot w^2 + p - \tau_{zz}) \\ & - \rho \cdot g_z = 0 \end{aligned} \quad 2.7$$

Die fünf Erhaltungsgleichungen enthalten 17 unbekannte Größen, weshalb zur Lösung 12 zusätzliche Beziehungen benötigt werden. Eine solche Beziehung wird durch die thermische Zustandsgleichung des Fluids gegeben, die für ideale Gase dem idealen Gasgesetz entspricht. Weitere zwei Beziehungen werden durch die Änderung der inneren Energie und der Enthalpie mit der Temperatur erhalten. Die übrigen 9 Gleichungen werden im Fall Newton'scher Fluide durch die Stoke'schen Beziehungen (Gleichungen 2.8-2.16) gegeben.^[209] Sie beschreiben Scher- und Normalspannungen in Abhängigkeit der Fluidgeschwindigkeit.

$$\tau_{xx} = -\frac{2}{3}\eta \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) + 2\eta \frac{\partial u}{\partial x} \quad 2.8$$

$$\tau_{yy} = -\frac{2}{3}\eta \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) + 2\eta \frac{\partial v}{\partial y} \quad 2.9$$

$$\tau_{zz} = -\frac{2}{3}\eta \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) + 2\eta \frac{\partial w}{\partial z} \quad 2.10$$

$$\tau_{xy} = \eta \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) \quad 2.11$$

$$\tau_{xz} = \eta \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \quad 2.12$$

$$\tau_{yz} = \eta \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) \quad 2.13$$

$$\tau_{yx} = \tau_{xy} \quad 2.14$$

$$\tau_{zx} = \tau_{xz} \quad 2.15$$

$$\tau_{zy} = \tau_{yz} \quad 2.16$$

Die Lösung dieses Gleichungssystems ist nur in den einfachsten Fällen analytisch möglich und muss für reale Probleme numerisch gelöst werden. Es sind sowohl kommerzielle wie auch open-source-Programme erhältlich, die für die numerische Lösung der Erhaltungsgleichungen benutzt werden können. Durch die Lösung dieses Gleichungssystems lassen sich prinzipiell alle Strömungszustände inklusive aller kleinsten Wirbel und Turbulenzen berechnen. Für laminare Strömungen lassen sich die Gleichungen noch mit akzeptablen Rechenzeiten lösen. Doch in den meisten übrigen technischen Fällen wären zu hohe Rechenzeiten notwendig, da das Volumen eine sehr feine Diskretisierung aufweisen muss, um alle Turbulenzen und Wirbel aufzulösen. Dies wäre notwendig um die Strömung vollständig beschreiben zu können. Um den Rechenaufwand zu verringern, wurden verschiedene Modelle entwickelt, die eine gröbere Diskretisierung ermöglichen (Kapitel 2.8.1.4).

2.8.1.2. Randbedingungen

Zur Lösung der Differentialgleichungen im dreidimensionalen Raum sind entlang der Grenze fünf Randbedingungen notwendig. Dabei unterscheidet man zwischen vorgegeben physikalischen Randbedingungen und numerischen, die berechnet werden. Am Strömungseintritt müssen vier Randbedingungen vorgeben werden, woraus eine weitere numerisch bestimmt wird. Typische Größen sind hier Strömungsgeschwindigkeit in den jeweiligen

Komponenten und Dichte oder innere Energie. Am Strömungsauslass werden vier Randbedingungen numerisch berechnet und eine vorgegeben, welche meist dem Austrittsdruck entspricht. An begrenzenden Wänden müssen wiederum vier Randbedingungen vorgegeben werden. In den meisten Fällen gilt hier die sogenannte Haftbedingung, welche die Strömungsgeschwindigkeit gleich null setzt. Die übrig bleibende Bedingung entspricht entweder der Wandtemperatur oder dem Wärmefluss durch die Wand.

Im Fall der Berechnung im Zwei- bzw. Eindimensionalen und einer isothermen Strömung, ohne Lösung der Energiebilanz, reduziert sich entsprechend die Anzahl der notwendigen Randbedingungen.

2.8.1.3. Diskretisierung

Partielle Differentialgleichungen müssen in endliche Differenzen überführt werden, um numerisch gelöst werden zu können. Dazu wird das Volumen – ebenso die Fläche im Zweidimensionalen – in kleine Segmente unterteilt, an deren Eckpunkte die Erhaltungsgleichungen gelöst werden. Dieses Verfahren wird Zelleckpunktsverfahren genannt (Abbildung 2.30).^[209] Liegen die Stützstellen dagegen in den Zentren der Zellen, so wird das Diskretisierungsverfahren Zellzentrumsverfahren genannt.

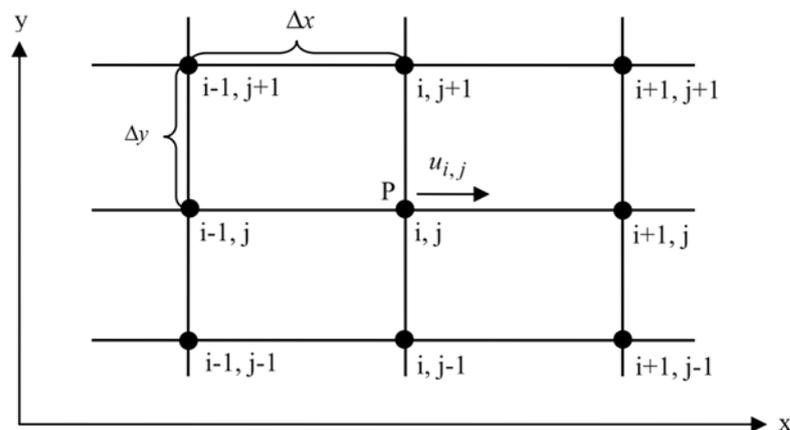


Abbildung 2.30 Schematische Darstellung der Diskretisierung am Beispiel des Zelleckpunktsverfahrens, aus Gründen der Übersichtlichkeit dargestellt im Zweidimensionalen.

Unter Anwendung des Zelleckpunktsverfahrens lässt sich die Änderung der Strömungsgeschwindigkeitskomponente in x-Richtung als Differenz aus der Geschwindigkeit u in Flussrichtung geteilt durch den Weg in x-Richtung ausdrücken (Gleichung 2.17). Die Diskretisierung der zeitlichen Veränderung der Strömung wird analog der räumlichen Diskretisierung durchgeführt.

$$\frac{\partial u}{\partial x} \approx \frac{\Delta u}{\Delta x} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i,j}}{x_{i+1,j} - x_{i,j}} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i,j}}{\Delta x} \quad 2.17$$

2.8.1.4. Turbulenzmodelle

Die direkte Berechnung turbulenter Strömungen mittels der vollständigen Navier-Stokes-Gleichungen bedarf eines sehr hohen Rechenaufwandes. Weil kleinste Schwankungen die Lösung des Systems beeinflussen können, müssen selbst die kleinsten Turbulenzen aufgelöst werden. Das bedeutet, dass die einzelnen Zellen des Gitters sehr klein werden müssen, was den Rechenaufwand in die Höhe treibt.^[209]

Deshalb wurden Modelle entwickelt, die mit weniger kleinen Zellen und deshalb mit verringertem Rechenaufwand zu hinreichend genauen Ergebnissen führen. Diese Modelle basieren auf dem Ansatz der Reynolds-gemittelten Navier-Stokes-Gleichungen. Dabei werden turbulente Strömungen als Überlagerung von nichtperiodischen, nieder- und hochfrequenten Schwankungen aufgefasst (Gleichung 2.18, Abbildung 2.31).^[210]

$$u(x, y, z, t) = \bar{u}(x, y, z, t) - u'(x, y, z) \quad 2.18$$

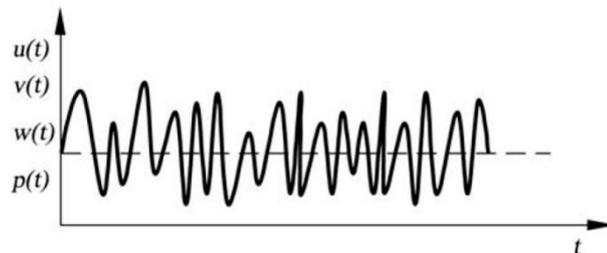


Abbildung 2.31 Messsignal einer beliebigen Strömungszustandsgröße in Abhängigkeit der Zeit bei turbulenter Strömung.^[210]

Die niederfrequenten Schwankungen werden in einem Mittelwert \bar{u} über ein ausreichend großen Zeitintervall zusammengefasst. Die hochfrequenten Fluktuationen u' um den Mittelwert werden durch die verschiedenen Turbulenzmodelle beschrieben.

Es existieren algebraische Turbulenzmodelle (Baldwin-Lomax), die auf die Verwendung von Differentialgleichungen verzichten. Infolgedessen bedürfen diese eines geringeren Rechenaufwandes, setzen aber auch ein Gleichgewicht von Produktion und Dissipation der Turbulenz voraus. Damit ist die Anwendung dieser Modelle auf bestimmte Probleme begrenzt.^[210]

Die Vorstellung hinter sogenannten Nicht-Nullgleichungsmodellen ist, dass Turbulenz an einem Ort produziert, transportiert und an einem anderen Ort durch Reibung verzehrt wird. Dieser Transport von Turbulenz lässt sich nur durch Differentialgleichungen beschreiben. Neben Eingleichungsmodellen, die nur eine Differentialgleichung zur Modellierung der Fluktuation benutzt, wie dem Modell nach Spalart und Allmaras,^[211] werden häufig Zweigleichungsmodelle verwendet. Eine Variante dieser Zweigleichungsmodelle ist das K- ϵ -Modell, welches zur Klasse der Wirbelviskositätsmodelle gehört. Annahme dieses Modells ist, dass die Turbulenz als isotrop angesehen werden kann, also die Größenordnung der hochfrequenten Schwankungen in allen Raumrichtungen gleich ist. Nach der Turbulenztheorie lässt sich die Turbulenz durch zwei Parameter beschreiben. In diesem Fall wird sie durch die turbulente kinetische Energie K und die Dissipationsrate ϵ beschrieben. Die beiden Parameter werden durch zwei unabhängige Transportgleichungen modelliert.^[210] Das K- ϵ -Modell ist eines der am häufigsten verwendeten Turbulenzmodelle und ist für die Strömungssimulation im Innern des Strömungsfeldes gut geeignet. Genauere Berechnungen in Wandnähe bei niedrigen Reynolds-Zahlen ermöglicht das K- ω -Modell^[212-213] ($\omega = K/\epsilon$, turbulente Frequenz), welches ebenfalls zu der Gruppe der Zweigleichungsmodelle gehört. Neben einer neuen zweiten Transportgleichung für das inverse Zeitmaß ω ähnelt die verwendete Gleichung für K der des K- ϵ -Modells.^[213] Eine Kombination der guten Eigenschaften aus den beiden genannten Zweigleichungsmodellen stellt das SST-Modell (Shear-Stress-Transport) dar.^[209]

2.8.2. Anwendung von Computational Fluid Dynamics in der chemischen Verfahrenstechnik

Während Computational Fluid Dynamics bis Ende der sechziger Jahre des letzten Jahrhunderts aufgrund fehlender Rechnerleistung und Speichergrößen fast nicht existent war, konnte mit Beginn der siebziger Jahre erstmals ein dreidimensionales Strömungsfeld um Flugzeuge beschrieben werden.^[214] Fortan entwickelte sich die numerische Strömungssimulation rasant, was an der exponentiellen Zunahme der Publikationen über die letzten fünf Dekaden zeigt (Abbildung 2.32). Seit den letzten Jahren des 20. Jahrhunderts hat Computational Fluid Dynamics ebenfalls Anwendung in den Fragestellungen chemischer Verfahrenstechnik gefunden.^[215] Numerische Strömungssimulation findet z.B. Anwendung in der Simulation von Blasensäulen,^[216-218] Riser-Reaktoren von FCC-Einheiten,^[219-221] kontinuierlichen Rührkesselreaktoren,^[222] Monolithreaktoren zur Abgasnachbehandlung^[223] und Festbettreaktoren.

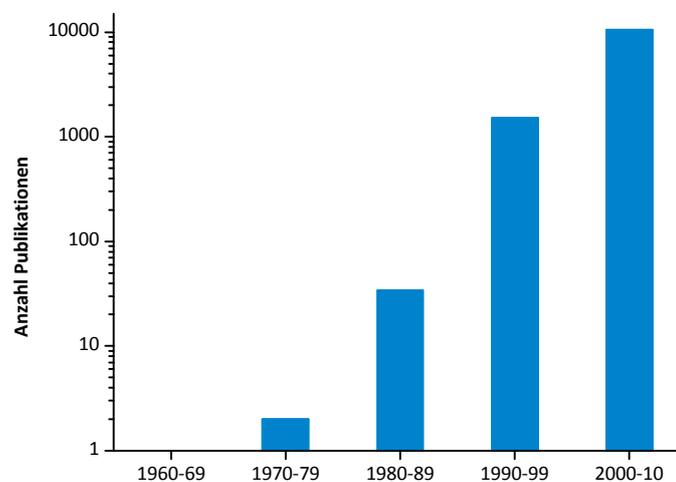


Abbildung 2.32 Entwicklung der Anzahl an Publikationen zum Thema „Computational Fluid Dynamics“ der letzten 50 Jahre, Suche in SciFinder, Hits: as entered, Stand: 28.06.2011.

Calis et al. wendeten den kommerziellen Algorithmus CFX-5.3 an, um den Druckverlust über eine Festbettschüttung mit geringem Rohr-zu-Katalysatorpartikel Verhältnis zu simulieren. Aus den hinreichend genauen Ergebnissen konnte ein Modell zur Beschreibung des Druckverlusts über den gesamten Bereich relevanter Reynoldszahlen abgeleitet werden.^[205] Romkes et al. erweiterten das untersuchte System zu größeren Verhältnissen von Rohr- zu Katalysatorpartikeldurchmesser und simulierte sowohl den Wärmetransport einer vollständig umströmten Kugel im Raum, als auch den Massen- und Wärmetransport in den sogenannten Composite Structured Packings (CSP).^[206] Diese Ergebnisse zeigen in Vergleichen mit den bekannten Korrelationsgleichungen und Experimenten gute Übereinstimmung. Das beweist, dass der Wärmetransport vom Partikel zum Fluid sowohl von einzelnen Kugeln im Raum, als auch von Partikel in engen Kanälen mittels verfügbarer kommerzieller Algorithmen möglich ist.

Freund et al. konnten an simulierten zufällig gepackten Festbetten zeigen, dass auftretende Inhomogenitäten bei ähnlicher Gesamtpackungsdichte relativ großen Einfluss auf den Druckverlust haben.^[224] Ebenfalls als Folge der Inhomogenitäten wurden lokal, im Vergleich zur Leerrohrgeschwindigkeit, stark erhöhte Gasgeschwindigkeiten berechnet. Erhöhte Gasgeschwindigkeiten in Wandnähe, welche als Wandeffekt bekannt sind, konnten ebenfalls abgebildet werden. Augier et al. untersuchten ebenfalls an einem zufällig gepackten Festbett

den Stoff- und Wärmetransport von flüssigem Dieselkraftstoff bei Reynoldszahlen bis $Re = 80$.^[225] Simulierte axiale und radiale Dispersionskoeffizienten zeigen gute Übereinstimmung mit bis dato publizierten Korrelationen.

Dixon et al. untersuchten den Einfluss von Schüttgutformkörpern auf den Wärme- und Stofftransport in Festbettschüttungen.^[226-227] Außerdem wurde der intrapartikuläre Stoff- und Wärmetransport in porösen Katalysatorkugeln in einem Festbett am Beispiel des Steam-Reforming Prozesses untersucht.^[228] Es konnte gezeigt werden, dass die wandberührenden Kugeln einen intrapartikulären Temperaturgradienten zur Wand hin besitzen. Durch die geringere Katalysatortemperatur entwickelt sich parallel ebenfalls ein unsymmetrisches Konzentrationsfeld aus.

Auch der Temkin Reactors bzw. eine modifizierte Temkin-Reaktorvariante wurden bereits untersucht. So wurde die Strömung im ursprünglichen Temkin Reactor der im modifizierten Temkin Reactor gegenüber gestellt.^[207] Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass im Fall des originalen Temkin Reactor-Konzepts die Hauptströmung in den Randbereichen des Reaktorrohrs axial an den Kugeln vorbeiströmt und Toträume im Bereich zwischen den inerten Trennkörpern und den Katalysatorkugeln entstehen. Im Fall des modifizierten Konzepts mit kugelförmigen Kavitäten ohne Trennkörper wird das Gas gezwungen, die Kugel gleichmäßig zu umströmen. Totzonen konnten auf diese Weise ausgeschlossen werden.

Arvandan et al. haben ebenfalls Strömungssimulationen an dem modifizierten Temkin-Reaktorkonzept durchgeführt.^[208] Anhand von simulierten Verdrängungsexperimenten zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens konnte gezeigt werden, dass bei hohen Stickstoffflüssen von 1 L min^{-1} , in Abhängigkeit der Kugelanzahl, hohe Peclet-Zahlen, d.h. niedrige axiale Dispersionskoeffizienten, erhalten werden. Diese sind deutlich größer als die eines entsprechenden Reaktors nach dem herkömmlichen Temkin-Konzept. Das verwendete Reaktormodell wies hier jedoch im Gegensatz zu dem Originalkonzept von Temkin Würfel anstelle von Zylindern als inerte Trennkörper auf.

Kolaczkowski et al. demonstrierte in einem Beitrag die numerische Strömungsberechnung des intrapartikulären Stoff- und Wärmetransport an einer porösen Katalysatorkugel, die nur von einem dünnen Spalt freien Strömungsvolumens umgeben ist (Abbildung 2.33, links).^[215] Dieses Konzept ist dem des modifizierten Temkin Reactors nach Fundus und Arvandan sehr ähnlich, nur dass sich das System hier auf eine Kugel beschränkt. Die Plausibilität der Ergebnisse wurde am Beispiel der Propanverbrennung demonstriert und mit einem einfachen eindimensionalen Modell in MATLAB überprüft. Die Autoren gehen davon aus, dass dieses einfache Modell auch die Simulation von Festbettschüttungen ermöglichen sollte, in dem das Modell auf eine Kaskade dieses Modells erweitert wird (Abbildung 2.33, rechts).

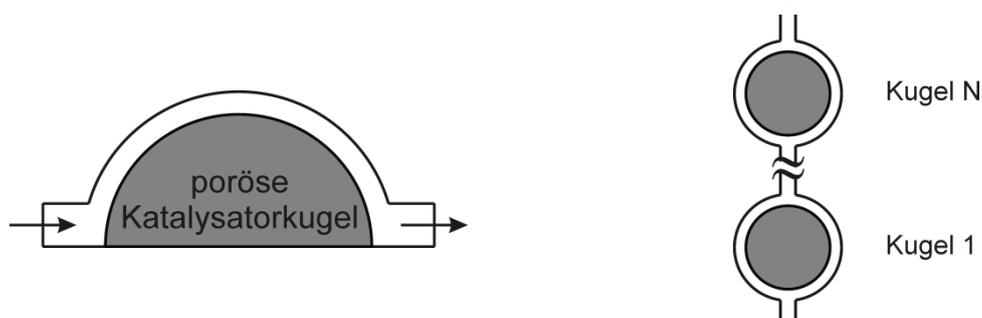


Abbildung 2.33 Achsensymmetrisches Modell nach Kolaczkowski^[215] (links), Ansatz zur Beschreibung eines Festbetts basierend auf dem einfachen achsensymmetrischen Modell (rechts).

3. MOTIVATION UND ZIELE DER ARBEIT

Der Herstellungsprozess von Vinylacetat nach dem Gasphasenacetoxylierungsprozess an Palladium-Gold-Katalysatoren ist ein etablierter Prozess. Die Patentliteratur reicht zurück bis in das Jahr 1965.^[27] Nach einer solch langjährigen Entwicklungshistorie sind die kommerziell erhältlichen VAM-Katalysatoren erwartungsgemäß sehr hoch entwickelt. Weitere Entwicklungsstufen gehen nur noch mit relativ geringen, aber nicht weniger wichtigen, Verbesserungen der Selektivität einher. Systematische Studien zur Optimierung der VAM-Katalysatoren im Hinblick auf Präparation und Trägermaterial zeigen, dass Änderungen der VAM-Selektivität typischerweise im Bereich von wenigen Prozent liegen.^[229] Diese müssen reproduzierbar und präzise erfasst werden, um eventuell vorhandene Zusammenhänge richtig deuten zu können.

Da gerade bei evolutionären Katalysatorweiterentwicklungen eines etablierten Katalysatorsystems Transportprozesse einen großen Einfluss auf die Leistung eines Katalysators besitzen, ist es wichtig, Entwicklungsmuster technischer Katalysatorpellets unzerkleinert testen zu können. Nicht weniger wichtig ist es, dafür zu sorgen, dass die Anströmverhältnisse des Katalysators vergleichbar mit denen im späteren technischen Reaktor sind. Das Strömungsfeld um den Katalysator hat direkten Einfluss auf Stoff- und Wärmetransport im Katalysator und damit auf das Ergebnis des Tests.

Die Kombination aus kombinatorischem und rationalem Ansatz in der Katalysatorentwicklung fordert zudem Laborreaktoren, die von ihrem Aufbau möglichst einfach, kompakt und robust sind. Nur so lassen sich hohe Anzahlen katalytischer Tests durch Parallelisierung in angemessener Zeit durchführen. Das Studium der üblichen Laborreaktor-konzepte zeigt, dass die bestehenden Systeme diese Anforderungen nur begrenzt erfüllen (Kapitel 2.7). Der Advanced Temkin Reactor stellt eine vielversprechende Alternative zu den üblichen Laborreaktoren dar.

Das Verständnis über ablaufende Desaktivierungsmechanismen ermöglicht es, gezielte Maßnahmen ergreifen zu können, um diese zu verlangsamen und in Konsequenz die Katalysatorstandzeit zu verlängern. Insbesondere bei Reaktionen mit hohen Desaktivierungsraten stellt eine Verlängerung der Katalysatorstandzeit enormes wirtschaftliches Potential dar. Das spiegelt sich auch im Aufwand der chemischen Katalyseforschung wieder, wo bei der Herstellung von Heterogenkatalysatoren 58 % der industriellen Forschungszeit und 90 % der Forschungskosten auf die Untersuchung von Langzeitstabilität bzw. Desaktivierung entfallen.^[230] In der akademischen Forschungslandschaft spielen Studien zur Langzeitstabilität, trotz ihres Stellenwerts für die chemische Industrie, eine untergeordnete Rolle. Nur etwa 10 % der Veröffentlichungen im Bereich Heterogenkatalyse befassen sich mit dem Phänomen Desaktivierung.^[230] Angesichts der immensen Anzahl der Veröffentlichungen zum Mechanismus und der Vielzahl der Patente zur Präparation ist die Desaktivierung von VAM-Katalysatoren mit nur einer Hand voll Arbeiten explizit zu dem Thema stark unterrepräsentiert. Das ist umso verwunderlicher vor dem Hintergrund, dass über starke Aktivitätsverluste von 25 % innerhalb der ersten 100 Stunden berichtet wird.^[160]

Die Ziele dieser Arbeit lassen sich damit in 2 Themen untergliedern. Zum einen soll die Eignung des Advanced Temkin Reactors (ATR) als alternativer Laborreaktor zur (parallelierten) Testung von Katalysatorpellets stark exothermer Reaktionen am Beispiel der Vinylacetat-Synthese überprüft werden. Zu diesem Zweck ist eine Testanlage zu konzipieren und in Betrieb zu nehmen. Die für die Testung von hochentwickelten VAM-

Katalysatormustern erforderliche Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Testergebnisse ist anhand realer Katalysatormuster nachzuweisen. Die Anzahl der für den Test notwendigen Katalysatorkugeln soll dabei, unter Einhaltung der geforderten Präzision der Ergebnisse und der Reproduzierbarkeit, auf ein Minimum reduziert werden. Die Beschreibung der Eigenschaften des Reaktors im Hinblick auf Stoff- und Wärmetransport sollen, mangels geeigneter Modelle in der öffentlichen Literatur, durch Strömungssimulationen erreicht werden.

Zum anderen sollen die Mechanismen untersucht werden, die zu der starken Desaktivierung von VAM-Katalysatoren gerade in den ersten Tagen Standzeit beitragen. Insbesondere ist zu klären, in welchem Maße Sinterung, Verkokung, Abreicherung des Promotors Kaliumacetat oder Veränderungen der Partikeloberflächenzusammensetzung zur Desaktivierung des Katalysators beitragen. Zu diesem Zweck sollen Katalysatorproben mittels eines standardisierten Prozesses gealtert und mit Hilfe sorptiver, spektroskopischer und mikroskopischer Methoden untersucht werden.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1. Entwicklung der Testanlage

4.1.1. Anforderungen an die Testanlage

Die Anforderungen an die Testanlage ergaben sich unmittelbar aus den zu untersuchenden Katalysatoren und den Besonderheiten der Reaktion. Bei den Katalysatoren handelte es sich um Schalenkatalysatoren mit einer definierten Schalendicke, die durch die Präparation gezielt eingestellt wurde. Diese Schalendicke ist so gewählt, dass durch das Zusammenspiel aus Massen- und Wärmetransport im Katalysatorformling die Ausbeute an Wertprodukt möglichst maximal ist. Diese eingestellte Schalendicke galt es zu erhalten, um die wahre Leistung des Katalysators abbilden zu können. Aus diesem Grund sollte der Katalysator unbedingt unzerkleinert eingesetzt werden können. Der zu testende Katalysator war kugelförmig mit einem mittleren Durchmesser von etwa 5 mm. Die Formkörper wurden über Tablettierung hergestellt, was dazu führte, dass die Kugeln zu einem großen Anteil aus zwei versetzten Halbkugeln bestanden (Abbildung 4.1). Zudem kann durch die Präparation der Katalysatoren eine gewisse Leistungsstreuung zwischen den einzelnen Katalysatorkugeln auftreten, weshalb eine gewisse Menge an Katalysatorkugeln getestet werden sollte. Diese Menge an Kugeln sollte aber zugleich minimiert werden, ohne dass dabei die Reproduzierbarkeit leidet. Dies sollte durch Reduktion der für Performance-Screenings notwendigen Katalysatormenge zu Ressourcen- und damit Kosteneinsparungen führen.



Abbildung 4.1 Exemplarische Katalysatorkugel aus versetzten Halbkugeln, hervorgerufen durch den Herstellungsprozess der Tablettierung.

Die Gaszusammensetzung der Edukte Ethylen, Sauerstoff und Essigsäure sollte sich möglichst nah an den industriell eingesetzten Bedingungen orientieren. Da es sich dabei um eine Oxidation von organischen Stoffen mit Sauerstoff handelt, musste darauf geachtet werden, dass die Reaktion nicht im explosionsfähigen Bereich, d.h. mit explosionsfähigen Zusammensetzungen, betrieben wird. Da aber keine experimentell ermittelten Werte für das System zur Verfügung standen, wurde für Sauerstoff eine Grenzkonzentration von 6 Vol.-% festgelegt. Damit wurde die für Systeme mit unbekanntem Explosionsverhalten empfohlene Grenzkonzentration von 7 Vol.-%^[34] sicherheitshalber unterschritten. Vor diesem Hintergrund ergab sich entsprechend den Vorgaben des Kooperationspartners *SÜD-CHEMIE AG* eine Feedzusammensetzung von 39 Vol.-% Ethylen, 15 Vol.-% Essigsäure und 40 Vol.-% Stickstoff als Inertgas. Betriebsdruck und Betriebstemperatur richteten sich ebenfalls nach industriell angewandten Bedingungen. Der maximale Betriebsdruck wurde auf 12 bar und die maximale Betriebstemperatur auf 443 K beschränkt. Die minimale Betriebstemperatur richtete sich streng nach dem Betriebsdruck, da bei den angestrebten Konzentrationen unter erhöhten Drücken sehr nah am Kondensationspunkt von Essigsäure gearbeitet wird.^[231] Dies setzte eine Beheizung aller Anlagenteile voraus, in welchen sich gasförmige Essigsäure hätte befinden

können. Zusätzlich mussten aufgrund der Zusammensetzung des Reaktionsgases und der geplanten Betriebsbedingungen entsprechende weitere Maßnahmen ergriffen werden, da das Reaktionsmedium mit Essigsäure und Sauerstoff unter diesen Bedingungen hoch korrosiv ist.^[232]

Die Testreaktion der Acetoxylierung von Ethylen zu Vinylacetat verläuft, auch aufgrund der Nebenreaktion, der Totaloxidation von Ethylen zu CO₂, stark exotherm. Um die Katalysatoren thermisch nicht zu stark zu belasten und möglichst unter isothermen Bedingungen testen zu können, wurde ein hoher Anspruch an den Abtransport der entstehenden Wärme durch den Reaktor gestellt.

4.1.2. Reaktordesign

Das gewählte Reaktordesign orientierte sich an dem Konzept von Temkin et al. aus dem Jahre 1968 (Kapitel 2.7.5).^[177] Dieses Reaktorkonzept ermöglichte entsprechend den Autoren das Prüfen von unzerkleinerten Katalysatorkugeln im Benchscale-Format bei hohem Wärmetransport der entstehenden Reaktionswärme über die Reaktorwand bei plug-flow-ähnlichen Bedingungen. Die durch Simulation der Strömung im Innern des Reaktors ermittelten Nachteile^[207-208] (Kapitel 2.7.5) des ursprünglichen Konzepts wurden durch eine Weiterentwicklung der Reaktorgeometrie entscheidend verbessert.^[208] Auf Grundlage dieses Patents wurde zusammen mit dem Kooperationspartner ein Reaktor zu Testung der Schalenkatalysatorkugeln entwickelt (Abbildung 4.2).^[233]

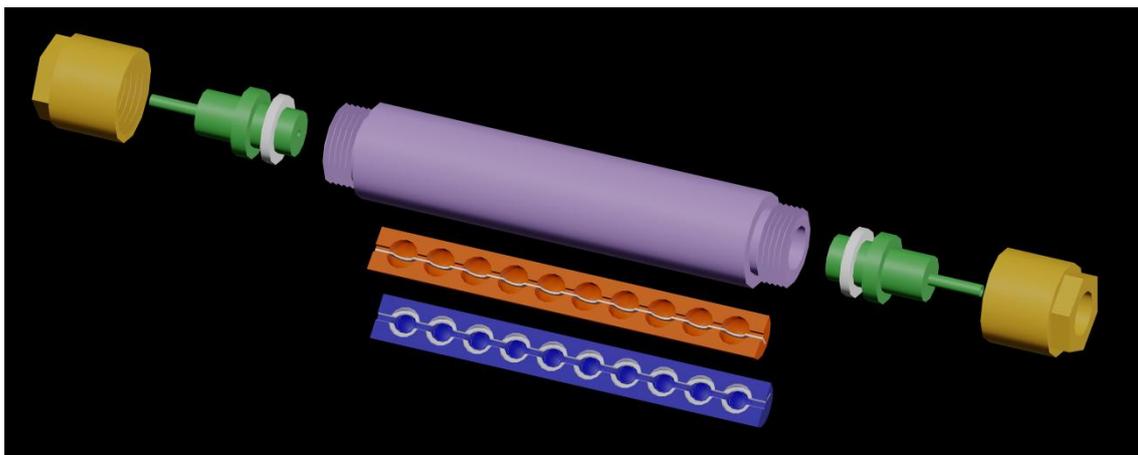


Abbildung 4.2 Maßstäbliche räumliche Darstellung eines Reaktorrohrmoduls des Advanced Temkin Reactors.

Der Reaktor bestand aus insgesamt vier Reaktormodulen. Jedes Reaktormodul war aus zwei Zylinderhälften aufgebaut, die jeweils zehn halbkugelförmige Hohlräume (Kavitäten) aufweisen. Die Durchmesser dieser Kavitäten betragen 8 mm, um den nicht ideal runden, tablettierten Katalysatorkugeln (Abbildung 4.1) genug Platz zu bieten. In diesen Kavitäten wurden die Katalysatorkugeln durch drei, der Kugelgeometrie angepassten Abstandshalter-schienen mittig fixiert (Abbildung 4.2). Die Kavitäten waren untereinander, wie Perlen aufgefädelt an einer Schnur, durch dünne Kanäle mit quadratischem Querschnitt (Kantenlänge = 2 mm) verbunden. Diese beiden Halbzylinder wurden passend, ohne zusätzliche Dichtung, in eine druckstabile Metallhülse eingeführt und an beiden Enden mit ebenfalls druckstabilen Reaktorenden verschraubt und abgedichtet. Über die Rohrstücke an den Enden der Reaktoren konnte der Reaktor mittels SWAGELOK[®]-Verschraubung druckdicht mit dem Rest der Anlage verbunden werden.

Aufgrund des aggressiven Reaktionsmediums wurden zunächst Kalrez[®]-O-Ringe als Dichtungsmaterial verwendet (Abbildung 4.3) Diese dichteten seitlich in der Hülse ab. Unter den gewählten Bedingungen und in Kontakt mit dem Reaktionsmedium verformten sich die Kalrez[®]-Ringe dauerhaft, so dass eine Wiederverwendung nicht möglich war. Ein Ersatz nach jedem einzelnen Versuch war aufgrund des hohen Preises nicht gewünscht. Deshalb wurde das Dichtungskonzept des Reaktorendes überarbeitet und ein völlig neues Bauteil entworfen (Abbildung 4.3). Als Dichtungsmaterial wurde PTFE ausgewählt, weil es chemisch inert und bei den gewählten Temperaturen stabil ist. Durch die erhöhten Temperaturen kam es zum Fließen des PTFE, was aber die Dichtungseigenschaften während des Versuchs nicht nachteilig beeinflusste. Es führte jedoch dazu, dass die Dichtscheiben in regelmäßigen Abständen ersetzt werden mussten. Dies war aufgrund des relativ günstigen Preises des PTFE aber problemlos möglich.

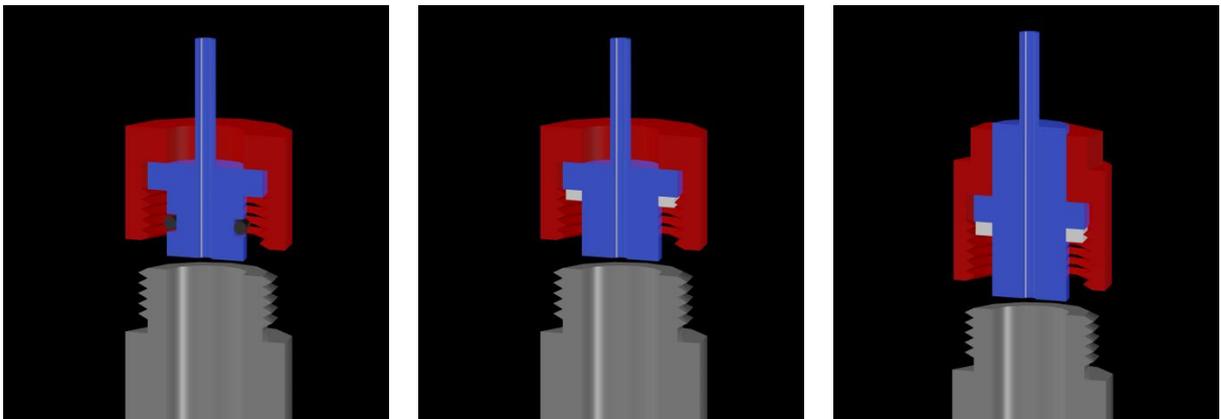


Abbildung 4.3 Maßstäbliche 3D-CAD Darstellung der verwendeten Reaktormodulenden, Reaktorende abgedichtet mit Kalrez[®]-O-Ringen und gerändelter Überwurfmutter (links), abgedichtet mit PTFE-Dichtungsscheibe und gerändelter Überwurfmutter (mitte) und finale Version (rechts) mit zusätzlichem Sechskant an der Überwurfmutter und verlängertem Reaktorendenkern.

Der Reaktor zeichnet sich durch seinen einfachen Aufbau aus. Er besteht im Wesentlichen aus nur sieben Bauteilen. Er ist damit ähnlich einfach und robust wie ein vergleichbarer Festbettreaktor. Durch das modulare Konzept und die geringen Abmessungen ermöglicht der Advanced Temkin Reactor eine Vielzahl von Anwendungen. Die einzelnen Module lassen sich flexibel entweder in Serie oder parallel verschalten. Damit ist das Reaktorkonzept auch in Hochdurchsatzscreenings mit parallelisierter Testung hervorragend einsetzbar. Eine serielle Verschaltung der einzelnen Module ermöglicht, kombiniert mit Probenahmen zwischen den einzelnen Reaktormodulen, den Einsatz als Zapfstellenreaktor. Aufgrund der Tatsache, dass die Verbindungsrohrquerschnitte klein sind, entfällt zudem das Problem radialer Konzentrationsgradienten bei den Probenahmen. Ebenso einfach ist das Nachstellen von Mehrschichtkatalysatorschüttungen wie beim Phthalsäureanhydridprozess,^[234] indem die Schüttungen durch die Abfolge verschiedener Katalysatoren mit variierender Anzahl von Pellets nachgestellt wird.

4.1.3. Aufbau der Testanlage

4.1.3.1. Initiales Versuchsanlagenkonzept

Auf Grundlage der Anforderungen an die Testanlage und des entwickelten Reaktordesigns wurde ein erstes Flussdiagramm der Testanlage erstellt (Abbildung 4.5). Die Edukte Ethylen und Sauerstoff wurden ebenso wie das Inertgas Stickstoff mittels Mass-Flow-Controller (MFC)

dosiert. Das flüssige Edukt Essigsäure musste zunächst verdampft werden. Dazu wurde die Essigsäure über eine HPLC-Pumpe in einen Verdampfer dosiert. Dieser Verdampfer wurde in Anlehnung an einen bereits publizierten Verdampfer^[235] entworfen (Abbildung 4.4). Das Konzept dieses Verdampfers bestand darin, dass die flüssige Essigsäure mit einem dünnen Rohr in den beheizten Verdampferraum gefördert wurde (gelb). Dort verdampfte die Flüssigkeit und wurde zusammen mit einem Trägergas aus dem Verdampfer ausgetragen (Abbildung 4.4). Als Trägergas diente in diesem Fall das Inertgas Stickstoff. Das, bis auf das Eintritts- und Austrittsrohr, aus einem Teil gefräste Verdampferbauteil (blau) wurde durch einen am Boden angebrachten, mit zwei Heizpatronen (2 x 250 W, rot) versehenen, Messingblock (violett) beheizt. Mit Blick auf die Korrosivität der zu verdampfenden Essigsäure wurde für das Verdampferbauteil als Werkstoff korrosionsbeständiger Stahl (Werkstoff 1.4571, Anhang i) verwendet. Um für das Experiment einen konstanten Essigsäuregasfluss sicher zu stellen, wurde die Temperatur des Verdampfers unter Einsatz eines Massenspektrometers optimiert. Bei einem Druck von 10 bar wurde so eine optimale Verdampfertemperatur von 453 K ermittelt.

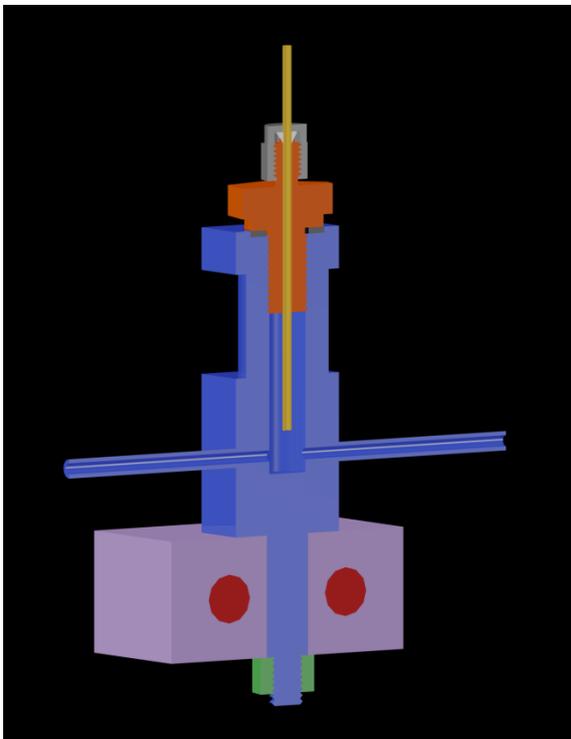


Abbildung 4.4 3D-CAD-Zeichnung des eingesetzten Verdampfers (links) und ein Foto des Verdampfers im Vergleich (rechts).

Ethylen, Sauerstoff, sowie das Stickstoff-Essigsäure-Gemisch gelangten durch beheizte Rohre (413 K) in ein beheiztes Umluftgehäuse. Dort wurden die Reaktionsgase in einem Kreuzstück vereinigt und in den Reaktor geführt. Der Reaktor (Kapitel 4.1.2) bestand aus vier Reaktormodulen mit jeweils zehn Kavitäten. Diese wurden in Serie durchlaufen. Jeweils am Eingang und Ausgang eines jeden Moduls wurde mittels Thermoelement die Gastemperatur gemessen. Beheizt wurde der Reaktor über einen Aluminiumblock mit vier Heizpatronen à 250 W. Das Umluftgehäuse wurde mit vier Heizpatronen (insgesamt 1,6 kW) in gerippten Kühlkörpern beheizt, welche radial um den Luft umwälzenden Ventilator angeordnet waren.

An den Reaktor schloss sich ein Prozessventil mit vorgeschaltetem Filter an. Das Prozessventil war ein pneumatisch geregeltes Nadelventil (*BADGER METER*, RC250), welches

den Prozessdruck auf Umgebungsdruck reduzierte. Gesteuert wurde das Ventil über die Druckmessung am Eingang des Gehäuses auf der Ethylenleitung. Als Werkstoff der Innengarnitur wurde stelliertes 1.4401 (Anhang i) verwendet. Um die Garnitur des Ventils vor möglichem Katalysatorabrieb zu schützen, wurde davor ein Sintermetallfrittenfilter einbaut.

An das Prozessventil schloss sich die online-Analytik des Produktgasgemischs an. Als Analysenmethoden wurden zum einen ein nichtdispersives Infrarotabsorptionsspektrometer (NDIR) mit paramagnetischem Sauerstoffsensoren und zum anderen die Gaschromatographie ausgewählt. Auf diese Weise wurden die Vorteile einer Analyse in Echtzeit der NDIR-Spektroskopie mit der Nachweisempfindlichkeit und Flexibilität der Gaschromatographie kombiniert.

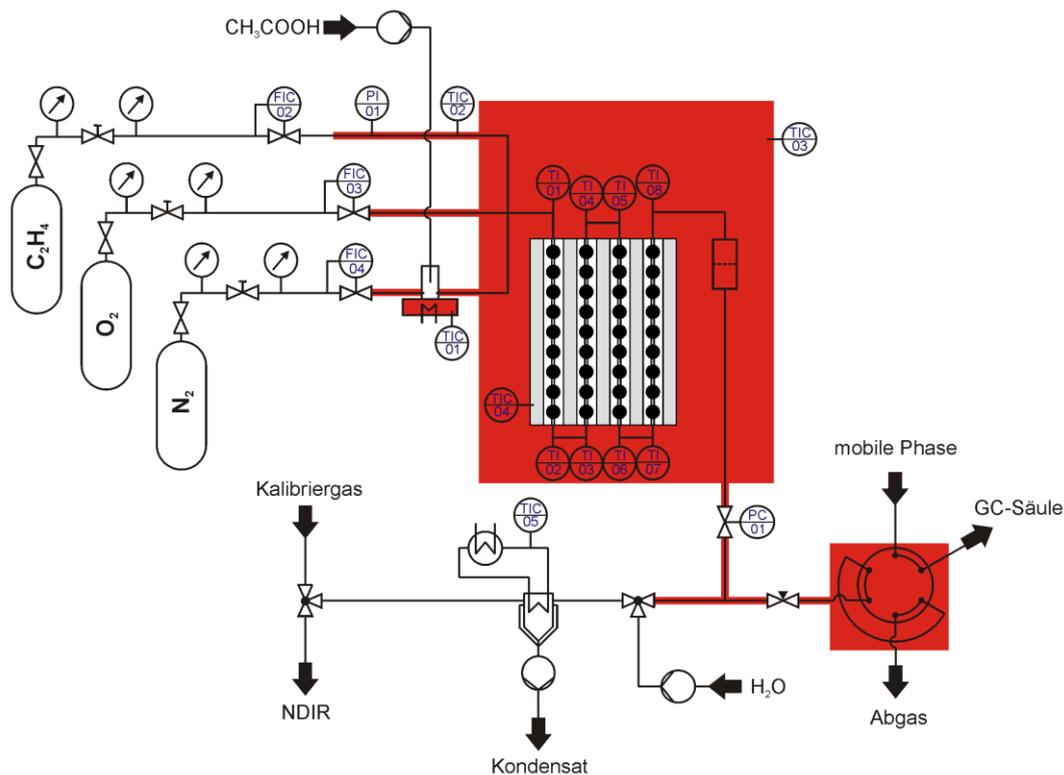


Abbildung 4.5 Flussdiagramm des ersten Entwurfs der Testanlage.

Der Gaschromatograph (AGILENT Series 6890N) war mit einem Flammenionisationsdetektor ausgestattet und diente zur Detektion aller kohlenstoffbasierten Produkte und Edukte, insbesondere des Ethylens, der Essigsäure, dem Wertprodukt Vinylacetat und den entstandenen Nebenprodukten, außer Kohlendioxid. Als Säule wurde eine RESTEK Q-Plot-Säule (poröses Divinylbenzol-Homopolymer, 30 m x 0,53 mm, Filmdicke: 22 μm) gewählt, um sowohl Ethylen, Vinylacetat als auch die hoch polare Essigsäure auf einer Säule trennen zu können, ohne eine 2-Säulen-Schaltung installieren zu müssen. Zur Online-Probenahme wurde ein beheiztes 6-Wege-Ventil mit Probenschleife installiert.

Das NDIR (ROSEMOUNT ANALYTICAL, NGA 2000 MLT4) diente als Echtzeit-Analysenmethode zur Überwachung der sicherheitsrelevanten Konzentrationen von Sauerstoff, Kohlendioxid und Ethylen. Es bestand aus zwei, auf die jeweilig erwarteten Konzentrationen ausgelegten NDIR-Messzellen und einem paramagnetischen Sauerstoffdetektor. Die Messzellen wurden seriell von dem Messgas durchströmt. Die Fenster in den NDIR-Messzellen bestanden aus Kalziumfluorid.

Trotz der Unempfindlichkeit der Fenster gegenüber Wasser und Säuren musste das Messgas sorgfältig vorbehandelt werden. Das resultierte aus der Tatsache, dass das Gerät bei einer konstanten Analysentemperatur von 328 K betrieben wurde und im Messgas, ohne Aufbereitung, Gase enthalten waren, die bei dieser Temperatur kondensieren würden. Daraus hätte ein Film kondensierter Flüssigkeit mit hoher Extinktion auf den Fenstern resultieren können, der das Messergebnis schleichend maßgeblich verfälscht hätte. Deshalb wurde vor dem NDIR-Gerät ein Messgaskondensator (*BÜHLER TECHNOLOGIES*, EGK 2-19) installiert, der die kondensierbaren Gase aus dem Messgas entfernen sollte. Dieser sollte bei möglichst niedrigen Temperaturen betrieben werden, um auf der kurzen Kühlstrecke möglichst viel Wärme abzuführen. Da sich in dem Messgasstrom aber Essigsäure befand, war darauf zu achten, dass der Messgasstrom nicht beliebig tief abgekühlt werden durfte. Der Schmelzpunkt von Essigsäure liegt bei 290 K.^[231] Wäre das ausschließlich Essigsäure enthaltende Messgas auf eine Temperatur unterhalb von 290 K abgekühlt worden, wäre die Essigsäure in der Leitung erstarrt und hätte diese verstopft. Durch die Anwesenheit von Wasser wird der Schmelzpunkt jedoch deutlich erniedrigt. Findet eine Reaktion zu Kohlendioxid oder Vinylacetat statt, wird eine bestimmte stöchiometrische Menge an Wasser gebildet und erniedrigt so den Schmelzpunkt der Essigsäure. Sicherheitshalber und insbesondere für den Betrieb der Anlage ohne Reaktion, z.B. beim Anfahren, wurde deshalb vor Eintritt in den Messgaskondensator kontinuierlich Wasser mittels einer HPLC-Pumpe zudosiert. So konnte sicher von einer Schmelzpunktserniedrigung ausgegangen und die Kühltemperatur des Kondensators auf 273 K erniedrigt werden. Die entstehenden kondensierten Flüssigkeiten wurden durch eine nachgeschaltete Schlauchpumpe kontinuierlich aus dem System ausgeschleust.

Aus dem Flussdiagramm wird deutlich, dass der Produktgasstrom gesplittet und parallel analysiert wurde. Um sicher zu stellen, dass sowohl die Probeschleife des Gaschromatographen als auch das NDIR mit ausreichend Messgas gespült wird, wurde vor dem 6-Wege-Ventil des Gaschromatographen ein Nadelventil installiert. Über die Justage des Staudrucks vor dem Ventil ließ sich der Fluss durch beide Analysengeräte einstellen.

Das Koppelprodukt Wasser konnte mit dem geschilderten Analysenkonzept nicht direkt detektiert werden. Unter der Annahme, dass Wasser nur durch Totaloxidation oder Acetoxylierung von Ethylen gebildet wird, ließ sich die Menge über die stöchiometrischen Faktoren aus den detektierten Stoffmengen von Kohlendioxid und Vinylacetat berechnen.

Mit Rücksicht auf die Korrosivität des Reaktionsmediums wurden bei der Verrohrung der Anlage nach dem Verdampfer Silcosteel[®]-Rohre der Firma *RESTEK* verwendet. Es handelt sich dabei um mit Silizium oberflächenveredelte Rohre aus Werkstoff 1.4404 (Anhang i) höherer Korrosionsstabilität. Die benutzten Rohrverbinder und Klemmringe bestanden aber weiterhin aus Werkstoff 1.4401.

4.1.3.2. Erste Entwicklungsstufe der Testanlage

Erste Versuchsergebnisse ergaben, dass die kondensierbaren Gase nicht vollständig aus dem Produktgasgemisch ausgefroren werden konnten. Das führte dazu, dass nach Beendigung der Reaktion, während des Spülens der Anlage mit Stickstoff, die Messwerte für Sauerstoff nicht wieder auf den Ausgangswert zurück gingen. Zudem roch das Messgas am Ausgang des NDIR-Geräts stark nach Essigsäure und am Ein- sowie am Auslass des NDIR bildeten sich Kondenstropfen. Eine Überprüfung des Volumens der ausgeschleusten Flüssigkeiten ergab, dass, entgegen der Gerätespezifikation, nur etwa 2/3 der kondensierbaren Gase auch wirklich

durch den Messgaskühler auskondensiert wurden. Deshalb wurde nach dem Kondensator ein weiterer Kühler installiert, der den Rest der kondensierbaren Gase auskondensieren soll. Dazu wurde zu Testzwecken ein üblicher Glas-Intensivkühler (NS 29, 30 cm) verbaut. Als Kühlmedium diente ein Ethylenglycol-Wasser-Gemisch, welches durch einen separaten Kryostaten auf 274 K temperiert wurde. Ein Test, ob die kondensierbaren Anteile, insbesondere Essigsäure, durch den zusätzlichen Kühler aus dem Messgas entfernt wurden, fiel aber weiterhin negativ aus.

Um die kondensierenden Bestandteile aus dem Gasstrom zu entfernen, wurden nach dem kommerziellen Messgaskondensator zwei Gaswaschflaschen installiert. Das Waschmittel musste dabei 2 Funktionen erfüllen. Es durfte das Messgas nicht grundlegend verändern, z. B. eine Komponente, die anschließend im NDIR gemessen werden sollte, selektiv zu absorbieren. Zudem durfte es nicht brennbar sein. Außerdem sollte auch das Einbringen neuer Stoffe ins System vermieden werden, die ihrerseits wieder zu neuen Problemen führen könnten. In Abwägung der genannten Gründe wurde Wasser als Waschmittel benutzt. Die Flaschen wurden jeweils mit 100 mL Wasser und zusätzlich mit Glasperlen (Durchmesser 1,7-2,1 mm) gefüllt. Dadurch wurde sowohl das Totvolumen der 500 mL großen Waschflaschen verringert als auch die Austauschfläche vergrößert. Ein Test auf Verfälschung des CO₂-Messwertes im NDIR-Gerät durch die Installation der Wasser-Waschflaschen ergab, dass der Wert eine Veränderung von kleiner 1 % erfährt.

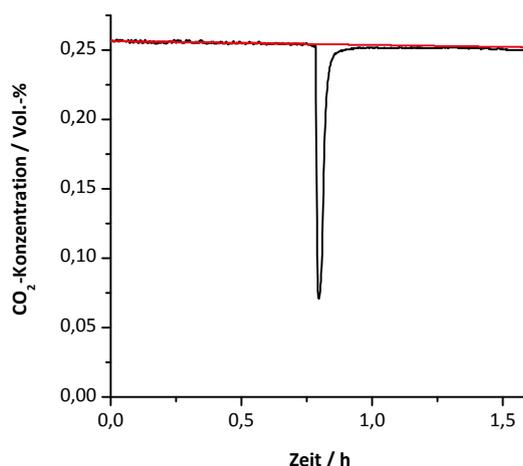


Abbildung 4.6 Einfluss von Blaugel auf die im NDIR gemessene CO₂-Konzentration, der deutliche Peak nach etwa 0,8 h markiert den Zeitpunkt der Zuschaltung der Blaugelpatrone.

Durch das Waschen des Messgases mit Wasser wurde der Gasstrom mit Wasser gesättigt. Dieses eingetragene Wasser sollte das Analysengerät möglichst nicht erreichen. Obwohl der Sättigungsdampfdruck von Wasser im Messgas sich bei 328 K im Vergleich zum Sättigungsdampfdruck bei etwa 303 K ungefähr verdoppelt haben sollte, muss eine Kondensation durch unberücksichtigte Wechselwirkung mit der Fenster- bzw. Zellenwand ausgeschlossen werden. Deshalb wurde nach dem Glasintensivkühler noch eine zusätzliche Silicagelpatrone installiert. Zuvor wurde überprüft, inwieweit die Installation des Silicagels die Zusammensetzung des Messgases verändert. Geprüft wurde die Veränderung des Messwertes und die Dauer bis zur Sättigung für Kohlendioxid (Abbildung 4.6). Die an der Oberfläche des Silicagels adsorbierende Menge von Ethylen und Methan wurde mittels Desorptionsversuchen nach vorheriger Sättigung (Abbildung 4.7) ermittelt. Trotz der Adsorption von 0,86 g Ethylen pro 100 g Silicagel mit orangemem Feuchteindikator wurde solches Silicagel zum Schutz des Analysengeräts den beiden Waschflaschen und dem

folgenden Abscheider nachgeschaltet. Beide, sowohl die Waschflaschen als auch die Silicagelpatrone, wurden zum Schutz mit einer Stahlhülle umgeben, um Personen im Fall einer Explosion vor Glassplittern zu schützen. Zum Schutz des NDIR vor Eintrag von Silicagelpartikeln wurde ein zusätzlicher Filter vor dem NDIR installiert. Der verwendete Filter mit semipermeabler Membran (Wasserfalle, *SUN-CONTROL*, Modell 20.5 N) schützte das NDIR zudem vor dem Eintrag kondensierter Flüssigkeiten.

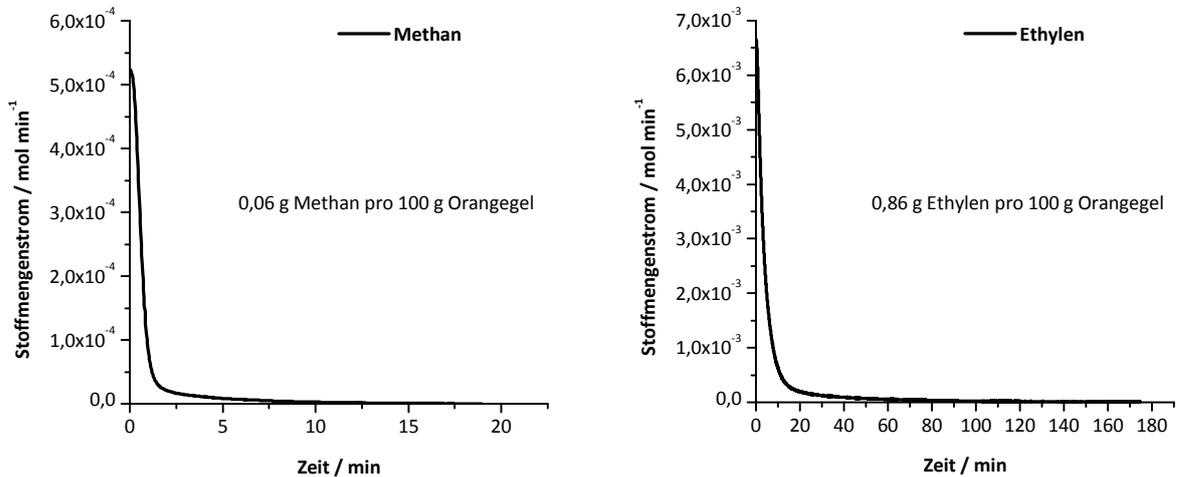


Abbildung 4.7 Bestimmung adsorbierter Mengen von Methan (links) und Ethylen (rechts) an 115,8 g verwendetem Orangeegel.

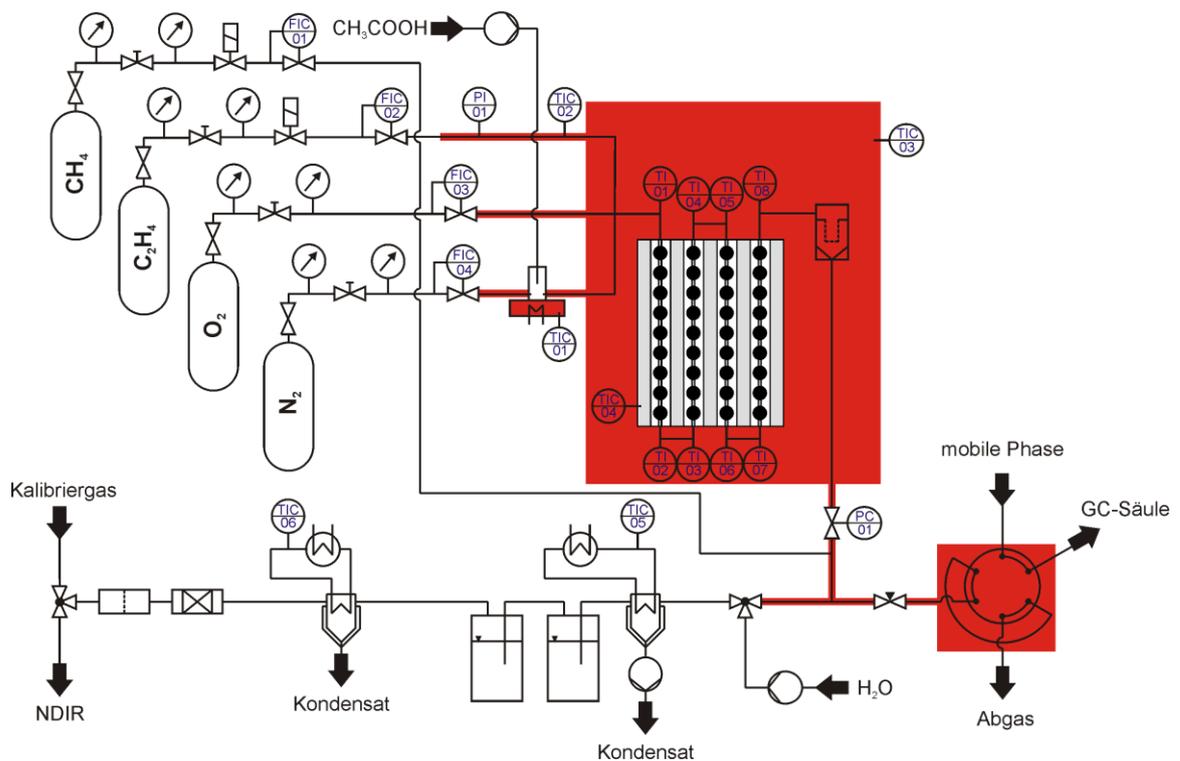


Abbildung 4.8 Fließdiagramm der Versuchsanlage nach den Änderungen der ersten Entwicklungsstufe.

Da das Regeln des Prozessventils immer wieder für Druckstöße in der GC-Probenschleife sorgte, musste ein interner Standard verwendet werden. Am geeignetsten erschien Methan, weil es sehr reaktionsträge ist und exzellent über den FID des Gaschromatographen detektiert

werden kann. Zu diesem Zweck wurde Methan nach dem Prozessventil dem System über einen Mass-Flow-Controller zudosiert. Durch die Zugabe nach dem Reaktor wurde eine mögliche Reaktion des Methans am Katalysator von vornherein ausgeschlossen. Über die dosierte Stoffmenge an Methan konnten dann, über eine Kalibration, die übrigen Stoffmengen bestimmt werden. Die Anfälligkeit der Stoffmengenbilanz auf die Druckstöße durch das Prozessventil wurde folglich entschärft, weil in erster Näherung mit jedem Druckerhöhung in der Probenschleife auch die Stoffmenge des Standards proportional ansteigt.

4.1.3.3. Zweite Entwicklungsstufe der Testanlage

In Tests konnte bestätigt werden, dass unter den Reaktionsbedingungen kein Umsatz an Methan zu beobachten war und damit unter diesen Bedingungen als inert angesehen werden kann. Als Folge daraus ließ sich das Fließdiagramm der Anlage vereinfachen, indem das dosierte Methan bereits vor dem Reaktor, vereinigt mit dem Ethylen, in die Anlage eingebracht wird.

Für die Auswertung der NDIR-Messergebnisse war der Volumenfluss des Produktgasstroms im Analysengerät notwendig, da durch die Kondensation eines Teils der Produkte der Volumenfluss in unbekannter Höhe verringert wurde und keine Bezugsgröße für einen Stoffstrom existierte. Deshalb musste das Volumen kontinuierlich bestimmt werden, um die Daten des NDIR-Analysengeräts auch nutzen zu können. Im Hinblick auf eine Automatisierung der Testanlage für den unbeaufsichtigten Betrieb über Nacht bot sich die Ermittlung des Messgasvolumens über die Änderung des internen GC-Standards Methan an. Dazu wurde ein zusätzlicher Kanal für Methan im NDIR installiert. Über die Änderung des konstant dosierten Methans sollte die Änderung des Messgasvolumens im NDIR berechnet und somit das Volumen der jeweiligen Stoffe ermittelt werden können (Gleichung 4.1). Über die Division mit dem Molvolumen bei den Messbedingungen von 328 K und 1 atm kann daraus die Stoffmenge der Komponenten erhalten werden.

$$V_{NDIR}^{\infty}(\text{Komponente}) = x_{NDIR}^{\infty}(\text{Komponente}) \frac{V^{\circ}(\text{CH}_4)}{x_{NDIR}^{\infty}(\text{CH}_4)} \quad 4.1$$

Voraussetzung für diese Bilanzierung ist, dass der gesamte, nicht kondensierbare, Produktgasstrom über das NDIR-Gerät geführt wird, um die entstandene Stoffmenge der Komponenten bestimmen zu können. Das machte zusätzlich eine Bypass-Lösung zur Probenahme der Gaschromatographie notwendig. Dazu wurde der Produktgasstrom nach dem Prozessventil geteilt, wovon der eine Teil auf das 6-Wege-Ventil des Gaschromatographen und der andere Teil direkt auf die Messgasaufbereitung vor dem NDIR geführt wurde. Der Anteil des Messgases, der über die Probenschleife des Gaschromatographen strömte, wurde dem übrigen Messgasstrom wieder zugeführt, um das gesamte Produktgas der NDIR-Messung und der vorgeschalteten Aufbereitung zuzuführen. Ein Rückschlagventil (69 mbar, Dichtungsmaterial: Kalrez[®]) im Bypass sorgte für den notwendigen Staudruck, dass die Probenschleife mit ausreichend Messgas durchströmt wurde. Eine Rückvermischung des Messgases im Bypass durch den zusätzlichen Weg ist vernachlässigbar, weil die Änderung der Produktstoffmengen sich in diesem zusätzlichem Zeitintervall bei annähernd stationärem Zustand nicht merklich ändert.

Zu großen Problemen führte die Abdichtung der Reaktorenden mit Kalrez[®]-O-Ringen. Diese verformten sich unter den Reaktionsbedingungen dauerhaft, so dass das Design der Reaktorenden so modifiziert wurde, dass PTFE-Scheiben als Dichtungsmaterial eingesetzt werden konnten (Kapitel 4.1.2, Abbildung 4.3).

Der Glasintensivkühler wurde gegen einen Nachbau aus Werkstoff 1.4571 ausgetauscht. Dies war aus arbeitssicherheitstechnischen Gründen notwendig, weil es infolge von plötzlichen Druckanstiegen zu Glasbruch kommen könnte. Der metallische Werkstoff hat außerdem den Vorteil der höheren Wärmeleitfähigkeit, so dass bei gleichen Ausmaßen eine effizientere Kondensation möglich ist. Die Kühltemperatur betrug ebenso wie beim Glaskühler 274 K.

Da bei dem Betrieb beider Kühler die Silicagelpatrone vor dem NDIR noch immer sehr schnell gesättigt war, wurde ein zweiter Intensivkühler direkt nach dem ersten installiert. Die Kühler wurden dabei seriell von dem Kühlmedium durchflossen. In eine noch freie Vorrichtung zur Aufnahme eines weiteren Kühlkörpers im Messgaskondensator wurde ein Kühlkörper eigenen Designs eingepasst (Abbildung 4.9). Weil beide Vorrichtungen sich denselben Kühlkreislauf teilen, konnte dieser Kühlkörper ebenfalls nur bei 276 K betrieben werden, was dazu führte, dass dieser Kondensator direkt nach den Wasserwaschflaschen, vor den beiden Intensivkühlern, installiert wurde.

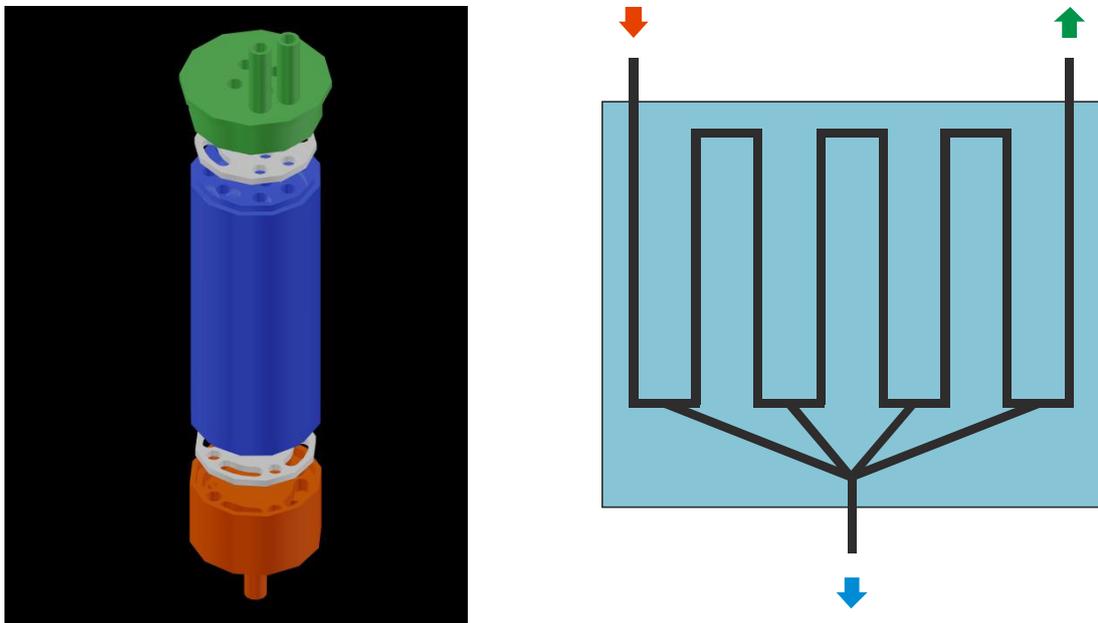


Abbildung 4.9 3D-CAD Zeichnung des selbst entwickelten Kühlkörpereinsatz für den Einsatz im verwendeten Messgaskühler (links) und schematische Darstellung (rechts) des Gasflusses (rot und grün) und Flüssigkeitsabflusses (blau) im Innern des Kühlkörpers.

Die Separation der einzelnen Stoffe im Gaschromatogramm war bei der ursprünglich verwendeten Q-Plot-Säule nicht optimal. Essigsäure eluierte mit einem breiten Tailing, was die Quantifizierung sehr erschwerte. Zudem war eine Trennung von Vinylacetat und Essigsäure im eigentlichen Sinne nicht möglich. Vinylacetat eluierte im Tailing der Essigsäure. Gleiches galt für das Nebenprodukt Essigsäureethylester (Anhang ii, Abbildung V.1). Zur Verbesserung der Stofftrennung wurde die stationäre Phase gegen die etwas polarere Phase QS-Bond getauscht. Diese besteht ebenfalls aus einem porösen Divinylbenzol-Polymer, welches aber mit geringen Mengen 4-Vinylpyridin kopolymerisiert wurde (Anhang ii, Abbildung V.2 und Abbildung V.3). Im Vergleich zur Q-Plot-Säule verbesserte sich die Trennung deutlich, die Peaks wurden wesentlich schärfer. Nur Essigsäure eluierte noch mit einem deutlichen Tailing, das jedoch sehr viel schmaler als im Fall der Q-Plot-Säule ausfällt. Wo im Fall der Q-Plot-Säule nur ein, maximal zwei Nebenprodukte zu beobachten waren, sind es unter Nutzung der QS-Plot-Säule bis zu acht Nebenprodukte (Anhang ii, Abbildung V.3).

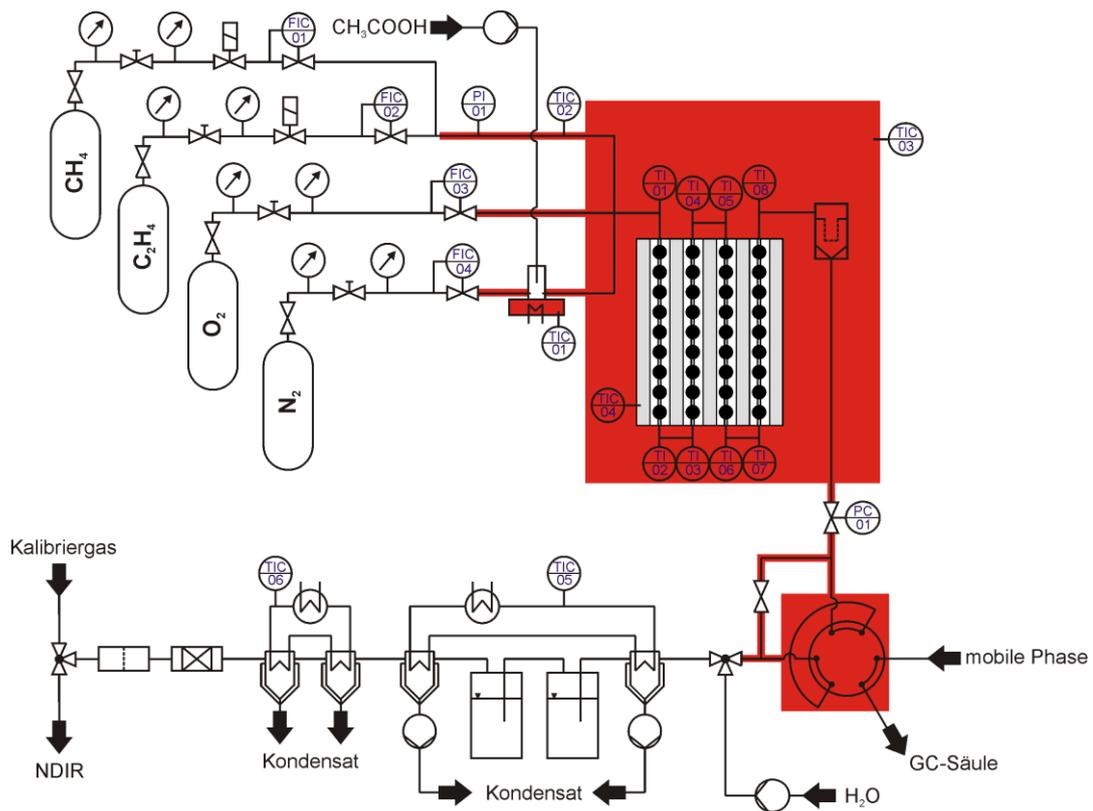


Abbildung 4.10 Fließdiagramm der Versuchsanlage nach den Änderungen der zweiten Entwicklungsstufe.

4.1.3.4. Dritte Entwicklungsstufe der Testanlage

Bei der Auswertung der Experimente kam es zu großen Diskrepanzen von bis zu 25 % zwischen den gemessenen Umsätzen für Essigsäure, Sauerstoff und Ethylen, die sich aus den NDIR-Messungen ergaben und dem stöchiometrischen Umsatz, der aus den gebildeten Stoffmengen von Vinylacetat und Kohlendioxid berechnet werden konnte. Der rechnerische, stöchiometrisch aus den gebildeten Produkten resultierende Sauerstoffumsatz war dabei stets niedriger als der gemessene Umsatz. Dies konnte zum einen daraus resultieren, dass infolge der Messgasaufbereitung im NDIR doch zu wenig Kohlendioxid detektiert wurde. Zum anderen wäre es auch möglich, dass die Messwerte der einzelnen Spezies durch die Anwesenheit einer anderen Spezies beeinflusst wurden. Für Ethylen und Methan sind solche Quereinflüsse durch die Anwesenheit der anderen Gase beobachtet worden. Um diesem Problem aus dem Weg zu gehen, wurde die Analytik vollkommen umgestellt. Fortan wurden die Produkte ausschließlich mittels Gaschromatographie untersucht. Der neue Gaschromatograph *SHIMADZU GC-2010* besaß sowohl einen Flammenionisationsdetektor als auch einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Dies ermöglichte auch die Detektion von Wasser und Kohlendioxid (Anhang ii, Abbildung V.4). Die direkte Detektion von Sauerstoff war mit der angestrebten 1-Säulenlösung aber nicht möglich. Der Sauerstoffumsatz und die Selektivität wurden über den stöchiometrischen Verbrauch durch die Kohlendioxid- und Vinylacetatbildung berechnet.



Abbildung 4.11 3D-CAD-Zeichnung (links) des extern temperierten Reaktorwärmetauschers inklusive der Dichtungsringe (schwarz und weiß) und ein Foto des Reaktorwärmetauschers (rechts).

Die Thermostatisierung des Reaktors über den elektrisch beheizten Aluminiumblock hatte einen großen Nachteil. Der Aluminiumblock konnte nur beheizt aber nicht aktiv thermostatisiert werden. Während der Experimente war eine Temperaturerhöhung des Reaktorblocks über die Solltemperatur von einigen Grad Celsius zu beobachten. Zudem war Teil des Testprotokolls eine Abkühlung von 423 K auf 413 K. Durch die passive Kühlung des Blocks über die Temperaturabnahme des Gehäuses dauerte es etwa vier Stunden, bis der Reaktor um diese 10 K abgekühlt war. Deshalb wurde ein neuer Reaktorblock entwickelt, der über einen externen Thermostaten (*LAUDA*, CS 6-D) temperiert werden konnte. Dieser wurde aus 4 gedrehten Aluminiumscheiben gefertigt, die zusammen mit vier Rohren zur Aufnahme der Reaktormodule einen Hohlraum bilden, der von einem Heizmedium durchströmt wird (Abbildung 4.11). Als Heizmedium wurde Silikonöl verwendet und mittels einer Zahnradpumpe (*LINN-PUMPEN*, FLM 314) durch den Reaktorwärmetauscher gepumpt. Damit waren nun wesentlich schnellere Abkühlphasen realisierbar und der Reaktorblock konnte auf eine konstante Temperatur thermostatisiert werden. Über eine RS-232-Schnittstelle wurde eine externe Steuerung des Thermostaten realisiert, was den automatisierten Betrieb dieses Thermostaten ermöglichte.

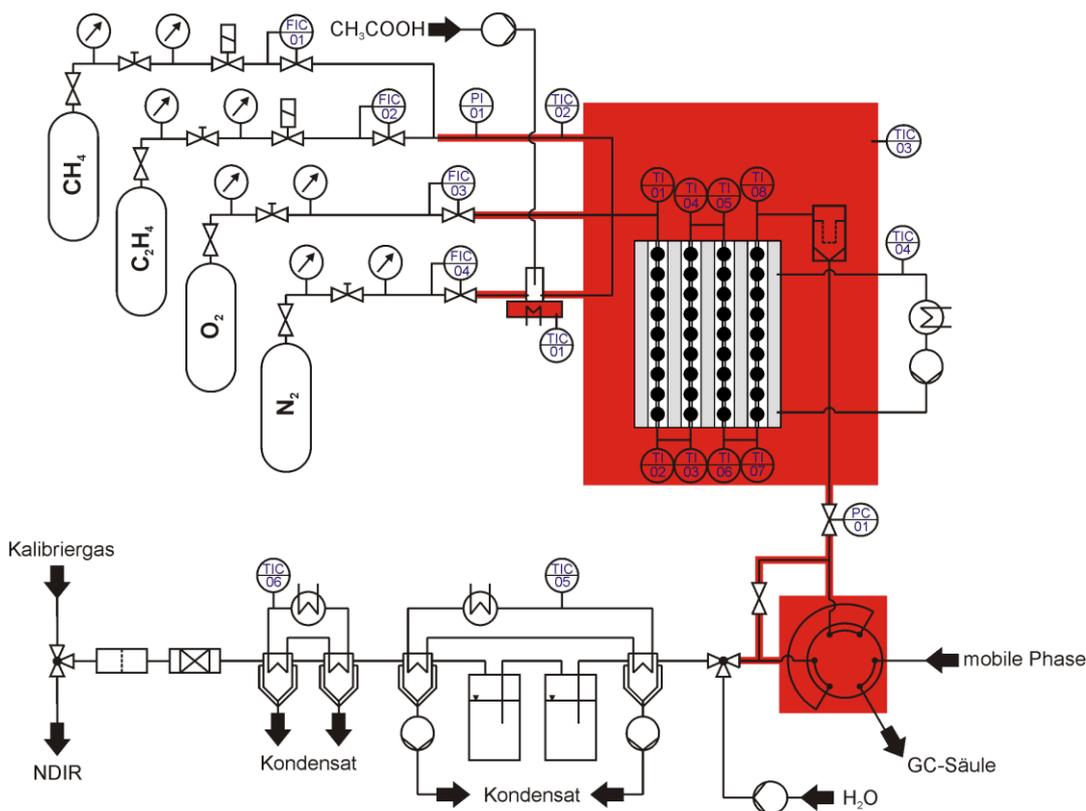
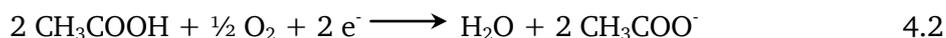


Abbildung 4.12 Fließdiagramm der endgültigen Testanlage nach den Änderungen der letzten Entwicklungsstufe.

4.1.3.5. Korrosionsprobleme

Essigsäure ist unter den herrschenden Reaktionsbedingungen sehr korrosiv. Die Korrosivität wird durch die Anwesenheit von Sauerstoff drastisch erhöht. Dies resultiert aus der Tatsache, dass die Protonen der Essigsäure mit dem Sauerstoff Wasser bilden, unter Bildung von Acetat-Anionen (Gleichung 4.2).^[232] Deshalb wurde bei der Auswahl der Werkstoffe darauf geachtet, dass diese möglichst korrosionsstabil gegenüber nichtoxidierenden Säuren waren.



Für die Rohre, die mit der Kombination aus Essigsäure und Sauerstoff in Berührung kamen, wurde Silcosteel[®] der Fa. RESTEK verwendet. Dabei handelt es sich um Rohre aus dem Werkstoff 1.4404, die mit einer Silizium basierten Schicht überzogen sind, die die Rohrwandkorrosion stabiler machen sollen. Die zur Verschraubung der Rohre notwendigen Rohrverbinder waren, inklusive der Ferrules und Überwurfmutter, aus Werkstoff 1.4401. Alle übrigen metallischen medienberührenden Bauteile wurden aus dem Werkstoff 1.4571 gefertigt. Dieser ist sehr korrosionsstabil und als Werkstoff in der chemischen Industrie sehr verbreitet. Bereits während der ersten Experimente wurde die Bildung von einer rötlichen Verbindung auf den Reaktorwänden beobachtet. Eine Analyse der Ablagerung (Anhang v, Abbildung V.13) ergab, dass es sich um ein Korrosionsprodukt der verwendeten Materialien handelt. Es wurden Eisen, Nickel und Chrom in der Probe nachgewiesen. Neben diesen Hauptkomponenten der verwendeten Werkstoffe wurde auch eine beträchtliche Menge von Kalium nachgewiesen, welches offensichtlich aus dem Austrag des Promotors aus dem Katalysator resultiert.

Nach einigen Versuchen verstopfte zudem das Ausgangsrohr des Verdampfers. Dieser war, ebenso wie die angeschweißten Rohre, aus Werkstoff 1.4571. Bei dessen Reinigung wurden schwarze und braune, in Wasser unlösliche Ablagerungen entfernt (Abbildung 4.13). Diese haben sich im Rohr angesammelt und dieses verstopft. Diese Ablagerungen haben ebenso den Rohrverbinder, indem sich alle Feedströme treffen, so verstopft, dass kein Essigsäure-Stickstoff-Gemisch mehr dosiert werden konnte.

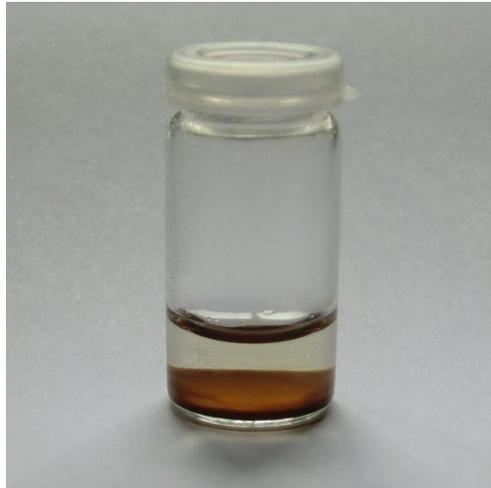


Abbildung 4.13 Aus der Anlage ausgespülte Ablagerungen, suspendiert in Wasser.

Die Ablagerungen und die daraus resultierenden Verstopfungen konnten zwar immer wieder entfernt werden. Sie hätten aber auch als potentielle Katalysatorgifte wirken können, indem sie auf der Katalysatoroberfläche abgelagert werden, was zur Verblockung von Aktivzentren führen würde. Deshalb wurde versucht die Korrosion weitestgehend zu vermeiden. Der Verdampfer, der aus Werkstoff 1.4571 gefertigt war, wurde durch einen vollständig aus Titan (Werkstoff 3.7035, Anhang i) gefertigten Verdampfer substituiert. Außerdem wurden alle Rohre gegen Titanrohre gleicher Dimension getauscht. Aus Kostengründen wurden jedoch die Rohrverbinder, ebenso wie die Ferrules, nicht gegen Titananaloge getauscht. Wegen der schlechteren Verarbeitbarkeit des Titans konnte in der Universitätswerkstatt auch der Reaktor nicht aus Titan gefertigt werden.

Die Langzeiterfahrungen mit dieser Testanlage haben gezeigt, dass mit den Substitutionen gegen Titan das Ausmaß der Ablagerungen zurück gegangen ist. Nichtsdestotrotz musste die Anlage in regelmäßigen Abständen gereinigt werden, in dem nacheinander Wasser und Methanol entgegen der Flussrichtung gepumpt wurden.

4.1.3.6. Automatisierung der Testanlage

Zu Beginn der Arbeit war die Versuchsdauer noch so ausgelegt, dass ein Versuch pro Arbeitstag durchgeführt werden konnte. Das veränderte sich im Laufe der Arbeiten, in dem die Desaktivierung über längere Laufzeiten untersucht werden sollten. Dazu musste die Anlage auch über Nacht unbeaufsichtigt betrieben werden können. Die Tatsache, dass die Reaktion nahe am Explosionsbereich betrieben wird, machte eine Reihe von Sicherheitsvorkehrungen notwendig, um einen sicheren unbeaufsichtigten Betrieb der Anlage zu gewährleisten.

Die Anlage wurde in einen Abzug eingebaut, der die bei einem spontan auftretenden Leck austretenden Gase absaugen würde. Wenn der Abzug aber zufällig zum gleichen Zeitpunkt des Lecks ausfiel, würde sich das zu großen Teilen aus Ethylen bestehende Gas im Raum

ausbreiten und mit großer Wahrscheinlichkeit ein zündfähiges Gemisch bilden. Deshalb musste ein zusätzlicher Sicherheitsmechanismus implementiert werden, der beide Fälle abdecken kann. Dazu wurde eine Gaswarnanlage (*DRÄGER SAFETY*, PEX 3000) installiert, die die Zündfähigkeit der Gehäuseluft über das Pellistor-Messprinzip überprüfte (Abbildung 4.14). Im Fall einer Überschreitung des Grenzwerts wurden automatisch die Ethylen- sowie die Methanzuleitung durch ein Magnetventil (Abbildung 4.14) noch vor dem Mass-Flow-Controller unterbrochen.

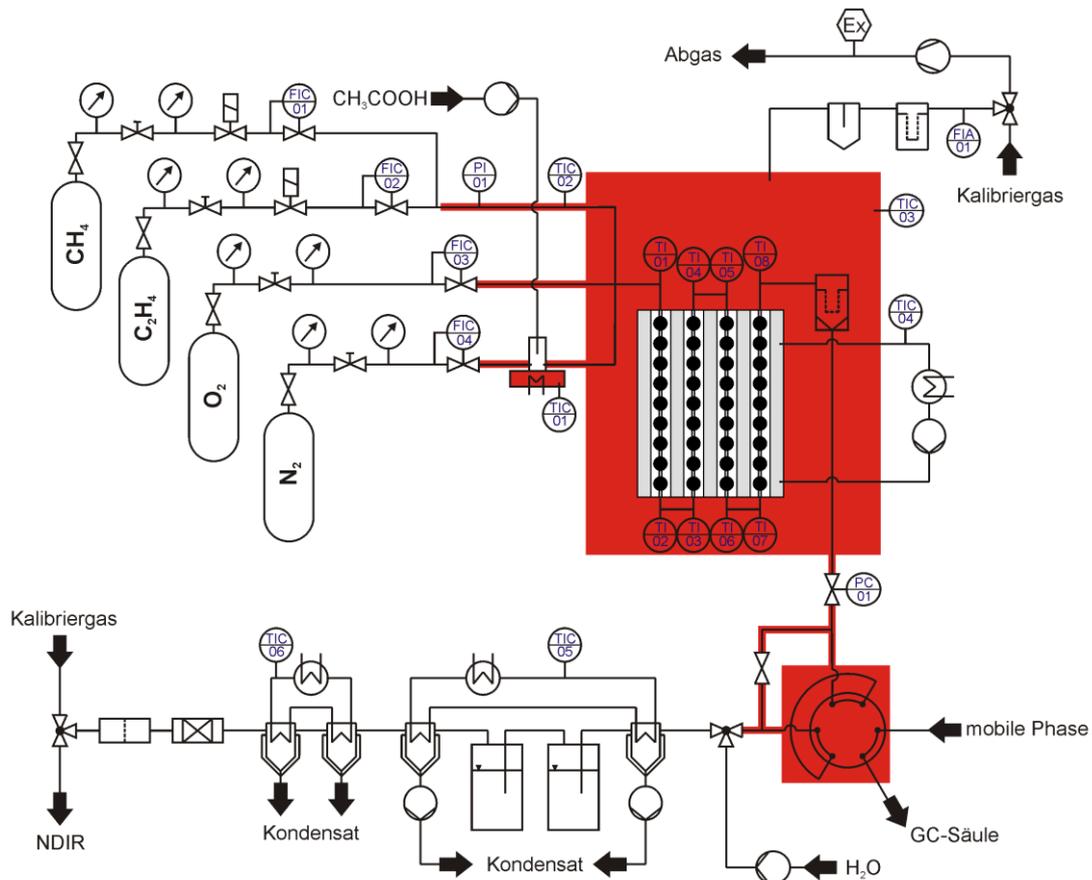


Abbildung 4.14 Fließdiagramm der endgültigen Testanlage mit Gaswarnanlage.

Für den unbeaufsichtigten Betrieb wurde eigens ein Steuerprogramm auf Basis von *MICROSOFT Visual Basic*[®] erstellt. Dieses Programm ermöglichte sowohl die Steuerung der gesamten Anlage als auch die Sammlung aller erhobenen Daten. Sollwerte für Gasflüsse (via *BRONKHORST*, Flow-Bus), Gehäusetemperatur (*JUMO*, dTRON 308 plast, via A/D-Wandler), Thermostattemperatur der externen Reaktorheizung (via A/D-Wandler) und der Prozessdruck (via *BRONKHORST*, Flow-Bus) konnten durch das Programm gesetzt und fortlaufend mit dem Ist-Zustand verglichen werden. Das Programm ermöglichte ebenfalls die Programmierung vollautomatischer Temperaturprogramme, inklusive Rampen, sowie lineare Sauerstoff-Gasflussrampen für das Anfahren des Katalysators zu Beginn des Tests. Zusätzlich wurden Sicherheitsabschaltungskriterien definiert, die im Fall einer Fehlsteuerung oder einer durchgehenden Reaktion die Zufuhr der brennbaren Gase vollautomatisch stoppte und die Anlage mit Stickstoff spülte. Als Kriterien für eine Notabschaltung wurden sowohl die Temperatur am Ausgang eines jeden Reaktormoduls wie auch die CO₂- und O₂-Konzentration im NDIR herangezogen. Die Grenzwerte waren frei wählbar, wobei standardmäßig mit einer maximalen Erhöhung der Reaktoraustrittstemperatur relativ zum Reaktorsollwert von 20 K

und einer maximalen CO₂-Konzentration von 1,99 Vol.-% gearbeitet wurde. Der Sollwert der Sauerstoffkonzentration orientierte sich am Explosionsbereich und wurde auf 6,2 Vol.-% festgelegt, um ausreichend weit von explosionsfähigen Gemischen entfernt zu sein.

Die vollautomatische Durchführung der GC-Analysen, die ebenfalls durch das Programm gesteuert wurde, führte zu einer großen Menge an Chromatogrammen, deren Auswertung unmöglich manuell durchführbar war. Diese wurde automatisiert durch eine programmierte Integrationsroutine innerhalb des GC-Steuerprogramms (*SHIMADZU*, GC-Solutions Version 2.31.00) ausgewertet und die Daten automatisch als .txt-Datei ausgegeben. Mittels eines *MICROSOFT* Visual-Basic[®]-Makros in *MICROSOFT* Excel 2007[®] wurden die Dateien eingelesen und ausgewertet.

4.1.4. Reproduzierbarkeit der Testergebnisse

Zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit der Testanlage wurde zunächst ein Versuch ohne Katalysator durchgeführt, um Aktivität, verursacht durch eine katalytische Wirkung der verwendeten Werkstoffe, ausschließen zu können. Dabei wurde eine geringe Bildung von Kohlenstoffdioxid beobachtet. Eine Überprüfung der verwendeten Materialien ergab, dass Silber, Cadmium, Zink und Kupfer durch Verwendung von Hartlot als Kontaktflächen zur Verfügung standen. Hartlot wurde verwendet, um die Thermoelemente am Anfang und Ende der Reaktormodule in Leerrohre zu löten, um sie druckdicht mit der Klemmringverschraubung des Reaktors verbinden zu können. Diese eingelöteten Thermoelemente wurden fortan durch Thermoelemente ersetzt, die über einen PTFE-Konus mit der Klemmringverschraubung abgedichtet werden konnten (Abbildung 4.15). Ein erneuter Versuch zur Überprüfung der Aktivität der verwendeten Materialien nach Substitution der Thermoelemente führte zu keiner erneuten Kohlenstoffdioxidbildung.

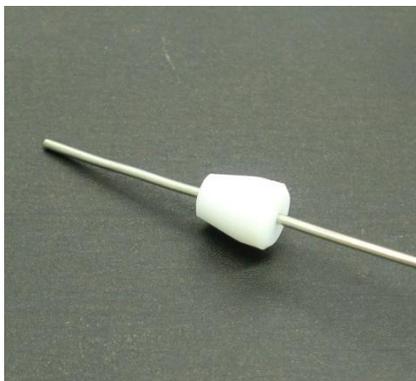


Abbildung 4.15 PTFE-Konus zur Abdichtung von Thermoelementen mittels *SWAGELOK*[®]-Verschraubungen.

Noch unter Verwendung der eingelöteten Thermoelemente wurde der reine Träger der später getesteten Katalysatoren untersucht. Dieser Versuch führte ebenfalls zu einer Kohlenstoffdioxidbildung, die aber genauso groß war, wie die des Versuchs ohne Träger. Deshalb wurde fortan davon ausgegangen, dass der Träger an sich keine Aktivität besitzt.

Die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse bei Einsatz von Katalysator wurde durch Wiederholung eines Katalysatortests unter Standardtestbedingungen (Kapitel 6.3.1) nachgewiesen (Abbildung 4.16). Die Ergebnisse zeigen, dass nahezu identische Ergebnisse erzielt werden können. Das Ergebnis der Selektivität konnte mit einer Abweichung von 0,1 % für alle drei Reaktionstemperaturen reproduziert werden, die Raum-Zeit-Ausbeute mit Abweichungen von kleiner 1 %. Damit ist die Reproduzierbarkeit der Testanlage ausreichend

genau, um auch hochentwickelte Katalysatoren, die sich in Selektivität und Umsatz nur um Nuancen unterscheiden, exakt zu testen und sicher nach Ihrer Performance einordnen zu können. Die hochgenaue Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zeigt aber auch eindrucksvoll, dass die gewählte Anzahl von 40 Katalysatorkugeln ausreichend hoch ist, um aussagefähige Ergebnisse zu erhalten, die nicht durch die ungleichmäßige Präparation der einzelnen Katalysatorkugeln beeinflusst werden.

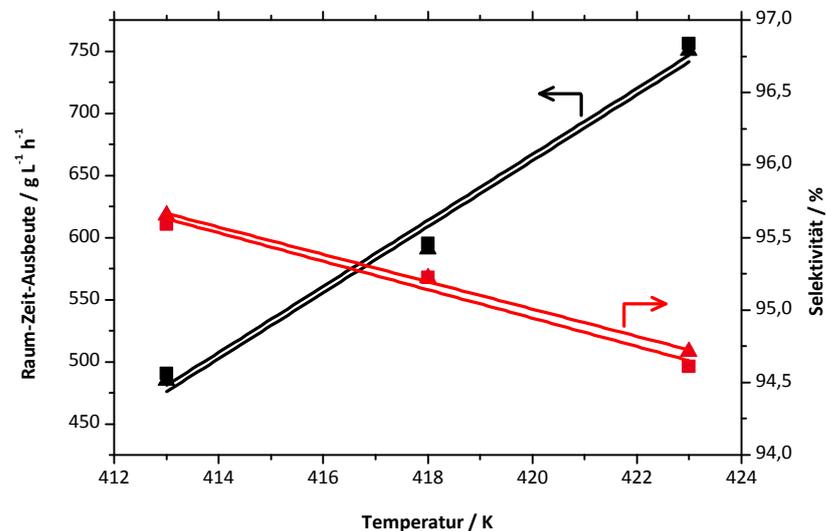


Abbildung 4.16 Ergebnisse des Reproduzierbarkeitstest, Wiederholung eines Katalysatortests unter Standardtestbedingungen (Kapitel 6.3.1), Raum-Zeit-Ausbeute und Selektivität in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur.

4.1.5. Potential der Testanlage

In Zusammenarbeit mit dem Kooperationspartner wurden an der Testanlage verschiedene Katalysatoren auf deren katalytische Leistung hin untersucht. Dabei wurden alle Katalysatoren einem standardisierten Testprotokoll unterzogen (Kapitel 6.3.1).

Auf Grundlage der präzisen Ergebnisse der Testanlage konnten die einzelnen sehr ähnlichen Katalysatoren sehr gut in ihren Performances unterschieden werden (Abbildung 4.17). Dies ist für die Entwicklung von Katalysatoren für etablierte Prozesse mit meist bereits hochentwickelten Katalysatorsystemen essentiell, um geringste Veränderungen ihrer Leistung auflösen zu können. Zeitgleich zu dieser Arbeit stellte eine sehr ähnliche Variante des Advanced Temkin Reactors beim Kooperationspartner *SÜD-CHEMIE AG* in der industriellen Forschung ebenfalls die Anwendung als Testreaktor, jedoch mit sechs parallelen Reaktoren, unter Beweis.^[229]

Das Design hat sich im Screening von Katalysatoren bewährt. Wie die Erfahrung des Kooperationspartners gezeigt hat, sind die Ergebnisse mit denen aus entsprechenden Pilotanlagen vergleichbar. Auf Grundlage der hier dargestellten Testanlage zur Testung von Katalysatoren für die Herstellung von Vinylacetat wurde durch den Kooperationspartner ein Gebrauchsmuster am Deutschen Patentamt angemeldet.^[233]

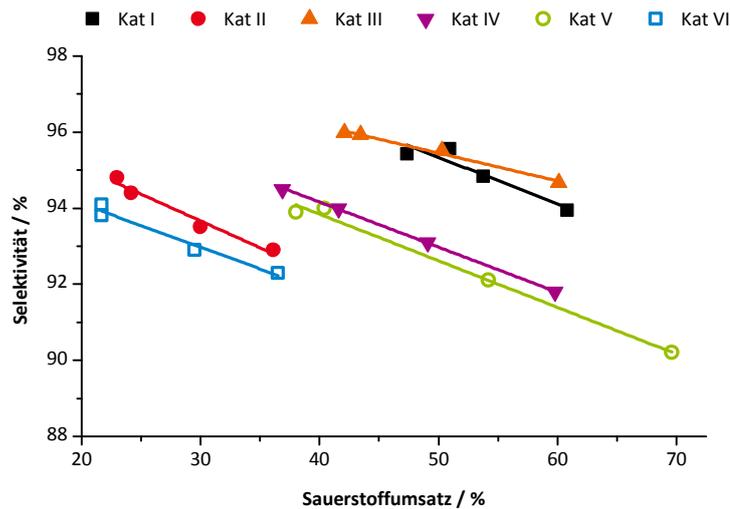


Abbildung 4.17 Auswahl an Ergebnissen aus Katalysatorortests unter Standardtestbedingungen (Kapitel 6.3.1).

4.2. Stoff- und Wärmetransport im Advanced Temkin Reactor

Mittels Computational Fluid Dynamics (CFD) wurde sowohl der Stoff- als auch der Wärmetransport im neu entwickelten Advanced Temkin Reactor modelliert. Dazu wurde unter Nutzung des kommerziellen Softwarepakets *ANSYS 12.1* sowie *ANSYS 13.0* zunächst ein geometrisches Modell des Problems erstellt. Anschließend wurde dieses Modell unter Verwendung desselben Softwarepakets diskretisiert (Kapitel 2.8.1.3). Die Strömungssimulationen selbst wurden sowohl im Zwei- wie auch im Dreidimensionalen unter Verwendung des Fluent-Algorithmus, basierend auf der Finiten-Volumen-Methode, unter Verwendung des Zelleckpunkts- bzw. Zellzentrumsverfahrens, gelöst.

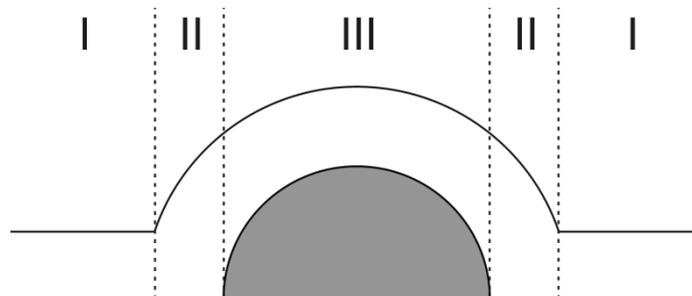


Abbildung 4.18 Unterteilung des Reaktors in drei Abschnitte einfacher Modellbeschreibungen, Rohrströmung mit konstantem Rohrdurchmesser (I), Rohrströmung mit variablem Rohrdurchmesser (II), Strömung im konzentrischen Ringspalt (III).

Für eine erste grobe Abschätzung des vorherrschenden Strömungsregimes wurde im Vorfeld der Simulationen ein stark vereinfachtes Modell des Reaktors durch Aneinanderreihung von einfachen bekannten Modellen zur Beschreibung der Strömungszustände verwendet. Dabei wurde der Reaktor in drei Sektionen unterteilt (Abbildung 4.18). Die Verbindungskanäle zwischen den einzelnen Kavitäten bilden eine Gruppe von Abschnitten, die sich als Rohre mit gleichbleibendem Querschnitt beschreiben lassen (Abschnitt I). Mit Beginn des kugelförmigen Hohlraums ist der Durchmesser des Rohres nicht mehr konstant (Abschnitt II). Hier wurde der Strömungszustand in Abhängigkeit der Auslenkung vom Hohlraumzentrum ortsaufgelöst mit variablem Innendurchmesser berechnet. In Abschnitt III, wo sich der Gasraum teilt und das Fluid um die Katalysatorkugel herum strömt, wurde vereinfacht von einer Strömung im konzentrischen Ringspalt ausgegangen.

Auch hier sind die Durchmesser der beiden begrenzenden Rohräquivalente nicht konstant, weshalb auch hier eine orts aufgelöste Reynoldszahl Re berechnet wurde (Abbildung 4.19). Als charakteristische Länge zur Berechnung entsprechend Gleichung 4.3 wurde der hydraulische Durchmesser (Gleichung 4.5) verwendet.^[236] Der Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit (Gleichung 4.4) wurde der Volumenstrom bei Standardtestbedingungen (Kapitel 6.3.1) zugrunde gelegt.

$$Re = \frac{w \cdot d_H}{\nu} \quad 4.3$$

$$w = \frac{\dot{V}}{A} \quad 4.4$$

$$d_H = \frac{4A}{U} \quad 4.5$$

Die berechneten Reynoldszahlen liegen im Bereich zwischen 90, im Bereich des um die Kugel strömenden Fluids (Abschnitt III), und 540, am Übergang zwischen Abschnitt I und II. Bei Zugrundelegung der Kriterien zur Abschätzung des Strömungsregimes entsprechend der Strömung im glatten Rohr mit einer kritischen Reynoldszahl von 2300^[237] ist davon auszugehen, dass in diesem Fall eine laminare Strömung vorliegt.

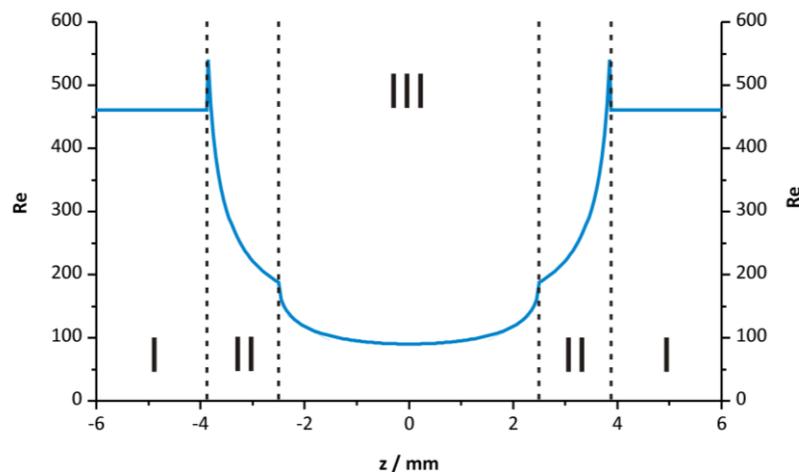


Abbildung 4.19 Abschätzung orts aufgelöster Reynoldszahlen in Abhängigkeit der Auslenkung z aus der Kugelmitte entlang der Reaktorachse.

4.2.1. Validierung des Simulationsmodells

Zur Validierung des verwendeten Modells wurde das experimentell ermittelte Verweilzeitverhalten des Reaktors mit vier Modulen à zehn Kugeln in Serie bei zwei unterschiedlichen Flüssen mit den Ergebnissen aus der Simulation verglichen. Unter der Annahme, dass durch die Änderung der Verbindungskanäle von quadratischem zu kreisförmigen Querschnitten keine wesentliche Änderung des Verweilzeitverhaltens ergeben sollte, wurde ein achsensymmetrisches 2D-Modell des Reaktors aufgestellt. Bei gleichbleibender Meshzellengröße lässt sich dadurch der benötigte Rechenaufwand je Simulation deutlich reduzieren. Der Radius der im Modell verwendeten zylindrischen Verbindungskanäle wurde dabei so gewählt, dass die Querschnittsfläche konstant bleibt. Der mögliche Einfluss der drei Fixierschienen auf die Verweilzeit wurde dabei ebenfalls zunächst als vernachlässigbar angesehen. Um die Verweilzeit des realen Versuchsaufbaus so genau wie möglich simulieren

zu können, wies das Modell zusätzlich zu den vier in Reihe geschalteten Reaktormodulen alle weiteren Volumina auf, die sich durch sämtliche Verbindungsstücke und Toträume im Detektor ergeben haben (Kapitel 6.8.1.1).

Unter Verwendung des laminaren Strömungsmodells wurde im transienten Modell Stickstoff gegen markierten Stickstoff mit völlig identischen Eigenschaften zum Zeitpunkt 0 mit einer Stufenfunktion, entsprechend einer Verdrängungsmarkierung, ausgetauscht.

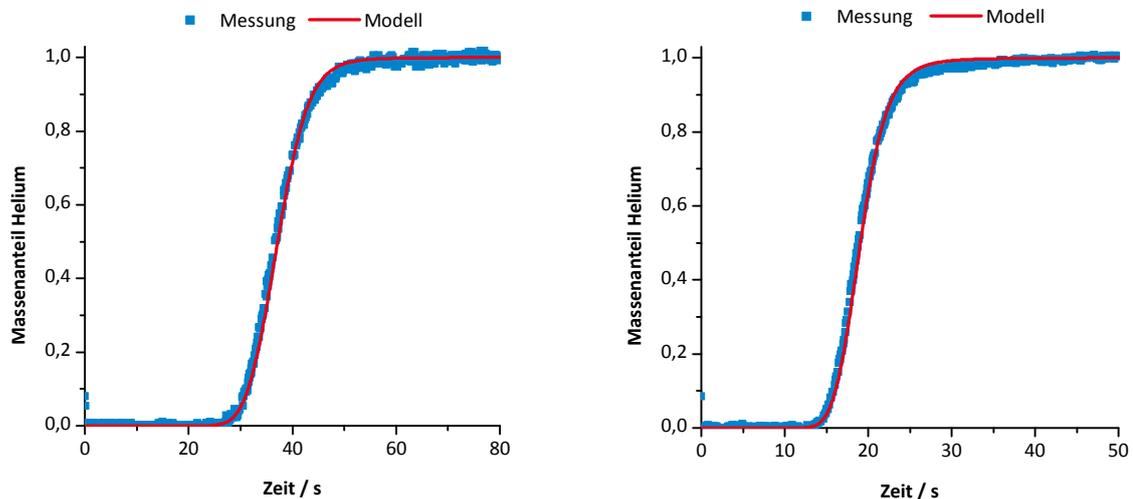


Abbildung 4.20 Ergebnisse aus der Bestimmung der Verweilzeit des Reaktors mit 4 Modulen mittels Verdrängungsmethode mit 20 mL min^{-1} (links) und 40 mL min^{-1} (rechts) im Vergleich zu den entsprechenden Simulationen der Verweilzeitsummenkurven.

Aufgrund des sehr komplexen Aufbaus und aus Mangel an Informationen vom Hersteller konnte die Verweilzeit und Rückvermischung im Detektor selbst nicht simuliert werden. Um diesem Einfluss Rechnung zu tragen, wurde die Ableitung des simulierten Antwortsignals am Austritt des Modells als Eingangsfunktion in einen weiteren Reaktor mit der Verweilzeitverteilungsfunktion des Detektors aufgefasst. Die Verweilzeitverteilung am Austritt des gesamten Systems folgt aus der Faltung der Eingangsfunktion mit der Verweilzeitverteilungsfunktion des Detektors.^[238] Die Ergebnisse dieser Faltung der Simulationsergebnisse mit den experimentell ermittelten Verweilzeitverteilungsfunktionen des Detektors ohne Reaktor sind in Abbildung 4.20 zusammengefasst.

Der Vergleich der Ergebnisse aus der Simulation für 20 mL min^{-1} und 40 mL min^{-1} mit den experimentell gemessenen Verweilzeit-Summenkurven führt zu hervorragenden Übereinstimmungen. Aus der Integration des 1. Moments der simulierten Verweilzeitverteilung wird die mittlere Verweilzeit bei dem jeweiligen Fluss erhalten, die für 20 mL min^{-1} einer Verweilzeit von $37,54 \text{ s}$ und für 40 mL min^{-1} von $19,43 \text{ s}$ entspricht.

4.2.2. Verweilzeitverhalten des Advanced Temkin Reactors

Nach erfolgreicher Validierung des verwendeten Modells zur Beschreibung des Verweilzeitverhaltens des Advanced Temkin Reactors wurde das Modell zur Vorhersage von Verweilzeitverteilungen bei verschiedenen Flüssen eingesetzt. Dabei wurde darauf verzichtet, den gesamten Reaktor mit vier in Serie geschalteten Reaktormodulen zu simulieren. Zum einen wird dadurch die Rechenzeit um etwa den Faktor vier verringert. Zum anderen kann das Verweilzeitverhalten von mehreren Modulen, entsprechend dem Vorgehen aus Kapitel 4.2.1, aus der Faltung der entsprechenden Anzahl an Modulen erhalten werden. Um Bedingungen zu simulieren, die dem tatsächlichen Verhalten unter Testbedingungen

möglichst nahe kommen, wurden die Simulationen für 413 K und 10 bar durchgeführt. Als Fluid diente weiterhin Stickstoff, der im Verdrängungsmarkierungsverfahren gegen markierten Stickstoff getauscht wurde (Kapitel 6.8.1.2).

Die simulierten Verdrängungsexperimente wurden sowohl für den Standardfluss von 560 NmL min^{-1} als auch für davon variierende Flüsse von 200 NmL min^{-1} , 400 NmL min^{-1} , 800 NmL min^{-1} und $1000 \text{ NmL min}^{-1}$ durchgeführt. Um einen möglichen Einfluss des verwendeten Turbulenzmodells auszuschließen, wurde in Ergänzung des laminaren Strömungsmodells zusätzlich das K- ω -Modell (Kapitel 2.8.1.4) zur Beschreibung von turbulenten Strömungen in Wandnähe verwendet. Ebenso wurde die Sensitivität der Ergebnisse hinsichtlich der Meshzellengröße untersucht, in dem die Anzahl der Zellen zwischen 43000 und 148000 variiert wurde. Desweiteren zeigte sich während der Simulationen, dass die zeitliche Schrittweite des transienten Modells einen großen Einfluss auf das Ergebnis besitzen kann. Deshalb wurde auch hier die Sensitivität des Ergebnisses durch Variation der Schrittweite um den Faktor 100 variiert.

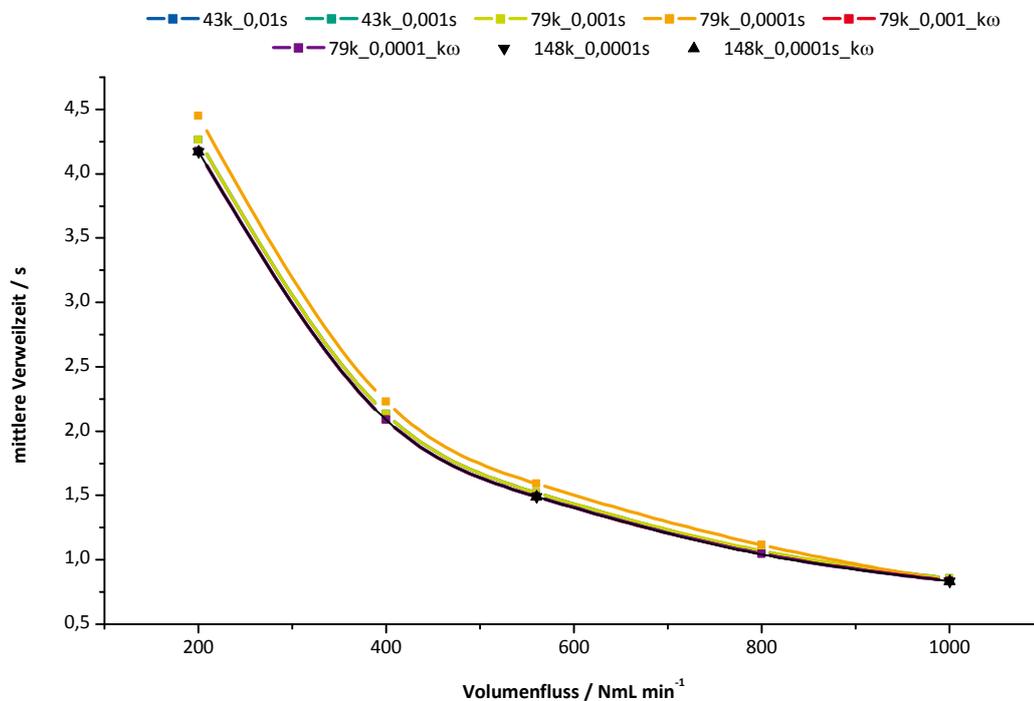


Abbildung 4.21 Mittlere Verweilzeiten in Abhängigkeit des Eingangsvolumenflusses, berechnet aus den simulierten Verweilzeitsummenkurven. Dargestellt sind die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse in Bezug auf die Anzahl der Zellen (43000-148000 Zellen), die zeitliche Schrittweite (0,01s-0,0001s) und das verwendete Strömungsmodell (k- ω -Modell bzw. Laminar).

Aus der Ableitung der simulierten Verweilzeitsummenkurven wurden Verweilzeitverteilungen erhalten. Aus der Berechnung des ersten Moments dieser Verteilung ergibt sich die mittlere Verweilzeit τ (Gleichung 4.6). Die Auftragung dieser mittleren Verweilzeiten in Abhängigkeit des Eingangsvolumenstroms (Abbildung 4.21) zeigte keine deutlichen Unterschiede, weder durch die Variation der Meshzellengröße, noch durch die Variation der Zeitschrittlänge oder des Turbulenzmodells. Insgesamt folgt der Verlauf exakt dem Verlauf der hydrodynamischen Verweilzeit, die sich aus dem Quotienten von Reaktorvolumen und realem Volumenstrom bei den betrachteten Bedingungen ergibt.

$$\tau = \int_0^{\infty} t \cdot E(t) dt \quad 4.6$$

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad 4.7$$

$$E(\theta) = \frac{N(N \cdot \theta)^{N-1}}{(N-1)!} \exp(-N \cdot \theta) \quad 4.8$$

$$E(\theta) = \frac{1}{2\theta} \sqrt{\frac{Bo}{\pi \cdot \theta}} \cdot \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2 Bo}{4\theta}\right] \quad 4.9$$

$$Bo = \frac{w \cdot L}{D_{ax}} \quad 4.10$$

Um den Reaktor hinsichtlich seines Verweilzeitverhaltens detaillierter zu charakterisieren, wurde, entsprechend dem Dispersionsmodell zur Beschreibung realer Reaktoren, die dimensionslose Bodensteinzahl Bo ermittelt. Diese Kennzahl beschreibt das Verhältnis zwischen Konvektion und Dispersion^[187] und ist ein Maß für den Grad der Rückvermischung in einem Reaktor. Dies geschah durch Anpassung von Gleichung 4.9 an die simulierte Verweilzeitverteilung in Abhängigkeit der normierten Verweilzeit θ .^[238]

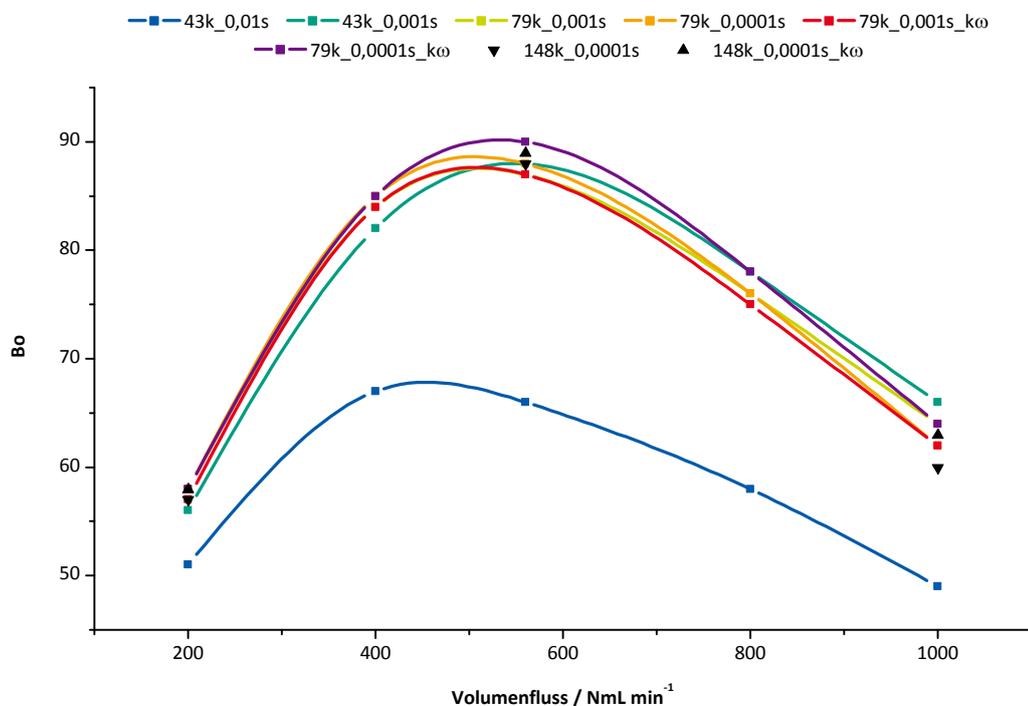


Abbildung 4.22 Ermittelte Bodensteinzahlen des Advanced Temkin Reactors bei Variation des Eingangsvolumenstroms. Dargestellt sind die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse in Bezug auf die Anzahl der Zellen (43000-148000 Zellen), die zeitliche Schrittweite (0,01s-0,0001s) und das verwendete Strömungsmodell (k- ω -Modell bzw. Laminar).

Die Auftragung der ermittelten Bodensteinzahlen in Abhängigkeit des Eingangsvolumenstroms (Abbildung 4.22) zeigt einen größeren Einfluss der benutzten Modelle, als es noch bei der mittleren Verweilzeit der Fall war. Es zeigt sich, dass alle verwendeten Modelle mit mindestens 43000 Zellen und einer Zeitschrittlänge von maximal 0,001 s zu ähnlichen Ergebnissen führen. Die größten Abweichungen werden bei Simulation der Strömung bei einem Eingangsvolumenstroms von 1000 NmL min⁻¹ berechnet. Für die übrigen Volumenflüsse werden maximale relative Abweichungen von 1,8 % beobachtet (Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1 Mittlere Bodensteinzahlen, Standardabweichungen und relative Abweichungen, berechnet aus den Ergebnisse aus Abbildung 4.22 ohne Berücksichtigung des Modells 43k_0,01s.

Eingangsvolumenstrom / NmL min ⁻¹	Bo	σ	rel. Fehler / %
200	57	0,8	1,4
400	84	1,2	1,5
560	88	1,1	1,2
800	77	1,3	1,8
1000	63	1,9	3,0

Die Auftragung der Bodensteinzahlen in Abbildung 4.22 zeigt deutlich, dass eine Verfeinerung des Diskretisierungsnetzes über eine Zellenanzahl von 79000 Zellen hinaus und eine weitere Verkürzung des Zeitschrittes zu 1·10⁻⁴ s nicht zu signifikant veränderten Ergebnissen führt. Auch der vergleichende Einsatz des K-ω-Modells zur besseren Simulation von möglicherweise turbulenter Strömung hatte keinen nennenswerten Einfluss auf die Bodensteinzahl. In Anbetracht der geringen Abweichungen der verschiedenen Modelle untereinander scheint die Simulation des Reaktors mit 79000 Zellen und einer Schrittdauer von 0,001 s bei Verwendung des laminaren Strömungsmodells für die Beschreibung des Strömungsverhaltens im Advanced Temkin Reactors Ergebnisse mit ausreichend hoher Genauigkeit zu liefern.

Aus denselben Verweilzeitsimulationen wurde zusätzlich die Anzahl N von in Kaskade geschalteten, kontinuierlich betriebenen Rührkesseln nach dem Zellenmodell berechnet. Die Ermittlung erfolgte hier durch Anpassung von Gleichung 4.8 an die normierte Verweilzeitverteilung, analog dem Vorgehen bei Bestimmung der Bodensteinzahl.^[238] Durch die Auftragung der Ergebnisse in Abhängigkeit der Eingangsvolumenströme (Abbildung 4.23) ergibt sich erwartungsgemäß ein ähnliches Bild wie bei der analogen Auftragung der Bodensteinzahlen. Die Simulation mit 43000 Zellen und einer Zeitschrittlänge von 0,01 s führt zu einer deutlich geringeren Anzahl von Zellen als für die übrigen Modelle. Diese weisen auch im Fall der Berechnung nach dem Zellenmodell nur eine relative Abweichung von maximal 3,2 % auf (Tabelle 4.2).

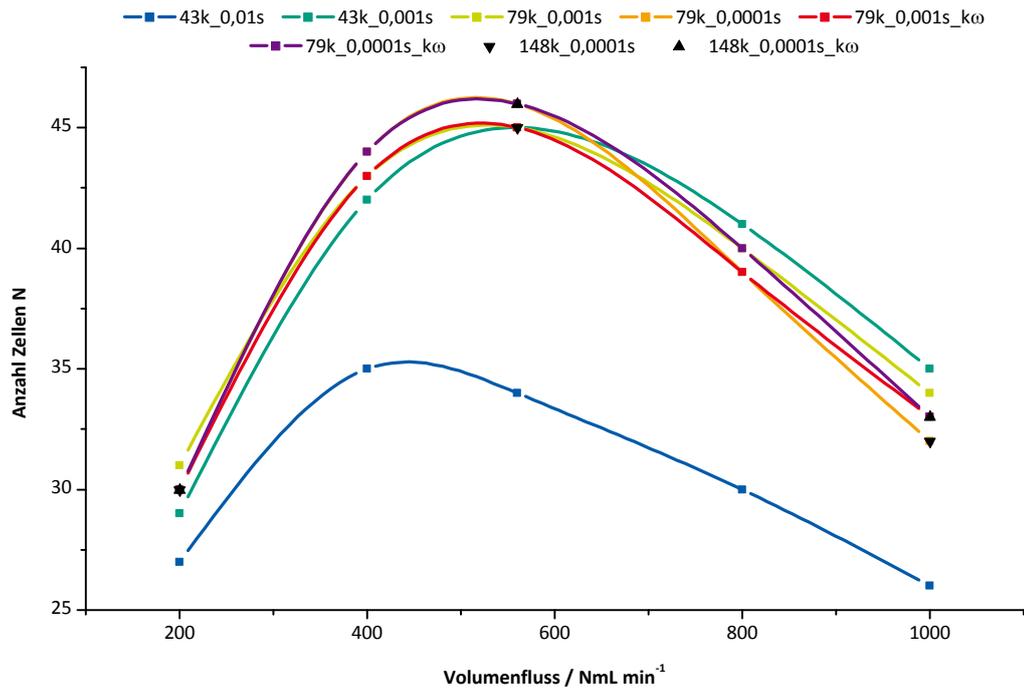


Abbildung 4.23 Ermittelte Anzahl von Zellen nach dem Zellenmodell, aufgetragen in Abhängigkeit des Eingangsvolumenstroms. Dargestellt sind die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse in Bezug auf die Anzahl der Zellen (43000-148000 Zellen), die zeitliche Schrittweite (0,01s-0,0001s) und das verwendete Strömungsmodell ($k-\omega$ -Modell bzw. Laminar).

Beide Beschreibungen der axialen Rückvermischung zeigen, dass sowohl nach dem Dispersionsmodell mit der Bodensteinzahl als auch nach dem Zellenmodell mit der Anzahl von Rührkesseln N ein Minimum im Bereich zwischen 400 NmL min^{-1} und 600 NmL min^{-1} durchlaufen wird. Am oberen und unteren Ende des untersuchten Eingangsvolumenstrombereichs ist das Ausmaß der Rückvermischung größer, d.h. der Anteil der axialen Dispersion im Vergleich zur Konvektion höher. Die Werte für Bodensteinzahl und Zellenanzahl N sind in guter Übereinstimmung mit dem einfachen Zusammenhang, dass die Bodensteinzahl bei hohen Werten etwa der zweifachen Zellenanzahl nach dem Zellenmodell entspricht.^[183]

Tabelle 4.2 Mittlere Zellenanzahl N nach dem Zellenmodell, Standardabweichungen und relative Abweichungen, berechnet aus den Ergebnisse aus Abbildung 4.23 ohne Berücksichtigung des Modells 43k_0,01s.

Eingangsvolumenstrom / NmL min ⁻¹	N	σ	rel. Fehler / %
200	30	0,6	1,9
400	43	0,8	1,9
560	45	0,5	1,2
800	40	0,8	2,1
1000	33	1,1	3,2

Der Wert der axialen Dispersion lässt sich entsprechend Gleichung 4.10 direkt aus der Bodensteinzahl berechnen. Als Reaktorlänge wurde vereinfacht die Länge entlang der Reaktorachse verwendet. Als Strömungsgeschwindigkeit wurde eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit benutzt, berechnet aus dem Volumenfluss bei Simulationsbedingungen und der mittleren Durchtrittsfläche. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.24 zusammengefasst.

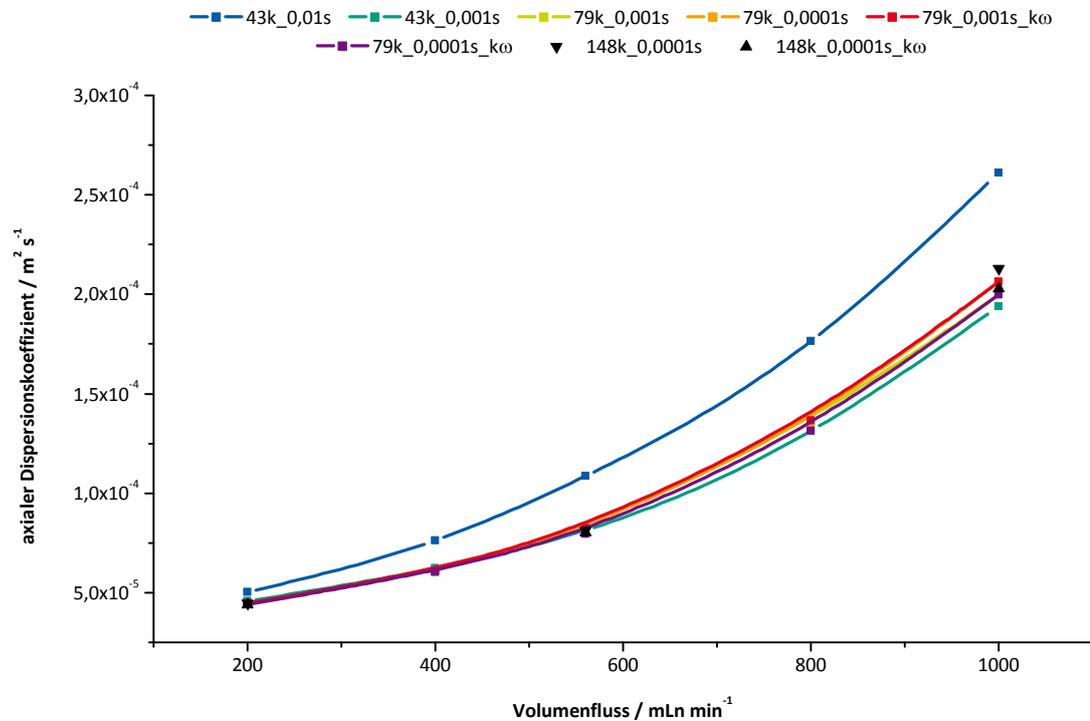


Abbildung 4.24 Axialer Dispersionskoeffizient in Abhängigkeit des Eingangsvolumenflusses, berechnet aus der Bodensteinzahl entsprechend Gleichung 4.10. Dargestellt sind die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse in Bezug auf die Anzahl der Zellen (43000-148000 Zellen), die zeitliche Schrittweite (0,01s-0,0001s) und das verwendete Strömungsmodell ($k-\omega$ -Modell bzw. Laminar).

Das Auftreten eines Maximums im Profil der Bodensteinzahl in Abhängigkeit des Volumenflusses wird in der Literatur auch für die laminare Strömung in Röhren mit kreisrundem Querschnitt beschrieben.^[238] Aus der Definition der Bodensteinzahl (Gleichung 4.10) wird deutlich, dass ein Maximum entstehen kann, wenn der axiale Dispersionskoeffizient schneller mit steigendem Volumenfluss ansteigt als die Axialgeschwindigkeit des Fluids. Während die Axialgeschwindigkeit linear mit dem Volumenstrom ansteigt, steigt der axiale Dispersionskoeffizient exponentiell mit dem Volumenfluss an. Entsprechend der von Taylor^[239] und Aris^[240] theoretisch abgeleiteten Beziehung (Gleichung 4.11) lassen sich axiale Dispersionskoeffizienten für laminare Strömungen im Leerrohr mit kreisrundem Querschnitt berechnen. Abbildung 4.25 zeigt einen Vergleich von berechneten Dispersionskoeffizienten mit den aus der Simulation ermittelten Werten. Dabei wurde bei einem konstanten Diffusionskoeffizient von $3,75 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ verschiedene Radien zur Berechnung herangezogen. Zum einen wurde der Einlasskanalradius des zweidimensionalen Modells mit 1,13 mm verwendet. Zum anderen wurde ein über die gesamte Reaktorlänge gemittelt Gasraumrohrradiusäquivalent aus dem Gesamtfluidvolumen mit einem Radius von 2,55 mm berechnet und eingesetzt. Die ermittelten Werte der axialen Dispersion liegen zwischen diesen beiden Annahmen. Durch Anpassung des Radius in Gleichung 4.11 an die simulierte Dispersionskoeffizienten wird ein Radius von 1,505 mm erhalten, was in diesem Fall in etwa

der Hälfte des über die Länge gemittelten hydraulischen Durchmessers von 3,2 mm entspricht.

$$D_{ax} = D_m + \frac{u^2 \cdot d_R^2}{192 \cdot D_m} \quad 4.11$$

Der Vergleich des entsprechenden Graphen mit den ermittelten Werten des axialen Dispersionskoeffizienten zeigt, dass die axiale Rückvermischung im ATR bei Flüssen bis etwa 900 NmL min^{-1} geringer ist, als in einem laminar durchströmten Rohr des entsprechenden Durchmessers. Bei steigenden Volumenflüssen weicht der Graph vom Verhalten eines laminar durchströmten Leerrohrs deutlich zu höheren Dispersionskoeffizienten ab (Abbildung 4.25).

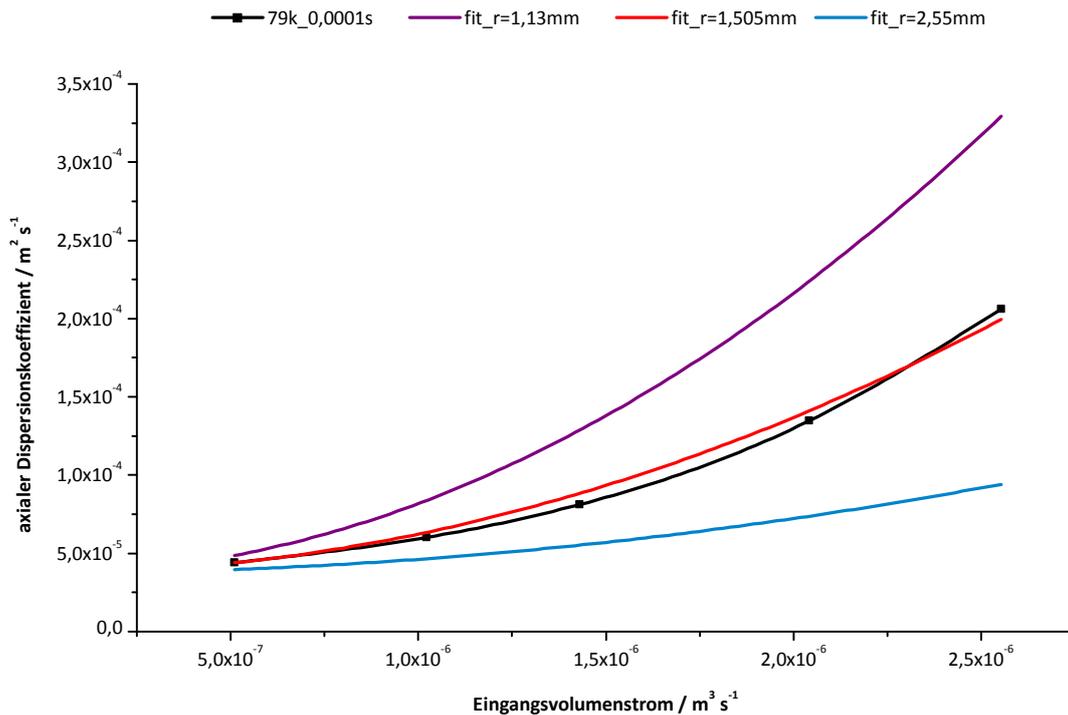
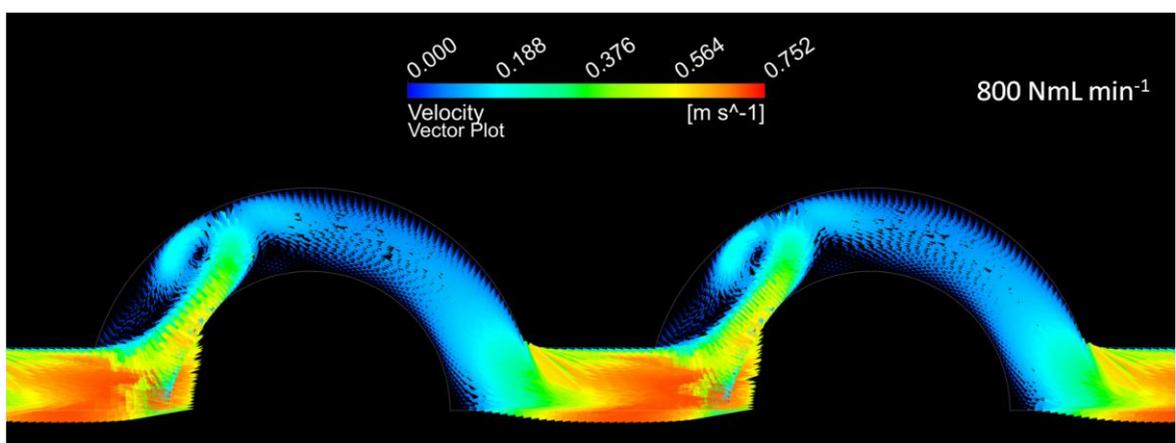
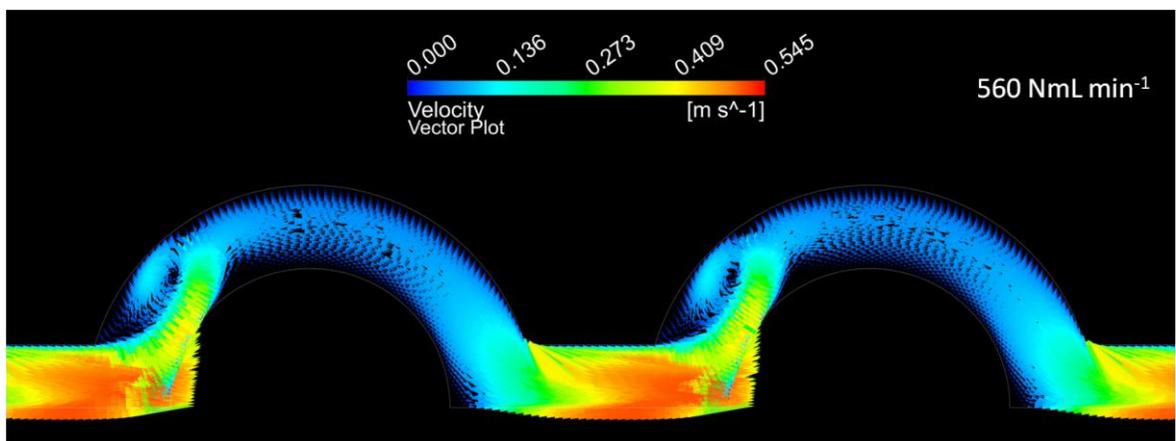
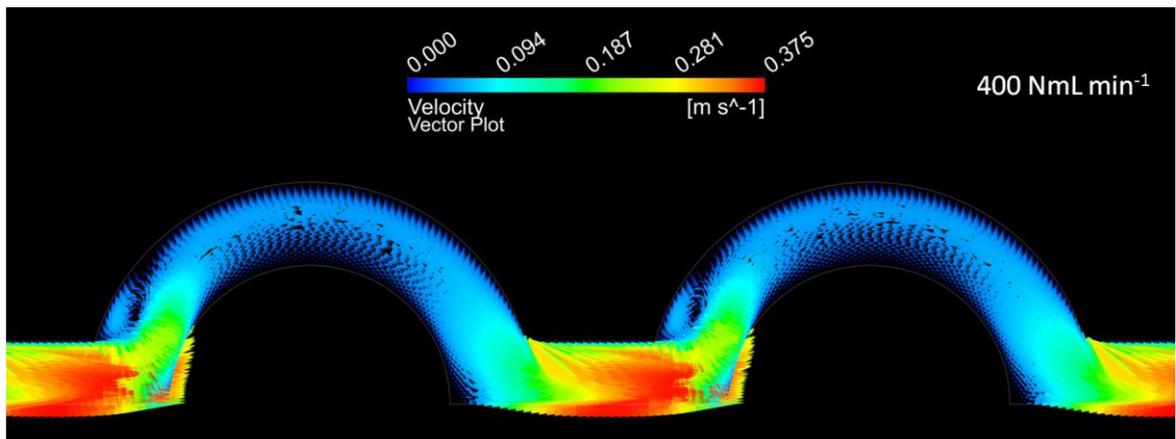
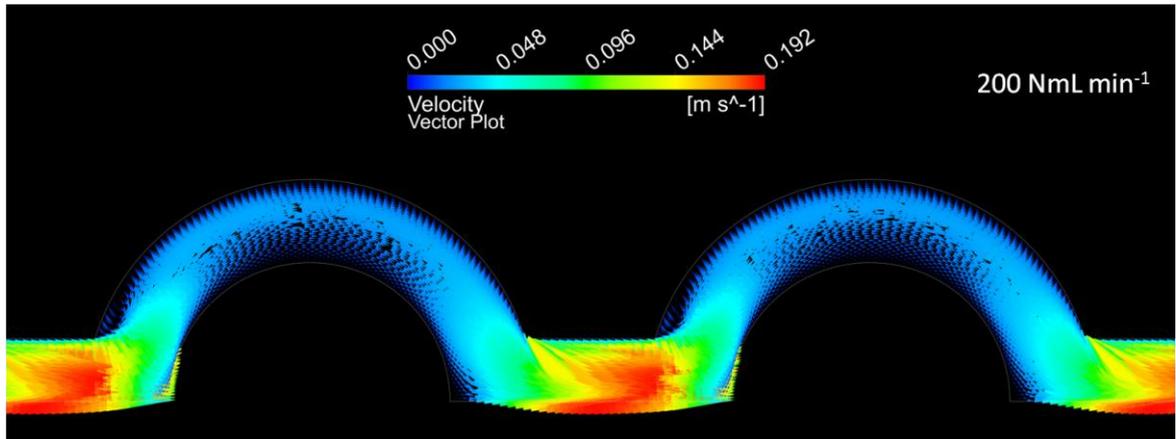


Abbildung 4.25 Vergleich berechneter axialer Dispersionskoeffizienten im laminar durchströmten Leerrohr mit den aus der Simulation ermittelten Werten in Abhängigkeit des Volumenflusses; die Berechnung erfolgte mit dem Eintrittskanalradius $r=1,13 \text{ mm}$, einem über die Reaktorlänge gemittelten Radius $r=2,55 \text{ mm}$ und einem aus der Anpassung von Gleichung 4.11 ermittelten Radius $r=1,505 \text{ mm}$; als Diffusionskoeffizient wurde in allen Fällen der Wert $3,75 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ verwendet.

Dies ist darauf zurückzuführen, dass zu der im laminar durchströmten Leerrohr auftretenden Rückvermischung durch molekulare Diffusion und dem radialen Strömungsprofil im ATR zusätzlich Wirbelbildung im Eintrittsbereich einer jeden Kavität zur Rückvermischung beiträgt. Diese Wirbelbildung ist umso stärker, desto höher der Eingangsvolumenstrom ist (Abbildung 4.26).



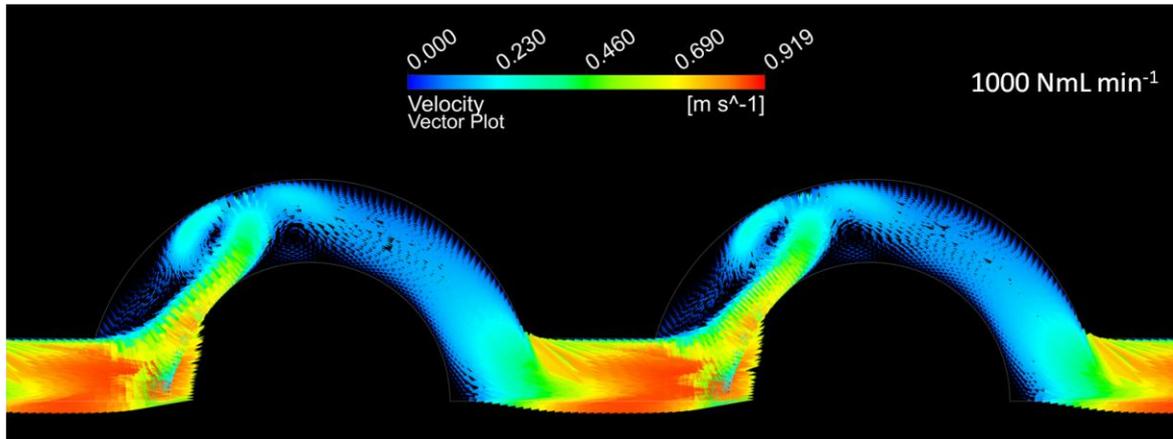


Abbildung 4.26 Vergleich der Geschwindigkeitsfelder in Abhängigkeit des Eingangsvolumenstroms, Richtung und Betrag der Geschwindigkeit sind als Vektorpfeile dargestellt, der Betrag der Geschwindigkeit ist zusätzlich farbig indiziert, farbige Bereiche außerhalb des Fluidraums (weiße Begrenzungslinie) sind Folge der Vektorendarstellung.

Der Vergleich der Geschwindigkeitsfelder in Abhängigkeit des Eingangsvolumenstroms zeigt deutlich, dass das Ausmaß der Rückvermischung mit steigender Strömungsgeschwindigkeit zunimmt. Im Fall von 200 NmL min^{-1} ist noch keine Wirbelbildung im Eintrittsbereich der Kavität zu erkennen. Bereits bei 400 NmL min^{-1} bildet sich direkt am Übergang zwischen Kavität und Verbindungs kanal ein Wirbel aus, dessen Ausmaß mit steigender Geschwindigkeit zunimmt. Der Beitrag zur Rückvermischung wird durch Darstellung der Axialgeschwindigkeitsfelder verdeutlicht (Anhang viii, Abbildung V.27). Für 200 NmL min^{-1} wird eine minimale Axialgeschwindigkeit von $0,006 \text{ m s}^{-1}$ berechnet, was bedeutet, dass praktisch keine Wirbel zu erwarten sind. Mit steigenden Volumenströmen werden jedoch immer größere Axialgeschwindigkeiten entgegen der Strömungsrichtung berechnet.

Zusätzlich zu den Wirbeln im Eintrittsbereich in die Kavitäten wird ab 800 NmL min^{-1} in der Nähe des Scheitels der Kugel die Entwicklung eines weiteren kleineren Wirbels beobachtet. Der Abgleich mit dem Axialgeschwindigkeitsfeld bestätigt diese Beobachtung. Diese Wirbel tragen bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten zusätzlich zum Ausmaß der Rückvermischung bei.

Der Vergleich mit den Arbeiten von Arvandan et al. bestätigt die Simulationsergebnisse.^[208] Auch dort wird von den Wirbeln im Bereich des Kavitätseingangs berichtet. Zusätzliche Wirbelbildung bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten oder annähernd wirbelfreie Strömung bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten werden jedoch mangels Variation der Volumenflüsse nicht beschrieben.

$$Pe_{ax} = \frac{u_0 \cdot L_c}{D_{ax}} \quad 4.12$$

In der Praxis werden Bodensteinzahlen von $Bo > 100$ als ausreichend angesehen, um bei einer Reaktorauslegung mit hinreichender Genauigkeit von einem idealen Strömungsrohr ausgehen zu können.^[187] Die ermittelten Bodensteinzahlen des ATR mit zehn Kugeln sind mit $Bo > 84$ im Bereich von $400\text{-}600 \text{ NmL min}^{-1}$ ähnlich hoch. Damit verhält sich der ATR ähnlich wie ein technisches Strömungsrohr. Der Vergleich mit einem angenommenen Festbettreaktor mit vergleichbarer GHSV, aber den geforderten Abmessungen von 10-fachem Katalysatordurchmesser als Durchmesser und 30-fachem Kugeldurchmesser in der Länge zeigt, dass der Advanced Temkin Reactor mit zehn Kugeln ebenbürtige Stofftransporteigenschaften besitzt.

Bei Annahme der für einen Festbettreaktor maximal erreichbaren effektiven Péclet-Zahl^[241] von $Pe_{ax} = 2$ ergibt sich gemäß Gleichung 4.12 ein axialer Dispersionskoeffizient von $8,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Damit weist ein einzelnes ATR Reaktormodul mit zehn Kugeln bei Durchflüssen maximaler Bodenstein-Zahl mit einem axialen Dispersionskoeffizienten von $8,14 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ eine geringere axiale Rückvermischung auf als ein entsprechender Festbettreaktor.

Durch das Aneinanderreihen von mehreren solcher ATR ergibt sich die Verweilzeitverteilung durch das Falten der einzelnen Übertragungsfunktionen, was zu einer Verbreiterung der Verweilzeitverteilung und damit zu sinkenden Bodensteinzahlen führt.^[208] Anders als im Fall von Festbettreaktoren führt eine Verlängerung des Katalysatorbetts hier zu einer Erhöhung der axialen Dispersion. Grund dafür ist, dass die einzelnen Kavitäten nicht wie von Temkin et al. postuliert als ideal vermischter Rührkessel wirken.^[177] Die Ermittlung einer zur Bestätigung des Postulats viel zu hohen Anzahl von in Reihe geschalteten idealen Rührkesseln nach dem Zellenmodell beweist das. Vielmehr wird nur ein Teil des Gasstroms durch die Wirbelbildung rückvermischt, was bei steigender Anzahl von Kugeln zu einer steigenden axialen Dispersion führt. Selbiges muss aufgrund des Geschwindigkeitsfeldes (Anhang ix, Abbildung V.28) auch bereits für den Temkin Reactor gelten. Dabei ist allerdings davon auszugehen, dass die Bodensteinzahl höher liegen sollte als in einem vergleichbaren ATR, weil entsprechend dem Geschwindigkeitsfeld zu urteilen fast der gesamte Gasstrom an den Katalysatoren vorbeiströmt, ohne große Wirbel zu verursachen.

4.2.3. Strömungssimulation inklusive Lösung der Energiebilanz

4.2.3.1. Ermittlung der freiwerdenden Reaktionswärme

Im Hinblick auf die Anwendung des Advanced Temkin Reactors für die Testung von Katalysatoren stark exothermer Reaktionen wurde der Reaktor zusätzlich unter Lösung der Energiebilanz thermisch charakterisiert. Um die Frage zu beantworten, wie effektiv der Reaktor die entstehende Reaktionswärme über die Reaktorwand abführen kann, muss zunächst eine angemessene Reaktionswärme definiert werden. Weil für das untersuchte Katalysatorsystem keine kinetischen Daten zur Verfügung standen, wurde der Quellterm durch die Messung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten ermittelt. Dazu wurden die Ausbeuten der beiden wichtigsten Produkte, des Wunschprodukts Vinylacetat und des Hauptnebenprodukts Kohlendioxid, in Abhängigkeit der eingesetzten Kugelanzahl gemessen (Kapitel 6.3.2). Die Ergebnisse der Experimente sind in Abbildung 4.27 zusammengefasst.

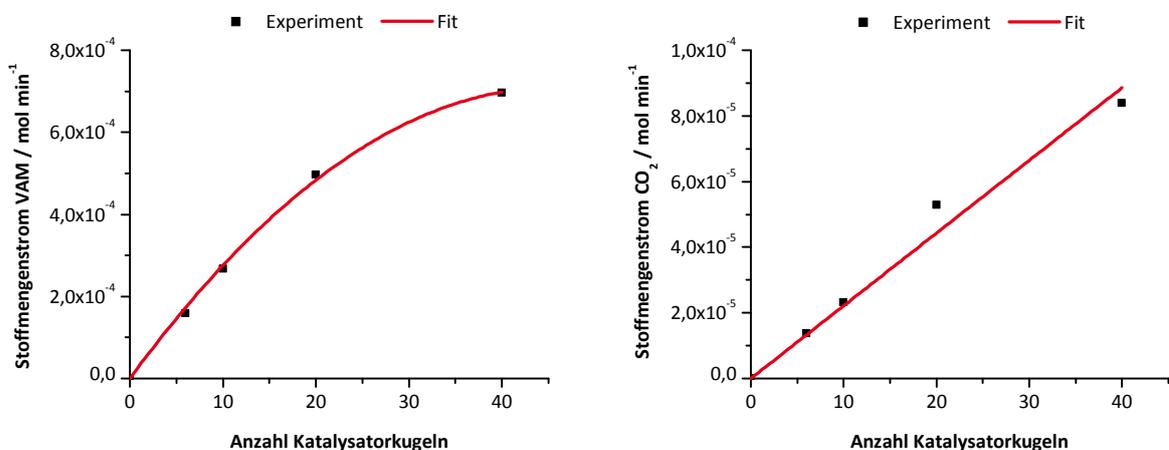


Abbildung 4.27 Stoffmengenströme von VAM und CO₂ in Abhängigkeit der eingesetzten Katalysatorkugelanzahl bei Versuchsdurchführung entsprechend Kapitel 6.3.2.

Die Daten wurden im Fall des Vinylacetats mit einem Polynom 2. Grades und im Fall des Kohlendioxids mit einer linearen Funktion angepasst. Aus der Ableitung der Fitfunktion an der jeweiligen Stelle lässt sich die effektive Reaktionsgeschwindigkeit für jede Katalysator-kugel abschätzen. Über die Reaktionsenthalpie bei Reaktionsbedingungen lässt sich die freiwerdende Reaktionswärme näherungsweise berechnen. Die Ergebnisse dieser Abschätzung sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Abschätzung der Reaktionswärme aus den effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten entlang des Reaktors.

Kugel	$r_{\text{VAM,eff}}$ / $10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$	$r_{\text{CO}_2,\text{eff}}$ / $10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$	Q_{VAM} / 10^{-2} W	Q_{CO_2} / 10^{-2} W	Q_{ges} / W	Quellterm / 10^6 W m^{-3}
1	30,28	2,21	8,98	4,87	0,139	12,50
2	29,60	2,21	8,78	4,87	0,137	12,31
5	27,58	2,21	8,18	4,87	0,131	11,77
10	24,21	2,21	7,18	4,87	0,121	10,87
20	17,47	2,21	5,18	4,87	0,101	9,07
40	3,99	2,21	1,18	4,87	0,061	5,46

Die Bildung von Kohlendioxid via Totaloxidation trägt durch ihre stark negative Reaktionsenthalpie von $-1323 \text{ kJ mol}^{-1}$,^[242] im Vergleich zu -178 kJ mol^{-1} ^[13] für die Reaktion zu VAM, trotz der geringen Ausbeute, maßgeblich zur entstehenden Reaktionswärme bei. Nach etwa 20 Kugeln ist die Reaktionswärme, die aus der Totaloxidation folgt, etwa genauso groß, wie die aus der Hauptreaktion. Unter der Vereinfachung, dass die Reaktionswärme gleichmäßig in der aktiven Schale entsteht, wurde sie als konstanter volumennormierter Quellterm implementiert (Kapitel 6.8.1.3, Gleichung 6.6). Deshalb muss die Reaktionswärme auf das Volumen der aktiven Schale bezogen werden. Dabei wurde von einer idealen Kugel mit einer Schalendicke von $150 \mu\text{m}$ (verwendeter Katalysator: B, Anhang iv) ausgegangen.

4.2.3.2. Achsensymmetrisches 2D-Modell

Unter Ausnutzung der Achsensymmetrie bei Vernachlässigung der Asymmetrie der Verbindungskanäle und des Einflusses der drei Fixierschienen, die in die Kavitäten hinein ragen, wurde zur Simulation der Wärmebilanz im Reaktor dasselbe geometrische Modell mit zehn Kugeln benutzt, wie zuvor zur Simulation des Verweilzeitverhaltens (Kapitel 6.8.1.3). Um das reale Vergleichsexperiment so detailliert wie möglich abzubilden, wurden zusätzlich Thermoelemente am Ein- und Ausgang des Reaktors hinzugefügt. Diese Thermoelemente wurden vereinfacht als Stäbe modelliert, bestehend aus dem Mantelmaterial. Der Abstand zwischen Thermoelementen und erster respektive letzter Katalysator-kugeloberfläche beträgt $0,3 \text{ mm}$. Als Modellfluid wurde eine virtuelle Spezies generiert, die die Stoffeigenschaften der Eduktgasmischung simuliert. Die Simulation selbst erfolgte ohne Reaktion, das bedeutet ohne Änderung der Stoffeigenschaften durch Änderung der Stoffanteile. Die Stoffeigenschaften der virtuellen Mischungsspezies erfolgte durch gewichtete Mittelung der Einzelkomponenteneigenschaften (Kapitel 6.8.3). Die Ergebnisse der Simulation sind in Abbildung 4.28 dargestellt.

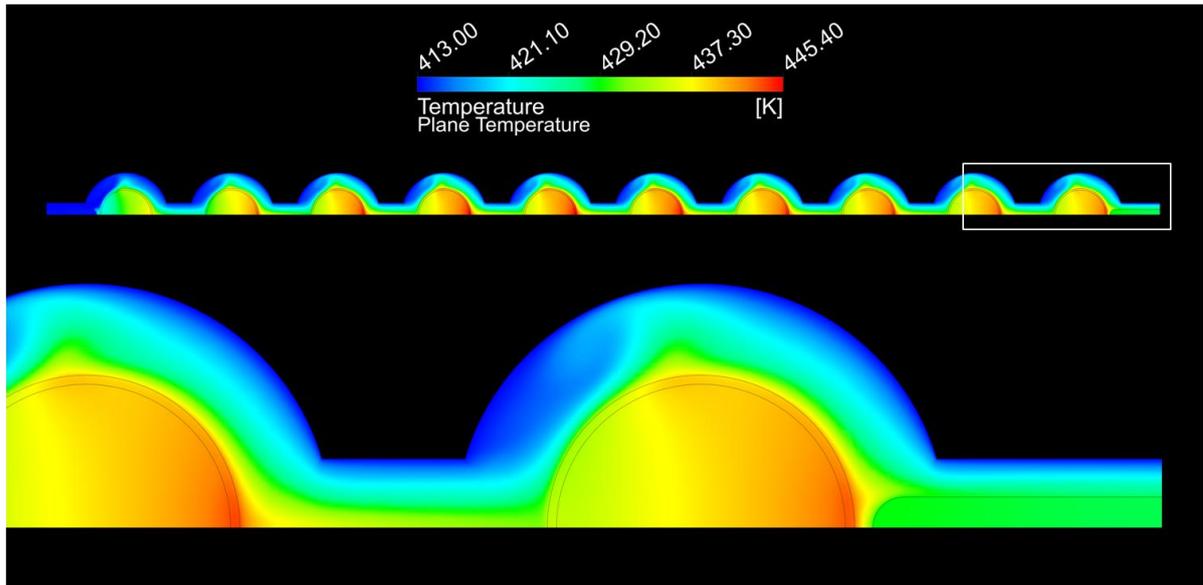


Abbildung 4.28 Temperaturfeld im achsensymmetrischen 2D-Modell des Advanced Temkin Reactors (oben) und Ausschnitt aus selbigem Temperaturfeld entsprechend der Markierung (unten), Modell mit 560 NmL min^{-1} Eingangsvolumenstrom simulierter Eduktgasmischung bei 413 K und 10 bar, Reaktionswärmen entsprechend Kapitel 4.2.3.1, rote Bereiche markieren Zonen hoher Temperatur, blaue Bereiche Zonen geringer Temperatur.

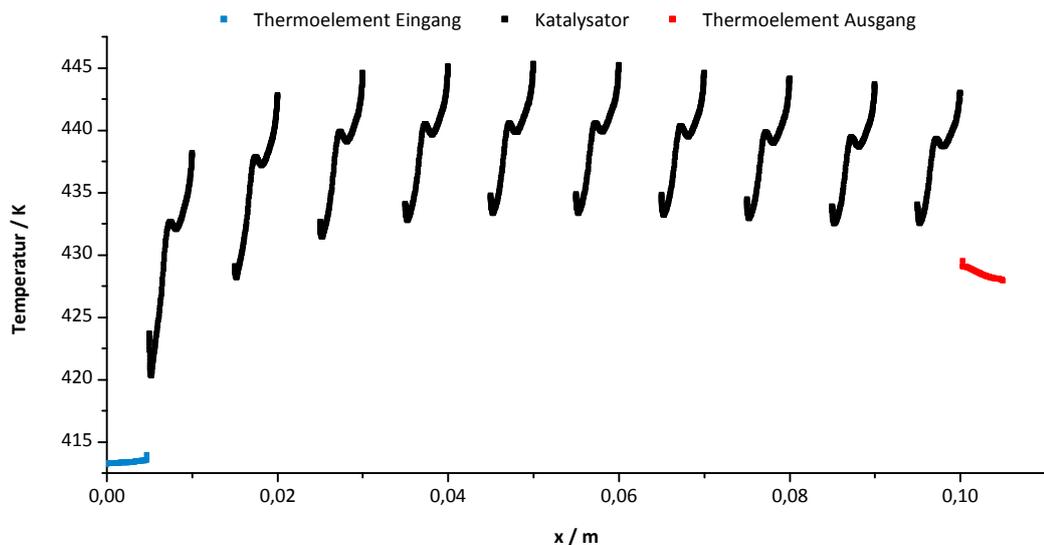


Abbildung 4.29 Ortsaufgelöste Oberflächentemperaturen der Katalysatorkugeln sowie der beiden Thermolemente am Ein- und Ausgang des Reactors entlang der Reactorachse.

Sowohl Temperaturfeld als auch die Auftragung der Oberflächentemperaturen (Abbildung 4.29) zeigen deutlich, dass sich ein Hotspot im Bereich der 6. Kugel ausbildet. Es werden maximale Katalysatoroberflächentemperaturen von 445 K berechnet, die 32 K über der Reaktorwandtemperatur liegen. Nach dem Hotspot sinkt die maximale Oberflächentemperatur der folgenden Katalysatorkugeln sukzessive auf etwa 443 K ab. Diese maximalen Oberflächentemperaturen treten in Strömungsrichtung am hinteren Ende der Kugel auf, mit einem Schweif entlang der Reactorachse. Wie Abbildung 4.28 deutlich zeigt, werden diese Temperaturen aber nicht durch das an dieser Stelle positionierte Thermolement gemessen. Es werden deutlich niedrigere Temperaturen gemessen, die sich aus der Wärmeleitung des Thermolementmantels und der Fluidtemperatur im Reaktoraustragskanal ergibt.

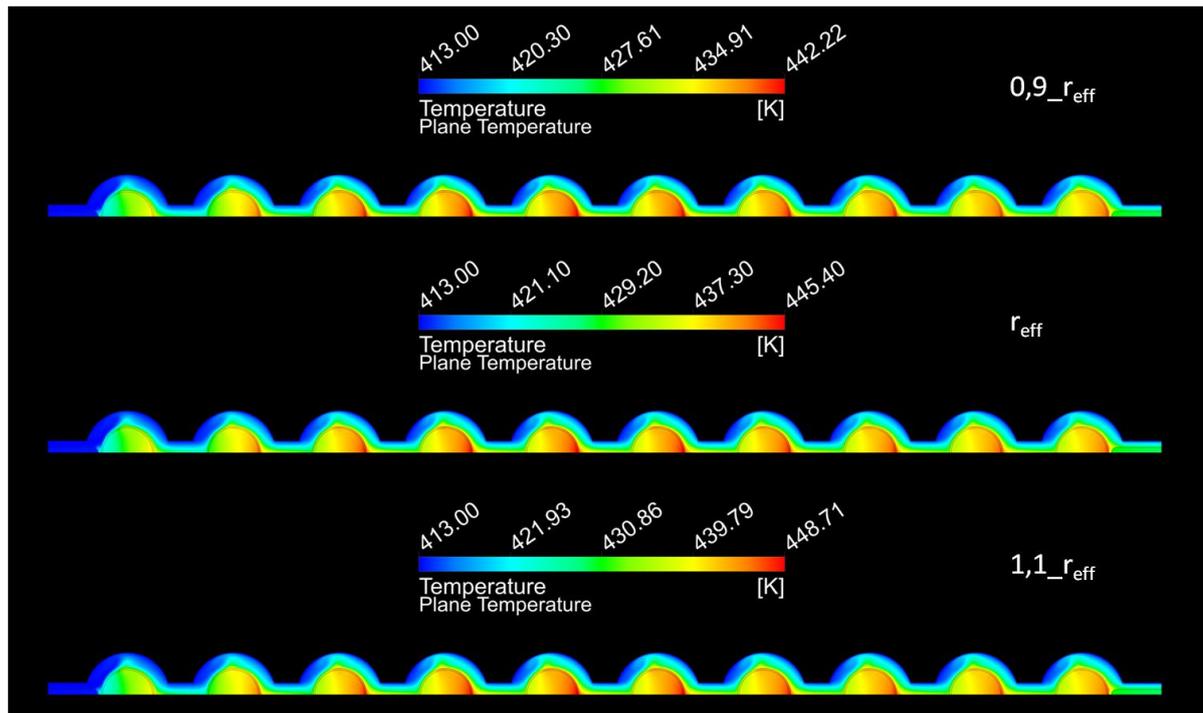


Abbildung 4.30 Temperaturfeld im achsensymmetrischen 2D-Modell unter Variation der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit mit $\pm 10\%$, Modell mit 560 NmL min^{-1} Eingangsvolumenstrom simulierter Eduktgasmischung bei 413 K und 10 bar , rote Bereiche markieren Zonen hoher Temperatur, blaue Bereiche Zonen geringer Temperatur.

Der Abgleich der Simulation mit der gemessenen Temperatur des Vergleichsexperiments am Reaktorausgang führt zu einer deutlichen Differenz. Im Fall der Simulation ist die Temperatur der Thermoelementsoberfläche $11,9 \text{ K}$ wärmer als real gemessen. Um zu prüfen, wie sich ein Messfehler bei der Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit und damit der freiwerdenden Reaktionsenthalpie auf die Oberflächentemperatur des Ausgangsthermoelements auswirkt, wurde die Sensitivität durch Variation der freiwerdenden Reaktionswärme mit $\pm 10\%$ überprüft. Die Ergebnisse dieser Sensitivitätsanalyse sind in Abbildung 4.30 zusammengefasst.

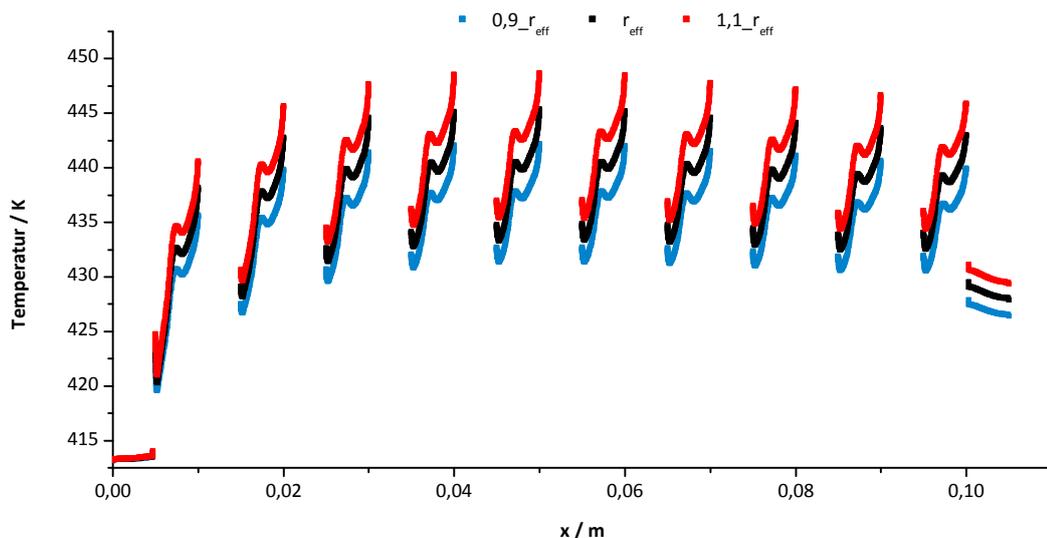


Abbildung 4.31 Vergleich der orts aufgelösten Oberflächentemperaturen der Katalysatorkugeln und Thermoelemente unter Variation der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Vergleich der maximalen Temperaturen im Reaktor zeigt, dass die Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit um 10 % lediglich zu einer Verringerung von 3 K führt. Der Einfluss auf die Temperatur des Ausgangsthermoelements ist noch geringer. Die Reduktion bzw. Erhöhung der freiwerdenden Reaktionswärme führte nur zu einer Temperaturerniedrigung respektive Erhöhung von jeweils 1,6 K an der Oberfläche der Thermoelemente (Abbildung 4.31).

4.2.3.3. 3D-Modell

Da die Ergebnisse der Simulation unter der Annahme von Achsensymmetrie die experimentell gemessenen Temperaturen am Reaktorausgang nicht wiedergeben konnten, wurde das Modell dahingehend erweitert, dass der Einfluss der Fixierschienen nicht mehr als vernachlässigbar erachtet und folgedessen im Modell abgebildet wurde. Durch die Aufnahme der Fixierschienen wurde die Symmetrie auf eine C_3 -Rotationssymmetrie reduziert. Zusätzlich wurden die Verbindungskanäle mit kreisrundem Querschnitt gegen die real existierenden Kanäle mit quadratischem Querschnitt getauscht. Daraus ergab sich ein dreidimensionales Modell (Kapitel 6.8.1.4), das eine Spiegelebene entlang einer der Fixierschienen besitzt.

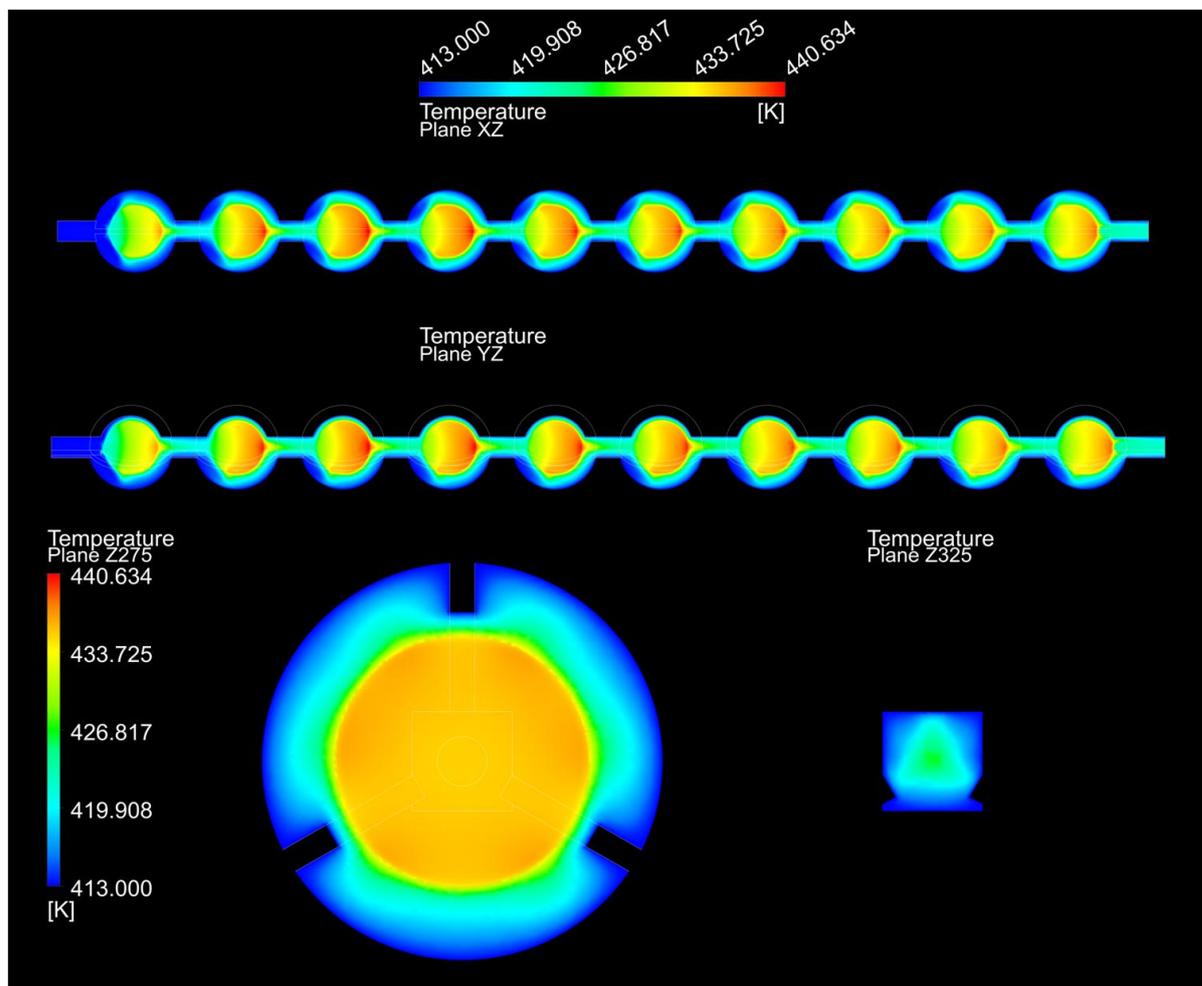


Abbildung 4.32 Temperaturfeld im 3D-Modell, dargestellt sind der Querschnitt in xz-Ebene (oben), yz-Ebene (mitte) und in xy-Ebene in Höhe der Kugelmitte der 3. Katalysatorkugel (unten links) und in Höhe der Kanalmitte nach der 3. Kugel (unten rechts), Modell mit 560 NmL min^{-1} Eingangsvolumenstrom simulierter Eduktgasmischung bei 413 K und 10 bar, rote Bereiche markieren Zonen hoher Temperatur, blaue Bereiche Zonen geringer Temperatur.

Trotz der Erkenntnisse aus den 2D-Studien, dass eine ausreichend genaue Beschreibung der Strömungsverhältnisse bei einer Zellenkantenlänge von 0,05 mm gegeben ist, wurde im Dreidimensionalen die Zellengröße auf 0,1 mm festgesetzt, weil die vorhandene Rechnerleistung keine feinere Diskretisierung zuließ. Das Ergebnis der Simulation des Temperaturfeldes im 3D-Modell ist in Abbildung 4.32 dargestellt. Im Vergleich mit dem achsensymmetrischen 2D-Modell kann man deutlich erkennen, dass durch die Implementierung der Fixierschienen eine vergrößerte Austauschfläche entsteht und mehr Wärme an die Reaktorwand abgegeben werden kann. Zudem entsteht erwartungsgemäß um die Katalysatorkugel ein nicht rotationssymmetrisches Temperaturfeld. Aufgrund des Wechsels zu Verbindungskanälen mit quadratischem Querschnitt und durch die noch in den Fluidraum hinein ragenden Fixierschienen wird ein dreieckiges Temperaturfeld ausgebildet.

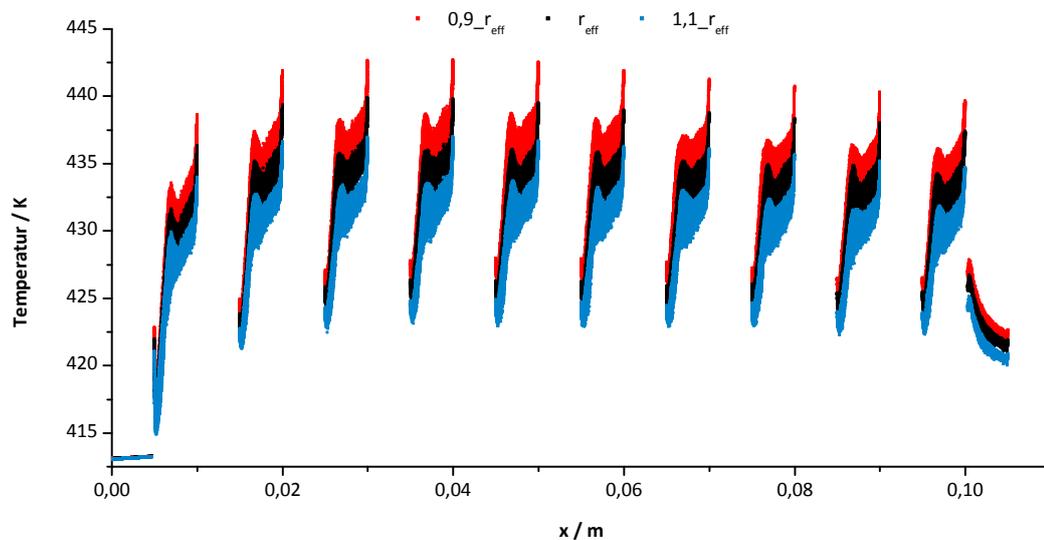


Abbildung 4.33 Vergleich der orts aufgelösten Oberflächentemperaturen der Katalysatorkugeln und Thermoelemente unter Variation der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit im 3D-Modell.

Vergleicht man die orts aufgelösten Oberflächentemperaturen des achsensymmetrischen 2D-Modells mit denen des 3D-Modells, ist bei 3D eine deutliche Verschiebung des Hot-Spots in Richtung Reaktoranzug zu beobachten. Während im 2D-Modell noch für die 6. Kugel die höchsten Oberflächentemperaturen berechnet wurden, besitzen im Fall des 3D-Modells die Kugeln 3 und 4 die heißesten Oberflächen. Das bedeutet, dass die Fixierschienen und zu einem geringeren Anteil die Geometrie der Verbindungskanäle, zumindest auf den Wärmetausch, einen deutlichen Einfluss besitzen. Angesichts der Tatsache, dass die Reaktionsenthalpie mit jeder weiteren Katalysatorkugel abnimmt, unterstreicht die Verschiebung des Hot-Spots in Richtung Reaktoranzug die Beobachtung, dass durch die Fixierschienen mehr Wärme über die Wand abgeführt werden kann. So wird der Punkt, an dem gebildete und über die Wand abgeführte Wärme gleich groß sind, früher erreicht.

Die durch den Hot-Spot ausgebildete Temperaturerhöhung ist, wie auch schon beim zweidimensionalen Modell, aber relativ gering. Vergleicht man die einzelnen Kugeln miteinander, so liegen im 100 %-Fall, abgesehen von der ersten Kugel, alle Temperaturen in einem Fenster von 1,7 K zwischen der höchsten und der niedrigsten. Es stellt sich also eine im Vergleich zur Reaktorwand um etwa 20 K erhöhte Katalysatoroberflächentemperatur ein. Über die Länge des Reaktors betrachtet ist die Temperatur des Katalysators aber relativ konstant.

Auch der Vergleich der Temperaturen der Thermoelemente am Ausgang des Reaktors zeigt, dass im Fall des 3D-Modells mehr Wärme über Leitung durch die Reaktorwand abgeführt wird. Die maximale Thermoelementtemperatur sank von 429,6 K auf 426,8 K. Die Differenz zwischen experimentell gemessener Temperatur am Ende des Reaktors und der Simulation verkleinerte sich im Vergleich zum 2D-Modell (Tabelle 4.4). Die Sensitivitätsprüfung der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit führte auch in diesem Fall zu dem Ergebnis, dass die Temperaturen nur in sehr geringem Maße von einem möglichen Fehler der experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten abhängig sind. Es ergab sich eine Differenz von 1,1 K ($1,1_{r_{\text{eff}}}$) bzw. 1,6 K ($0,9_{r_{\text{eff}}}$) im Vergleich zur unveränderten Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} .

Tabelle 4.4 Vergleich der simulierten Temperaturen für das achsensymmetrische 2D-Modell und das 3D-Modell, verglichen sind die Werte für die experimentell ermittelte effektive Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} .

Modell	T_{max}	Ort	T_{max}	T
	Katalysator	Hot-Spot	$T_{E_{\text{aus}}}$	$\Delta(\text{Modell-Exp.})$
	/ K	/ Kugel	/ K	/ K
2D_axisym	445,4	6	429,6	11,9
3D	440,0	3-4	426,8	9,1

Da die gemessene Temperatur des Thermoelements maßgeblich von der Fluidtemperatur im Ausgangsbereich, also entlang des Thermoelements, und nicht von der Fluidtemperatur in unmittelbarer Nähe zur Katalysatoroberfläche abhängig ist (Kapitel 4.2.3.2), wäre möglich, dass in beiden Fällen ein zu geringer Wärmetransport durch die Reaktorwand berechnet wurde. Ein größerer Wärmeübergangskoeffizient würde zu niedrigeren Fluid-Temperaturen im Reaktoraustritt und damit zu geringeren Thermoelementtemperaturen führen. Wahrscheinlicher lässt sich die verbleibende Differenz zwischen der simulierten Temperatur am Thermoelement und der tatsächlich gemessenen Temperatur am Thermoelement aber durch den apparativen Aufbau erklären. Die Thermoelemente wurden durch die Reaktorenden in den Reaktor eingeführt. Das Rohr des Reaktorendes besitzt einen Innendurchmesser von 1,4 mm. Da die Thermoelemente mehrmals benutzt wurden, sind kleinere Biegungen nicht zu vermeiden. Das führt zu Kontakt mit der auf Reaktortemperatur gekühlten Wandung und damit zum Temperatenausgleich. Über die Wärmeleitung des Thermoelements könnte so ein Temperaturgradient im Thermoelement entstanden sein. Ebenso wurde in dem simulierten Modell von einem mittig im Reaktorausgang positionierten Thermoelement ausgegangen. Neben der auch hier möglichen Berührung der gekühlten Reaktorwand könnte bereits die Auslenkung aus der Mitte des Reaktorausgangs zu einer stärkeren Abkühlung des Thermoelements führen. Deshalb ist nicht sicher davon auszugehen, dass die Thermoelementtemperatur valide Aussagen über die Temperatur des Gasstroms im Ausgang geben kann.

4.2.3.4. Charakterisierung des Wärmetauschs im Advanced Temkin Reactor

Auf Basis der Simulationsergebnisse lässt sich der Reaktor im Hinblick auf das Verhältnis des Wärmetransports durch Konvektion und Leitung bewerten. Durch Ermittlung des Wärmeflusses, der durch die Reaktorwand tritt, ist die Berechnung eines über den gesamten Reaktor integrierten Wärmeübergangskoeffizients α möglich (Gleichung 4.13).^[215] Mittels eines ebenfalls über die gesamte Reaktorlänge gemittelten hydraulischen Durchmessers lässt

sich die dimensionslose Nusselt-Zahl Nu berechnen, die den gesamten Wärmetransport und den Wärmetransport durch Leitung ins Verhältnis setzt (Gleichung 4.14). Als Grundlage für die Abschätzung dienen die Ergebnisse der 3D-Simulation bei Standardvolumenfluss.

$$\alpha = \frac{\dot{Q}_{wand}}{A(T_s - T_b)} \quad 4.13$$

$$Nu = \frac{d_H \cdot \alpha}{\lambda_{fluid}} \quad 4.14$$

Der Wärmeübergangskoeffizient α ergibt sich aus dem Quotient des Energieflusses durch die Reaktorwand und des Produkts aus der Austauschfläche und der Differenz aus Fluid- und Oberflächentemperatur. Als Bulktemperatur wurde hier die mit der Masse gewichtete Durchschnittstemperatur des Fluids verwendet. Als Oberflächentemperatur wurde die flächengewichtete mittlere Oberflächentemperatur des Reaktors benutzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Tabelle 4.5 Ergebnisse der über den gesamten Reaktor integrierten Wärmeübergangskoeffizienten, Nusselt-Zahlen und dem Anteil an über die Reaktorwand abgeführter Wärme.

Bezeichnung	α / $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	Nu	$\dot{Q}_{wand}/\dot{Q}_{ges}$ / %
0,9_ r_{eff}	87,5	9,6	93,1
r_{eff}	86,5	9,6	93,0
1,1_ r_{eff}	83,3	9,5	93,1
$r_{eff_K-\omega}$	86,3	9,5	93,1

Die Ergebnisse zeigen, dass der Wärmeübergangskoeffizient nur in geringem Maße von der freiwerdenden Energie abhängig ist. Sowohl α als auch die Nusselt-Zahl bleiben annähernd konstant unter Variation von r_{eff} . Der Vergleich mit einer zusätzlichen Simulation unter Nutzung des K- ω -Modells führt zu dem Schluss, dass unter den gewählten Randbedingungen ebenfalls eine Simulation mit diesem Turbulenzmodell möglich wäre. Die Tatsache, dass für beide Strömungsmodelle derselbe Wert für den Wärmeübergangskoeffizienten berechnet wird, unterstreicht die Validität der berechneten Werte.

Die Berechnung des Quotienten aus der im gesamten Reaktor gebildeten Reaktionswärme und der über die Wand abgeführten Wärme zeigt, dass der weitaus größte Anteil nicht über Konvektion, sondern durch Leitung über die Reaktorwand abfließt. Etwa 93 % der gebildeten Energie werden so aus dem System abgeführt (Tabelle 4.5).

Der Vergleich mit der Nusselt-Zahl im laminar durchströmten Rohr mit kreisrundem Querschnitt zeigt, dass deren asymptotischer Wert bei konstanter Wandtemperatur mit 3,66 deutlich niedriger liegt. Aufgrund der Geometrie des Reaktors ist aber eher von einer Strömung im thermischen und hydrodynamischen Anlauf auszugehen. Bei vergleichbaren hydraulischen Durchmessern von $d_H=0,0034$ m ergibt sich in diesem Fall eine Nusselt-Zahl von 6,15, die noch immer niedriger liegt. Durch Variation der hydraulischen Durchmesser im Bereich der maximal und minimal auftretenden Werte ergibt sich im Fall von $d_H=0,0019$ m

(Abbildung 4.18, Abschnitt I) eine Nusselt-Zahl von 4,5, für $d_H=0,0059$ m (direkt an der Grenze zwischen Abschnitt II und III) eine Nusselt-Zahl von 10,4. Die ermittelte Nusselt-Zahl im Advanced Temkin Reactor lässt sich damit erklären, dass sich die Strömung, aufgrund der periodisch durch die Kugeln auftretenden Störung, ständig im thermischen und hydrodynamischen Anlauf befindet. Eine direkte Übertragbarkeit besteht aber nicht, weil die Systeme Rohr und Advanced Temkin Reactor geometrisch zu unähnlich sind.

4.2.3.5. Vergleich des Wärmetransports mit dem des herkömmlichen Temkin Reactors

Ein Vergleich mit einem Temkin Reactor ursprünglicher Bauart ist schwierig. Im Advanced Temkin Reactor treten periodisch Wechsel in der Strömungsgeschwindigkeit auf, im Fall des Temkin Reactors ist die Strömungsgeschwindigkeit weitestgehend konstant entlang des Reaktors. Bei einem Vergleich der beiden Reaktorkonzepte bei identischer Strömungsgeschwindigkeit im Bereich der inerten Zylinder bzw. Verbindungskanäle ergibt sich für den Temkin Reactor ein sehr enger Ringspalt mit 0,243 mm. Das führt im Bereich der Kugel zu sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten. Wird dem Vergleich eine identische Durchtrittsfläche und damit identische mittlere Strömungsgeschwindigkeit in Höhe der Katalysator-kugelmitten zugrunde gelegt (Ringspalt 1,5 mm), sind die Strömungen im Bereich der inerten Zylinder sehr langsam. Als Kompromiss zwischen beiden Extremfällen können die Reaktorkonzepte bei identischen hydrodynamischen Verweilzeiten verglichen werden.

Im Fall des Temkin Reactors wird nicht die gesamte Oberfläche des Katalysators ausgenutzt (Anhang ix, Abbildung V.28 und Abbildung V.29).^[207] Als Folge ist davon auszugehen, dass die effektive Reaktionsgeschwindigkeit und damit auch die freiwerdende Reaktionsenthalpie im Vergleich zum Advanced Temkin Reactor erniedrigt sein wird. Für den Vergleich beider Konzepte wurde aber in erster Näherung von einer identischen effektiven Reaktionsgeschwindigkeit ausgegangen. Die Ergebnisse dieser vergleichenden Simulationen sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Tabelle 4.6 Vergleich charakteristischer Kennzahlen zur Beschreibung des Wärmetransports im ursprünglichen Temkin Reactor und im Advanced Temkin Reactor, die Simulationen wurden bei identischen Strömungsvolumina durchgeführt.

Modell	α / $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	d_H / 10^{-3} m	Nu	$\dot{Q}_{wand}/\dot{Q}_{ges}$ / %
ATR_3D_r_eff	86,5	3,39	9,6	93,0
Temkin_2Daxi_1,5mm_r_eff	36,3	3,24	3,8	81,5
Temkin_2Daxi_0,924mm_r_eff	61,13	2,14	4,2	87,9
Temkin_2Daxi_0,243mm_r_eff	215,6	0,84	6,0	97,3

Die Ergebnisse zeigen, dass mit sinkender Ringspaltgröße der Wärmeübergangskoeffizient α erwartungsgemäß deutlich zunimmt. Das ist darauf zurückzuführen, dass der Weg zur Wand hin verkürzt und infolgedessen die Wärmeleitung erhöht wird. Vergleicht man den Wärmeübergangskoeffizienten des Advanced Temkin Reactor mit dem des Temkin Reactors, so ist im Fall des 1,5 mm breiten Ringspalts mit ähnlichem hydraulischen Durchmesser α im Temkin Reactor deutlich niedriger. Eine Abschätzung des hydraulischen Durchmessers bei identischem Wärmeübergangskoeffizienten ergab einen Ringspalt von etwa 0,6 mm, wobei

sich dabei die hydrodynamische Verweilzeit um ca. 28 % verringert. Derselbe Trend ergibt sich, wenn man das Verhältnis der über die Wand abgeführten Wärme und der insgesamt freiwerdenden Reaktionswärme bildet. Die berechneten Werte zeigen, dass selbst im Fall des Temkin Reactors mit 1,5 mm Ringspalt mit 81,5 % sehr viel Wärme über die Reaktorwand abgeführt werden kann. Im Fall des Advanced Temkin Reactors können sogar 93 % der Energie über die Wand nach außen abgeführt werden.

Im Vergleich der Nusselt-Zahlen wird deutlich, dass keines der Modelle des Temkin Reactors den für den Advanced Temkin Reactor ermittelten Wert von 9,6 erreicht. Die Nusselt-Zahlen sind mit einem Maximalwert von 6,0 deutlich geringer. Der Advanced Temkin Reactor besitzt bei vergleichbaren hydraulischen Durchmessern einen ungefähr um den Faktor zwei höheren Wärmeübergangskoeffizienten. Der Temkin Reactor erreicht vergleichbare Wärmetransporteigenschaften erst bei sehr kleinen Ringspalten bzw. hydraulischen Durchmessern. Dies erhöht die Strömungsgeschwindigkeit, verkürzt die Verweilzeit im Reaktor und verringert den Umsatz bei konstanter Katalysatormasse. Dabei blieb noch vollkommen unbeachtet, dass sich durch die hohe Strömungsgeschwindigkeit eine Art Wandeffekt einstellen wird, indem ein großer Teil des Gasstroms einfach an den Katalysatorpellets vorbeiströmt. Das führt dazu, dass im Temkin Reactor zum Erreichen des Umsatzes im Advanced Temkin Reactors viel mehr Katalysator notwendig sein wird.

4.2.3.6. Vergleich des Wärmetransports mit einem Festbettreaktor

Die Simulation des Stofftransports hat gezeigt, dass ein Advanced Temkin Reactor Modul mit zehn Kugeln in Abhängigkeit des eingestellten Flusses hohe Bodensteinzahlen aufweist und deshalb näherungsweise als idealer Plugflow-Reaktor angesehen werden kann (Kapitel 4.2.2). Unter der Annahme eines Katalysatorbetts, das von den Ausmaßen den Anforderungen an einen idealen Strömungsreaktor entspricht, lässt sich entsprechend den Korrelationen von Li und Finlayson (Gleichung 4.15),^[243] Demirel et al. (Gleichung 4.16)^[244] sowie von Kunii et al. (Gleichung 4.17)^[187] die effektive Nusselt-Zahl abschätzen.

$$Nu = 0,17 \cdot Re^{0,79} \quad 4.15$$

$$Nu = 0,217 \cdot Re^{0,756} \quad 4.16$$

$$Nu = 5 + 0,054 \cdot Re \cdot Pr \quad 4.17$$

Die Ergebnisse dieser abgeschätzten Nusselt-Zahlen bei identischen GHSV^b zeigen, dass die Wärmetransporteigenschaften des Advanced Temkin Reactor zumindest vergleichbar mit denen eines idealen Festbettreaktors sind. Mit Werten von 7,1 und 7,7 liegen die Nusselt-Zahlen entsprechend den Korrelationen von Li und Finlayson und Demirel et al. deutlich unter der des ATR mit Nu=9,6. Das Ergebnis der Abschätzung nach Kunii et al. liegt mit Nu=10,0 nur unwesentlich darüber. Die Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten nach Gleichung 4.14, mit dem Partikeldurchmesser als charakteristischer Länge, führt zu Werten von $\alpha < 71,7 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, die sogar erheblich niedriger sind als die des Advanced Temkin Reactors.

Damit lässt sich zusammenfassen, dass der Advanced Temkin Reactor eine hervorragende Wärmeübertragung ermöglicht. Der Vergleich mit einem Temkin Reactor bestätigt die

^b Annahmen: konstante Schüttdichte, Anpassung des Volumenstroms um den Faktor 47,4.

Annahme, dass der ATR durch seine höhere Austauschfläche und die verbesserte Strömungsführung deutlich verbesserte Wärmetransporteigenschaften besitzt. Die Gegenüberstellung mit einem idealen Festbettreaktor ($d_R > 10 d_p$) zeigt, dass der ATR eine vergleichbare oder sogar größere Nusselt-Zahl aufweist. Der in dieser Arbeit entwickelte ATR ist folglich bestens für die Katalysatorrestung von stark exothermen Reaktionen geeignet.

4.3. Untersuchung der Katalysatorrestung

Bisher standen das neuartige Laborreaktor-konzept des Advanced Temkin Reactors inklusive der Untersuchung seiner Eigenschaften und die Entwicklung einer Anlage zur Testung technischer Hochleistungskatalysatormuster im Fokus. Erste Laboruntersuchungen wiesen aber im Vergleich zur Literatur deutlich erhöhte Desaktivierungsgeschwindigkeiten der getesteten Vinylacetat-Katalysatormuster auf. Die Untersuchung der Ursachen dieser Desaktivierung steht im Mittelpunkt des zweiten Teils dieser Dissertation. Zunächst werden verschiedene Einflussfaktoren phänomenologisch untersucht werden, ehe im darauf folgenden Kapitel auf Basis der makroskopischen sowie mikroskopischen Veränderungen auf die Ursachen und den Desaktivierungsmechanismus geschlossen wird.

4.3.1. Einflussfaktoren auf die Desaktivierungsgeschwindigkeit

4.3.1.1. Desaktivierung unter Standardbedingungen

Zur Abschätzung der Desaktivierung über die Katalysatorstandzeit wurden Versuche mit konstanten Bedingungen durchgeführt. Dazu wurde der Standardkatalysator entsprechend dem Standardtestprotokoll (Kapitel 6.3.1), jedoch mit konstanter Reaktortemperatur von 413 K, über 80 Stunden untersucht.

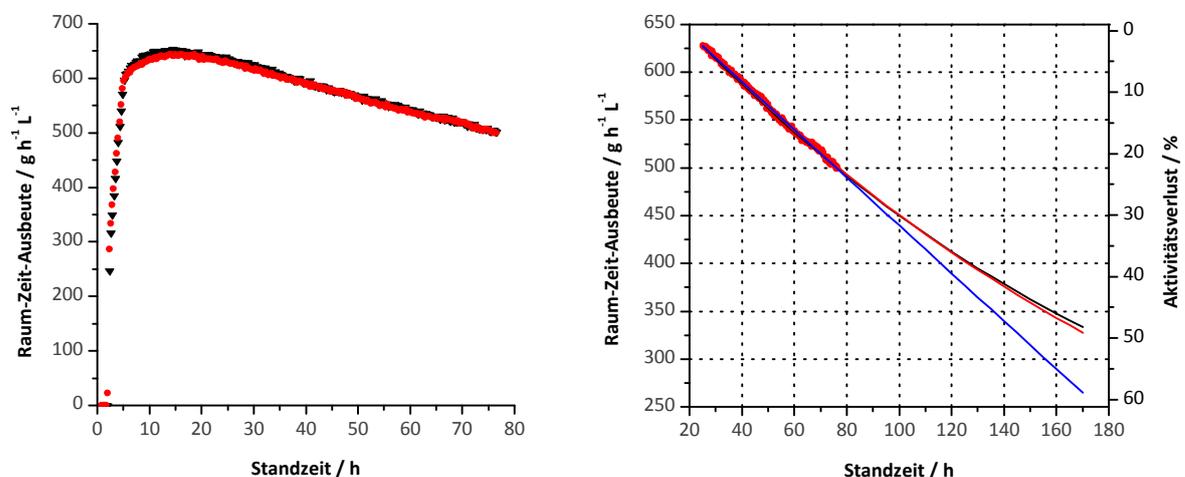


Abbildung 4.34 Exemplarischer Verlauf der Raum-Zeit-Ausbeute in Abhängigkeit der Standzeit unter Standardtestbedingungen (Kapitel 6.3.1), $T = 413 \text{ K}$, $p = 11 \text{ bar}$ (links), Extrapolation des RZA-Verlaufs auf die zu erwartende Desaktivierung nach 1 Woche Standzeit unter konstanten Bedingungen (rechts), blau: Linear, schwarz: Gleichung 4.18, rot: Gleichung 4.19.

Die Tests führten zu dem Ergebnis, dass die Katalysatoren erwartungsgemäß annähernd identisch desaktivierten. Die Raum-Zeit-Ausbeute sank im betrachteten Zeitfenster, nach Durchlaufen eines Aktivitätsmaximums, annähernd linear. Zur Abschätzung des Aktivitätsverlusts nach einer Woche Standzeit wurde der Verlauf extrapoliert. Dazu wurde der annähernd linear verlaufende Teil der beiden Graphen ab 25 Stunden angefitet und extrapoliert (Abbildung 4.34). In Abhängigkeit der Fit-Funktionen ergeben sich verschieden große

Aktivitätsverlustabschätzungen. Der größte Aktivitätsverlust von 58 % wurde durch Anpassung mit einer linearen Funktion erhalten. Die Anpassung mit Gleichungen 4.18 und 4.19 führte zu einem Aktivitätsverlust von 48 % nach 167 h.

$$y = \frac{1}{a + b \cdot x + c \cdot x^2} \quad 4.18$$

$$y = \exp(a + b \cdot x + c \cdot x^2) \quad 4.19$$

Der Vergleich zeigt, dass diese ermittelten Verluste etwas höher ausfallen als bisher veröffentlichte Aktivitätsverluste an Pd-Au-Katalysatoren mit 25 % nach 100 h.^[160] Zu klären bleibt, ob diese höheren Verluste auf apparative Phänomene zurückzuführen sind. Möglich sind unter anderem physische Desaktivierung durch Verblockung der Aktivzentren mit Korrosionsprodukten oder Vergiftung durch Verunreinigungen im Feedgas. Denkbar sind hier Reste von Iodiden, die aus dem technischen Produktionsprozess von Essigsäure, der Methanol-Carbonylierung, resultieren.

4.3.1.2. Verunreinigungen der Edukte

Als Edukte kommen ausschließlich Ethylen, Methan, Stickstoff und Sauerstoff aus Druckgasflaschen und hochreine Essigsäure zum Einsatz. Nach Prüfung der typischen Verunreinigungen ist nicht von einer Beeinflussung der Desaktivierungsrate durch die Eduktgase auszugehen. Um einen Einfluss von Verunreinigungen in der Essigsäure auf die Desaktivierungsgeschwindigkeit auszuschließen, wurde ein Versuch mit fermentativ hergestellter Essigsäure durchgeführt (Abbildung 4.35).

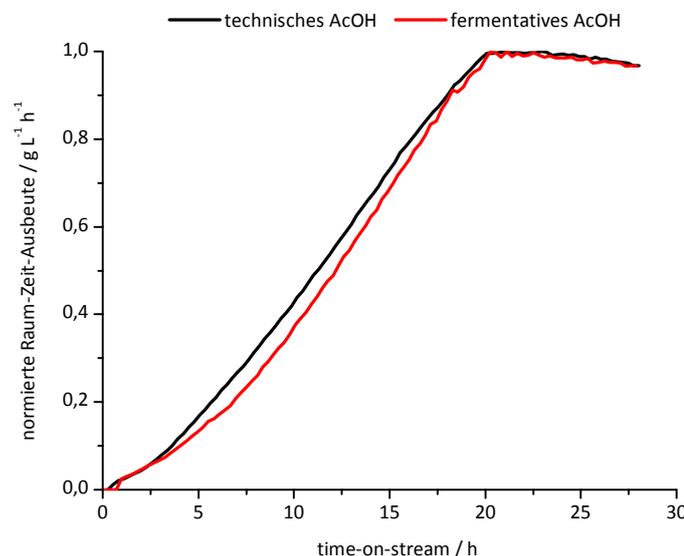


Abbildung 4.35 Verlauf der normierten Raum-Zeit-Ausbeuten bei Dosierung von Standard-Essigsäure aus dem Methanol-Carbonylierungs-Prozess und Essigsäure aus fermentativer Herstellung, Anfahrbedingungen: 1 Vol.-% Sauerstoff-Startkonzentration und lineare Sauerstofframpe mit einer Steigung von 0,25 Vol.-% h⁻¹ (Kapitel 6.3.3).

Im Test wurde aber keinerlei Veränderung zum Desaktivierungsverhalten der Versuche mit technisch hergestellter Essigsäure beobachtet. Der Vergleich der normierten Raum-Zeit-Ausbeuten zeigt, dass die Verläufe nach Erreichen des Maximums kaum voneinander

abweichen und eine sehr ähnliche Desaktivierungsrate besitzen. Damit ist nicht davon auszugehen, dass etwaige Verunreinigungen in der Essigsäure, insbesondere Restgehalte von Halogeniden aus dem Methanol-Carbonylierungs-Prozess, maßgeblich die Desaktivierungsrate beeinflussen.

4.3.1.3. Anfahrbedingungen

Der Einfluss des Anfahrprotokolls auf die Desaktivierungsgeschwindigkeit der Katalysatoren nach Erreichen der Sauerstoffendkonzentration wurde ausgehend vom Standardanfahrprotokoll, durch Variation sowohl der Sauerstoffstartkonzentration als auch der Steigung der linearen Sauerstoffkonzentrationsrampe untersucht (Kapitel 6.3.3). Reaktionstemperatur und Reaktionsdruck wurden dabei konstant gehalten und entsprachen den Standardbedingungen mit 413 K und 11 bar. Eingesetzt wurde Katalysator B, der sich in Vorversuchen durch eine hohe Desaktivierungsrate auszeichnete. Mögliche Effekte sollten an diesem Katalysator am besten zu beobachten sein.

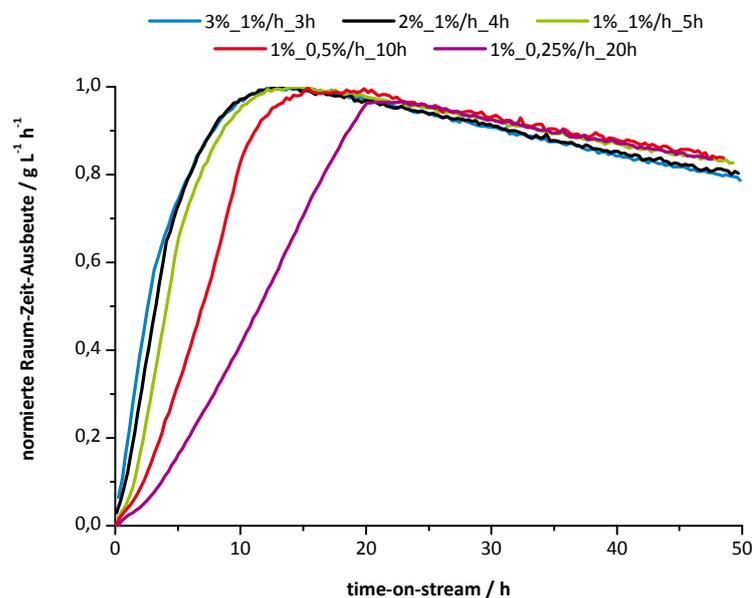


Abbildung 4.36 Ergebnisse aus der Variation der Sauerstoff-Startkonzentration (Kapitel 6.3.3) zwischen 1-3 Vol.-% und der Steigung der linearen Sauerstoffkonzentrationsrampe zwischen 0,25-1 Vol.-% h⁻¹, unter Angabe der resultierenden Dauer bis zum Erreichen der Sauerstoff-Endkonzentration zwischen 3-20 Stunden. Aufgetragen ist die normierte Raum-Zeit-Ausbeute als Funktion der Reaktionsdauer.

Variiert wurde zunächst die O₂-Startkonzentration im Bereich zwischen 3 Vol.-% und 1 Vol.-% bei konstanter Steigung der O₂-Konzentrationsrampe mit 1 Vol.-% h⁻¹ (Abbildung 4.36). Die resultierenden Verläufe der Raum-Zeit-Ausbeuten sind relativ ähnlich, weisen aber einen Trend reduzierter Desaktivierungsraten mit sinkenden O₂-Startkonzentrationen auf. Unter Annäherung der Desaktivierungsgeschwindigkeit mit einer Geraden werden Desaktivierungsraten im Bereich zwischen 0,59 und 0,51 % h⁻¹ erhalten (Tabelle 4.7). Durch Variation der Sauerstoffkonzentrationsrampensteigung bei konstanter Startkonzentration von 1 Vol.-% konnten keine signifikanten Änderungen der Desaktivierungsgeschwindigkeit beobachtet werden.

Tabelle 4.7 Ergebnisse aus der linear angenäherten Desaktivierungsrate, bestimmt nach einer Reaktionsdauer von 26 Stunden.

Versuch	lineare Desaktivierungsrate	Fehler
	/ % h ⁻¹	/ 10 ⁻³ % h ⁻¹
3%_1%/h_3h	0,59	4,4
2%_1%/h_4h	0,57	6,0
1%_1%/h_5h	0,51	4,7
1%_0,5%/h_10h	0,50	7,2
1%_0,25%/h_20h	0,52	4,9

Bei Untersuchungen mit einer anderen Charge des auf dieselbe Weise hergestellten Katalysators wurden sowohl höhere Desaktivierungsraten nach dem Standardanfahrprotokoll, als auch deutlichere Desaktivierungsratenänderungen durch Änderung des Anfahrprotokolls beobachtet (Abbildung 4.37). So konnte für diesen Katalysator eine Verringerung der Desaktivierungsrate von 0,7 % h⁻¹ um 30 % auf 0,49 % h⁻¹ erreicht werden, in dem die O₂-Startkonzentration auf 1 Vol.-% und die Steigung der Sauerstofframpe auf 0,25 Vol.-% h⁻¹ gesenkt wurde (Tabelle 4.8).

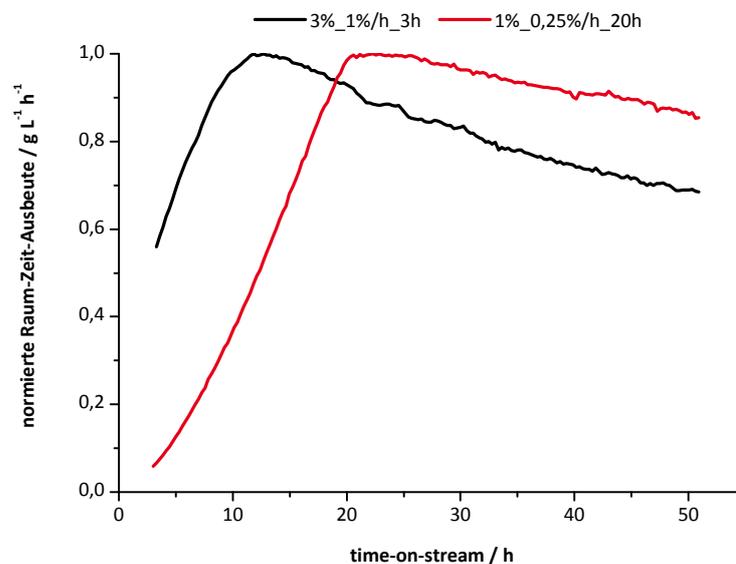


Abbildung 4.37 Ergebnisse aus der Variation der Anfahrbedingungen an einer anderen Charge des Katalysators B, aufgetragen ist die normierte Raum-Zeit-Ausbeute als Funktion der Reaktionsdauer.

Diese Experimente zeigen, dass es möglich ist, die Desaktivierungsgeschwindigkeit mit geeigneten Anfahrprotokollen zu verringern. Während dieser Anfahrphase wird der Katalysator konditioniert und hohe Sauerstoffkonzentrationen scheinen diese Konditionierung dahingehend zu verändern, dass der Katalysator über die beobachtete Standzeit schneller desaktiviert. Um diese Beobachtungen deuten zu können wären aber detaillierte Untersuchungen der Konditionierungsphase notwendig.

Tabelle 4.8 Ergebnisse aus der linearen Näherung der Desaktivierungsrate nach einer Reaktionsdauer von 27 Stunden für die zweite Charge des Katalysators B bei Variation der Anfahrbedingungen.

Bezeichnung	lineare Desaktivierungsrate	Fehler
	/ % h ⁻¹	/ 10 ⁻² % h ⁻¹
3%_3h	0,70	1,1
1%_20h	0,49	0,8

4.3.1.4. Nachdosierung von Kaliumacetat

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich der Promotor Kaliumacetat unter Reaktionsbedingungen im Katalysator abreichert, entweder durch Zersetzung^[161] oder Verdampfung.^[150] Durch Zugabe verschiedener Mengen Kaliumacetat, gelöst im Edukt Essigsäure, wurde ein möglicher Einfluss der Kaliumbeladung auf die Desaktivierungsgeschwindigkeit untersucht.

Durchgeführt wurden diese Untersuchungen ebenfalls an Katalysator B. Als Anfahrprotokoll wurde die Variante mit der höchsten Desaktivierungsgeschwindigkeit gewählt, d.h. mit einer Sauerstoff-Startkonzentration von 3 Vol.-% und einer Rampendauer von 3 Stunden (1 Vol.-% h⁻¹). Die Zugabe von Kaliumacetat wurde dabei im Bereich 0-20 ppm variiert (Abbildung 4.38).

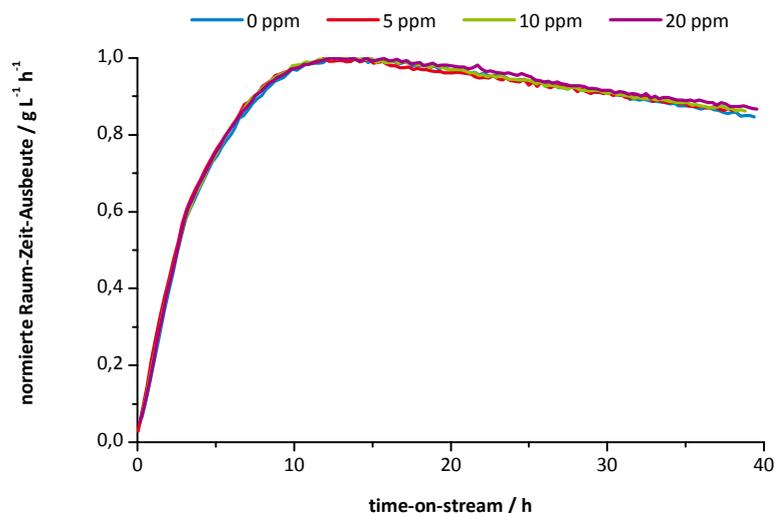


Abbildung 4.38 Desaktivierungsverhalten in Abhängigkeit der Reaktionsdauer unter Zugabe von Kaliumacetat zur dosierten Essigsäure.

Der Graph der normierten Raum-Zeit-Ausbeute in Abhängigkeit der Reaktionsdauer zeigt für alle durchgeführten Experimente ähnliche Verläufe. Unterschiede in der Desaktivierungsgeschwindigkeit sind nicht zu erkennen. Es lässt sich nur ein Hinweis auf einen Trend erkennen, dass mit steigender Konzentration an Kaliumacetat die Desaktivierungsrate zu sinken scheint. Ohne Zugabe von Kaliumacetat wird eine linear angenäherte Desaktivierungsrate von 0,64 % h⁻¹ beobachtet. Die Desaktivierungsraten der Versuche unter Zugabe von Kaliumacetat waren, unter Berücksichtigung des Fehlers der Regression, als gleich zu betrachten, mit einer mittleren Rate von 0,56 % h⁻¹.

Bei entsprechenden Untersuchungen mit einem weiteren Katalysator (andere Produktionscharge, identische Präparationsmethode) wurde der Katalysator einmal ohne Zugabe von Kaliumacetat und einmal unter Zugabe von 5 ppm getestet (Abbildung 4.39).

Die Auftragung der normierten Raum-Zeit-Ausbeute in Abhängigkeit der Reaktionsdauer zeigt in diesem Fall eine deutlichere Abnahme der Desaktivierungsrate mit Zugabe von Kaliumacetat. Unter linearer Annäherung ergibt sich für die Desaktivierungsrate unter Zugabe von Kaliumacetat von $0,78 \text{ \% h}^{-1}$ im Vergleich zu $1,06 \text{ \% h}^{-1}$, was einer Reduktion von $26,4 \text{ \%}$ entspricht.

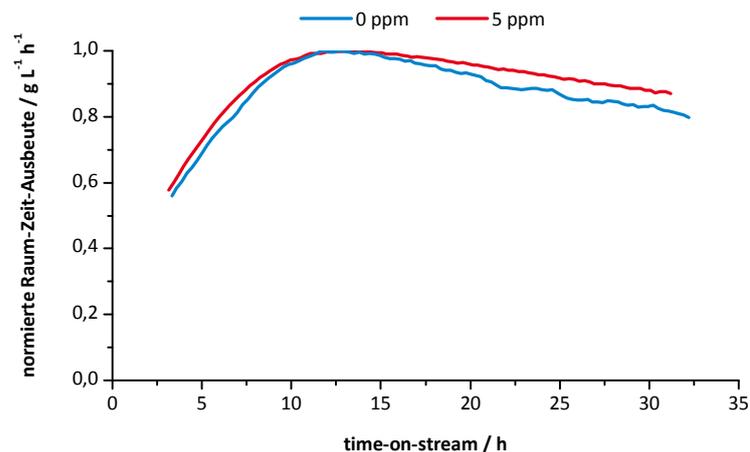


Abbildung 4.39 Desaktivierungsverhalten bei Zugabe von 5 ppm Kaliumacetat zur dosierten Essigsäure, andere Charge des Katalysators aus Abbildung 4.39.

Die Ergebnisse bestätigen die Erwartung, dass ohne die Nachdosierung von Kaliumacetat die fortschreitende Abreicherung einen Beitrag zur Desaktivierung leistet. Weil der Katalysator mit Kaliumacetat durchimprägniert ist, d.h. ein gewisses Reservoir im inaktiven Katalysatorkern vorhanden ist, ist der Einfluss in dem betrachteten Zeitintervall noch relativ gering. Es ist davon auszugehen, dass bei fortschreitender Abreicherung der Einfluss größer wird. Deshalb wird in der Industrie Kaliumacetat über den Essigsäurefeed nachdosiert, um eine Desaktivierung durch Verarmung an Kaliumacetat zu vermeiden.^[150] Da der Einfluss bei kürzeren Standzeiten im Vergleich zur restlichen Desaktivierungsrate nicht ins Gewicht fällt, wurde bei den Testungen der Katalysatoren auf eine Kaliumacetatnachdosierung verzichtet.

4.3.1.5. Dicke der aktiven Schale

Um den Einfluss der Schalendicke von Katalysatoren auf die Desaktivierungsgeschwindigkeit zu studieren, wurden drei Katalysatoren gleicher Beladung, aber unterschiedlicher Schalendicke untersucht. Um den Einfluss bei möglichst hoher Desaktivierungsgeschwindigkeit beobachten zu können, wurden die Katalysatoren wiederum dem kurzen Protokoll (3 Vol.-% O₂, 1 Vol.-% h⁻¹, Kapitel 6.3.3) entsprechend angefahren. Aus der Auftragung der normierten Raum-Zeit-Ausbeute ist keine große Änderung der Desaktivierungsrate zu beobachten (Abbildung 4.40). Eine lineare Regression der Raum-Zeit-Ausbeute im annähernd linearen Desaktivierungsbereich nach einer Reaktionsdauer von 26 Stunden scheint einen Trend aufzuzeigen, dass mit steigender Schalendicke die Desaktivierungsrate abnimmt (Tabelle 4.9). Für die betrachteten Schalendicken verringert sich im betrachteten Zeitraum die Desaktivierungsrate von $0,43 \text{ \% h}^{-1}$ nach $0,36 \text{ \% h}^{-1}$ um etwa 16 \% .

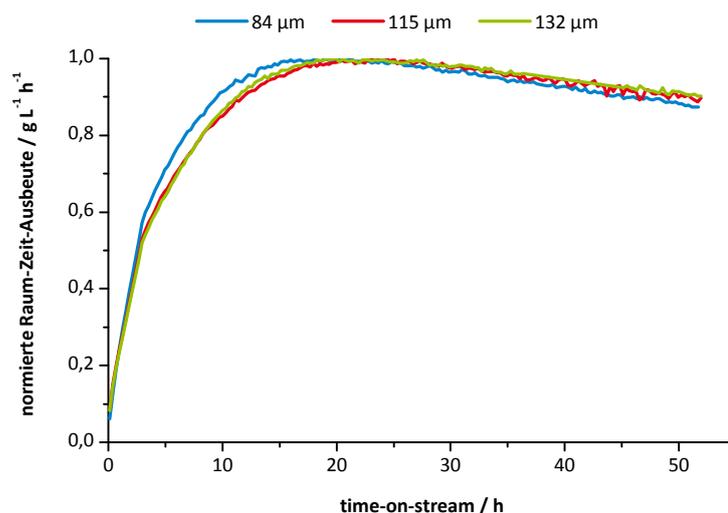


Abbildung 4.40 Desaktivierungsverhalten in Abhängigkeit der Reaktionszeit unter Variation der Schalendicke bei konstanter Beladung an Aktivmetall.

Ein Vergleich der absoluten Raum-Zeit-Ausbeuten (Abbildung 4.41) zeigt, dass der Katalysator mit einer Schichtdicke von $132\ \mu\text{m}$ auch die höhere Aktivität der getesteten Schalendicken aufweist. Gleichzeitig ist zu erkennen, dass die Auftragung der O_2 -Selektivität in Abhängigkeit des Sauerstoffumsatzes der drei Katalysatoren annähernd zu einer Geraden führt.

Tabelle 4.9 Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Bestimmung der Schalendicken, den Metallgehaltsbestimmungen mittels ICP-OES und der Desaktivierungsraten bei Standardtestbedingungen (Kapitel 6.3.1) und 413 K.

Bezeichnung	Schalendicke / μm	Metallbeladungen (ICP)		lin. Desaktivierungsrate / $\% \text{ h}^{-1}$	Fehler / $10^{-3} \% \text{ h}^{-1}$
		Pd / Ma.-%	Au / Ma.-%		
Kat. E	84	0,90	0,43	0,43	4,2
Kat. C	115	0,90	0,43	0,39	9,5
Kat. D	132	0,91	0,43	0,36	6,2

Im Vergleich mit den Umsatz-Selektivitätsverläufen bei Standardtestbedingungen (Kapitel 4.1.5) scheinen die Katalysatoren mit der variierten Schalendicke wie eine Variation der Katalysatoraktivität ein und desselben Katalysators. Die Messpunkte liegen, wie bei den Standardtests, auf einer Linie, mit steigenden Selektivitäten bei sinkenden Umsätzen. Der Grund der geringeren Aktivität wurde nicht experimentell untersucht. Generell führen höhere Beladungen, d.h. bei Schalenkatalysatoren höhere Beladungsdichten (Aktivmetallmasse pro innerem Katalysatorvolumen), bei identischer Präparation zu höheren Partikelgrößen. Bei konstanter Metallgesamtbeladung nimmt damit die aktive Oberfläche ab und die Aktivität sinkt. Die Tendenz der sinkenden Aktivität mit sinkenden Schalendicken deckt sich gut mit dieser Vorstellung. Das Verhalten der Aktivitäten zueinander passt auch exzellent zu den angenommenen Beladungsdichten, mit einer geringeren Änderung von $115\ \mu\text{m}$ zu $132\ \mu\text{m}$. Die Unterschiede in der Desaktivierungsrate lassen sich in diesem Kontext auch verstehen. Durch die höhere Beladungsdichte ist, nach dem Mechanismus der Partikelmigration, die

Wahrscheinlichkeit des Aufeinandertreffens von migrierenden Partikeln und damit auch die Sinterungsgeschwindigkeit erhöht.

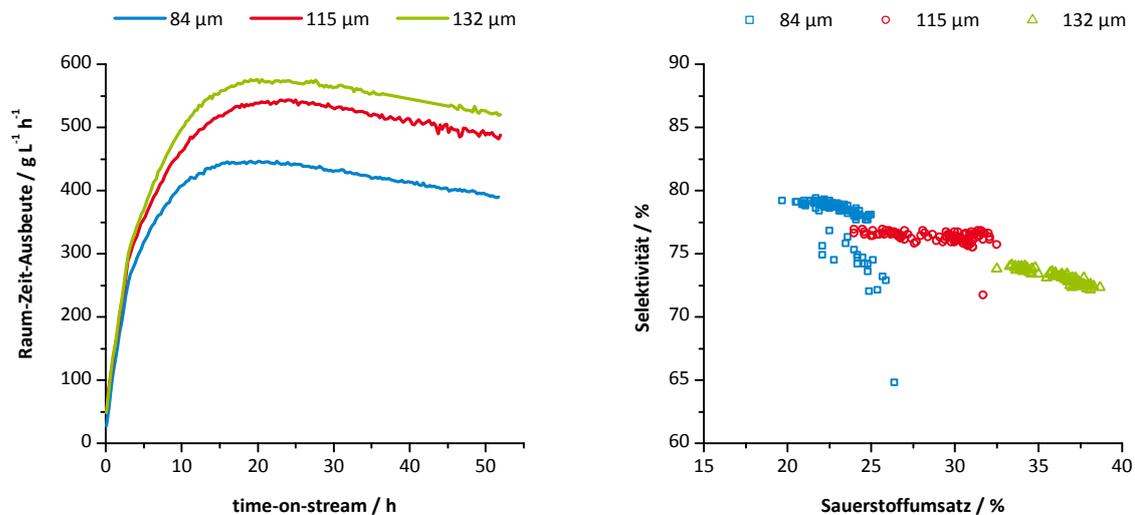


Abbildung 4.41 Raum-Zeit-Ausbeute in Abhängigkeit der Reaktionsdauer bei Variation der Schalendicke (links), Selektivitäts-Umsatz-Diagramm (rechts).

4.3.2. Katalysatorcharakterisierung

4.3.2.1. Visuelle Veränderung des Katalysators nach Desaktivierung

Die Katalysatoren veränderten sich visuell infolge des Desaktivierungsprotokolls (Kapitel 6.3.4) über eine Woche unter Reaktionsbedingungen. Die Katalysatorkugeloberfläche verfärbte sich bei den ersten Kugeln deutlich braun. Bei Freilegung des Kugelquerschnitts, durch Teilen der Kugel, zeigte sich eine deutlich tiefbraune Verfärbung des ansonsten, im frischen Zustand, strahlend weißen Trägerkerns (Abbildung 4.42). Die Verfärbung im Kern des Katalysators wurde vom Reaktoreingang zum Ende des Reaktors hin immer dunkler. Nach Durchführung einer temperaturprogrammierten Oxidation (TPO) des Katalysators im Sauerstoffstrom (4,9 Vol.-% O_2/He , 20 mL min^{-1} , $303\text{-}773 \text{ K}$, 10 K min^{-1}) war der Kern des Katalysators wieder strahlend weiß wie der des frischen Katalysators. Ein Nachweis der Oxidationsprodukte war bei diesem Aufbau nicht möglich.



Abbildung 4.42 Querschnitt eines frischen Katalysators A (links) und zweier desaktivierter Katalysatoren A von Anfang (Kugel 1, mitte) und Ende des Reaktors (Kugel 40, rechts) nach einer Woche Desaktivierungsprotokoll unter Reaktionsbedingungen.

Die Tatsache, dass die Verfärbung durch die Oxidation im Sauerstoffstrom verschwindet, lässt zu dem Schluss kommen, dass die Verfärbung durch Verkokung hervorgerufen wird. Eine Bildung von Kohlenstoffablagerungen auf VAM-Katalysatoren und eine daraus resultierende Verblockung aktiver Zentren am Metallpartikel wurde in der Literatur häufig beschrieben, insbesondere für monometallische Pd-Katalysatoren.^[134,140-141,160,168] Über eine

Ablagerung von Kohlenstoff auf inaktivem Trägermaterial wird dagegen sehr selten berichtet.^[165] In dieser Arbeit korrelierte die Farbe des Kerns mit dem Ausmaß der Verkokung. Anders als im vorliegenden Fall wurden dort die höheren Verkokungsausmaße und damit auch stärkeren Verfärbungen am Reaktoreingang beobachtet. Die Bildung der Kohlenstoffablagerungen am oxidischen Träger erfolgt dabei bevorzugt aus dem Ethylen. An sauren Zentren werden via Carbo-Kationen zunächst Oligomere an der Oberfläche gebildet, die zu Aromaten zyklisieren und im Weiteren zu Graphit-ähnlichen Schichten kondensieren.^[55,152] Die Bildung von Carbo-Kationen an Bentonit ist bekannt, wurden säureaktivierte Bentonite doch bis 1960 als Katalysator im katalytischen Cracken verwendet.^[52,55] Bei industriell eingesetzten Katalysatoren kann das bis zum Ende der Katalysatorstandzeit zu Verkokungsgraden von bis zu 14 Ma.-% führen.^[165]

4.3.2.2. Gekoppelte Thermogravimetrie und Massenspektrometrie

Als Nachweis der vermuteten Verkokung deaktivierter Katalysatoren wurden sowohl der über eine Woche unter beschleunigter Desaktivierung gealterte Katalysator A als auch der frische Katalysator A mittels gekoppelter Thermogravimetrie und Massenspektroskopie auf den Kohlenstoffgehalt hin untersucht. Dabei wurden zwei Proben des deaktivierten Katalysators untersucht, eine aus dem Anfangsbereich des Katalysatorbetts (Kugel 6 von 40) und eine aus dem Ende des Betts (Kugel 35 von 40). In einer Atmosphäre aus synthetischer Luft wurde bei hohen Temperaturen bis 1273 K der im Katalysator vorhandene Kohlenstoff zu Kohlenstoffdioxid oxidiert.

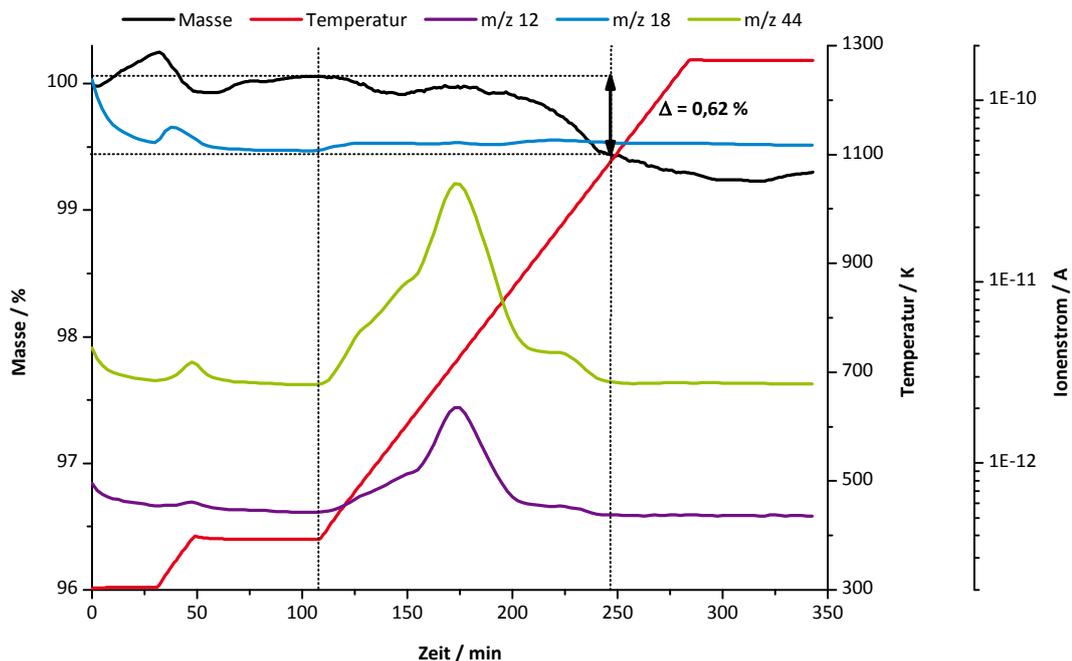


Abbildung 4.43 Bestimmung des Masseverlusts des frischen Katalysators A durch Totaloxidation von enthaltenem Kohlenstoff, Einwaage: 23,2 mg.

Das Ergebnis aus der Bestimmung des Masseverlusts aus der Verbrennung des Kohlenstoffanteils im frischen Katalysator ist in Abbildung 4.43 gezeigt. Anhand der massenspektroskopischen Verläufe der Massen 12 u und 44 u ist zu erkennen, dass die Totaloxidation des vorhandenen Kohlenstoffs bei etwa 373 K einsetzt und nach Erreichen einer Temperatur von etwa 1073 K beendet ist. Der Bereich ist in Abbildung 4.43 markiert. Aus der Differenz zwischen den Schnittpunkten der senkrechten Hilfslinien mit dem

Thermowaagensignal ergibt sich näherungsweise der Massenverlust durch die Verbrennung an Luft. Für den frischen Katalysator ergab das TG-MS-Experiment einen Massenverlust von 0,62 %. Im Fall des deaktivierten Katalysators wurde ein Massenverlust von 4,05 % für den Katalysator aus dem Anfang des Reaktorbetts (Abbildung 4.44) und im Fall des Katalysators aus dem Ende des Betts (Abbildung 4.45) ein Massenverlust von 1,86 % ermittelt.

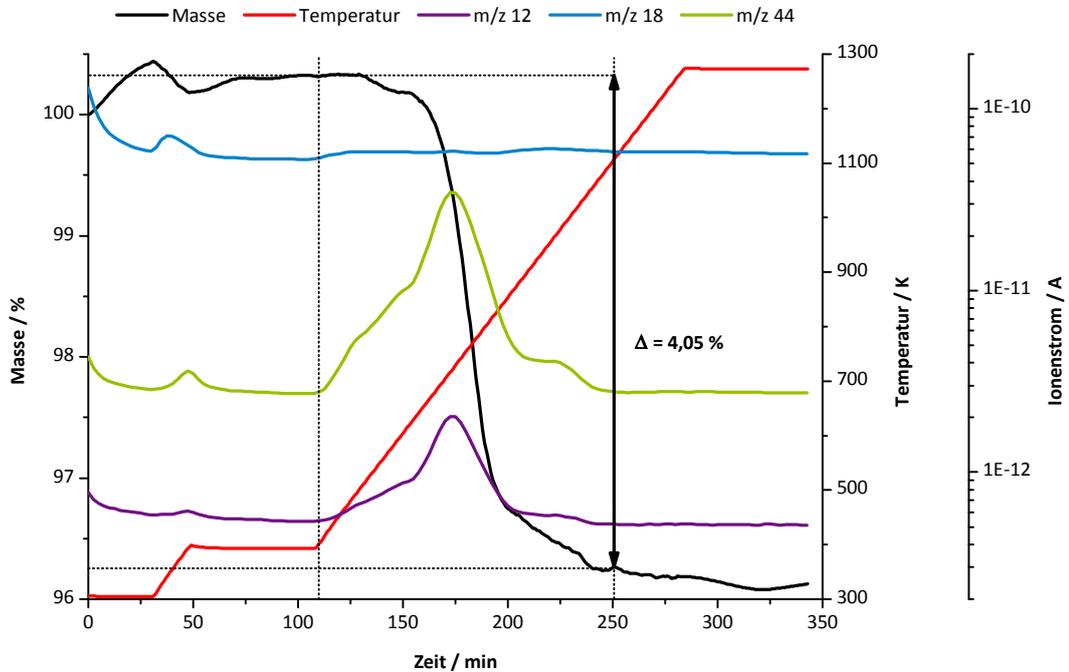


Abbildung 4.44 Bestimmung des Masseverlusts des deaktivierten Katalysators A (Anfang des Katalysatorbetts, Kugel 6) durch Totaloxidation von enthaltenem Kohlenstoff, Einwaage: 19,9 mg.

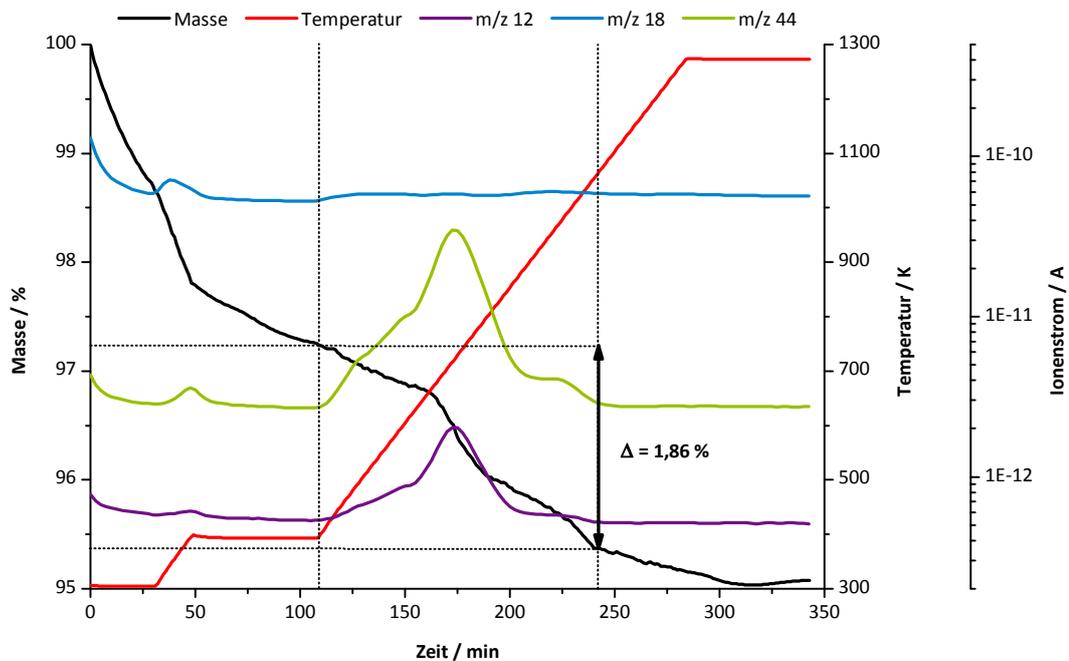


Abbildung 4.45 Bestimmung des Masseverlusts des deaktivierten Katalysators A (Ende des Katalysatorbetts, Kugel 35) durch Totaloxidation von enthaltenem Kohlenstoff, Einwaage: 16,9 mg.

Mangels Kalibrierung der einzelnen Massenionenströme wurde die Gesamtgewichtsabnahme als Maß für die Menge an oxidiertem Kohlenstoff verwendet. Dies entspricht aber nur in erster Näherung der verbrannten Kohlenstoffmasse, weil dabei die Gewichtsverluste durch Desorption von Wasser vernachlässigt werden. Ein Vergleich mit den ICP-Ergebnissen der Feststoffanalysen (Kapitel 4.3.2.7) zeigt, dass die Masse der Kohlenstoffablagerungen offenbar überschätzt werden. Da der Verlauf des Ionenstroms der Masse 18 u aber einen sehr ähnlichen Verlauf für alle drei Katalysatoren aufweist, ist davon auszugehen, dass der Einfluss für alle Katalysatoren ähnlich ist und die Ergebnisse damit untereinander vergleichbar sind.

Durch den Nachweis, dass CO₂ als Produkt einer Oxidation der Katalysatoren gebildet wird, ist gleichzeitig der Nachweis erbracht, dass die Verfärbung der deaktivierten Katalysatoren durch Verkokung hervorgerufen wird. Die Ergebnisse stehen auch im Einklang mit der Literatur, wonach die Katalysatoren am Reaktoreingang deutlich stärker verkoken als Katalysatoren am Ende des Betts.^[165] Einen Hinweis auf die dunklere Verfärbung des Katalysators am Ende des Reaktors gibt der Verlauf der Gewichtsreduktion. Hier wird anders als bei den beiden anderen Proben eine deutliche Gewichtsabnahme bereits vor Einsetzen der CO₂-Bildung beobachtet. Da aber keiner der untersuchten Ionenströme mit dieser Gewichtsabnahme korreliert, muss es sich um die Desorption einer anderen Spezies handeln. Damit ist es möglich, dass zum Zeitpunkt des Fotos (Kapitel 4.3.2.1, Abbildung 4.42) und der TG-MS-Untersuchungen der Kern nicht ganz trocken war, was den Kern etwas dunkler erscheinen lassen. Eine mögliche Überlagerung der Trocknung mit der vermeintlichen Gewichtsabnahme durch die Verbrennung von Koks würde zu einer Überschätzung der abgelagerten Koksmasse an diesem Katalysator führen. Das ändert aber nichts an der beobachteten Tendenz stärkerer Verkokung am Reaktoreingang.

4.3.2.3. N₂-Physisorption

Mit Hilfe der Stickstoffphysisorption, der Standardmethode zur Untersuchung spezifischer Oberflächen und Porengrößenverteilungen meso- bis makroporöser Feststoffe, soll ein Einfluss der Kohlenstoffablagerungen auf die Textur des Katalysatorträgers überprüft werden. Ermittelt wurde, sowohl vom frischen, wie auch vom deaktivierten Katalysator A, die Oberfläche unter Anwendung der BET-Methode nach Brunauer, Emmett und Teller^[245] und die Porengrößenverteilung entsprechend der Methode nach Barrett, Joyner und Halenda.^[246] Dabei wurde beobachtet, dass sich die Porengrößenverteilung des deaktivierten Katalysators deutlich von der des frischen unterscheidet (Abbildung 4.46). Die Verteilung ist signifikant zu höheren Porendurchmessern hin verschoben. Das Maximum liegt im Fall des deaktivierten Katalysators bei etwa 50 Å im Vergleich zu etwa 40 Å des frischen Katalysators. Im Bereich zwischen 3-4 nm ist das Porenvolumen des gealterten Katalysators um etwa 25-30 % verringert. Gleichzeitig ist auch die spezifische Oberfläche mit 126 m² g⁻¹ im Vergleich zu 143 m² g⁻¹ des frischen Katalysators deutlich erniedrigt (Tabelle 4.10). Eine Wiederholung der Untersuchungen nach einer temperaturprogrammierten Oxidation bis 723 K (4,9 % O₂/He, 20 mL min⁻¹, 303 K, 10 K min⁻¹, 723 K, 10 min) ergab jedoch keine Veränderung zu den Ergebnissen vor der Oxidation (Abbildung 4.47).

Tabelle 4.10 Zusammenfassung der Ergebnisse der Stickstoffphysisorption von frischen und deaktiviertem Katalysator vor und nach einer temperaturprogrammierten Oxidation (TPO) bis 723 K.

Probenbezeichnung	spezifische	spezifisches	mittlerer
	Oberfläche	Porenvolumen	Porenradius
	/ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	/ mL g^{-1}	/ nm
Kat. A, frisch, vor TPO	143	0,37	3,9
Kat. A, frisch, nach TPO	141	0,375	3,9
Kat. A, deaktiviert, vor TPO	126	0,355	4,7
Kat. A, deaktiviert, nach TPO	123	0,362	4,7

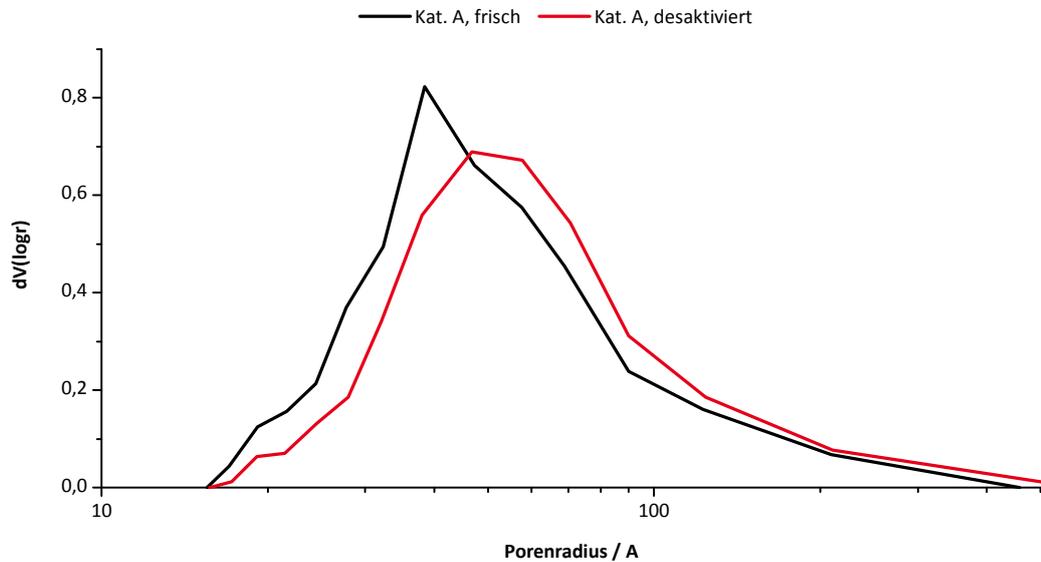


Abbildung 4.46 Porengrößenverteilung aus N_2 -Physisorptionsmessungen nach Barrett, Joyner und Halenda, durchgeführt mit frischem und deaktiviertem Katalysator A.

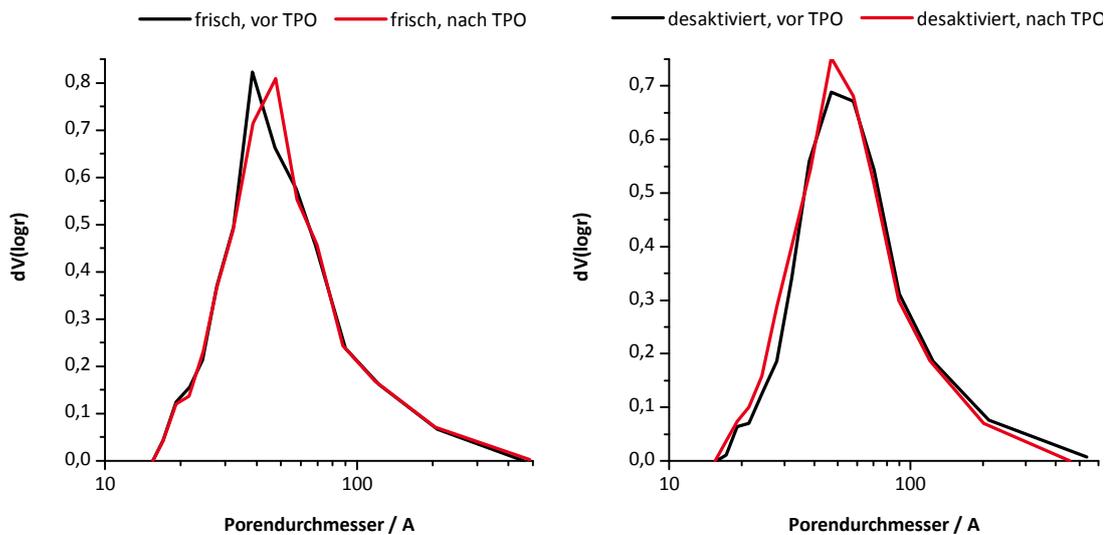


Abbildung 4.47 Porengrößenverteilung aus N_2 -Physisorptionsmessungen nach Barrett, Joyner und Halenda,^[246] durchgeführt mit frischem (links) und deaktiviertem Katalysator A (rechts) vor und nach temperaturprogrammierter Oxidation bis 723 K.

Damit wurde eine Veränderung der spezifischen Oberfläche und Porengrößenverteilung infolge der Alterung nachgewiesen. Die Veränderungen sind aber nicht auf Kohlenstoffablagerungen zurückzuführen, da diese Veränderungen nach der TPO, entsprechend der Entfärbung der Katalysatoren (Kapitel 4.3.2.1), rückgängig gemacht worden sein müssten. Ähnliche Veränderungen der spezifischen Oberfläche und Porengrößenverteilung wurden bereits für monometallische Pd-Katalysatoren beschrieben.^[162] Die Autoren gehen davon aus, dass Palladium-Partikelmigration aus Mikroporen heraus in größere Poren und Verblockung von Mikroporen durch Pd-Partikelagglomerate die dort beobachteten Veränderungen verursachen. Ein Vergleich des Metallvolumens auf der einen und des Anteils des Porenvolumens auf der anderen Seite zeigt aber, dass die hier gemessenen Unterschiede in der Porenverteilung dadurch nicht zu erklären sind. Die Summe aller aufgebrauchten Metallpartikel haben ein um den Faktor 70 kleineres Volumen als die Differenz der Porenvolumina der Poren kleiner 5 nm (Gleichung 4.20).^c Selbst bei Annahme der Verstopfung leerer Poren mit nur einem Partikel wäre unter Einbeziehung der gesamten Palladiumbeladung nur eine maximale Verringerung des Gesamtporenvolumens von 4 % möglich (Gleichung 4.21).^d Diese einfachen Abschätzungen zeigen, dass diese signifikanten Unterschiede zwischen frischem und deaktiviertem Katalysator nur durch Veränderungen des Trägers selbst zu erklären sind.

$$\frac{\Delta V_{pore}}{V_{Pd}} = \frac{V_{pore}(frisch, < 5nm) - V_{pore}(desaktiviert, < 5nm)}{\frac{m(Pd)}{\rho(Pd)}} \quad 4.20$$

$$\frac{\text{Anzahl Pd - Partikel}}{\text{Anzahl Poren}} = \frac{n(Pd) \cdot N_A}{\frac{V_{pore}(BET)}{\frac{4}{3} \pi r_{pore}^3} \cdot \frac{4}{3} \pi r_{partikel}^3 \cdot v_m(Pd)}} \quad 4.21$$

Es ist bekannt, dass die Schichten von Schichtsilikaten durch die Behandlung mit Mineralsäuren aufgeweitet werden können, während Aluminium aus den Silikatschichten geleached wird (Kapitel 2.2). Versuche der Säureaktivierung mit Essigsäure zeigten, dass die Schichtsilikate in ähnlicher Weise verändert werden. So konnte nachgewiesen werden, dass auch durch die Behandlung mit Eisessig bei Temperaturen unterhalb von 393 K bereits Aluminium aus dem Silikatgitter gelöst werden kann. Dieses geleachte Aluminium wird in Form wasserunlöslichen Aluminiumacetats auf dem Silikat wieder abgeschieden.^[247]

Mit Blick auf die Patentliteratur^[248] ist davon auszugehen, dass das eingesetzte Bentonit durch die *SÜD-CHEMIE AG* ebenfalls mit einer Säureaktivierung vorbehandelt wurde. Die XRD-Ergebnisse (Kapitel 4.3.2.4) unterstreichen diese Annahme. Unter der Annahme, dass der Katalysatorträger einer starken Vorbehandlung mit Säure unterzogen wurde, stimmen die beobachteten Ergebnisse exakt mit den Berichten der Literatur überein. Nach einer extensiven

^c Annahmen: Pd-Beladung entspricht den Feststoffanalysen aus Kapitel 4.3.2.7, Porenvolumendifferenz (Porendurchmesser < 5 nm): $\Delta(\text{frisch vor TPO} - \text{desaktiviert vor TPO}) = 0,057 \text{ mL g}^{-1}$.

^d Annahmen: Pore und Partikel besitzen Kugelform, Porenradius entsprechend BET 3,9 nm, Partikeldurchmesser entsprechend TEM 3 nm (konservative Annahme), Pd-Beladung den Feststoffanalysen aus Kapitel 4.3.2.7, Vernachlässigung des Au-Gehaltes, $v_m(Pd) = 14,7 \text{ \AA}^3$.

Säureaktivierung, länger als zum Erreichen des Oberflächenmaximums notwendig gewesen wäre, steigen die Porenradien mit andauernder Säurebehandlung an. Die spezifische Oberfläche hingegen sinkt leicht, während das Porenvolumen annähernd konstant bleibt. Unter Berücksichtigung der Reaktionsbedingungen, mit Temperaturen zwischen 413-443 K, bei einer sehr hohen Konzentration an Essigsäure auf der Oberfläche und den Ergebnissen der Säurebehandlung mit Essigsäure, sind diese Veränderungen des Porenradius und der Katalysatoroberfläche offensichtlich Folge dieses Leachingprozesses.

4.3.2.4. Röntgendiffraktometrie

Um eine vermutete Veränderung des Katalysatorträgers infolge der Alterung beurteilen zu können, wurden vergleichende röntgendiffraktometrische Untersuchungen sowohl des frischen wie auch des über eine Woche gealterten Katalysators durchgeführt. Röntgendiffraktometrie lässt aber neben der Untersuchung der Kristallstruktur des Trägers ebenso Aussagen über Legierung, Struktur und Kristallgröße der Aktivmetallpartikel zu.

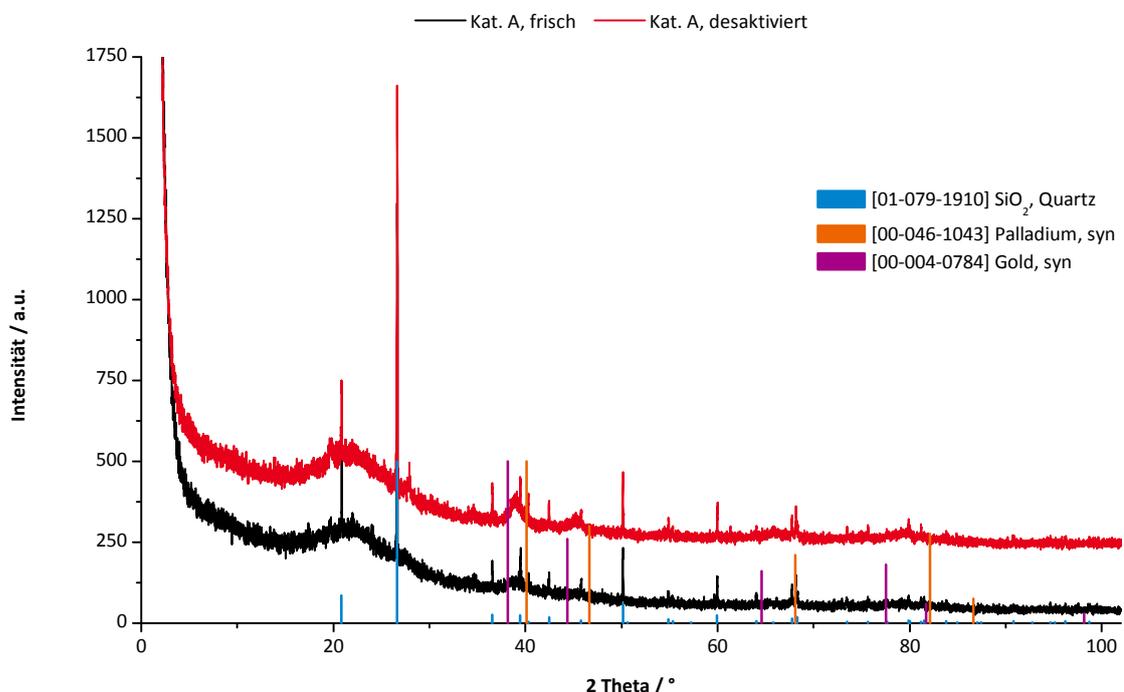


Abbildung 4.48 Röntgendiffraktogramme für frischen und über eine Woche gealterten Katalysator A, zu Vergleichszwecken werden die beiden Diffraktogramme zueinander verschoben dargestellt.

Die erhaltenen Diffraktogramme stimmen im Wesentlichen überein. Die beobachteten Reflexe werden weitestgehend bei beiden Proben beobachtet. (Abbildung 4.48). Bei den übereinstimmenden Reflexen handelt es sich zum einen um einen sehr breiten Reflex mittlerer Intensität, der sich im Bereich zwischen $2\theta = 14,5^\circ$ und 28° befindet. Im Hinblick auf das Trägermaterial, Lage und Schärfe kann dieser Reflex amorphem SiO₂ zugeordnet werden.^[249] Zum anderen lassen sich nach Abgleich mit Referenzdaten aus der Datenbank des International Centre for Diffraction Data (ICDD) ebenfalls übereinstimmende scharfe Reflexe bei $2\theta = 26,65^\circ$ (sehr intensiv), $20,85^\circ$, $50,15^\circ$ (relativ hohe Intensität), $36,54^\circ$, $50,15^\circ$, $59,94^\circ$, $67,75^\circ$, $68,15^\circ$ (mittlerer Intensität), $39,5^\circ$, $40,3^\circ$, $42,4^\circ$, $45,8^\circ$ und $54,9^\circ$ (geringe Intensität) zweifelsfrei Quarz zuordnen. Das Hauptunterscheidungsmerkmal zwischen den Diffraktogrammen des frischen und deaktivierten Katalysators liegt in der Schärfe und Intensität zweier Reflexe bei $36,6^\circ$ - $40,5^\circ$ und $43,1^\circ$ - $46,1^\circ$, die im Fall des deaktivierten

Katalysators sowohl schärfer, als auch intensiver beobachtet werden. Der Abgleich mit Referenzdaten für Gold und Palladium lässt zu dem Schluss kommen, dass es sich dabei um die Reflexe der Edelmetallpartikel handelt. Die Tatsache, dass das Maximum des gemessenen Reflexes zwischen den beiden Referenzreflexen für Gold und Palladium liegt, zeigt, dass diese einer legierten Phase aus diesen beiden Metallen zuzuordnen sein sollte. Eine Ermittlung der Legierungsanteile entsprechend der Regel nach Vegard^[250] war mit den schwachen gemessenen Reflexen nicht möglich. Eine Segregation scheint auszuschließen zu sein, da die Reflexe der Legierung nach Alterung eher schärfer werden. Außerdem ist der Unterschied in der Schärfe des Reflexes nach der Scherrer-Formel auf wachsende Kristallitgrößen zurückzuführen. Eine Abschätzung der Kristallitgröße über die Halbwertsbreite des Reflexes bei 39,05° führt im Fall des deaktivierten Katalysators zu einer mittleren Kristallitgröße von 6,3 nm, was sehr gut mit der aus TEM-Untersuchungen (Kapitel 4.3.2.5) ermittelten mittleren Partikelgröße übereinstimmt. Im Fall des frischen Katalysators konnte diese Abschätzung wegen der niedrigen Reflexintensität nicht durchgeführt werden.

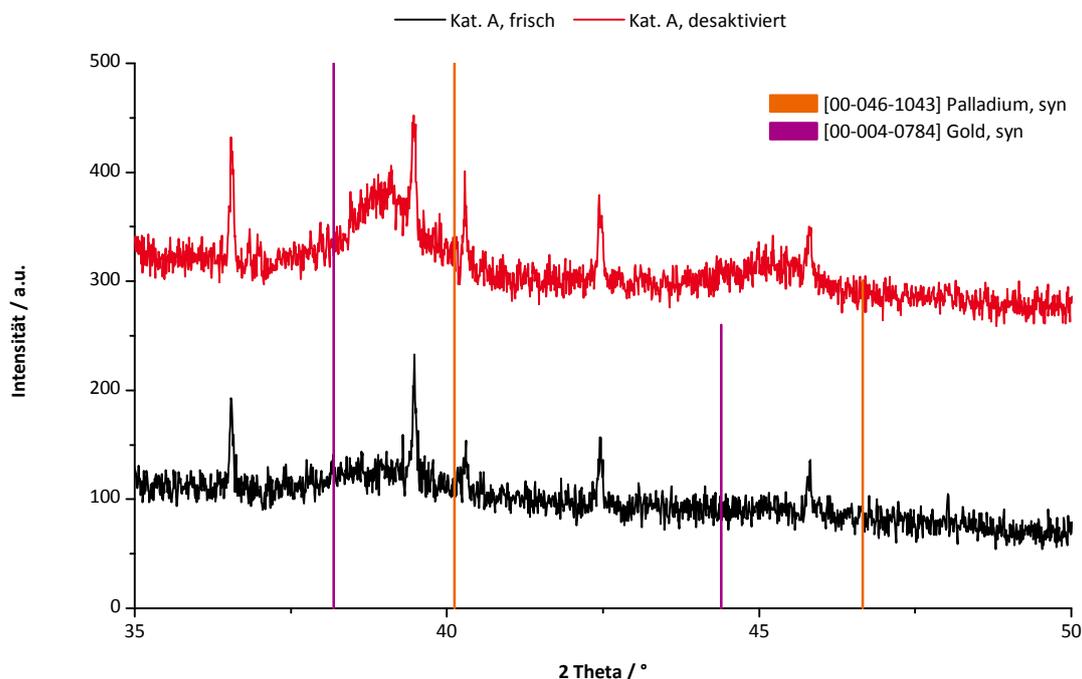


Abbildung 4.49 Ausschnitt aus den Diffraktogrammen für frischen und deaktivierten Katalysator A, die beiden Diffraktogramme sind zueinander verschoben dargestellt.

Durch das Alterungsprotokoll erscheint im Diffraktogramm ein neuer Reflex bei 27,9°. Aufgrund fehlender weiterer Reflexe ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich. Eine Recherche nach Phasen mit ähnlicher Reflexlage ergab zum einen Kaliumoxid und zum anderen verschiedene Alumosilikate wie Anorthit oder Albit als mögliche Kandidaten. Beide wären im Hinblick auf die Komponenten des Katalysators denkbar.

Auffällig ist, dass weder das Diffraktogramm des frischen noch des deaktivierten Katalysators einem für Bentonit typischen Diffraktogramm^[49] entspricht (Abbildung 4.50). Vielmehr ist das Diffraktogramm Hinweis auf eine sehr umfassende Säureaktivierung. Es konnte in den publizierten Untersuchungen zur Säureaktivierung auch gezeigt werden, dass durch andauernde Behandlung mit hohen Säurekonzentrationen und hohen Temperaturen die Oktaederschicht sehr umfassend gelöst wird und zusätzlich die Tetraederschichten durch das Leachen des Aluminiums zerstört werden.^[49] Zurück bleiben Fragmente der Tetraeder-

schichten. Als Ergebnis kann die Fragmentierung des Schichtsilikats so weit gehen, dass im XRD nur noch amorphes SiO₂ und Quarz zu beobachten sind.^[49,53-54] Die gemessenen Diffraktogramme stimmen mit diesen Berichten vollständig überein, was ein deutlicher Hinweis auf starke Säurevorbehandlung des Katalysatorträgers (Kapitel 4.3.2.3) ist.

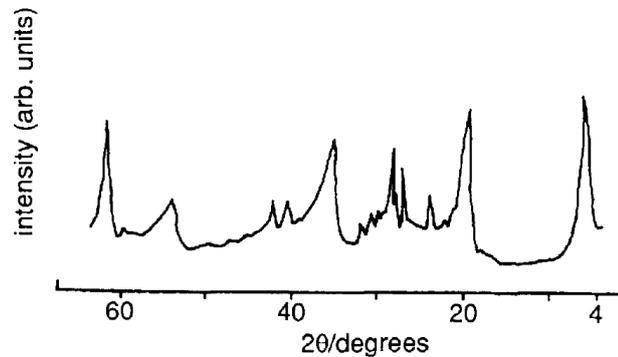


Abbildung 4.50 Ausschnitt aus einem für natürlichen Bentonit typischen Diffraktogramm.^[49]

Eine aufgrund der BET-Ergebnisse vermutete Trägerveränderung ist nicht zu erkennen. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass die Kristallstruktur durch die Säurevorbehandlung bereits weitestgehend zerstört wurde. Zum anderen liegt es daran, dass die erwarteten Veränderungen und insbesondere Ablagerungen von Aluminiumacetat in zu kleinen Domänen stattfinden und damit wohl röntgenamorph vorliegen.

Anorthit, Ca[Al₂Si₂O₈], und Albit, Na[AlSi₃O₈], sind sehr aluminiumreiche Gerüstsilikate. Die Silikattetraeder sind bei Albit und Anorthit zu 3-dimensionalen Gerüsten verknüpft. Da aber Aluminium aus den Silikatschichten des Bentonits gelöst und als Aluminiumacetat abgelagert wird, ist nicht davon auszugehen, dass sich ein aluminiumreiches Silikat mit homogener Aluminiumverteilung gebildet haben soll. Ebenso ist nicht davon auszugehen, dass sich unter den Reaktionsbedingungen aus den Silikattetraederfragmenten 3-dimensionale Gerüste bilden.

4.3.2.5. Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurden transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen des deaktivierten Katalysators A angefertigt, um eine Veränderung infolge der Alterung bestimmen zu können. Als Referenz für den Ausgangszustand des Katalysators wurde auch der frische Katalysator A mikroskopiert.

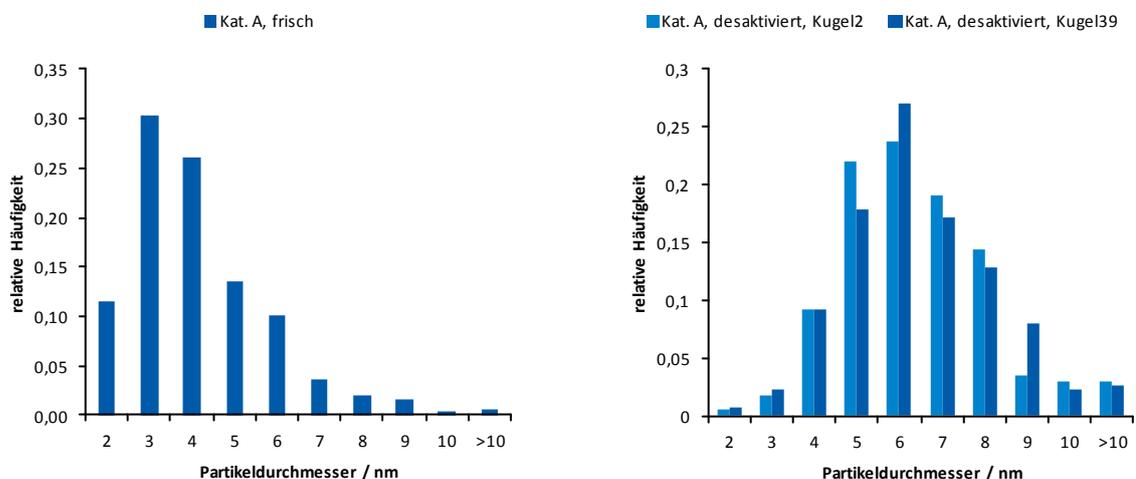


Abbildung 4.51 Partikeldurchmesserverteilungen des frischen Katalysators (links) und des deaktivierten Katalysators (rechts), am Anfang des Katalysatorbetts (Kugel 2) und am Ende (Kugel 39).

Die ermittelten Partikelgrößenverteilungen zeigen eine deutliche Vergrößerung der Partikel infolge der Desaktivierung. Die Partikelgrößenverteilungen der desaktivierten Katalysatoren ähneln sich stark, was sich auch im arithmetischen Mittel der Partikelgröße widerspiegelt (Tabelle 4.11). Im Vergleich zum frischen Katalysator mit 3,65 nm vergrößert sich der Durchmesser der Partikel um mehr als 60 % auf 5,93 nm.

Aus den gemittelten Partikeldurchmessern lassen sich nach Bergeret und Gallezot Dispersitäten abschätzen.^[251] Dabei wurde davon ausgegangen, dass sich eine feste Lösung, also eine ungeordnete Legierung, zwischen Gold und Palladium bildet. Die Werte für die von einem Oberflächenatom eingenommene Fläche und das von einem Atom im Bulk eingenommene Volumen beider Metalle wurden gemittelt, gewichtet mit dem Atomverhältnis, dass sich aus den Elementkonzentrationsmessungen per ICP-OES (Kapitel 4.3.2.7) für den frischen Katalysator A ergeben hat. Als Konsequenz des Partikelwachstums um 60 % im Vergleich zum frischen Katalysator resultiert eine Dispersitätsverringerng größer 38 % durch die einwöchige Alterung.

Tabelle 4.11 Mittlerer Partikeldurchmesser mit mittlerem Fehler und die aus dem mittleren Partikeldurchmesser resultierende Dispersität.

Probenbezeichnung	mittlere Partikelgröße	mittlerer Fehler	Dispersität
	/ nm	/ nm	/ %
Kat. A, frisch	3,65	1,72	30,7
Kat. A, desaktiviert, Kugel 2	5,88	1,73	19,0
Kat. A, desaktiviert, Kugel 39	5,93	1,80	18,9

Geht man davon aus, dass die Aktivität in erster Näherung proportional der Oberfläche des Aktivmetallpartikels ist, muss mit einem Aktivitätsverlust aufgrund der gemessenen Sinterung von etwa 35-40 % ausgegangen werden. Der Vergleich mit den ermittelten Aktivitätsverlusten nach einer Woche zeigt, dass diese Ursache einen sehr großen Anteil der Gesamt-desaktivierung besitzt. Die Desaktivierung von VAM-Katalysatoren scheint maßgeblich von Sinterungsprozessen bestimmt zu sein. Anders als bei Vergiftungs- oder Foulingphänomenen ist die ermittelte Sinterung aber offensichtlich unabhängig davon, ob sich der Katalysator am Anfang oder am Ende des Katalysatorbetts befindet. Die Partikelgrößenverteilungen der desaktivierten Proben sind sehr ähnlich.

4.3.2.6. Gekoppelte Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenemissions-spektroskopie

Zur Bestimmung der Metallanteile der einzelnen Partikel wurden dieselben Katalysatorproben, deren Partikelgrößenverteilungen via TEM bestimmt wurden (Kapitel 4.3.2.5), nochmals einer Untersuchung mittels gekoppelter TEM-EDX unterzogen. Eine Auftragung der Palladiumanteile der einzelnen Partikel des frischen im Vergleich zu den gealterten Katalysatoren (Abbildung 4.52) zeigt, dass sich der Palladiumanteil der Partikel durch die Alterung deutlich verändert. Die untersuchten Partikel des frischen Katalysators weisen ein Konzentrationsmaximum bei 30 % auf. Der über alle untersuchte Partikel gemittelte Palladiumgehalt beträgt 42 %. Im Gegensatz dazu ist das Konzentrationsmaximum bei den gealterten Proben mit einem Palladiumanteil von 80 % deutlich zu höheren Konzentrationen verschoben. Die mittlere Palladiumkonzentration der beiden gealterten

Katalysatoren beträgt 70 % (Kugel 39) bzw. 71 % (Kugel 2). Der Verlauf der kumulierten relativen Häufigkeiten verdeutlicht den Unterschied zwischen dem frischen auf der einen und den gealterten Proben auf der anderen Seite nochmals. Anders als in der Literatur^[163] beschrieben, verändert sich die Zusammensetzung der untersuchten Metallpartikel infolge der Desaktivierung also signifikant.

Entsprechend den Ergebnissen der Feststoffanalyse (Kapitel 4.3.2.7) wäre zu erwarten, dass Palladium eine mittlere Konzentration von 75 % besitzt. Der frische Katalysator weist aber eine deutlich zu geringe Durchschnittskonzentration auf. Im Gegensatz dazu entsprechen die mittleren Palladiumkonzentrationen der gealterten Proben mit 70 % bzw. 71 % nahezu dem theoretischen Wert.

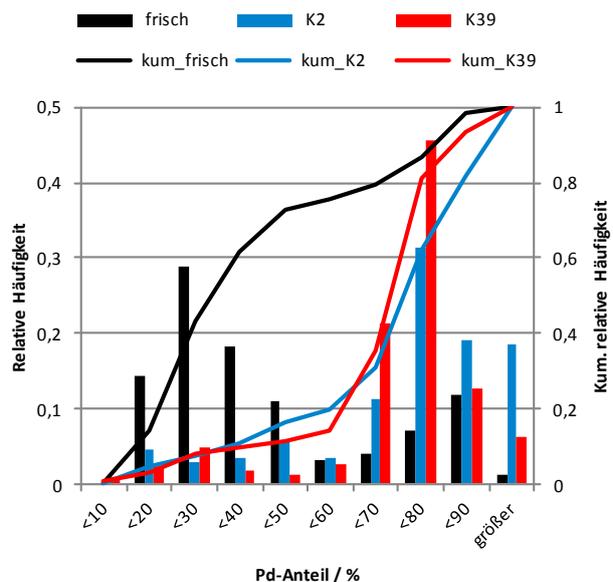
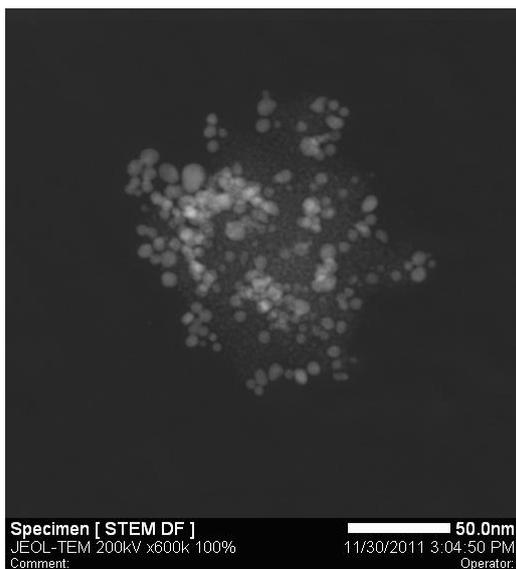


Abbildung 4.52 Verteilung der ermittelten Palladiummassenanteile der einzelnen spektroskopierten Partikel des frischen, ungealterten Katalysators, im Vergleich zu den Verteilungen der 7 Tage gealterten Katalysatorproben vom Reaktorein- (Kugel 2) und -austritt (Kugel 39).

Vor dem Hintergrund der ermittelten Partikelgrößen und dem Nachweis der Partikelsinterung (Kapitel 4.3.2.5) ist davon auszugehen, dass diese Veränderung der Partikelzusammensetzung im Sinterungsprozess begründet ist. Bei Annahme reiner Partikelmigration und –agglomeration als Sinterungsmechanismus sollte die Partikelzusammensetzung jedoch annähernd konstant bleiben.^[163] Bei chemisch assistierter Sinterung,^[162] d.h. interpartikulärer Migration von ausschließlich Palladiumspezies als mobile Phase (Kapitel 2.5.1), müsste bei bimetalischen Katalysatoren nach Alterung eine bimodale Konzentrationsverteilung um das Pd-Konzentrationsmaximum des frischen Katalysators resultieren. Diese würde dadurch entstehen, dass die Ausgangspartikel des frischen Katalysators auf der einen Seite an Palladium verarmen, während gleichzeitig andere Partikel sich mit Palladium anreichern. Eine bimodale Verteilung der Palladiumanteile der desaktivierten Proben um das Konzentrationsmaximum des frischen Katalysators kann aber nicht beobachtet werden. Da aber auch die Bildung einer oxidierten Goldspezies wahrscheinlich scheint (Kapitel 4.3.2.7 und 4.3.2.9), ist davon auszugehen, dass auch Gold mobil auf der Katalysatoroberfläche vorliegt. Die dann zu erwartende Palladiumkonzentrationsverteilung desaktivierter Katalysatoren wäre jedoch abhängig von der Lage der Bildungsgleichgewichte und der Transportgeschwindigkeiten der Spezies und damit nicht mehr so einfach vorherzusagen.

Die beobachteten Konzentrationsverteilungen und insbesondere die Zunahme der gemittelten Palladiumkonzentration infolge der Desaktivierung ist nur durch die Annahme einer hochdispersen Palladiumphase auf dem frischen Katalysator zu erklären, die weder im TEM noch im XRD nachzuweisen ist,^[163] bei den gealterten Proben aber durch Koaleszenz mit vorhandenen bimetallic Pd-Au-Partikeln und Sinterung sichtbar wird. Aus der Differenz zwischen dem Palladiumgehalt aus der Feststoffanalyse und der mittleren Palladiumkonzentration lässt sich abschätzen, dass etwa 76 % des gesamten Palladiums als hochdisperse Phase auf dem frischen Katalysator vorliegen müsste. Unter der Annahme, dass alles hochdispers verteilte Palladium mit den vorhandenen bimetallic Partikeln koalesziert, ließe sich allein daraus eine Partikelgrößenzunahme auf 4,85 nm Durchmesser erklären. Damit kann die Koaleszenz der hochdispersen Palladiumphase nicht allein für das Ausmaß der beobachteten Sinterung von 3,7 nm auf 6 nm verantwortlich sein. Es muss zusätzlich ein Sintern der initialen bimetallic Partikel stattfinden. Ob die Koaleszenz der hochdispersen Palladiumpartikel mit den Pd-Au-Partikeln durch interpartikuläre Migration mittels Transportspezies oder via Partikelmigration abläuft, ist auf Basis dieser Ergebnisse jedoch nicht zu beantworten.

Die Koaleszenz der hochdispersen Palladiumphase mit den bimetallic Metallpartikeln kann zudem dazu führen, dass die Oberflächenkonzentration der existierenden Pd-Au-Partikel gestört wird. Durch das Verschmelzen mit monometallic Pd-Partikeln wird die Oberfläche des Pd-Au-Partikels zunächst eine höhere Pd-Konzentration besitzen als vorher. Wenn die Diffusion des Palladiums in den Bulk des Partikels langsam ist und sich auf der Oberfläche große Pd-Ensembles bilden, kann dies einen zusätzlichen Beitrag zur Desaktivierung (Kapitel 2.4.3 und 2.5.2) der Katalysatoren leisten.

4.3.2.7. Optische Emissionsspektroskopie

Zur Untersuchung der Bildung von Palladiumacetat bzw. eines möglichen Leachings von Aktivmetall wurden Atomemissionsspektralanalysen mit induktiv gekoppeltem Plasma durchgeführt. Wiederum wird der frische Katalysator A mit über eine Woche gealtertem Katalysator (siehe Kapitel 6.3.4) verglichen. Weil der Metallgehalt zwischen einzelnen Kugeln sehr wahrscheinlich variiert, wurde für eine Analyse jeweils die Füllung eines Reaktors, 40 Kugeln, benutzt, um den statistischen Fehler zu verringern.



Abbildung 4.53 Foto der erhaltenen Lösungen aus den Waschungen des desaktivierten Katalysators, chronologisch von links nach rechts aufgereiht, ganz rechts: zum Vergleich eine Waschlösung des frischen Katalysators.

Der Katalysator wurde vor der Feststoff-Elementkonzentrationsbestimmung 15-mal mit bidestilliertem Wasser gewaschen (siehe Kapitel 6.3.5), um alle wasserlöslichen Katalysatorbestandteile und Oberflächenspezies möglichst vollständig zu entfernen. Exakt dasselbe Waschprotokoll wurde ebenfalls mit dem frischen Katalysator durchgeführt, um die Ergebnisse später miteinander vergleichen zu können. Dabei wurden im Fall des desaktivierten Katalysators bei den ersten Waschungen deutlich braune, später hellbraune bis gelbe Lösungen erhalten (Abbildung 4.53). Zusätzlich zur Waschprozedur zur Entfernung der wasserlöslichen Bestandteile wurden beide Festkörperproben vor der Bestimmung der

Elementkonzentrationen einer TPD unterzogen (Ar, 20 mL min⁻¹, 303-873 K, 10 K min⁻¹), um eventuell noch adsorbierte organische Spezies zu desorbieren.

Tabelle 4.12 Ergebnisse aus der Elementkonzentrationsbestimmung via ICP-OES; zusätzlich angegeben ist der Elementmassenanteil bezogen auf den Siliziummassenanteil und der kohlenstoffbereinigte Massenanteil.

Element	Kat. A, frisch			Kat. A, desaktiviert		
	Konz. / Ma.-%	Element/Si / 10 ⁻²	C-bereinigt ^a / Ma.-%	Konz. / Ma.-%	Element/Si / 10 ⁻²	C-bereinigt ^a / Ma.-%
Pd	0,97	2,26	0,97	0,90	2,16	0,92
Au	0,35	0,81	0,35	0,33	0,79	0,34
K	0,66	1,55	0,66	0,77	1,85	0,78
C ^b	0,02	0,05	---	1,70	4,08	---
Al	1,62	3,78	1,62	1,61	3,86	1,64
Si	42,75	100,00	42,76	41,70	100,00	42,41

^a Ermittelte Kohlenstoffanteile sind anteilig auf die restlichen Bestandteile aufgeteilt

^b Bestimmung via Verbrennung in O₂-Atmosphäre und CO₂-Quantifizierung

Die Ergebnisse der Feststoffanalyse zeigen zwei deutliche Unterschiede zwischen dem desaktivierten und dem unbenutzten Katalysator. Der Kohlenstoffanteil des desaktivierten Katalysators ist mit 1,7 Ma.-% deutlich erhöht im Vergleich zu 0,02 Ma.-%. Dieser Gehalt an Kohlenstoff ist erst durch die Alterung entstanden und beeinflusst durch eine Zunahme der Gesamtmasse die gemessenen Konzentrationen der übrigen Elemente. Deshalb müssen diese Anteile relativ zu einer Referenzgröße betrachtet werden, um die Katalysatoren vor und nach Alterung vergleichen zu können. Als Bezugsgröße würde sich normalerweise Silizium anbieten. Der abgeschätzte Fehler der Siliziumkonzentration ist mit ±1 Ma.-% aber verhältnismäßig groß. Deshalb wird zusätzlich zu dem Verhältnis aus betrachtetem Elementgehalt und Siliziumgehalt ein kohlenstoffbereinigter Massenanteil der einzelnen Elemente berechnet. Dieser ergibt sich, in dem der ermittelte Kohlenstoffgehalt aus der Probe heraus gerechnet und entsprechend den Anteilen auf die übrigen Elemente verteilt wird.

Bei Betrachtung der Ergebnisse fällt auf, dass der Palladiumgehalt des desaktivierten Katalysators signifikant niedriger (abgeschätzter Fehler: ±200 ppm) ist als der des frischen Katalysators. Das Pd/Si-Verhältnis sinkt von ursprünglich $2,26 \cdot 10^{-2}$ für den frischen Katalysator um 4,3 % auf einen Wert von $2,16 \cdot 10^{-2}$. Der kohlenstoffbereinigte Massenanteil reduziert sich sogar um 5,0 %. Bei Gold wird ebenso eine Abnahme des Massenanteils beobachtet, wenn auch nicht so ausgeprägt wie für Palladium. Die Differenz entspricht in etwa dem zweifachen abgeschätzten Fehler (±100 ppm) und muss deshalb als potentielle leichte Abnahme betrachtet werden. Der Kaliumanteil der desaktivierten Probe ist jedoch im Vergleich zur frischen Probe erhöht. Die K/Si-Verhältnisse unterscheiden sich mit Werten von 1,55 und 1,85 um etwa 19 %. Geht man davon aus, dass die Differenz auf nicht ausgewaschenes Kaliumacetat zurückzuführen ist, entspräche dies 0,07 Ma.-% ebenfalls nicht ausgewaschenem Kohlenstoff des Acetats. Silizium und Aluminium bleiben hingegen, im Hinblick auf die Messfehler, unverändert.

Tabelle 4.13 Ergebnisse der Konzentrationsbestimmungen der wässrigen Waschlösungen mittels ICP-OES für frischen und desaktivierten Katalysator.

Element	frischer Katalysator			desaktivierter Katalysator		
	Konz. / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	absolut / 10^{-3}mg	Masseverlust / %	Konz. / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	absolut / 10^{-3}mg	Masseverlust / %
Au	0,13	3,9	0,03	2,3	66,0	0,52
Pd	1,3	38,9	0,11	19	545,2	1,56
Fe	n.n.	n.n.	---	5	143,5	---
Cr	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---
Ni	n.n.	n.n.	---	1,4	40,2	---
Ti	n.n.	n.n.	---	0,1	2,9	---

n.n. Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze,
Nachweisgrenzen: Au, Pd, Fe, Ni, Ti $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Cr $0,04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Parallel zu den Festkörperanalysen wurden auch die wässrigen Lösungen aus der Katalysatorwaschung analysiert. Untersucht wurde der Gehalt der Aktivmetalle Gold und Palladium sowie die Hauptkomponenten der verwendeten Werkstoffe 1.4571 und Titan. Der Gehalt an Kalium konnte mit dieser Methode nicht bestimmt werden.

Die Ergebnisse in Tabelle 4.13 zeigen deutlich, dass in der Waschlösung des desaktivierten Katalysators eine deutlich erhöhte Konzentration von Gold und Palladium im Vergleich zum frischen Katalysator nachgewiesen werden kann. Ebenso enthält das Waschwasser des gealterten Katalysators eine signifikante Menge von Nickel und insbesondere Eisen. Auch Titan ist in geringer Konzentration enthalten. Da diese Konzentration aber im Bereich der unteren Nachweisgrenze von Titan liegt und für den frischen Katalysator keine Konzentration oberhalb der Nachweisgrenze ermittelt werden konnte, ist ein Vergleich der beiden Fälle schwierig.

Die aus der analysierten Waschwassermenge berechneten Absolutmassen der gelösten Elemente geben einen Eindruck, wie viel Metallionen aus dem Katalysator ausgewaschen wurden. Ein Vergleich mit den Palladium- und Gold-Beladungen des frischen Katalysators zeigt, dass etwa 1,6 % der ursprünglichen Palladiumbeladung im Waschwasser wiedergefunden wird. Demgegenüber werden nur etwa 0,5 % der Goldbeladung detektiert. Der Vergleich des Palladiumverlusts im Feststoff mit dem gelösten Palladium im Waschwasser zeigt, dass nur etwa ein Drittel des in der Feststoffanalyse des gealterten Katalysators fehlenden Palladiums wiedergefunden werden konnte. Das entspricht insgesamt etwa 1,3 mg Palladium. In der Literatur wird von Leaching des Palladiums aus bimetalischen VAM-Katalysatoren berichtet.^[164] Leaching von Palladium bei einem Gasphasenprozess bedeutet aber, dass Palladium gasförmig aus dem Katalysator ausgetragen werden muss. Dazu müsste entweder Palladium oder ein intermediär gebildeter Stoff sublimieren. Die Sublimation von Palladium ist bei den herrschenden Reaktionstemperaturen von max. 443 K auszuschließen. Zu einer möglichen Sublimation von Palladiumacetat sind in der öffentlichen Literatur fast keine Daten zu finden. Dass eine Sublimation von Palladiumacetat bei 443 K zumindest möglich sein könnte zeigen CVD-Experimente, wo Palladiumacetat bei 463 K einen ausreichend hohen Dampfdruck besitzt, um sublimiert werden zu können.^[252]

In der Literatur wird berichtet, dass bei bimetallicen Katalysatoren nach 14 Monaten Laufzeit unter industriellen Bedingungen eine Palladiumacetatbildung von 25 % der initialen Palladiummenge nachgewiesen wurde.^[163] Das hier im Waschwasser ermittelte Bildungsausmaß liegt mit einem Wert von 1,5 % deutlich darunter. Ob die im Vergleich sehr viel längere Laufzeit diese stärkere Palladiumacetatbildung verursacht ist nicht festzustellen.

Zusätzlich zu Palladium konnte im Waschwasser des deaktivierten Katalysators auch Gold nachgewiesen werden. Diese im Vergleich zur frischen Probe mit 0,13 mg L⁻¹ signifikant erhöhte Konzentration von 2,3 mg L⁻¹ ist ein Hinweis darauf, dass auch Gold infolge der Alterung eine oxidierte wasserlösliche Spezies bildet. Eine solche Bildung von oxidierten Goldspezies an Pd-Au-Katalysatoren in der VAM-Synthese ist in der Literatur noch unbekannt. Durch die Existenz dieser Spezies besteht die Möglichkeit, dass auch Gold mittels Bildung eines Intermediats entsprechend dem Mechanismus einer chemisch assistierten Atommigration sintert. Diese Möglichkeit wurde in der Literatur bisher ausgeschlossen, da bei Untersuchung deaktivierter Katalysatoren, im Gegensatz zu den Ergebnissen dieser Arbeit (Kapitel 4.3.2.6) keine Änderung der Partikelzusammensetzung beobachtet werden konnte.^[163] Das im Waschwasser detektierte Gold ist aber nur als Hinweis auf die Bildung einer oxidierten Goldspezies zu werten, weil der Nachweis, dass es sich sowohl bei Palladium und Gold um gelöste Salze und nicht um abgewaschene Nanopartikel handelt, nicht erbracht werden konnte. Diese mögliche Ablösung von Nanopartikeln müsste aber zumindest durch die Desaktivierung begünstigt worden sein, weil im Waschwasser des frischen Katalysators sehr viel geringere Konzentrationen von Gold und Palladium ermittelt wurden.

Die Feststoffanalytik bestätigt auch deutlich die bisherigen Ergebnisse einer Verkokung des Katalysators. So konnte für den deaktivierten Katalysator eine deutlich erhöhte Kohlenstoffkonzentration von 1,7 Ma.-% nach nur 1 Woche Desaktivierung nachgewiesen werden. Auffällig ist auch, dass der desaktivierte Katalysator eine erhöhte Kaliumkonzentration aufweist. Das könnte im Hinblick auf den zusätzlichen Reflex im XRD ein Hinweis darauf sein, dass sich Kaliumoxid gebildet haben könnte. Zum anderen könnte Kalium auch einfach mit Ionen des Schichtsilikats ausgetauscht worden sein.

Die im Waschwasser des deaktivierten Katalysators nachgewiesenen Metallionen von Titan und insbesondere Eisen und Nickel sind Hauptbestandteile der verwendeten Werkstoffe 1.4571 und Titan. Der Nachweis legt die Vermutung nahe, dass Korrosionsprodukte der verwendeten Werkstoffe auf dem Katalysator abgelagert wurden. Die Ablagerung könnte, wenn sie auf dem Metallpartikel geschieht, zu einer physischen Verblockung von Aktivzentren führen und damit zur Desaktivierung des Katalysators. Eine Abschätzung (Gleichung 4.22) der maximal durch diese Metallionen verblockten Aktivmetalloberfläche zeigt, dass etwa 2 % der Metallpartikeloberfläche verblockt werden könnte.^e

$$\frac{A_{block}}{A_{OF}} = \frac{n(Fe) \cdot a_m(Fe) + n(Ni) \cdot a_m(Ni) + n(Ti) \cdot a_m(Ti)}{(n(Pd) + n(Au)) \cdot D \cdot \bar{a}_m} \quad 4.22$$

^e Annahmen: Die Dispersität entspricht der des frischen Katalysators (Kapitel 4.3.2.5), \bar{a}_m wurde entsprechend den Anteilen von Gold und Palladium gemittelt.

4.3.2.8. Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie als oberflächenspezifische Analysenmethode wurde für die Untersuchung der chemischen Umgebung auf der Oberfläche des Katalysators herangezogen. Untersucht wurde der Katalysator A am Anfang (Kugel 2) und am Ende (Kugel 39) des Reaktorbetts, jeweils nach einer Woche Desaktivierung unter Reaktionsbedingungen, ohne jegliche zusätzliche Nachbehandlung. Als Referenz dazu wurde ein ebenfalls unbehandelter unbenutzter Katalysator verwendet. Ziel war die Bestimmung möglicher Veränderungen der Katalysatoroberfläche, insbesondere in Bezug auf die Palladium- bzw. Goldpartikeloberflächenkonzentration und deren Oxidationszustände. Zusätzlich zu den Ergebnissen der Oberflächenkonzentrationen der Metalle lassen sich aus den Spektren ebenfalls Kalium- und Kohlenstoffkonzentrationen auf der Oberfläche bestimmen, die Auskunft über die Abreicherung des Kaliums und die Bildung von Kohlenstoffablagerungen während des Desaktivierungsprotokolls geben.

Tabelle 4.14 Oberflächenkonzentrationen der Aktivmetalle Gold und Palladium sowie des Promotors Kalium aus Untersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie.

Bezeichnung	Pd 3d5/2	Au 4f7/2	K 2p3/2	Si 2p3/2	C 1s	Pd/Au	K/Si / 10 ⁻²
	/ Mol.-%						
Kat. A_frisch	0,83	0,19	1,45	22,30	9,89	4,37	6,50
Kat. A_used2	0,28	0,06	0,43	25,20	13,66	4,67	1,71
Kat. A_used39	0,41	0,12	1,71	28,96	5,83	3,42	5,90

Die Ergebnisse der Oberflächenkonzentrationen (Tabelle 4.14) zeigen eine deutliche Abnahme aller Aktivmetallkonzentrationen für die desaktivierten Proben. Die Probenvorbereitung erschwert aber den Vergleich der absoluten Konzentrationen. Durch das Abkratzen der aktiven Schale vom Träger könnten die Proben durch unterschiedliche Anteile inaktiven Trägers aus dem unbeladenen Kern verdünnt worden sein. Ungleichmäßige Beladung über die Schichtdicke (Kapitel 4.3.2.9) und variierende Metallbeladungen zwischen den einzelnen Kugeln könnten zusätzlich zu weiteren Beeinträchtigungen führen. Zusätzlich wird durch das Wachsen der Schalendicke die Beladungsdichte in der Schale reduziert (Kapitel 4.3.2.9), was ebenso die Intensität der Aktivmetalle der gealterten Proben reduziert. Unter der Annahme, dass Gold und Palladium radial im homogenen Verhältnis zueinander auf dem Träger abgeschieden werden, lässt sich die Oberflächenkonzentration der Proben über das Verhältnis der beiden Metalle miteinander vergleichen. Die Werte der Verhältnisse zeigen, dass die Palladiumoberflächenkonzentration im Fall der gealterten Katalysatorkugel 2 vom Reaktoreingang am höchsten ist. Die im Vergleich geringste Oberflächenkonzentration weist der desaktivierte Katalysator vom Ende des Reaktors auf. Ein Vergleich der gemessenen Pd/Au-Verhältnisse mit den Feststoffanalysen (Kapitel 4.3.2.7) zeigt allerdings, dass die ermittelten Verhältnisse niedriger sind als zu erwarten wäre. Entsprechend den ICP-OES-Ergebnissen wäre bei Annahme einer homogenen Verteilung ein Pd/Au-Verhältnis von 5,12 zu erwarten. Erklären lassen sich die zu niedrigen Verhältnisse nur durch eine Segregation von Gold in die äußeren Atomlagen der Metallpartikel. Die Werte der ermittelten Verhältnisse geben Hinweis auf ein chemisch induziertes Segregationsverhalten. Die Palladiumoberflächenkonzentration korreliert offenbar mit der Sauerstoffkonzentration entlang des

Reaktors. Während am Reaktoreingang bei hohen O₂-Konzentrationen höhere Pd-Konzentrationen ermittelt werden, sinkt die Pd-Oberflächenkonzentration entsprechend der Literatur (Kapitel 2.3) bei niedrigeren O₂-Konzentrationen am Ende des Reaktors. Die Erhöhung der Palladiumoberflächenkonzentration am Reaktoreingang hat zur Folge, dass sich größere Pd-Ensembles bilden können. Das Wachsen der Pd-Ensembles führt zu Verringerung der Aktivität, zu verstärkter Desaktivierungsneigung durch Bildung von Nebenprodukten und in letzter Konsequenz zu Verkokung (Kapitel 2.4.2 und 2.4.3).

Durch Entfaltung des Messsignals im Bereich der C 1s-Übergänge lassen sich zwei unterschiedliche Kohlenstoffspezies identifizieren. Die Bindungsenergien der Spezies mit der niedrigeren Bindungsenergie liegen im Bereich von 284,3-284,9 eV, die der anderen im Bereich von 287,4-288,6 eV. Die große Abweichung des desaktivierten Katalysators am Anfang des Betts im Vergleich zu den beiden anderen Proben lässt sich möglicherweise durch die Form des Messsignals und das niedrige Signal-zu-Rauschen Verhältnis erklären (siehe Anhang vii). Nach Abgleich mit Referenzdaten könnte man schlussfolgern, dass die Signale bei 284 eV einer Kohlenstoffablagerung zuzuschreiben sein sollten, da Graphit als ähnlichstes Material ebenfalls eine Bindungsenergie von 284 eV^[160] besitzt. Ein Vergleich der Spektren zeigt, dass das zweite Signal oberhalb 288 eV mit der Konzentration von Kalium zu korrelieren scheint. Dazu passt, dass der Wert der Bindungsenergie sehr gut mit Metallacetaten übereinstimmt.^[253] Unterhalb von 284 eV werden keine Signale beobachtet. Das bedeutet, dass keine PdC_x-Spezies, mit typischen Bindungsenergien im Bereich von 282 eV, nachgewiesen werden konnten.

Tabelle 4.15 Übersicht der ermittelten Bindungsenergien der Kohlenstoffspezies auf der Katalysatoroberfläche.

Bezeichnung	Bindungsenergien	
	C 1s / eV	C 1s / eV
Kat. A_frisch	284,25	288,44
Kat. A_used2	284,34	287,38
Kat. A_used39	284,9	288,58

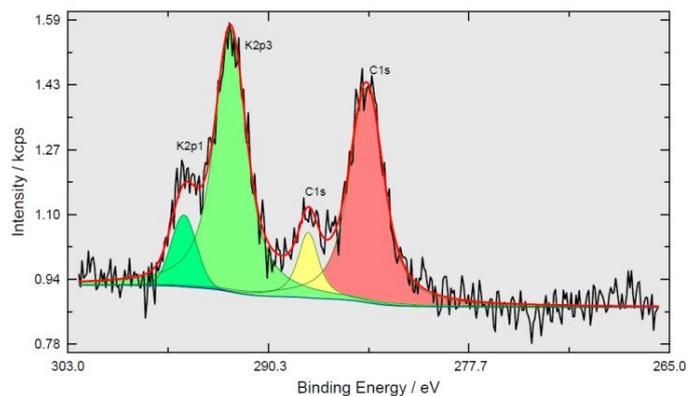


Abbildung 4.54 Exemplarischer Ausschnitt aus dem Photoelektronenspektrum des desaktivierten Katalysators am Ende des Reaktorbetts, zu erkennen sind 2 Kohlenstoffspezies (C 1s, rot und gelb) und 2 Peaks des Kaliums (K 2p¹ und K 2p³, grün).

Eine detaillierte Auswertung der Bindungsenergiespektren zeigt, dass sich der Oxidationszustand des Palladiums infolge der Desaktivierung ändert. Während beim frischen Katalysator ausschließlich metallisches Palladium nachgewiesen werden konnte, zeigt die Entfaltung des Pd 3d-Spektrums des Katalysators am Reaktoreingang eine zweite Palladiumspezies, die um etwa 1,8 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Das Pd 3d-Spektrum der desaktivierten Probe am Ende des Reaktorbetts weist dagegen keine signifikante Bildung einer entsprechenden Spezies auf. Aufgrund der höheren Bindungsenergie ist diese Spezies mit einer Bindungsenergie von 336,2 eV einer oxidierten Pd-Spezies zuzuordnen. Der Vergleich mit Literaturwerten^[254] führt zu der Schlussfolgerung, dass es sich dabei nicht um Palladiumacetat, sondern um PdO handeln könnte. Ein Nachweis

für die Existenz von Palladiumacetat wurde somit nicht geliefert, da keine Spezies mit Bindungsenergien im Bereich oberhalb 338 eV^[255] beobachtet werden konnte.

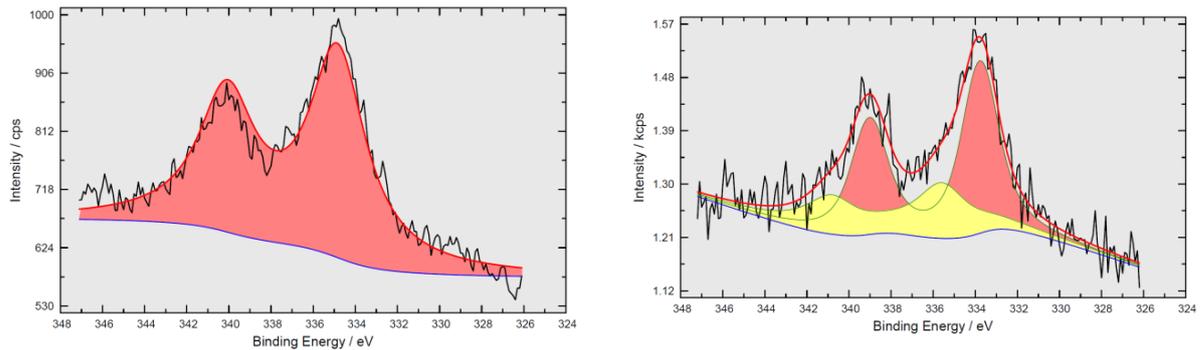


Abbildung 4.55 Ausschnitt aus den XPS-Spektren im Bereich der Bindungsenergien der Pd3d-Elektronen des frischen Katalysators (links) und des desaktivierten Katalysators am Anfang des Katalysatorbetts (rechts).

Die Kaliumkonzentration des frischen Katalysators scheint auf den ersten Blick niedriger zu sein als die des gealterten Katalysatorkugel 39. Da der Katalysator aber auch im inaktiven Kern vollständig mit Kaliumacetat imprägniert ist, wird die Kaliumkonzentration ins Verhältnis zum Siliziumanteil gesetzt (Tabelle 4.14). Dann zeigt sich, dass der Promotorgehalt der desaktivierten Katalysatorproben geringer ist als der der frischen Probe. Auffällig ist eine sehr viel geringere Kaliumkonzentration der desaktivierten Katalysatorkugel am Anfang des Reaktors, wohingegen die Kugel am Ende des Reaktors nur etwa 10 % des Gehalts des frischen Katalysators eingebüßt zu haben scheint. Dies steht im Einklang mit der Vorstellung, dass Kaliumacetat im vorderen Teil des Reaktors vom Katalysator verdampft und im hinteren Teil der Partialdruck bereits fast dem Dampfdruck des Kaliumacetats entspricht und deshalb weniger Kaliumacetat verdampft. Die ermittelten Kohlenstoffkonzentrationen geben keinen eindeutigen Trend wieder. Während die Kohlenstoffoberflächenkonzentration des desaktivierten Katalysators am Anfang des Reaktors deutlich erhöht ist, wird beim Katalysator am Ende des Betts eine deutlich erniedrigte Konzentration nachgewiesen.

4.3.2.9. Röntgenemissionsspektroskopie

Eine denkbare Möglichkeit der Desaktivierung von Katalysatoren ist die Verblockung von Aktivzentren. Dies wäre möglich durch Verkokung oder durch die Ablagerung von Reaktorkorrosionsprodukten auf der Oberfläche der Aktivmetallpartikel. Deshalb wurden via Rasterelektronenmikroskopie, gekoppelt mit einem energiedispersiven Röntgenemissionsspektrometer, die Katalysatoren ortsaufgelöst auf Ablagerungen untersucht. Dazu wurden sowohl vom desaktivierten Katalysator A, wie auch vom frischen Katalysator A Elementmappings und Linescans an der halbierten Kugel der ungewaschenen Katalysatoren durchgeführt. Untersucht wurden die Aktivmetalle Gold und Palladium sowie der Promotor Kalium und die Hauptbestandteile des Trägers mit Silizium, Aluminium und Sauerstoff. Die Hauptbestandteile der verwendeten Anlagenwerkstoffe 1.4571 (Eisen, Nickel, Chrom) und Titan wurden wie Kohlenstoff als Komponenten möglicher Ablagerungen in die Analyse mit einbezogen.

unterhalb der Nachweisgrenze (Fe, Ni, Cr, Au) deckt in diesem Fall die Intensitätsskala den kompletten Bereich ab, was dazu führt, dass hier die Querschnittsfläche schwarz bleibt. Das wird durch die Linescans verifiziert, die zeigen, dass die Kohlenstoffkonzentration ebenfalls unterhalb der Nachweisgrenze liegt (Anhang v).

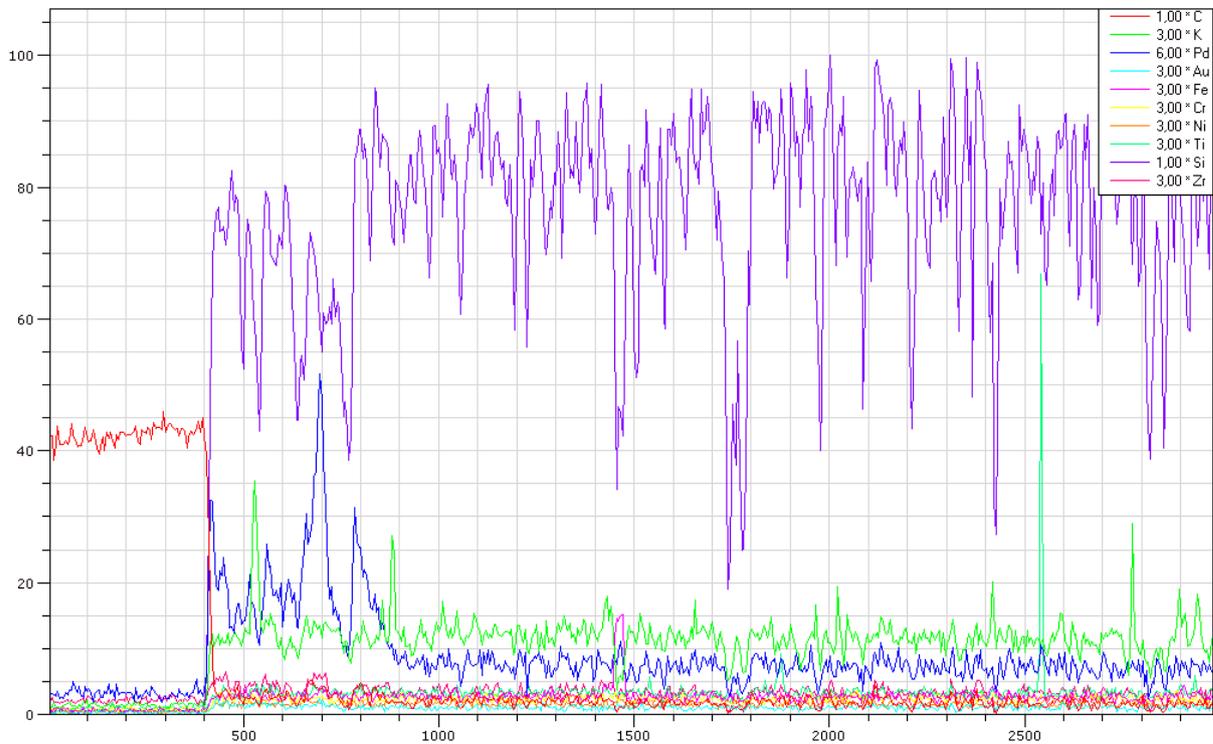


Abbildung 4.57 Exemplarisches Ergebnis eines Linescans entlang des Durchmessers des Katalysatorquerschnitts, Beginn der Kugel bei etwa 400 µm, gezeigt: Kat. A, desaktiviert, Kugel 7.

Da die Analytik bei energiedispersiven Messungen offensichtlich nicht empfindlich genug ist, um Aussagen über Ablagerungen treffen zu können, wurden die Messungen ebenfalls mit einem, sehr viel empfindlicheren (Faktor 10-100), wellenlängendispersiven Röntgenemissionsspektrometer untersucht. Dabei wurden, wie bei den Messungen mit energiedispersivem Spektrometer, Linescans entlang des Durchmessers halbiert Katalysatorkugeln angefertigt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen bestätigten den Eindruck aus den REM-EDX-Untersuchungen, dass die Schalendicke durch die durchgeführte Alterungsprozedur wächst. Betrachtet man Abbildung 4.58, so wird deutlich, dass sich im linken Diagramm die Schalendicke von 300 µm des frischen Katalysators auf 526 µm für Kugel 2 und etwa 750 µm für Kugel 39 des desaktivierten Katalysators vergrößert. Ein vergleichbarer Trend ist auch am anderen Ende des Durchmessers zu beobachten, wenn auch nicht so eindeutig. Zwar verändert sich die Schalendicke von Kugel 2 des desaktivierten Katalysators nicht im Vergleich zur frischen Kugel, aber für Kugel 39 (645 µm) wird eine deutliche Vergrößerung gegenüber 310 µm des frischen Katalysators ermittelt. Die Ergebnisse bezüglich der Schalendicke des Golds (Abbildung 4.59) entsprechen dem im Wesentlichen, wenn auch die Schalendickenveränderungen weniger ausgeprägt sind als bei Palladium. Das Wachsen der Schalendicken, sowohl für Palladium als auch für Gold ist ein weiterer klarer Hinweis darauf, dass für beide Aktivmetalle eine Transportspezies vorhanden sein muss, die dieses Wandern in den inaktiven Katalysatorkern ermöglicht. Mit Blick auf die Ergebnisse der XPS-Untersuchung ist dies eine zusätzliche Erklärung für die stark verringerten Pd- und Au-Gehalten in den desaktivierten Proben. Da die Schichtdicke bei konstanter Metallbeladung wächst, muss die Aktivmetall-

dichte in der Schale sinken. Durch die vergrößerte Schalendicke kann es, im Hinblick auf die Aktivität, ab einer bestimmten Dicke zu Problemen mit dem Porenausnutzungsgrad kommen, sofern die Reaktion Stofftransportlimitierung durch Porendiffusion unterliegt. Dieser Einfluss auf die Aktivität wiegt umso schwerer, wenn, wie auch durch die WDX-Experimente bestätigt, Palladium und Gold inhomogen über die Schale verteilt sind und ihre höchste Dichte im Bereich der Kern-Schale-Grenze liegt.

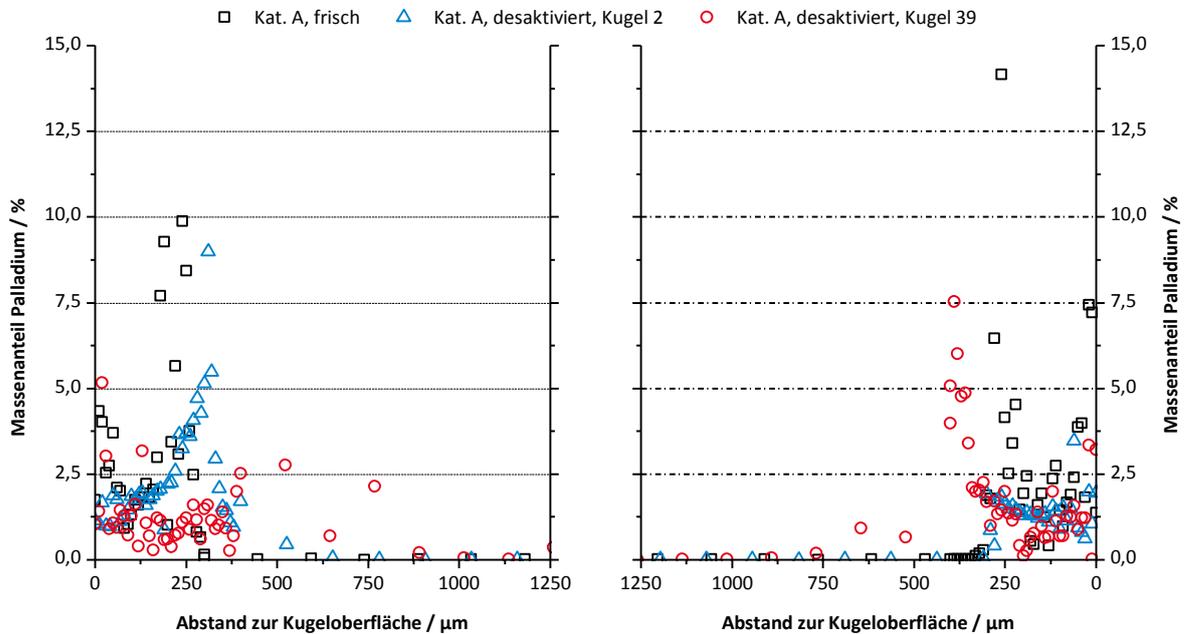


Abbildung 4.58 Massenanteil von Palladium in Abhängigkeit des Abstands zur Kugeloberfläche ausgehend von der einen Seite des Durchmessers (links) und von der anderen Seite (rechts).

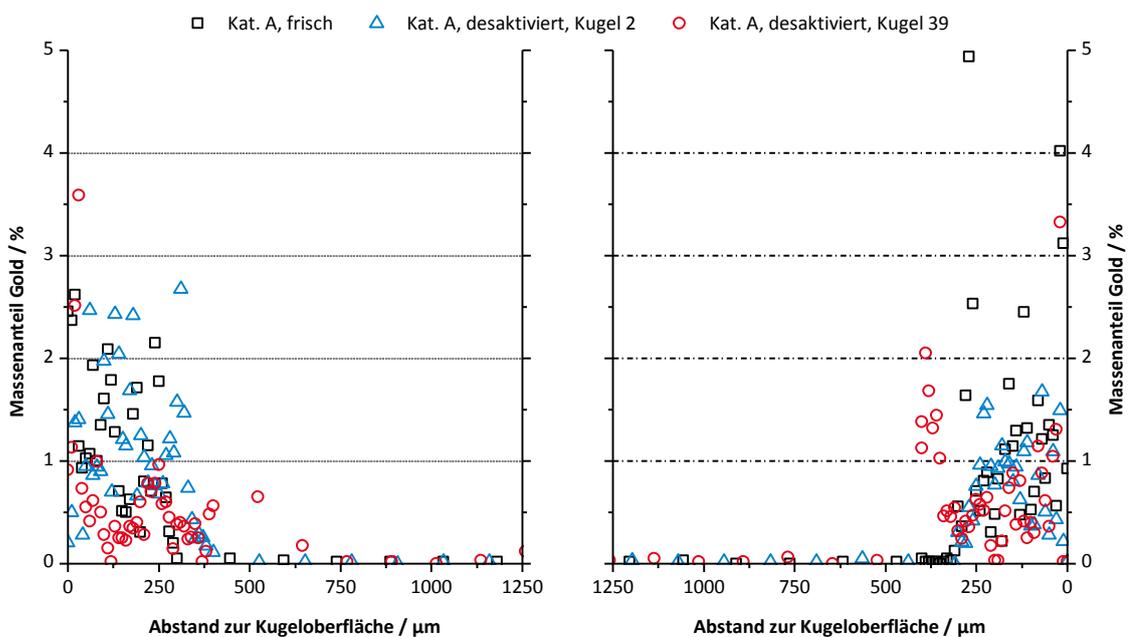


Abbildung 4.59 Massenanteil von Gold in Anhängigkeit des Abstands zur Kugeloberfläche ausgehend von der einen Seite des Durchmessers (links) und von der anderen Seite (rechts).

Die Vermutung aus den Waschwasseranalysen (Kapitel 4.3.2.7), dass Korrosionsprodukte auf dem Katalysator abgelagert wurden, konnte durch diese Experimente nicht bestätigt werden. In den desaktivierten Katalysatoren konnte keine erhöhte Konzentration der Metalle Titan, Eisen und Nickel beobachtet werden. (Anhang vi, Abbildung V.22 bis Abbildung V.25). Bei Eisen ist die Konzentration im desaktivierten Katalysator im Gegenteil sogar eher gesunken. Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass das in den Waschwasseranalysen nachgewiesene Eisen gar nicht aus der Korrosion der Testanlage stammt, sondern vielmehr aus dem Katalysatorträger gelöst und durch das Wasser ausgewaschen wird.

Über die Ablagerung von Kohlenstoff, in Form von Verkokung, lässt sich aufgrund der Probenvorbereitung keine belastbare Aussage treffen, da der poröse Katalysator in Epoxidharz eingebettet und zusätzlich mit Kohlenstoff bedampft wurde.

4.4. Identifizierung der entstandenen Nebenprodukte mittels GC-MS

Zur Identifizierung der im Gaschromatogramm beobachteten Nebenprodukte wurde Produktgasgemisch in einem Bypass auskondensiert und in flüssiger Form, nach Einengung am Rotationsverdampfer, mittels Gaschromatographie mit massenspektrometrischem Detektor untersucht (Kapitel 6.7).

Im Vergleich der Chromatogramme (Anhang iii, Abbildung V.5 und Abbildung V.6) wird deutlich, dass aufgrund der Einengung des Volumens am Rotationsverdampfer die Konzentration der Komponenten mit einem niedrigeren Siedepunkt als Essigsäure (RT = 6,8-7 min) stark erniedrigt wurde. Die Peaks mit der Retentionszeit 4,2 min und 6,5 min verschwanden nach der Volumenreduktion völlig. Die Konzentrationen der Hauptbestandteile Vinylacetat (RT = 6,2 min) und Essigsäure (RT = 6,8-7 min) wurden ebenfalls reduziert, so dass die Peaks der Nebenprodukte in Relation größer und die Identitäten damit besser nachweisbar wurden. Durch den Vergleich der Retentionszeiten und der Intensitäten der Nebenprodukte untereinander lässt sich eine reaktionsbedingte Veränderung der Probe infolge der Einengung ausschließen. Der sehr breite Peak bei etwa 5 min ist Aceton zuzuordnen, was aus dem Reinigen der Probenspritze resultiert und in online-Chromatogrammen an der Testanlage nicht zu beobachten ist.

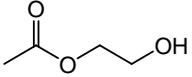
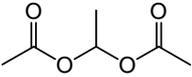
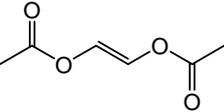
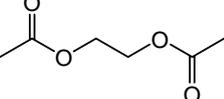
Die Identitäten der beiden, nach Einengung, verschwundenen Peaks bei 4,2 min und 6,5 min wurden bereits vor den GC-MS-Untersuchungen Acetaldehyd (RT = 4,2 min) und Essigsäureethylester (RT = 6,5 min) zugeordnet. Bestätigt wurde die Identität durch Zugabe von Reinsubstanz zur auskondensierten, nicht eingengten Probe und Analyse im Gaschromatographen. Die Identität wurde als bestätigt angesehen, wenn bei zwei unterschiedlichen Trennmethode die Zugabe der Reinsubstanz zur Vergrößerung des entsprechenden Peaks ohne Bildung eines zusätzlichen Peaks führt.

Die Nebenprodukte, deren Identität zu klären war, folgen Essigsäure bei höheren Retentionszeiten. Aufgrund der Eigenschaften des Säulenmaterials (poröses Divinylbenzopolymer mit niedrigem Anteil an 4-Vinylpyridin) ist anzunehmen, dass die zu identifizierenden Nebenprodukte größeren bzw. polarerer Molekülen als Vinylacetat entsprechen.

Bei dem verwendeten GC-MS-Gerät handelte es sich um ein Gerät mit Ionenfalle. Das bedeutet, dass die Intensitäten des Spektrums nicht mit den üblicherweise angegebenen Referenzen vergleichbar sind.^[256] Über die Molekülmassen aus den Molpeaks (Anhang iii, Abbildung V.7-Abbildung V.12) wurden jedoch Kandidaten ermittelt und die aus ihrer Struktur resultierenden denkbaren Fragmente mit den Fragmentmassen aus den Spektren

verglichen. Auf diese Weise wurden einige Substanzen als mögliche Nebenprodukte ausgewählt. Die Identifikation erfolgte mittels Gaschromatographie, analog dem Vorgehen bei Essigsäureethylacetat und Acetaldehyd, jedoch mit den eingengten Produktmischungen.

Tabelle 4.16 Retentionszeiten der unbekannt Nebenprodukte aus den GC-MS-Untersuchungen mit den zugeordneten Substanzen.

Retentionszeit / min	Molpeak / m z ⁻¹	Struktur	Name
7,89	102	unbekannt	
8,92	104		2-Hydroxyethylacetat
9,49	146		1,1-Ethandioldiacetat
9,69	144	unbekannt	
10,17	144		<i>trans</i> -1,2-Diacetoxyethylen
10,26	146		1,2-Diacetoxyethan

Das Nebenprodukt mit der Retentionszeit 7,89 min konnte nicht identifiziert werden. Das gemessene Fragmentierungsmuster der gesuchten Substanz weist mit m/z 43 als Basispeak und m/z 103 nur zwei deutlich messbare Signale auf. Die übrigen Fragmentationen bei m/z 117, m/z 91, m/z 29 und m/z 19 wurden sowohl vor und nach der eluierenden Substanz im Massenspektrometer detektiert und können, auch aufgrund ihrer Intensität nicht vom Rauschen unterschieden werden. Deshalb und weil Ethylenglycolmonoacetat mit einer Molmasse von 104 g mol⁻¹ erst danach mit einer Retentionszeit von 8,92 min eluiert, wurde davon ausgegangen, dass es sich bei m/z 103 um den Molpeak M+1 der gesuchten Substanz handeln muss. Als resultierende Kandidaten wurde Essigsäureanhydrid, Acetyloxyacetaldehyd und Vinylacetatepoxid in Betracht gezogen. Durch Injektion von Reinsubstanz und Zugabe von Reinsubstanz zur auskondensierten Lösung konnte Essigsäureanhydrid mittels Gaschromatographie als auftretendes Nebenprodukt ausgeschlossen werden. Die beiden anderen Kandidaten, Acetyloxyacetaldehyd und Vinylacetatepoxid, sind nicht kommerziell erhältlich. Aufgrund ihrer Struktur und ihrer zu erwartenden Reaktivität können die beiden Stoffe aber als das auftretende Nebenprodukt ausgeschlossen werden. Beide Substanzen sind in saurer wässriger Umgebung sehr hydrolyseempfindlich.^[257] Da die auskondensierte Lösung sowohl Wasser als auch Essigsäure enthielt und die Substanzen über Wochen stabil in dieser Lösung vorlagen, ist davon auszugehen, dass es sich nicht um diese Stoffe handelt.

Eine mögliche Nebenproduktstruktur für Retentionszeit 9,7 min wäre 1,1-Diacetoxyethylen. Aber auch diese Substanz ist nicht kommerziell erhältlich. Eine Synthese entsprechend der Vorschrift nach Yamaji et al.^[258] war nicht möglich. Dabei wurde nie das gewünschte 1,1-Diacetoxyethylen, sondern immer nur 1,2-Diacetoxyethylen erhalten. Ein Nachweis via Gaschromatographie war somit nicht möglich. Eine Betrachtung der zu erwartenden Reaktivität von 1,1-Diacetoxyethylen legt den Schluss nahe, dass das Molekül sehr hydrolyseempfindlich sein sollte und unter zwischenzeitlicher Bildung von Essigsäureanhydrid zu drei Molekülen Essigsäure hydrolysiert wird (Abbildung 4.60). Der Datenbankabgleich^[259] des Fragmentierungsmusters mit dem anderer Moleküle mit der Molmasse von 144 g mol⁻¹ führte zu keinen weiteren Übereinstimmungen.

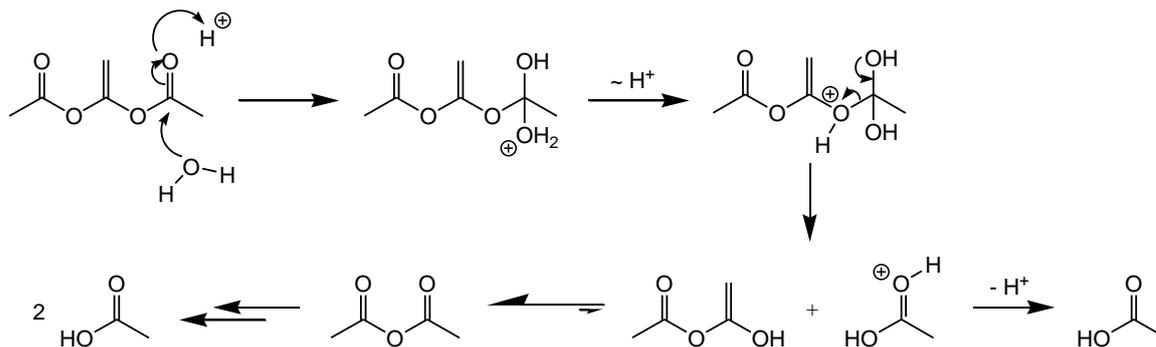


Abbildung 4.60 Mechanismus einer möglichen sauer katalysierten Hydrolyse von 1,1-Diacetoxyethylen (links oben) zu Essigsäure und Essigsäureanhydrid, das selbst wiederum zu zwei weiteren Essigsäuremolekülen hydrolysiert wird.

5. ZUSAMMENFASSUNG

Für die Untersuchung fertig formulierter Katalysatorpellets existieren nur wenige Laborreaktoren, die eine Testung von geringen Mengen in unzerkleinerter Form bei definierten Stoff- und Wärmetransportbedingungen ermöglichen. Die parallelisierte Untersuchung von Katalysatorformlingen in Screenings erfordert zudem ein möglichst kompaktes, robustes und zugleich einfaches Reaktorkonzept. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass der verwendete Advanced Temkin Reactor (ATR) hervorragend als Laborreaktorkonzept für die Testung von Katalysatorpelletmustern sowohl in der Screeningphase als auch in der Entwicklungsphase und für Langzeitstudien geeignet ist.

Die Besonderheit des ATR liegt darin, das Reaktionsgemisch gleichmäßig um die einzelnen Katalysatorpellets zu führen. Die Pellets befinden sich dabei im Zentrum einer der Pelletform angepassten Kette von Kavitäten, die über enge Kanäle miteinander verbunden sind. Ketten einer bestimmten Anzahl von Katalysatorformlingen bilden Reaktormodule, die sowohl parallel für z.B. Screenings, als auch seriell verschaltet werden können, z.B. zur Erhöhung der Katalysatortestmasse. Die hohe Flexibilität der modularen Bauweise ermöglicht zusätzlich den Einsatz als Zapfstellenreaktor, bei entfallender Probenahmeproblematik.

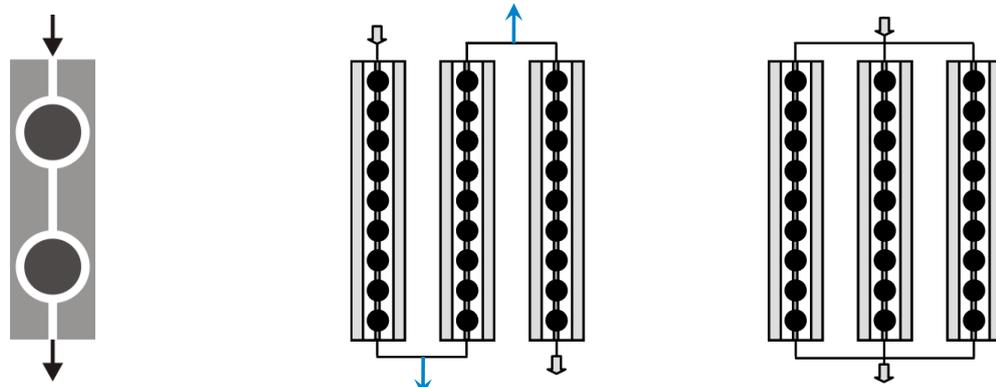


Abbildung 5.1 Schematische Darstellung des grundlegenden Konzepts des Advanced Temkin Reactors (links), Möglichkeiten der Verschaltung des ATR: serielle (Mitte, Nutzung als Zapfstellenreaktor mit möglichen Probenahmestellen in blau markiert) und parallele Verschaltung (rechts).

Die Stoff- und Wärmetransporteigenschaften des Advanced Temkin Reactors für kugelförmige Katalysatoren wurden mittels Computational Fluid Dynamics für das Beispiel der Vinylacetatsynthese an Palladium-Gold-Katalysatoren simuliert. Es konnte gezeigt werden, dass die axiale Dispersion abhängig von der Eingangsströmungsgeschwindigkeit ist. Es bilden sich im Eingangsbereich einer jeden Kavität Wirbel, die mit steigender Strömungsgeschwindigkeit wachsen und damit zu steigender Rückvermischung führen. Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten entstehen zusätzliche Wirbel am Scheitelpunkt der Katalysatorkugel. Das Postulat analog Temkin et al.,^[177] dass jede Kavität wie ein ideal vermischter Rührkessel wirkt und eine Aneinanderreihung hinreichend vieler Kavitäten zu einer Verweilzeitverteilung mit Pfropfenströmungscharakteristik und damit sinkenden axialen Dispersionen führt, konnte widerlegt werden. Tatsächlich durchläuft die dimensionslose Bodensteinzahl nicht nur ein Maximum in Abhängigkeit der Eingangsströmungsgeschwindigkeit, sondern sinkt auch mit steigender Anzahl von Kavitäten, infolge der zunehmenden Rückvermischung durch Wirbel. Der Verlauf der axialen Dispersion lässt sich dabei im untersuchten Bereich sehr gut durch die Annahme einer laminaren Strömung im kreisrunden Rohr mit der Beziehung nach Aris^[240]

und Taylor^[239] beschreiben, wobei der Radius etwa dem halben über den Reaktor gemittelten hydraulischen Durchmesser entspricht.

Simulationen unter Berücksichtigung der Reaktionsenthalpie und des Wärmetransports konnten ebenfalls zeigen, dass der ATR hervorragende Wärmetauscheigenschaften besitzt. Am Beispiel der VAM-Synthese konnte ein über den gesamten Reaktor gemittelter Wärmeübergangskoeffizient von $87 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ und eine Nusselt-Zahl von 9,6 ermittelt werden. Dabei werden 93 % der freiwerdenden Wärme über die Reaktorwand abgeführt. Ein Vergleich mit einem simulierten Temkin Reactor zeigt, dass dieser bei Annahme derselben Reaktionswärmen bei vergleichbaren Abmessungen die Werte des ATR nicht erreicht. Bei ähnlichem hydraulischem Durchmesser ergeben die Simulationen sowohl einen Wärmeübergangskoeffizienten als auch eine Nusselt-Zahl, die kleiner ist als die Hälfte. Der Vergleich mit einem Festbettreaktor anhand von Korrelationsgleichungen zeigt, dass bei Annahme von Reaktordimensionen, die den Anforderungen eines idealen Strömungsrohr genügen, vergleichbare Nusselt-Zahlen bei deutlich geringeren Wärmeübergangskoeffizienten resultieren.

Die Ergebnisse der Simulation inklusive Lösung der Energiebilanz zeigten zudem, dass die Messung von Temperaturen mittels Thermoelement, insbesondere bei so geringeren Abmessungen wie in diesem Fall, zu beträchtlichen Abweichungen führen kann. Wenn die Wärmeleitung entlang des Thermoelementmantels größer ist als der Wärmeübergang vom zu messenden Medium, werden am eigentlichen Thermoelement zu geringe Temperaturen gemessen.

Die Anwendbarkeit des Advanced Temkin Reactors als Laborreaktor zur Katalysatorrestung wurde unter Einsatz von Präparationsmustern von Katalysatoren für die Vinylacetat-Synthese nachgewiesen. Zu diesem Zweck wurde eine Testapparatur konzipiert, gebaut und in Betrieb genommen, die eine Testung unter industrienahen Bedingungen ermöglicht. Die Anforderungen an die Testanlage hinsichtlich der Präzision der Ergebnisse, aufgrund der Tatsache, dass es sich bei den zu testenden VAM-Katalysatoren um Muster hochentwickelter Industriemuster handelt, konnten erfüllt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass der Einsatz von vier Reaktormodulen à zehn Katalysatorkugeln ausreicht, um eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu erzielen. Der Vergleich verschiedener Katalysatormuster beweist, dass der Advanced Temkin Reactor eine präzise Evaluierung von Katalysatorleistungsdaten ermöglicht.

Die bekannt hohe Desaktivierung von Vinylacetat-Katalysatoren, gerade zu Beginn ihrer Standzeit, führt zu einer starken Minderung der Raum-Zeit-Ausbeute von größer 25 % bereits in den ersten 100 Stunden. Die ursächlichen Mechanismen dieser Desaktivierung sind trotz des wirtschaftlichen Interesses bisher nicht hinreichend untersucht worden. Zudem wurden in den durchgeführten Experimenten, im Vergleich zur Literatur, deutlich höhere Desaktivierungsraten gemessen. Um einen apparativen Einfluss auf die Desaktivierungsgeschwindigkeit auszuschließen und um die Ursachen der Desaktivierung zu untersuchen, wurden Katalysatoren für eine Woche unter möglichst realitätsnahen Bedingungen gealtert und anschließend mit unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden untersucht.

Visuelle Verfärbungen der Katalysatoren, auch im inaktiven Katalysatorkern, bestätigten die veröffentlichten Beobachtungen, dass VAM-Katalysatoren verkoken. Dies konnte durch das gezielte Verbrennen mittels TPO, den Nachweis von CO_2 als Oxidationsprodukt der Verbrennung via TG-MS-Experimenten und die Feststoffanalyse mittels ICP-OES zweifelsfrei bestätigt werden. Aus den nachgewiesenen Kohlenstoffbeladungen des Katalysators im

Bereich von 1,7-4,2 Ma.-% kann aber kein Rückschluss auf deren Anteil an der Desaktivierung gezogen werden. Da auch die für die VAM-Bildung inaktive Trägeroberfläche verkockt, lässt sich nicht abschätzen, wie hoch der Anteil des Kohlenstoffs ist, der wirklich aktive Zentren verblockt und so zur Desaktivierung beiträgt. Ein Beitrag zur Desaktivierung durch die Bildung von Palladiumkarbiden (PdC_x) konnte mittels XPS nicht nachgewiesen werden.

BET-Untersuchungen zeigten, dass die Kohlenstoffablagerungen nicht zu einer Verstopfung von Poren führen. Die dennoch beobachtete Verschiebung der Porengrößenverteilung zu größeren Poren und die Verminderung der spezifischen Oberfläche sind vielmehr auf strukturelle Veränderungen des Trägers unter den Reaktionsbedingungen zurückzuführen. Inwieweit dies Einfluss auf die Desaktivierungsgeschwindigkeit hat konnte nicht ermittelt werden.

Der Hauptanteil der Desaktivierung ist auf Aktivmetallpartikelsinterung zurückzuführen. Mittels XRD nur qualitativ beobachtet, konnte mittels TEM ein Partikelwachstum von ursprünglich 3,7 nm auf etwa 6 nm nachgewiesen werden. Daraus resultiert eine Dispersitätsreduktion von 38 %. Unter der Annahme einer konstanten Aktivzentrendichte auf der Oberfläche der Aktivmetallpartikel ließe sich damit eine ebenso große Aktivitätsminderung erklären. Ergebnisse aus Untersuchungen mittels XPS, EDX/WDX und ICP-OES bestätigen die in der Literatur diskutierte Bildung einer oxidierten Palladiumspezies, welche als Transportintermediat einer chemisch assistierten Atommigration die Sinterung möglicherweise beschleunigt. Entgegen bisheriger Veröffentlichungen geben die Ergebnisse aber auch Hinweise auf die Bildung einer mobilen Goldspezies. Während im Photoelektronenspektrum des deaktivierten Katalysators eine oxidierte Pd-Spezies detektiert wurde, konnte nach Waschen des deaktivierten Katalysators sowohl Palladium als auch Gold im Waschwasser nachgewiesen werden. Mittels EDX/WDX wurde zudem ein signifikantes Schalenwachstum beider Metalle beobachtet, was die Existenz mobiler Gold- und Palladiumspezies unterstreicht. Ergebnisse aus gekoppelten TEM-EDX-Untersuchungen legen die in der Literatur kontrovers diskutierte Bildung einer hochdispersen Palladiumphase nahe, die so klein ist, dass sie im TEM nicht sichtbar ist. Anders lässt sich die Tatsache nicht erklären, dass die mittlere Zusammensetzung der mittels TEM-EDX untersuchten Metallpartikel des frischen Katalysators eine im Vergleich zur Feststoffanalyse viel zu geringe Palladiumkonzentration aufweist, während die mittlere Partikelzusammensetzung der gealterten Proben dieser fast genau entspricht. Das Ausmaß der Sinterung nach einer Woche Alterung ist aber so groß, dass das alleinige Koaleszieren dieser feinverteilten monometallischen Phase mit den bimetallischen Partikeln nicht ausreicht, um das beobachtete Partikelwachstum zu erklären. Nach welchem Mechanismus die Sinterung jedoch abläuft konnte nicht geklärt werden. Entgegen der Literatur lassen die Ergebnisse sowohl die Partikelmigration als auch eine chemisch assistierte Atommigration, durch Bildung mobiler Transportspezies von Gold und Palladium, möglich erscheinen.

Ergebnisse aus der Feststoffanalyse des Katalysators, die einen Verlust von Palladium durch Alterung aufzeigen, können ebenfalls nur durch die Bildung von Palladiumacetat erklärt werden, dass unter den Reaktionsbedingungen, ähnlich wie Kaliumacetat, zu verdampfen scheint.

Durch die gezielte Präparation der Katalysatoren und Reaktionsführung beim Anfahren des Katalysators lässt sich die Desaktivierungsrate beeinflussen. So konnte unter Variation der Schalendicke, bei ansonsten identisch präparierten Katalysatoren, gezeigt werden, dass

dickere Schalen zu geringeren Desaktivierungsraten führen. Zudem lässt sich die Desaktivierungsgeschwindigkeit durch die Wahl einer niedrigen Sauerstoffanfangskonzentration reduzieren. Demgegenüber führt eine Variation der Rampensteigung zum Heranführen der O₂-Konzentration an die Prozessbedingungen, zumindest bei ausreichend kleinen Startkonzentrationen, nicht zu signifikanten Veränderungen.

6. EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

6.1. Katalysatoren

Alle eingesetzten Katalysatoren wurden von der *SÜD-CHEMIE AG* hergestellt und zur Verfügung gestellt. Einige der verwendeten Katalysatoren waren bereits Teil einer anderen Dissertation zur Untersuchung des Einflusses der Präparationsparameter auf die Katalysatorperformance.^[229]

6.2. Katalysatorcharakterisierungen

6.2.1. Bestimmung der Schalendicken

Zur Bestimmung der Schalendicken wurde eine Hälfte der Katalysatorkugel mit Korundpapier (Korngröße 400) abgeschliffen, so dass der Querschnitt der Kugel freigelegt wurde. Von diesen Querschnitten wurden vergrößerte Lichtbildaufnahmen erstellt, anhand derer der Durchmesser der dunklen Schale um den weißen Kern pro Kugel an meist sechs Stellen radial ausgemessen wurde. Diese Messung wurde zur Verbesserung der Statistik an mindestens sieben verschiedenen Kugeln vorgenommen. Die Auswertung der Schalendicke erfolgte mittels der Software LINCe, Version 2.4.2 β , der Technischen Universität Darmstadt, Fachbereich Materialwissenschaft.

6.2.2. Röntgenemissionsspektroskopie

Energiedispersive röntgenspektroskopische (EDX) Untersuchungen der Katalysatorformlinge wurden an einem *LEO (ZEISS) 1530 Gemini*, gekoppelt mit einem *BRUKER XFlash 4010* EDX-Spektrometer, durch das Katalyselabor der *SÜD-CHEMIE AG* in Heufeld durchgeführt. Um den Querschnitt der Katalysatorkugeln für die Untersuchungen freizulegen wurde die Hälfte der Katalysatorkugel zuvor mit Siliziumcarbid-Schleifpapier (Korngröße 320) abgeschliffen.

Wellenlängendispersive röntgenspektroskopische (WDX) Untersuchungen wurden im Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie der RWTH in Aachen durchgeführt. Zur Verfügung stand dort eine Elektronenstrahl-Mikrosonde *CAMECA SX50* (Beschleunigungsspannung: 15 keV, Strahlstromstärke: 100 nA, Strahldurchmesser: 5 μm) mit rasterelektronenmikroskopischer Einrichtung zur Erfassung von Sekundärelektronenbildern und Rückstreuungselektronenbildern. Die porösen Katalysatorformlinge wurden zunächst in Epoxidharz eingebettet und anschließend zur Hälfte abgeschliffen, um den Querschnitt freizulegen. Um die Leitfähigkeit der Probe zu verbessern wurde zusätzlich eine 20 nm starke Kohlenstoffschicht aufgedampft.

6.2.3. N₂-Physisorption

Bestimmungen der spezifischen Oberfläche sowie der Porengrößen und -volumina wurden am Eduard-Zintl-Institut der Technischen Universität Darmstadt, Fachbereich Anorganische Chemie im Arbeitskreis von Prof. Schneider an einem *QUANTACHROME Nova 3000e* durchgeführt. Die Katalysatorproben (intakte Kugeln) wurden eingewogen, 18 h bei 523 K evakuiert und vor der eigentlichen Messung nochmals gewogen.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte nach der BET-Methode^[245] und die Bestimmung der Porenvolumina und Porenradienverteilungen nach der BJH-Methode von Barrett, Joyner und Halenda.^[246]

6.2.4. Optische Emissionsspektroskopie

Die Elementkonzentrationen der Katalysatoren wurden mittels ICP-OES durch das Analytiklabor der *SÜD-CHEMIE AG* in Heufeld durchgeführt. Dazu wurden zur Bestimmung der Gold- und Palladiumgehalte die Katalysatorproben einem dokimastischen Aufschluss unterzogen. Dabei wird die eingewogene Probe mit einem Kupferflussmittel, bestehend aus Kupfer(I)-Oxid, Natriumcarbonat, Natriumbiborat, Quarzsand und Kaliumhydrogentartrat, versetzt, und bei 1553 K für 45 min aufgeschlossen. Anschließend wurde die geschmolzene Masse vom Tiegel getrennt und in einer gleichanteiligen Mischung aus Salzsäure und Salpetersäure gelöst. Analysiert wurden diese Aufschlüsse mit einem *ACROS Spectro* unter Zugabe eines Scandiumstandards. Bestimmt wurden die jeweiligen Elemente bei folgenden Wellenlängen: Palladium 248,892 nm, Gold 201,265 nm, Kalium 766,491 nm, Silizium 288,158 nm, Aluminium 394,401 nm.

Zur Bestimmung des Kaliumgehalts wurden die Proben in einer gleichanteiligen Lösung aus Flusssäure und Salzsäure für 30 min bei 358 K aufgeschlossen, verdünnt und unter Zugabe des Scandiumstandards ebenfalls am Spektrometer von *ARCOS* analysiert.

Der Nachweis des Kohlenstoffgehalts fester Proben wurde mit einem *LECO CS200* Kohlenstoffanalysator ermittelt. Dazu wird die Probe in einem Keramiktiegel unter Sauerstoffatmosphäre auf 1773 K erhitzt und die entstehende Menge an Kohlenstoffdioxid via integrierten IR-Detektor quantifiziert.

Elementkonzentrationen von wässrigen Proben wurden am Institut für Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt, Fachgebiet Materialanalytik, durchgeführt. Analysiert wurden die Proben mit einem *PERKIN ELMER Optima 3000*.

Um das Ergebnis statistisch zu verbessern und den Fehler durch die Serienstreuung unter den einzelnen Katalysatorkugeln auszugleichen, wurde sowohl für die Analyse des Feststoffs, als auch für die wässrige Probe die Füllung eines Reaktors (40 Kugeln) für die jeweilige Analyse herangezogen.

6.2.5. Transmissionselektronenmikroskopie

Hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische Abbildungen der Edelmetallpartikel wurden an einem *JEOL JEM-3010* des Fachbereichs Material- und Geowissenschaften angefertigt. Als Elektronenquelle dient eine LaB_6 -Kathode, die Beschleunigungsspannung beträgt 300 kV. Die Aufnahmen wurden mit einem *GATAN* CCD-Sensor mit einer max. Punktauflösung von 0,17 nm aufgezeichnet. Die gemörserten Katalysatorproben wurden in wasserfreiem Methanol aufgeschlämmt und im Ultraschallbad dispergiert. Nachdem sich die groben Partikel gesetzt haben wurden sukzessive Tropfen der überstehenden Suspension auf ein mit einem Kohle-Trägerfilm versehenen Kupfernetz (mesh 300) von *PLANO* getropft und mikroskopiert, sobald das Lösungsmittel verdampft war.

Um eine möglichst repräsentative Aussage für die einzelnen Proben treffen zu können, wurden, bis auf Probe used_K2 mit 173 Partikeln, jeweils mehr als 270 Partikel vermessen und in die Auswertung mit einbezogen.

6.2.6. Gekoppelte Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenemissionsspektroskopie

Die röntgenemissionsspektroskopischen Untersuchungen einzelner Partikel wurden an einem *FEI CM20* Transmissionselektronenmikroskop des Fachbereichs Material- und

Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt angefertigt. Dieses Mikroskop besitzt eine LaB_6 -Kathode und die Beschleunigungsspannung beträgt 200 kV. Mittels Keenview G2 CCD-Sensor des Herstellers *OLYMPUS SOFT IMAGING SYSTEM* ist eine maximale Punktauflösung von 0,23 nm möglich. Der verwendete EDX-Detektor X-Max der Firma *OXFORD INSTRUMENTS* besitzt eine Sensorgröße von 80 mm^2 und Peltier-Kühlung. Die Auflösung beträgt 130 eV. Die Auswertung erfolgte standardlos mit der Software INCA 4.15 von *OXFORD INSTRUMENTS*. Ausgewertet wurden die Metalle Gold (M-Serie) und Palladium (L-Serie) jeweils über ihre Hauptlinie bei 2,838 keV bzw. 2,123 keV. Es wurden dabei dieselben Proben wie bei der Transmissionselektronenmikroskopie verwendet.

Um eine möglichst repräsentative Aussage über die Metallanteile der einzelnen Partikel treffen zu können, wurden jeweils mehr als 150 Partikel untersucht und in die Auswertung mit einbezogen.

6.2.7. Gekoppelte Thermogravimetrie und Massenspektrometrie

Zur Bestimmung des Kohlenstoffanteils von Katalysatorproben wurden ebenfalls durch die *SÜD-CHEMIE AG* in Heufeld Untersuchungen mit gekoppelter Thermogravimetrie-Massenspektroskopie durchgeführt. Die Analysen wurden an der Thermowaage Netzsch STA 409 PC/PG durchgeführt, gekoppelt mit einem *NETZSCH QMS 403C Aëolos* Massenspektrometer. Dazu wurden die Katalysatorkugeln gemörsert und ohne weitere Vorbehandlung in einem Aluminiumoxidtiegel eingewogen, bei Raumtemperatur evakuiert und bei einem Fluss von 50 mL min^{-1} synthetischer Luft (20 % O_2 , 80 % N_2) auf 1273 K erhitzt. Der Auftrieb des Tiegels infolge des Gasstroms wurde durch eine zuvor bestimmte Korrekturkurve berücksichtigt.

6.2.8. Photoelektronenspektroskopie

Oberflächenspezifische Untersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie wurden sowohl am Eduard-Zintl-Institut der Technischen Universität Darmstadt im Arbeitskreis von Prof. Hess als auch am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. in Rostock durchgeführt. In Darmstadt stand ein SSX 100 ESCA Spectrometer der Fa. *SURFACE SCIENCE LABORATORIES INC.* zur Verfügung, in Rostock ein ESCALAB 220 iXL der Fa. *VG SCIENTIFIC*. Als Anregungsenergie wurde jeweils monochromatische Al $K\alpha$ -Strahlung benutzt. Die dargestellten Spektren sind nicht auf einen einheitlichen Referenzwert kalibriert. Genannte Bindungsenergien entstehen durch nachträgliche Referenzierung auf die Bindungsenergie der $\text{Au}4f_{7/2}$ -Elektronen bei 84,0 eV.

Um den Aktivmetallgehalt der Proben zu erhöhen, wurde nur die aktive Schale untersucht. Dazu wurde die Schale mit einem Edelstahlskalpell abgekratzt und gemörsert.

6.2.9. Röntgendiffraktometrie

Kristallographische Untersuchungen wurden am Institut für Material- und Geowissenschaften, Fachgebiet Erneuerbare Energien, im Arbeitskreis von Dr. Christina Roth durchführt. Zur Verfügung stand dort ein *STOE Stadi MP* Pulver-Diffraktometer mit Mythen 1K-Detektor. Als Strahlungsquelle diente Cu $K\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 154,06 \text{ pm}$). Untersucht wurde der Bereich zwischen $2\theta = 2^\circ - 102^\circ$ in 5° -Schritten mit einer Messdauer von 30 Sekunden pro Schritt in Transmissionsgeometrie (Debye-Scherrer). Der gesamte Bereich wurde fünffach gemessen und addiert, wobei sich eine Gesamtmessdauer von 12 min ergibt.

Um den Metallgehalt der Proben und damit die Intensität der Metallreflexe im Vergleich zu den Trägerreflexen zu erhöhen, wurde nur die aktive Schale untersucht. Dazu wurde die Schale mit einem Edelstahlkalpell abgekratzt und gemörsert. Eine Spatelspitze des Katalysatorpulvers wurde mit Kollodium-Kleber in Isoamylacetat zwischen zwei Mylarfolien geklebt und in den Flachprobenhalter eingebaut.

6.3. Versuchsdurchführungen

6.3.1. Standardkatalysatorrest

Die Aktivitätsuntersuchungen der eingesetzten Katalysatoren wurden standardmäßig mit 38 Kugeln durchgeführt. Zwei Kavitäten wurden mit Trägerkugeln gefüllt, die einen vergleichbaren Kaliumacetatgehalt aufwiesen, wie der getestete Katalysator.

Zunächst wurde der Reaktor bei dem aus der Anlage resultieren Staudruck bei einem Feedstrom von insgesamt 553 NmL min^{-1} mit 39 Vol.-% Ethylen in Stickstoff innerhalb von etwa 30 min auf 413 K aufgeheizt. Nach Erreichen der Solltemperatur wurde der Druck auf 11 bar erhöht und nach Verstreichen von weiteren 30 min mit der Zudosierung von Essigsäure ($0,223 \text{ mL min}^{-1}$, entsprechen 15 Vol.-%, Annahme: ideales Molvolumen) unter Substitution von Stickstoff begonnen. Um das System mit Essigsäure zu sättigen und einen konstanten Fluss zu erreichen, wurde erst nach einer Stunde mit dem Start der Reaktion durch Zugabe von Sauerstoff begonnen. Dabei wurde mit einem Volumenanteil von 3 Vol.-% O_2 als Startkonzentration begonnen und innerhalb von 3 Stunden linear auf die Sollkonzentration von 6 Vol.-% gesteigert. Aus Sicherheitsgründen wurde die Konzentration von Sauerstoff nicht über 6 Vol.-% erhöht, um im nicht explosionsfähigen Bereich zu arbeiten. Anschließend wurden die Reaktionsbedingungen für eine Konditionierungsphase des Katalysators von drei Stunden konstant gehalten, ehe die Reaktionstemperatur stufenweise nach jeweils drei Stunden sukzessive auf 418 K und 423 K erhöht wurde. Nach weiteren drei Stunden bei 423 K wurde die Reaktionstemperatur wieder auf den Ausgangswert von 413 K reduziert, um die Desaktivierung im Vergleich zur Ausgangsaktivität beobachten zu können.

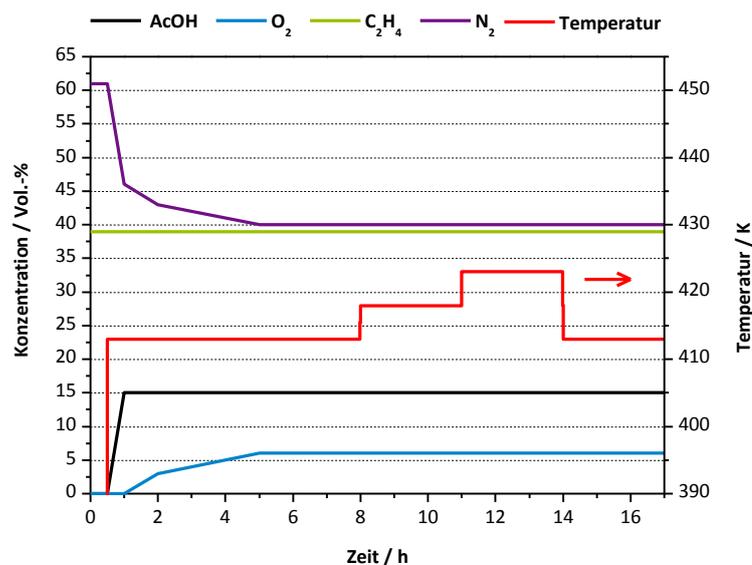


Abbildung 6.1 Graphische Darstellung der Feedgas-Konzentrationen und der Reaktionstemperatur in Abhängigkeit der Versuchsdauer.

6.3.2. Ermittlung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit

Zur Ermittlung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Katalysatorkugelanzahl variiert. Die leeren Reaktorkavitäten wurden mit Glaskugeln aufgefüllt. Die Versuche wurden entsprechend den Standardkatalysatortests durchgeführt. Abweichend davon wurde die Temperatur mit 413 K konstant gehalten. Durch Bestimmung der gebildeten Stoffmenge an VAM und CO₂ am Reaktorausgang konnte so ein Konzentrationsverlauf entlang des Katalysatorbetts erhalten werden.

6.3.3. Desaktivierungsuntersuchungen

Es wurden verschiedene Einflüsse auf die Desaktivierungsgeschwindigkeit untersucht. Alle diese Experimente gleichen in Fluss und Ablauf denen der Standardkatalysatortest aus Kapitel 6.3.1 bis zu dem Moment, wenn die Zugabe von Sauerstoff beginnt.

Bei Variation der Start-up Bedingungen wurden sowohl die Startkonzentration als auch die Rampengeschwindigkeit im Vergleich zu den Standardexperimenten variiert. Dabei war als minimale Startkonzentration technisch 1 Vol.-% durch den Mass-Flow-Controller für O₂ vorgegeben. Die Rampengeschwindigkeiten wurden dabei in den Grenzen 1 Vol.-% h⁻¹ und 0,25 Vol.-% h⁻¹ variiert (Abbildung 6.2). Nach Erreichen der Sauerstoff-Endkonzentration von 6 Vol.-% wurden alle Reaktionsparameter für die gesamte Versuchsdauer konstant gehalten. Die Ermittlung der Desaktivierungsgeschwindigkeit erfolgte durch lineare Regression der Verläufe der Raum-Zeit-Ausbeute in Abhängigkeit der Zeit ab 26 h Versuchsdauer.

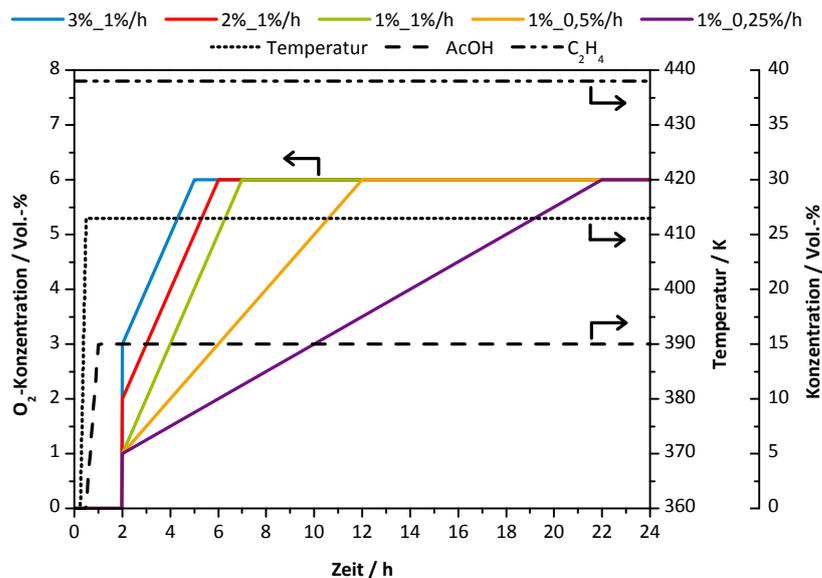


Abbildung 6.2 Graphische Darstellung der Versuchsführung unter Variation der Anfahrbedingungen. Temperaturführung sowie Feedgas-Konzentrationen von Essigsäure und Ethylen entsprechend den Anfahrbedingungen des Standardkatalysatortests (schwarz markiert, vgl. Kapitel 6.3.1). Variiert wurden die Sauerstoff-Startkonzentrationen sowie die Steigung der Dosierrampe bis Erreichen der Endkonzentration von 6 Vol.-% (farbig markiert).

Zur Überprüfung des Einflusses einer Nachdosierung von sich im Katalysator während der Reaktion abreichernden Kaliumacetat wurde von Versuchsbeginn an eine Lösung von 5 ppm Kaliumacetat in Essigsäure anstelle von Essigsäure dosiert.

6.3.4. Alterungsverfahren unter Bedingungen beschleunigter Desaktivierung

Um für anschließende Untersuchungen zu den Ursachen der Desaktivierung einen möglichst großen Effekt zu erreichen, wurde der Katalysator A, ähnlich dem Vorgehen durch

Smejkal et al.,^[161] einer Langzeitdesaktivierung über eine Woche unter Bedingungen beschleunigter Desaktivierung gealtert. Dabei wurde der Katalysator weiterhin prozessrelevanten Konzentrationen und Druck ausgesetzt, um die Desaktivierung unter industriellen Bedingungen so weit wie möglich nachstellen zu können. Deshalb wurden 40 Kugeln des Katalysators bei einer GHSV \approx 10000 betrieben. Daraus ergibt sich ein Gesamtfluss von 560 NmL min⁻¹, der aus den Teilströmen 218 NmL min⁻¹ Ethylen, 17 NmL min⁻¹ Methan (interner GC-Standard), 34 NmL min⁻¹ Sauerstoff, 84 NmL min⁻¹ Essigsäure (Annahme: ideales Molvolumen) und 207 NmL min⁻¹ Stickstoff als Inertgas besteht. Der Druck betrug 11 bar.

Die Startprozedur unterschied sich bis Erreichen der Endkonzentration von Sauerstoff mit 6 Vol.-% nicht von der des Standardkatalysatortests aus Kapitel 6.3.1. Nach Erreichen der Endkonzentration schloss sich hier eine längere Phase an, in der alle Reaktionsparameter konstant gehalten werden. Nach 72 Stunden wurde bei gleichbleibendem Fluss die Temperatur auf 418 K gesteigert (0,1 K min⁻¹). Diese Erhöhung wurde alle 24 Stunden wiederholt, bis eine Reaktionstemperatur von 428 K erreicht wurde. Diese Reaktionstemperatur wurde bis zum Abbruch der Alterungsprozedur, genau eine Woche nach Erreichen der Sauerstoff-Endkonzentration, konstant gehalten.

6.3.5. Katalysatorwaschung

Abhängig von der nachfolgenden Charakterisierungsmethode wurden desaktivierter Katalysator und, als Referenz dazu, frischer Katalysator durch Waschen mit Wasser vorbehandelt, um den Katalysator von löslichen Bestandteilen und Adsorbaten zu befreien. Dabei wurden die Katalysatoren in einem 50 mL großen Schraubdeckelbehälter aus Polystyrol mit 20 mL bidestilliertem Wasser unter Rühren mit einem PTFE-ummantelten Magnetstäbchen mittels Rührmotor für 2 h bei 323 K gewaschen. Um Abrieb durch Kontakt mit dem Magnetstäbchen zu vermeiden, wurden die Katalysatorkugeln durch einen großporigen PTFE-Siebeinsatz vom Rührstäbchen am Boden getrennt. Nach Ablauf der 2 h wurden die Katalysatorkugeln über eine Glasfritte vom Waschwasser getrennt, mit 10 mL bidestilliertem Wasser in der Fritte gespült und abermals in 20 mL bidestilliertem Wasser gewaschen. Pro Tag konnten so fünf Wäschen durchgeführt werden. Über Nacht wurde der Katalysator im Vakuumtrockenschrank bei 40 mbar und 323 K getrocknet. Insgesamt wurde der Katalysator auf diese Weise 15-mal gewaschen. Das Waschwasser wurde zunächst getrennt gesammelt. Über die Lagerdauer setzte sich ein wenig Bodensatz ab. Für die Untersuchungen des Waschwassers mittels ICP-OES wurden die Waschwasserfraktionen über einen PVDF-Spritzenfilter filtriert und vereinigt. Am Rotationsverdampfer wurde die vereinigte Lösung auf etwa 6 Vol.-% eingengt, um die Konzentrationen der gelösten Metallionen zu erhöhen.

6.3.6. Verweilzeitmessungen

Die Verweilzeit des Reaktors wurde unter Verwendung der Verdrängungsmethode ermittelt. Über das Umschalten von einem konstanten Stickstoffstrom auf einen ebenso großen Heliumfluss mittels eines 6-Wege-Ventils wurde das stufenförmige Konzentrationsprofil erzeugt. Als Detektor nach dem Reaktor wurde die Messzelle eines Mass-Flow-Controllers benutzt, indem das Regelventil hinter der Messzelle entfernt wurde. Das Messsignal wurde über RS232 abgegriffen und über die vom Controllerhersteller *BRONKHORST* zur Verfügung gestellten Programme FlowDDE2 V4.58 und FlowPlot V3.25 als .txt-Datei abgespeichert.

Das Schalten des Ventils wurde manuell ausgeführt. Das führte dazu, dass die Dauer des Schaltvorgangs schätzungsweise im Bereich von einer Zehntelsekunde liegt. Bei einem Fluss von etwa 85 mL min^{-1} , der nach dem idealen Gasgesetz dem Standardfeedstrom mit 560 NmL min^{-1} bei Reaktionstemperatur 413 K und Reaktionsdruck 10 bar entspricht, beträgt die hydrodynamische Verweilzeit für vier Module mit jeweils zehn Kugeln $5,8 \text{ s}$. Das bedeutet, dass die Schaltdauer etwa 2% der hydrodynamischen Verweilzeit beträgt. Zur validen Verweilzeitbestimmung sollte die Dauer des Schaltvorgangs im Verhältnis zur Verweilzeit jedoch möglichst gering ausfallen und wird in der Literatur mit einem Maximalwert von 1% der mittleren Verweilzeit angegeben.^[187] Deshalb wurden die Verweilzeitmessungen des Reaktors mit allen vier Modulen à zehn Kugeln bei reduzierten Flüssen von 40 mL min^{-1} und 20 mL min^{-1} durchgeführt.

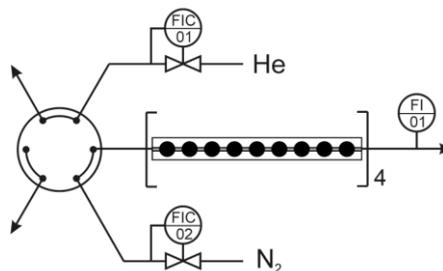


Abbildung 6.3 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Ermittlung des Verweilzeitverhaltens nach der Verdrängungsmethode.

6.4. Versuchsanalytik

Das Produktgasgemisch der Katalysatortests wurde mittels Gaschromatographie, nicht-dispersiver Infrarotspektroskopie und paramagnetischem Sauerstoffsensor analysiert. Einzelheiten zum Aufbau, Ort der Probenahme und Messgasvorbereitung können den Kapiteln 4.1.3.2-4.1.3.4 entnommen werden.

Als Gaschromatograph (GC) wurde ein GC-2010 der Fa. SHIMADZU eingesetzt, ausgestattet mit Flammenionisationsdetektor (FID) und Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD). Die Produktgasprobe wurde über eine nachträglich installierte Probenschleife ($500 \mu\text{L}$) und ein pneumatisch angetriebenes 6-Kanal-Ventil (Fa. VICI) auf das GC gegeben. Als Stationäre Phase wurde eine QS-Plot-Säule ($0,53 \text{ mm ID}$, 30 m , $20 \mu\text{m}$) der Fa. RESTEK eingesetzt. Nach der Säule wurde das austretende Gas über ein Y-Stück geteilt und auf die beiden Detektoren geführt. Die Analysenbedingungen sind in folgender Liste zusammengefasst:

Inlet	Trägergas:	Helium
	Temperatur:	523 K
	Split-Verhältnis:	5
	Gesamtfluss:	$47,8 \text{ mL min}^{-1}$ (bei 50 kPa)
Druckprogramm	50 kPa , $2,2 \text{ min}$, $66,67 \text{ kPa min}^{-1}$, 150 kPa , $5,3 \text{ min}$	
Temperaturprogramm	333 K , $2,2 \text{ min}$, 70 K min^{-1} , 473 K 473 K , 0 min , 20 K min^{-1} , 553 K , $0,8 \text{ min}$	
FID	Temperatur:	623 K
WLD	Temperatur:	593 K
	Abtastzeit:	40 ms
	Strom:	60 mA

Ein exemplarisches Chromatogramm zeigt Abbildung V.4 (Anhang ii). Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte durch eine Integrationsroutine. Aufgrund der höheren Sensitivität des FID wurde das FID-Signal für die Analyse der organischen Komponenten ausgewertet. Das Signal des WLD wurde nur für die Auswertung der CO₂- und Wasserkonzentrationen genutzt.

Das NDIR (ROSEMOUNT ANALYTICAL, NGA 2000 MLT4) diente als Echtzeit-Analysenmethode zur Überwachung der sicherheitsrelevanten Konzentrationen von Sauerstoff, Kohlendioxid und Ethylen. Es bestand aus zwei NDIR-Messzellen passenden Messbereichs und einem paramagnetischen Sauerstoffdetektor. Die Fenster in den NDIR-Messzellen bestanden aus Kalziumfluorid. Die Messzellen wurden seriell vom Messgas durchströmt.

6.5. Definition der ermittelten reaktionstechnischen Kenngrößen

Der Umsatz lässt sich für Essigsäure, Ethylen und Sauerstoff nach der klassischen Umsatzdefinition berechnen.

$$\text{Umsatz: } X_x = \frac{\dot{n}_{x,0} - \dot{n}_x}{\dot{n}_{x,0}} \quad 6.1$$

Die Selektivität ergibt sich aus der gebildeten Stoffmenge Wertprodukt im Verhältnis zur umgesetzten Eduktstoffmenge. Unter der Vernachlässigung der Nebenprodukte neben dem Hauptnebenprodukt CO₂ und der Annahme, dass CO₂ ausschließlich aus Ethylen gebildet wird, ergibt sich die Selektivität nach Gleichung 6.2.

$$\text{Selektivität: } S = \frac{\dot{n}_{VAM}}{\dot{n}_{VAM} + \frac{\dot{n}_{CO_2}}{2}} \quad 6.2$$

Die Raumgeschwindigkeit GHSV ergibt sich aus dem Quotienten aus Gasvolumenstrom bei Normbedingungen und dem Katalysatorvolumen. Unter Annäherung des Katalysatorvolumens über das Volumen der Katalysatorkugeln mit der Raumerfüllung einer dichtesten Kugelpackung ergibt sich die GHSV entsprechend Gleichung 6.3.

$$\text{GHSV: } GHSV = \frac{\dot{V}_{ges,0}}{\frac{4}{3}\pi \cdot r_{Kat}^3 \cdot 0,7405} \quad 6.3$$

Die Raum-Zeit-Ausbeute setzt die pro Zeiteinheit gebildete Masse des Wertprodukts ins Verhältnis zum Katalysatorvolumen. Das Katalysatorvolumen pro Versuch errechnet sich dabei aus einer experimentellen Schüttdichte und der im Reaktor eingebauten Anzahl an Katalysatorkugeln.

$$\text{Raum-Zeit-Ausbeute: } RZA = \frac{\dot{n}_{VAM} \cdot M_{VAM}}{\frac{\text{Anzahl Kugeln pro Liter}}{\text{Kugeln im Reaktor}}} \quad 6.4$$

Die normierte Raum-Zeit-Ausbeute eines Versuchs ergibt sich aus dem Verhältnis der gemessenen Raum-Zeit-Ausbeute zur maximal gemessenen Raum-Zeit-Ausbeute desselben Versuchs.

6.6. Synthese von Referenzsubstanzen

6.6.1. Synthese von Ethylenglycolmonoacetat

In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 28 mL Ethylenglycol mit 23 g, zuvor im N₂-Strom bei 673 K getrocknetem, Molsieb 3A vorgelegt. Dazu wurden 15 mL Essigsäure und 0,4 mL konzentrierte H₂SO₄ hinzugegeben. Die Reaktionstemperatur wurde von Raumtemperatur innerhalb einer Stunde auf 433 K gesteigert und anschließend im Silikonölbad langsam abkühlen gelassen. Das Molsieb wurde anschließend abfiltriert und die verbleibende Flüssigkeit über eine Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert. Aufgrund der sehr nah beieinander liegenden Siedepunkte von Ethylenglycol (bp: 470 K), Ethylenglycolmonoacetat (bp: 453 K) und -diacetat (bp: 460 K) erwies sich die Aufreinigung als schwierig. ¹H- und ¹³C-NMR-Untersuchungen zeigten, dass Ethylenglycol (35 %), Ethylenglycolmonoacetat (50 %) und -diacetat (15 %) nicht voneinander separiert wurden. Weil durch die NMR-Untersuchungen deren Identität jedoch geklärt war, war eine weitere Aufreinigung zur Identifizierung der Nebenprodukte in der Gaschromatographie nicht notwendig.

6.6.2. Synthese von (*trans/cis*)-1,2-Diacetoxyethylen

Entsprechend einer Vorschrift nach Yamaji et al.^[258] wurden in einem 100 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler 3,44 g Natriumacetat und 1,24 g Palladium(II)-Chlorid in 50 mL Acetonitril vorgelegt. Unter Rühren mit einem Magnetrührstab wurden 1,6 mL 1,2-Dichlorethylen zugespritzt, ehe die Suspension 20 h refluxiert wurde. Entstandenes Palladium und Palladiumchloridreste wurden über Cellite abfiltriert, mit 80 mL Acetonitril nachgespült und die organische Phase mit 50 mL gesättigter Natriumchlorid-Lösung geschüttelt. Die stark rot gefärbte organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und unter Vakuum destilliert, um eine Isomerisierung der Produkte möglichst zu vermeiden. Dabei kristallisierte Rohprodukt in der Kühlbrücke aus und wurde mit einem Fön in den Vorlagekolben überführt. Durch ¹H- und ¹³C-NMR konnte das Rohprodukt als Mischung aus *cis*- und *trans*-1,2-Diacetoxyethylen identifiziert werden. Aus den Intensitäten der ¹H-Signale ließ sich das Verhältnis von *cis:trans* mit einem Wert von 83:17 ermitteln. Während der Lagerung kristallisierte am Kunststoffstopfen aus diesem Rohprodukt reines *cis*-1,2-Diacetoxyethylen aus, was durch ¹H- und ¹³C-NMR nachgewiesen werden konnte.

6.7. Identifikation von Nebenprodukten mittels GC-MS

Um das Nebenproduktspektrum der Acetoxylierung von Ethylen an den benutzten Katalysatoren aufzuklären, wurde der Produktgasstrom eines Versuchs mit dem Katalysator A mit einer Salz-Eis-Kältebadmischung auskondensiert. Das Produktgas wurde sowohl für eine Reaktionstemperatur von 413 K als auch 433 K auskondensiert, um Änderungen der Produktgaskomponenten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen zu berücksichtigen. Die erhaltene Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt, um die Konzentrationen und damit die Peaks der schweren Nebenprodukte, die nur in geringen Konzentrationen vorlagen, in den Chromatogrammen zu vergrößern.

Diese Flüssigkeiten wurden in der Analytikabteilung des Clemens-Schöpf-Instituts der Technischen Universität Darmstadt an einem *FINNIGAN* GCQ-MS analysiert und mit der Software *Xcalibur* aufbereitet. Die für diese Untersuchungen verwendete Säule ist dieselbe wie aus der Analytik der Messanlage, die zu diesem Zweck in dem GC-MS-Gerät installiert wurde. Die Messmethode wurde der Standardanalysemethode der Testanlage so weit wie

möglich angepasst, um vergleichbare Retentionszeiten der Produkte in den beiden Gaschromatogrammen zu erhalten. Die Chromatogramme und Spektren zu den jeweiligen Peaks sind im Anhang iii zusammengestellt.

6.8. Strömungssimulation

6.8.1. Benutzte Modelle Advanced Temkin Reactor

6.8.1.1. Modell zur Validierung des Verweilzeitverhaltens

Das Modell zur Validierung der CFD-Simulationen umfasst den gesamten Aufbau, der zur Messung der Verweilzeit notwendig war (Kapitel 6.3.6). Dabei wurden sämtliche Volumina in idealisierter Form implementiert. So ergeben sich zum einen durch die Verbinder zwischen den einzelnen Reaktormodulen leicht vergrößerte Querschnitte. Zum anderen werden kleine Totvolumina vor und nach jedem Reaktor berücksichtigt, die sich radial über den gesamten Querschnitt des Reaktormoduls ausbreiten. Zusätzlich wurde am Einströmende dem geringen Einströmquerschnitt, bedingt durch die Bohrung des verwendeten 6-Wege-Ventils, sowie dem Totvolumen im Eintrittsbereich des Mass-Flow-Controllers (Abbildung 6.4) Rechnung getragen. Nur so war ein Vergleich zwischen Modell und Realität möglich, weil all diese konstruktionsbedingten zusätzlichen Volumina und Querschnittsänderungen maßgeblich die Rückvermischung über das gesamte System beeinflussen.

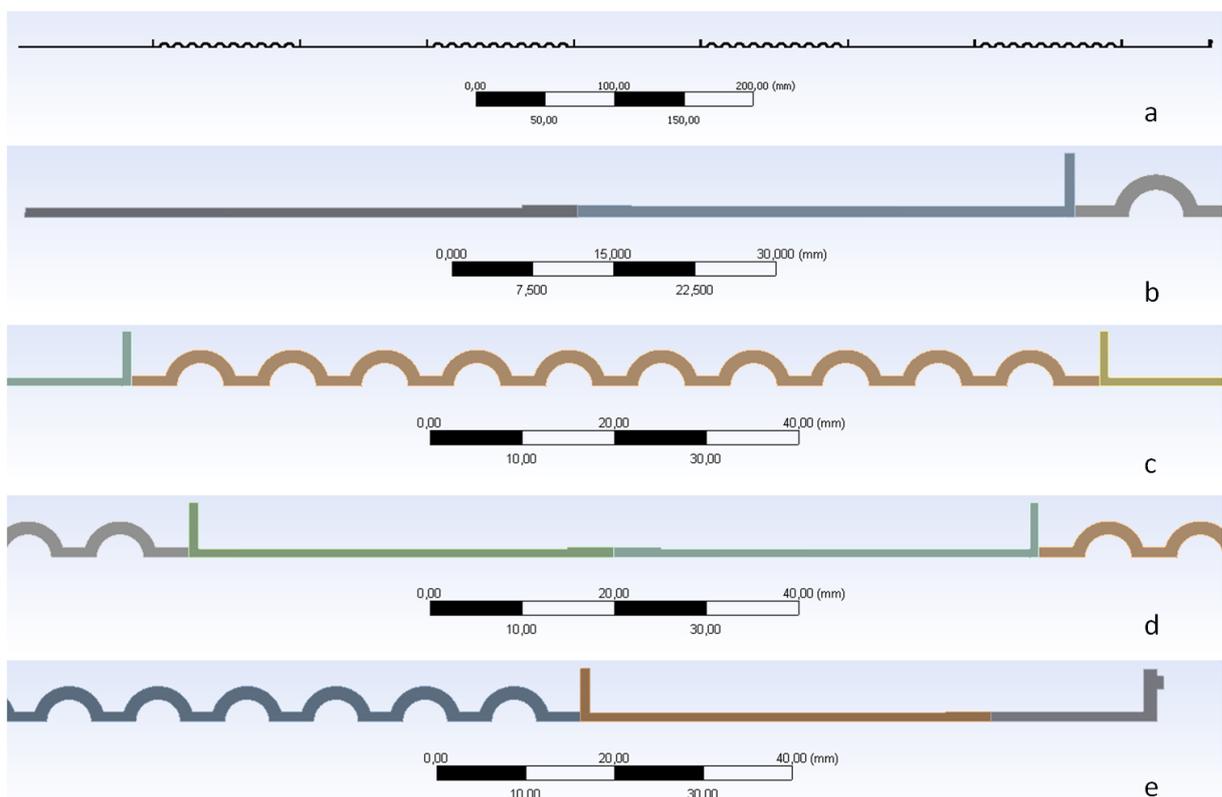


Abbildung 6.4 Darstellung des verwendeten geometrischen Modells zur Validierung der CFD-Simulationen, dargestellt ist: Übersicht über das gesamte Modell (a), Einströmende mit Übergang in das erste Reaktormodul in Strömungsrichtung (b), Totvolumina vor und nach einem der 4 Reaktoren (c), Verbindung zwischen den einzelnen Reaktormodulen (d) und der Ausströmbereich mit Totvolumen innerhalb des Mass-Flow-Controllers.

Weil alle zusätzlichen Bauteile Volumina mit kreisrunden Querschnitt besitzen und unter Vernachlässigung des Einflusses der Fixierschienen und des nicht rotationsymmetrischen Verbindungskanalquerschnitts wurde das Modell als achsensymmetrisches 2D-Modell

aufgesetzt. Diskretisiert wurde das Modell mit 123000 Zellen, was einer maximalen Zellenkantenlänge von 0,1 mm entspricht.

6.8.1.2. Modell zur Simulation der Verweilzeitverhalten

Die Simulation des Verweilzeitverhaltens des Advanced Temkin Reactors bei verschiedenen Flüssen wurde auf nur ein Reaktormodul mit zehn Kugeln beschränkt. Simuliert wurde hier, analog dem Modell zur Simulationsvalidierung, nur das Fluidvolumen. Ebenso wurde auch hier ein achsensymmetrisches 2D-Modell gewählt. Unter Variation der maximalen Zellenkantenlänge zwischen 0,07-0,035 mm wurde das Modell in 43000 bis 148000 Zellen unterteilt.

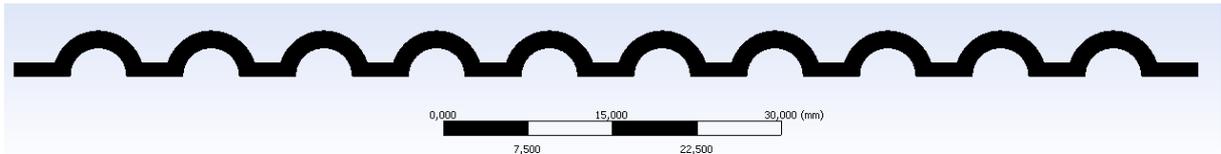


Abbildung 6.5 Darstellung des verwendeten geometrischen Modells zur Simulation des Verweilzeitverhaltens des Advanced Temkin Reactors unter Variation der Strömungsgeschwindigkeiten.

Die transiente Simulation der Verweilzeit erfolgte durch Nachahmung einer Verdrängungsmarkierung, in dem das Fluid Stickstoff am Eintritt in einer Stufenfunktion durch ein markiertes Fluid ersetzt wurde, dass dieselben Eigenschaften besitzt wie Stickstoff selbst. Durch Überprüfung der zeitaufgelösten Konzentration von markiertem Stickstoff am Ausgang des Reaktors ergibt sich das Integral der Verweilzeitverteilung. Die Sensitivität der berechneten Verweilzeitverteilung auf veränderte Zeitschrittweiten wurde überprüft durch Variation im Bereich zwischen 0,01 s und 0,0001 s.

6.8.1.3. Achsensymmetrisches 2D-Modell zur Berechnung des Temperaturfeldes

Das achsensymmetrische 2D-Modell zur Simulation des Temperaturfeldes ist im Wesentlichen dasselbe Modell wie das zur Simulation des Verweilzeitverhaltens. Um den Vergleich zu experimentell gemessenen Temperaturen zu ermöglichen wurden zusätzlich Thermoelemente am Ein- sowie Ausgang des Reaktors eingeführt, deren Ende einen idealisierten Abstand von 0,3 mm zur ersten bzw. letzten Kugel besitzen. Die Abmessungen der Thermoelemente entsprechen denen der zur Messung verwendeten.

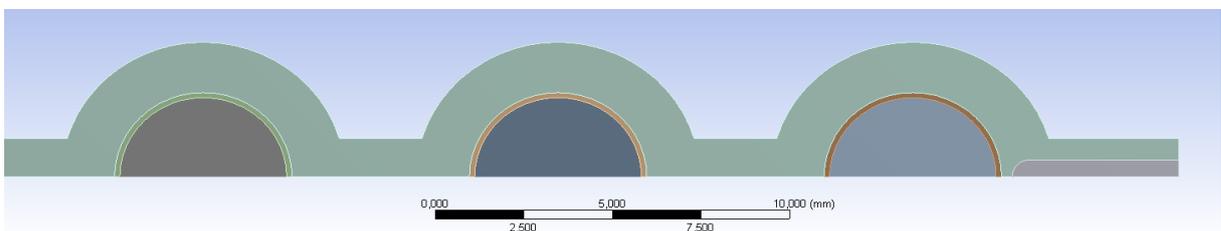


Abbildung 6.6 Darstellung eines Ausschnitts aus dem achsensymmetrischen 2D-Modell inklusive Katalysatorvolumen und Thermoelementen.

Anders als bei Simulation des Verweilzeitverhaltens wurde in diesem Fall zusätzlich sowohl das Katalysatorkugelvolumen wie auch die Volumina der Thermoelemente mit simuliert. Das Temperaturfeld im Innern der als Feststoff definierten Körper beruht dabei ausschließlich auf Wärmeleitung. Unter Vernachlässigung eines Einflusses der Metallbeladung in der aktiven Schale auf die Stoffeigenschaften, wurden die des Trägermaterials verwendet. Im Fall der

Thermoelemente wurde der Einfachheit halber von einer massiven Stange bestehend aus dem Mantelmaterial Inconel 600 ausgegangen.

$$\text{Quellterm: } \frac{Q}{V} = \frac{r_{VAM} \cdot \Delta H_{R,VAM} + r_{CO2} \cdot \Delta H_{R,CO2}}{\frac{4}{3} \pi (r_{Kugel}^3 - r_{Kern}^3)} \quad 6.5$$

Die freiwerdende Reaktionsenergie wurde vereinfacht in Form einer volumennormierten Wärmebildung innerhalb der aktiven Schale simuliert, was bedeutet, dass die Energie gleichmäßig über das gesamte Volumen der aktiven Schale gebildet wird. Der Wärmetransport über die Katalysatorgrenze in das Fluid errechnet sich aus der Kopplung an das Strömungsfeld. Als Randbedingung für den Wärmetransport über die Reaktorwand wurde eine konstante Oberflächentemperatur gewählt. Aufgrund der hohen Wärmeleitung und der geringen Wärmekapazität des Fluids im Vergleich zum Reaktormaterial sollte diese Vereinfachung valide sein. Verwendet wurde die Reaktorheizblocktemperatur mit 413 K. Der Reaktorkörper selbst wurde nicht simuliert.

6.8.1.4. 3D-Modell zur Berechnung des Temperaturfeldes

Unter Berücksichtigung der nicht rotationsymmetrischen Geometrie des Verbindungskanals zwischen den Kavitäten und der Fixierschienen wurde ein vollständiges 3D-Modell des Reaktors erstellt. Um die Ergebnisse der Simulationen mit experimentellen Messungen vergleichen zu können, wurden auch in diesem Fall Thermoelemente am Eingang und Ausgang des Reaktors implementiert, ebenfalls im Abstand von 0,3 mm von der Katalysator-kugeloberfläche. Die Energie, die durch die fiktive Reaktion in das System eingebracht wird, wird analog dem Vorgehen im 2D-Modell, über denselben Quellterm, gleichmäßig in der aktiven Schale gebildet. Analog dem Vorgehen im Zweidimensionalen wurde der Reaktorkörper selbst, inklusive der Fixierschienen, nicht simuliert. Als Randbedingung für die Reaktorwand wurde eine konstante Oberflächentemperatur gewählt.

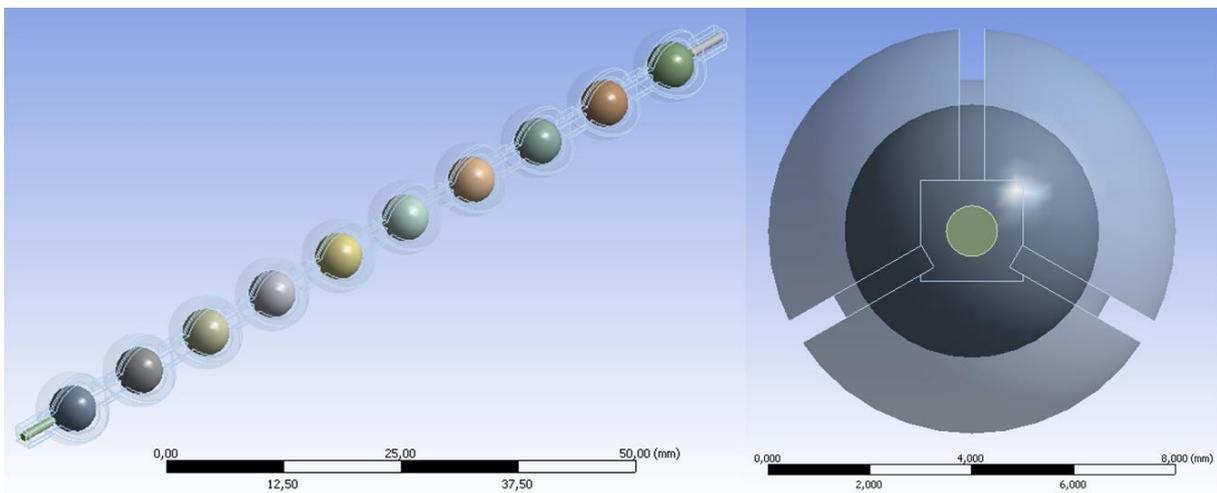


Abbildung 6.7 Darstellung des verwendeten 3D-Modells, links: gesamter Reaktor mit Fluidvolumen um die massiven Körper der Katalysator-Kugeln und Thermoelemente, rechts: eintrittsseitige Aufsicht auf das Ende des Modells mit Thermoelement (grün) und Katalysator-Kugel (dunkelgrau), zu sehen auch die Aussparungen des Fluidvolumens, die sich aus der Implementierung der Fixierschienen ergeben (Fixierschienen selbst nicht dargestellt).

6.8.2. Benutzte Modelle Temkin Reactor

Aufgrund der Achsensymmetrie des Temkin Reactors konnte als Simulationsmodell ein achsensymmetrisches 2D-Modell benutzt werden. Zur Diskretisierung des Fluidvolumens wurde eine maximale Zellengröße von 0,05 mm verwendet, was im Fall des Advanced Temkin Reactors zu Ergebnissen mit ausreichender Genauigkeit führte (Kapitel 4.2.2). Zur Reduzierung des Rechenaufwandes wurde zur Simulation des Temperaturfeldes in den Festkörpern eine maximale Zellengröße von 0,1 mm verwendet. Als inertes Material der Zylinder zwischen den Katalysatorkugeln wurde eine Spezies verwendet, welche dieselben Eigenschaften besitzt wie das Trägermaterial.

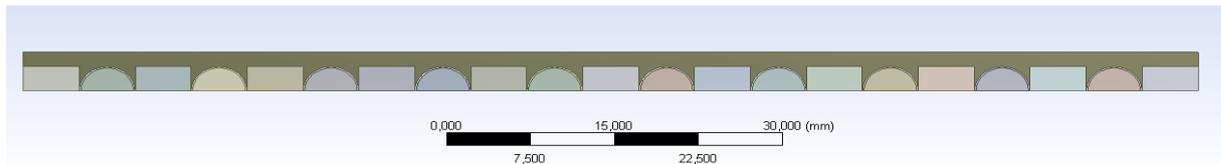


Abbildung 6.8 Achsensymmetrisches 2D-Modell zur Simulation des Temkin Reactors, gezeigt ist das geometrische Modell mit einer Ringspaltstärke von 1,5 mm.

Zum Vergleich mit dem Advanced Temkin Reactor wurden drei Modelle mit verschiedenen großen Ringspalten zwischen Zylinder und damit auch Katalysator und der Reaktorwand erstellt. Die Ringspaltstärken folgten aus den Abmessungen des Advanced Temkin Reactors: ein Modell stellt den Ringspalt um die Katalysatorkugel im Bereich der Kugelmitten nach (Ringspaltstärke 1,5 mm), ein Ringspalt besitzt dieselbe Durchtrittsfläche wie die Verbindungskanäle zwischen den Katalysatorkugeln des ATR (Ringspaltstärke 0,243 mm) und ein Ringspalt folgt aus dem identischen Fluidvolumen und damit vergleichbarer hydrodynamischer Verweilzeit (Ringspaltstärke 0,924 mm). Die Simulationen wurden bei konstanten Volumenflüssen und damit variierenden Eintrittsströmungsgeschwindigkeiten durchgeführt.

6.8.3. Benutzte Stoffeigenschaften

Für die transienten Simulationen der Verweilzeitverteilungen im achsensymmetrischen 2D-Modell wurden die Eigenschaften des Stickstoffs und damit auch die des markierten Stickstoffs aus der softwareeigenen Datenbank übernommen.

Für die stationären Simulationen mit Lösung der Energiebilanz wurde eine fiktive Spezies definiert, welche die Zusammensetzung und Eigenschaften des Eduktgasgemischs imitieren soll. Die Simulation selbst erfolgte ohne Reaktion, das bedeutet ohne Änderung der Stoffeigenschaften durch Änderung der Stoffanteile. Die Berechnung der Stoffeigenschaften der virtuellen Mischungsspezies erfolgte durch gewichtete Mittelung entsprechend den Gleichungen 6.6-6.9.

$$\rho = \frac{1}{\sum_i \frac{Y_i}{\rho_i}} \quad 6.6$$

$$c_p = \sum_i Y_i c_{p,i} \quad 6.7$$

$$\lambda = \sum_i Y_i \lambda_i \quad 6.8$$

$$\eta = \sum_i Y_i \eta_i \quad 6.9$$

Die Viskosität η , die spezifische Wärmekapazität c_p und die Wärmeleitfähigkeit λ wurden einer Stoffdatensammlung von Reinstoffen entnommen.^[260] Die Dichten der Reinstoffe Sauerstoff, Stickstoff, Methan und Ethylen wurden der Onlinedatenbank NIST Chemistry WebBook für einen konstanten Druck von 10 bar entnommen.^[261] Die Dichte von Essigsäure wurde aus der Arbeit von Johnson und Nash berechnet.^[262]

Das Trägermaterial ist poröses Schichtsilikat, Montmorillonit. Als Referenzmaterial wurde der Hauptbestandteil SiO_2 gewählt.^[260] Die Stoffeigenschaften von porösen Festkörpern unterscheiden sich jedoch deutlich von massiven Körpern. In N_2 -Physisorptionsuntersuchungen des Trägermaterials wurde eine Porosität von 50 % ermittelt. Unter Berücksichtigung der Porosität wurde eine Dichte von 1350 kg m^{-3} angenommen. Weil die spezifische Wärmekapazität bereits massenbezogen ist, wurde dieser Wert unverändert von massivem SiO_2 verwendet. Die Wärmeleitfähigkeit des Trägermaterials wurde in der Patentliteratur bestimmt und unverändert mit einem Wert von $0,16 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ übernommen.^[263]

Die Eigenschaften des Thermoelement-Mantelmaterials wurde der Herstellerbroschüre entnommen.^[264]

I LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Katalyse, *Roadmap der deutschen Katalyseforschung*, German Catalysis Society, **2010**.
- [2] C. Adams, *Top Catal* **2009**, 52, 924.
- [3] J. Armor, *What is Catalysis or Catalysts, So what?* **2008**, <http://nacatsoc.org/above/what-is-catalysis>.
- [4] Vinyl Acetate, *Chemical Economics Handbook, Marketing Research Report*, SRI Consulting, **2008**.
- [5] Fluid Bed Vinyl Acetate Process, *PERP Report*, Nexant Inc./Chem Systems, **2000**.
- [6] Vinyl Acetate, *ICIS Chemical Business*, **2008**.
- [7] Vinyl Acetate/Polyvinyl Acetate, *Process Economics Program Report*, SRI Consulting, **1996**.
- [8] M. L. Hallensleben, *Polyvinyl Compounds, Others* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [9] B. Kimmich, L. E. Wade, T. Wang, R. H. W. Moonen, A. H. Sijpkens, Patent WO2006/068764A2, **2006**.
- [10] F. Klatte, Patent DRP.271381, **1912**.
- [11] *Vinylverbindungen* in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Vol. 18, 3. Auflage, Urban & Schwarzenberg, **1967**, 75.
- [12] W. E. Daniels, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 17, 2. Edition ed., **1989**, 393.
- [13] G. Roscher, *Vinyl Esters* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [14] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 3. Auflage, VCH, **1988**.
- [15] I. I. Moiseev, M. N. Vargaftik, Y. K. Syrkin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1960**, 133, 377.
- [16] M. Eckert, G. Fleischmann, R. Jira, H. M. Bolt, K. Golka, *Acetaldehyde* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [17] D. Clark, W. D. Walsh, W. E. Jones, Patent DE1418912, **1961**.
- [18] J. E. McKeon, P. S. Starcher, W. V. Charleston, Patent DE1259877, **1963**.
- [19] W. Riemenschneider, T. Quadflieg, W. Lendle, E. Hieronymus, K. H. Schmidt, Patent CA983950, **1976**.
- [20] H. Holzrichter, W. Krönig, B. Frenz, Patent DE1196644, **1962**.
- [21] R. E. Robinson, Patent GB976613A, **1964**.
- [22] A. Schnizer, Patent US2859241, **1956**.
- [23] H. F. Oxley, E. B. Thomas, W. G. B. Mills, Patent US2425389, **1945**.
- [24] R. Wakasa, N. Kominami, K. Ishii, Patent DE1261847, **1963**.
- [25] R. E. Robinson, Patent GB976613A, **1963**.
- [26] W. Krönig, B. Frenz, Patent BE648814, **1963**.
- [27] K. Sennewald, W. Vogt, H. Glaser, Patent DE1244766B, **1965**.
- [28] W. J. Bartley, S. Jobson, G. G. Harkreader, M. Kitson, M. F. Lemanski, Patent US5185308, **1991**.
- [29] S. J. Kitchen, Patent EP0967009B1, **1999**.
- [30] R. E. Allan, J. W. Couves, G. F. Salem, B. L. Williams, Patent WO2006/136781A2, **2006**.
- [31] A. Hagemeyer, G. Mestl, P. Scheck, Patent DE102007025358A1, **2007**.
- [32] A. Hagemeyer, G. Mestl, P. Scheck, Patent DE102007025362A1, **2007**.

-
- [33] M. Saihata, Patent WO2008/029597A1, **2008**.
- [34] J. Steinbach, *Safety Assessment for Chemical Processes*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **1999**.
- [35] Vinyl Acetate, *PERP Report*, Nexant Inc./Chem Systems, **2002**.
- [36] I. Nicolau, A. Aguilo, P. Colling, Patent WO98/55225, **1998**.
- [37] N. C. Benkalowycz, P. R. Blum, C. Papparizos, L. M. Cirjak, M. A. Pepera, M. F. Lemanski, D. R. Wagner, Patent EP0685449A1, **1995**.
- [38] P. R. Blum, L. M. Cirjak, M. F. Lemanski, C. Papparizos, M. A. Pepera, D. D. Suresh, Patent EP0672453A2, **1995**.
- [39] C. Papparizos, D. D. Suresh, M. F. Lemanski, Patent US005466652A, **1995**.
- [40] L. M. Cirjak, M. F. Lemanski, D. R. Wagner, N. C. Benkalowycz, P. R. Blum, M. A. Pepera, C. Papparizos, Patent US005550281A, **1996**.
- [41] M. F. Lemanski, C. Papparizos, P. R. Blum, L. M. Cirjak, M. A. Pepera, Patent US005536693A, **1996**.
- [42] P. R. Blum, L. M. Cirjak, M. A. Pepera, C. Papparizos, Patent US005591688A, **1997**.
- [43] M. F. Lemanski, C. Papparizos, P. R. Blum, L. M. Cirjak, A. Pepera, Patent US005665667A, **1997**.
- [44] T. C. Bristow, S. J. Kitchen, D. Newton, Patent US005817866A, **1998**.
- [45] T. C. Bristow, D. Newton, S. J. Kitchen, Patent EP0847982A1, **1998**.
- [46] L. M. Cirjak, M. F. Lemanski, D. R. Wagner, N. C. Benkalowycz, P. R. Blum, M. A. Pepera, C. Papparizos, Patent US005710318A, **1998**.
- [47] M. F. Lemanski, C. Papparizos, P. R. Blum, L. M. Cirjak, A. Pepra, Patent US005783726A, **1998**.
- [48] P. R. Blum, L. M. Cirjak, M. F. Lemanski, C. Papparizos, M. A. Pepera, Patent EP0685451A1, **1995**.
- [49] C. Pesquera, F. Gonzalez, I. Benito, C. Blanco, S. Mendioroz, J. Pajares, *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 907.
- [50] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, B.G. Teubner, **1992**.
- [51] The molecular structure of Montmorillonite, **2006**, <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Montmorillonit.svg>
- [52] S. Narayanan, K. Deshpande, *Acid activation of montmorillonite : Effect on structural and catalytic properties* in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 113*, Elsevier, **1998**, 773.
- [53] C. N. Rhodes, D. R. Brown, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, 89, 1387.
- [54] H. Kaviratna, T. J. Pinnavaia, *Clays Clay Miner.* **1994**, 42, 717.
- [55] U. Flessner, D. J. Jones, J. Rozière, J. Zajac, L. Storaro, M. Lenarda, M. Pavan, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, M. Trombetta, G. Busca, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 168, 247.
- [56] B. E. Koel, A. Sellidj, M. T. Paffett, *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 7846.
- [57] H. Okamoto, T. B. Massalski, *J. Phase Equilib.* **1985**, 6, 229.
- [58] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, B.G. Teubner, **1996**.
- [59] I. Atanasov, M. Hou, *Surf. Sci.* **2009**, 603, 2639.
- [60] H. B. Liu, U. Pal, A. Medina, C. Maldonado, J. A. Ascencio, *Physical Review B* **2005**, 71, 075403.
- [61] Z. Li, O. Furlong, F. Calaza, L. Burkholder, H. C. Poon, D. Saldin, W. T. Tysoe, *Surf. Sci.* **2008**, 602, 1084.
- [62] C.-W. Yi, K. Luo, T. Wei, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 18535.
-

-
- [63] T. Visart de Bocarmé, M. Moors, N. Kruse, I. S. Atanasov, M. Hou, A. Cerezo, G. D. W. Smith, *Ultramicroscopy* **2009**, *109*, 619.
- [64] Z. Li, F. Gao, Y. Wang, F. Calaza, L. Burkholder, W. T. Tysoe, *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 1898.
- [65] Y. Ding, F. Fan, Z. Tian, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12480.
- [66] H. B. Liu, U. Pal, R. Perez, J. A. Ascencio, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5191.
- [67] I. Atanasov, M. Hou, *Surf. Sci.*, *In Press*, *Corrected Proof*.
- [68] J. A. Boscoboinik, C. Plaisance, M. Neurock, W. T. Tysoe, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 045422.
- [69] P. Varga, G. Hetzendorf, *Surf. Sci.* **1985**, *162*, 544.
- [70] F. Gao, Y. Wang, D. W. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5734.
- [71] F. Gao, Y. Wang, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14993.
- [72] V. Soto-Verdugo, H. Metiu, *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 5332.
- [73] T. G. Owens, T. E. Jones, T. C. Q. Noakes, P. Bailey, C. J. Baddeley, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 21152.
- [74] H. Guesmi, C. Louis, L. Delannoy, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *503*, 97.
- [75] G. Maire, L. Hilaire, P. Legare, F. G. Gault, A. O'Conneide, *J. Catal.* **1976**, *44*, 293.
- [76] A. Dhouib, H. Guesmi, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *521*, 98.
- [77] L. Hilaire, P. Légaré, Y. Holl, G. Maire, *Surf. Sci.* **1981**, *103*, 125.
- [78] J. Shu, B. E. W. Bongondo, B. P. A. Grandjean, A. Adnot, S. Kaliaguine, *Surf. Sci.* **1993**, *291*, 129.
- [79] O. M. Løvvik, S. M. Opalka, *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 2840.
- [80] K. J. Andersson, F. Calle-Vallejo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2404.
- [81] S. J. Mejia-Rosales, C. Fernandez-Navarro, E. Perez-Tijerina, D. A. Blom, L. F. Allard, M. Jose-Yacamán, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1256.
- [82] I. V. Yudanov, K. M. Neyman, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 5094.
- [83] G. Zanti, D. Peeters, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 10345.
- [84] T. Wei, J. Wang, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8781.
- [85] F. Maroun, F. Ozanam, O. M. Magnussen, R. J. Behm, *Science* **2001**, *293*, 1811.
- [86] P. Han, S. Axnanda, I. Lyubnitsky, D. W. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14355.
- [87] D. Yuan, X. Gong, R. Wu, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 085428.
- [88] D. W. Yuan, X. G. Gong, R. Wu, *Condensed Matter* **2007**.
- [89] H. J. Gotsis, I. Rivalta, E. Sicilia, N. Russo, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *468*, 162.
- [90] J. A. Stephens, H. C. Ham, G. S. Hwang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21516.
- [91] Y.-S. Lee, Y. Jeon, Y.-D. Chung, K.-Y. Lim, C.-N. Whang, S.-J. Oh, *J. Korean Phys. Soc.* **2000**, *37*, 451.
- [92] J. Goschnick, M. Wolf, M. Grunze, W. N. Unertl, J. H. Block, J. Loboda-Cackovic, *Surf. Sci.* **1986**, *178*, 831.
- [93] Z. Li, F. Gao, W. T. Tysoe, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16909.
- [94] J. A. Boscoboinik, F. C. Calaza, M. T. Garvey, W. T. Tysoe, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1875.
- [95] I. Rivalta, G. Mazzone, N. Russo, E. Sicilia, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *493*, 87.
- [96] F. Gao, Y. Wang, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4036.

-
- [97] K. Okazaki-Maeda, M. Kohyama, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *492*, 266.
- [98] D. L. Weissman-Wenocur, W. E. Spicer, *Surf. Sci.* **1983**, *133*, 499.
- [99] L. V. Moskaleva, Z.-X. Chen, H. A. Aleksandrov, A. B. Mohammed, Q. Sun, N. Rösch, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 2512.
- [100] M. Sock, A. Eichler, S. Surnev, J. N. Andersen, B. Klötzer, K. Hayek, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, *Surf. Sci.* **2003**, *545*, 122.
- [101] Q. Ge, M. Neurock, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *358*, 377.
- [102] E. M. Stuve, R. J. Madix, *Surf. Sci.* **1985**, *160*, 293.
- [103] F. Calaza, D. Stacchiola, M. Neurock, W. T. Tysoe, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2202.
- [104] M. Neurock, D. Mei, *Top. Catal.* **2002**, *20*, 5.
- [105] D. Yuan, X. Gong, R. Wu, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 233401.
- [106] D. Yuan, X. Gong, R. Wu, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1539.
- [107] M. Chen, D. W. Goodman, *Chinese Journal of Catalysis* **2008**, *29*, 1178.
- [108] I. Rivalta, G. Mazzone, N. Russo, E. Sicilia, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 1350.
- [109] K. Luo, T. Wei, C.-W. Yi, S. Axnanda, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23517.
- [110] G. Mazzone, I. Rivalta, N. Russo, E. Sicilia, *Chem. Commun.* **2009**, 1852.
- [111] J. L. Davis, M. A. Barteau, *Langmuir* **1989**, *5*, 1299.
- [112] R. D. Haley, M. S. Tikhov, R. M. Lambert, *Catal. Lett.* **2001**, *76*, 125.
- [113] Z. Li, F. Gao, W. T. Tysoe, *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 416.
- [114] J. L. Davis, M. A. Barteau, *Surf. Sci.* **1991**, *256*, 50.
- [115] J. James, D. K. Saldin, T. Zheng, W. T. Tysoe, D. S. Sholl, *Catal. Today* **2005**, *105*, 74.
- [116] M. Neurock, W. D. Provine, D. A. Dixon, G. W. Coulston, J. J. Lerou, R. A. van Santen, *Chem. Eng. Sci.* **1996**, *51*, 1691.
- [117] Z. Li, F. Calaza, F. Gao, W. T. Tysoe, *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 1351.
- [118] M. S. Chen, K. Luo, T. Wei, Z. Yan, D. Kumar, C.-W. Yi, D. W. Goodman, *Catal. Today* **2006**, *117*, 37.
- [119] M. García-Mota, N. López, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14406.
- [120] S. Nakamura, T. Yasui, *J. Catal.* **1970**, *17*, 366.
- [121] B. Samanos, P. Boutry, R. Montarnal, *J. Catal.* **1971**, *23*, 19.
- [122] S. M. Augustine, J. P. Blitz, *J. Catal.* **1993**, *142*, 312.
- [123] R. van Helden, C. F. Kohll, D. Medema, G. Verberg, T. Jonkhoff, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1968**, *87*, 961.
- [124] P. M. Henry, R. N. Pandey, *Palladium(II) Acetate-Catalyzed Reactions of Olefins in Acetic Acid in Homogeneous Catalysis II, Vol. 132*, American Chemical Society, **1974**, 33.
- [125] D. Stacchiola, F. Calaza, L. Burkholder, W. T. Tysoe, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15384.
- [126] F. Calaza, Z. Li, W. Tysoe, *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 266.
- [127] D. Stacchiola, F. Calaza, L. Burkholder, A. W. Schwabacher, M. Neurock, W. T. Tysoe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4572.
- [128] M. Chen, D. Kumar, C.-W. Yi, D. W. Goodman, *Science* **2005**, *310*, 291.
- [129] J. J. Plata, M. n. García-Mota, A. A. C. Braga, N. r. López, F. Maseras, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11758.
- [130] M. Neurock, *J. Catal.* **2003**, *216*, 73.

-
- [131] W. D. Provine, P. L. Mills, J. J. Lerou, *Discovering the role of Au and KOAc in the catalysis of vinyl acetate synthesis* in 11th International Congress On Catalysis-40th Anniversary, Proceedings of the 11th ICC, Vol. 101, Part 1, Elsevier, **1996**, 191.
- [132] Y.-F. Han, D. Kumar, C. Sivadinarayana, D. W. Goodman, *J. Catal.* **2004**, 224, 60.
- [133] E. A. Crathorne, D. Macgowan, S. R. Morris, A. P. Rawlinson, *J. Catal.* **1994**, 149, 254.
- [134] E. M. Stuve, R. J. Madix, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 105.
- [135] E. M. Stuve, R. J. Madix, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 3183.
- [136] S. Azad, M. Kaltchev, D. Stacchiola, G. Wu, W. T. Tysoe, *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, 3107.
- [137] L. V. Moskaleva, H. A. Aleksandrov, D. Basaran, Z.-J. Zhao, N. Rösch, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 15373.
- [138] J. Andersin, N. Lopez, K. Honkala, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 8278.
- [139] D. Kumar, Y.-F. Han, D. Goodman, *Top. Catal.* **2007**, 46, 169.
- [140] J. A. Gates, L. L. Kesmodel, *Surf. Sci.* **1983**, 124, 68.
- [141] C. Morgan, M. Bowker, *Surf. Sci.* **2009**, 603, 54.
- [142] E. Hansen, M. Neurock, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105, 9218.
- [143] M. Bowker, C. Morgan, J. Couves, *Surf. Sci.* **2004**, 555, 145.
- [144] F. Calaza, D. Stacchiola, M. Neurock, W. T. Tysoe, *Surf. Sci.* **2005**, 598, 263.
- [145] Z. Li, F. Calaza, C. Plaisance, M. Neurock, W. T. Tysoe, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 971.
- [146] F. Calaza, Z. Li, F. Gao, J. Boscoboinik, W. T. Tysoe, *Surf. Sci.* **2008**, 602, 3523.
- [147] F. Calaza, D. Stacchiola, M. Neurock, W. T. Tysoe, *Catal. Lett.* **2010**, 138, 135.
- [148] S. Nakamura, T. Yasui, *J. Jpn. Pet. Inst.* **1980**, 23, 416.
- [149] A. Renken, M. Doepper, M. Schmid, *Study of Heterogeneous Catalytic Kinetics* in Dechema Monographien, Vol. 120, **1989**, 273.
- [150] S. A. Schunk, A. L. de Oliveira, *Acetoxylation of Ethylene* in Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [151] J. A. Moulijn, A. E. van Diepen, F. Kapteijn, *Appl. Catal. A* **2001**, 212, 3.
- [152] C. H. Bartholomew, *Appl. Catal. A* **2001**, 212, 17.
- [153] C. H. Bartholomew, P. K. Agrawal, J. R. Katzer, *Sulfur Poisoning of Metals* in Advances in Catalysis, Vol. 31, Academic Press, **1982**, 135.
- [154] P. Wynblatt, N. A. Gjostein, *Prog. Solid State Chem.* **1975**, 9, 21.
- [155] X. Lai, D. W. Goodman, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 162, 33.
- [156] R. Ouyang, J.-X. Liu, W.-X. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 135, 1760.
- [157] P. Arnoldy, J. A. Moulijn, *J. Catal.* **1985**, 93, 38.
- [158] K. Kadowaki, K. Sarumaru, T. Shibano, Patent US4837360, **1989**.
- [159] M. L. Luyben, B. D. Tyréus, *Comput. Chem. Eng.* **1998**, 22, 867.
- [160] Y.-F. Han, D. Kumar, C. Sivadinarayana, A. Clearfield, D. W. Goodman, *Catal. Lett.* **2004**, 94, 131.
- [161] Q. Smejkal, D. Linke, U. Bentrup, M. M. Pohl, H. Berndt, M. Baerns, A. Brückner, *Appl. Catal. A* **2004**, 268, 67.
- [162] R. Abel, G. Prauser, H. Tiltscher, *Chem. Eng. Technol.* **1994**, 17, 112.
- [163] N. Macleod, J. M. Keel, R. M. Lambert, *Appl. Catal. A* **2004**, 261, 37.
- [164] M.-M. Pohl, J. Radnik, M. Schneider, U. Bentrup, D. Linke, A. Brückner, E. Ferguson, *J. Catal.* **2009**, 262, 314.
-

-
- [165] D. B. Halcom, R. L. Jagta, Patent WO99/39824, **1999**.
- [166] S. Nakamura, T. Yasui, *J. Catal.* **1971**, *23*, 315.
- [167] A. Rabl, A. Renken, *Chem. Ing. Tech.* **1986**, *58*, 434.
- [168] M. Bowker, C. Morgan, *Catal. Lett.* **2004**, *98*, 67.
- [169] E. F. Gallei, M. Hesse, E. Schwab, *Development of Industrial Catalysts* in Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [170] M. Nakamura, Y. Fujiware, F. Yasui, Patent DE2528363A1, **1975**.
- [171] T. Hass, J. Gaube, *Chem. Eng. Technol.* **1989**, *12*, 45.
- [172] H. Arnold, F. Döbert, J. Gaube, *Selective Hydrogenation of Hydrocarbons* in Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [173] F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Laboratory Catalytic Reactors: Aspects of Catalyst Testing* in Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [174] C. E. Schwartz, J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem.* **1953**, *45*, 1209.
- [175] D. Vortmeyer, R. P. Winter, *Chem. Ing. Tech.* **1983**, *55*, 312.
- [176] O. Bey, G. Eigenberger, *Chem. Eng. Sci.* **1997**, *52*, 1365.
- [177] M. I. Temkin, N. V. Kul'kova, *Kinet. Katal.* **1969**, *10*, 461.
- [178] R. J. Berger, E. H. Stitt, G. B. Marin, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *CATTECH* **2001**, *5*, 36.
- [179] P. Kripylo, K. P. Wendtland, F. Vogt, *Heterogene Katalyse in der chemischen Industrie*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, **1993**.
- [180] G. Eigenberger, W. Ruppel, *Catalytic Fixed-Bed Reactors* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [181] L. K. Doraiswamy, D. G. Tajbl, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1974**, *10*, 177.
- [182] J. K. Musick, F. S. Thomas, J. E. Johnson, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1972**, *11*, 350.
- [183] G. H. Vogel, *Lehrbuch Chemische Technologie*, Wiley-VCH, **2004**.
- [184] V. W. Weekman, *AIChE J.* **1974**, *20*, 833.
- [185] T. K. Perkins, H. F. Rase, *AIChE J.* **1958**, *4*, 351.
- [186] J. B. Butt, H. Bliss, C. A. Walker, *AIChE J.* **1962**, *8*, 42.
- [187] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik*, Wiley-VCH, **1999**.
- [188] S. Tschudin, T. Shido, R. Prins, A. Wokaun, *J. Catal.* **1999**, *181*, 113.
- [189] H. Redlingshöfer, O. Kröcher, W. Böck, K. Huthmacher, G. Emig, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 1445.
- [190] A. van de Riet, H. Vonk, X. Xiaoding, E. Otten, A. Cybulski, A. Stankiewicz, R. Edvinsson, J. Moulijn, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1997**, *60*, 339.
- [191] R. J. Berger, F. Kapteijn, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 3871.
- [192] E. S. J. Lox, *Automotive Exhaust Treatment* in Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [193] S. Irandoust, B. Andersson, E. Bengtsson, M. Siverstroem, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, *28*, 1489.
- [194] W. Liu, J. Hu, Y. Wang, *Catal. Today* **2009**, *140*, 142.
- [195] J. J. Carberry, *Ind. Eng. Chem.* **1964**, *56*, 39.
- [196] D. G. Tajbl, J. B. Simons, J. J. Carberry, *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1966**, *5*, 171.
- [197] D. G. Tajbl, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1969**, *8*, 364.
- [198] P. C. Borman, A. N. R. Bos, K. R. Westerterp, *AIChE J.* **1994**, *40*, 862.
- [199] H. Sommers, *Chem. Ing. Tech.* **1971**, *43*, 1176.
- [200] H. D. Dreyer, G. Luft, *Chem.-Tech.* **1982**, *11*, 1061.

-
- [201] J. M. Berty, *Chem. Eng. Prog.* **1974**, 70, 78.
- [202] J. M. Berty, *Plant/Oper. Prog.* **1984**, 3, 163.
- [203] W. Weisweiler, W. Schäfer, *Chem. Ing. Tech.* **1988**, 60, 146.
- [204] V. Strangio, F. Dautzenberg, H. P. A. Calis, A. Gupta, Patent WO99/48604, **1999**.
- [205] H. P. A. Calis, J. Nijenhuis, B. C. Paikert, F. M. Dautzenberg, C. M. van den Bleek, *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 1713.
- [206] S. J. P. Romkes, F. M. Dautzenberg, C. M. van den Bleek, H. P. A. Calis, *Chem. Eng. J. (Lausanne)* **2003**, 96, 3.
- [207] N. Fundus, *Masterarbeit*, Fachhochschule Mannheim, **2005**.
- [208] N. Arvindan, H. S. Bergh, V. Sokolovskii, V. Wong, Patent US2006/0148089A1, **2006**.
- [209] S. Lecheler, *Numerische Strömungsberechnung*, Vieweg+Teubner, **2009**.
- [210] E. Laurien, H. Oertel, *Numerische Strömungsmechanik*, 3. Auflage, Vieweg+Teubner, **2009**.
- [211] P. Spalart, S. Allmaras, *A one-equation turbulence model for aerodynamic flows* in 30th Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, American Institute of Aeronautics and Astronautics, **1992**.
- [212] D. C. Wilcox, *AIAA Journal* **2008**, 46, 2823.
- [213] J. H. Ferziger, M. Peric, *Numerische Strömungsmechanik*, Springer-Verlag, **2008**.
- [214] J. A. M. Kuipers, W. P. M. van Swaaij, *Computational Fluid Dynamics Applied To Chemical Reaction Engineering* in *Advances in Chemical Engineering, Vol. 24*, Academic Press, **1998**, 227.
- [215] S. T. Kolaczkowski, R. Chao, S. Awdry, A. Smith, *Chem. Eng. Res. Des.* **2007**, 85, 1539.
- [216] A. Sokolichin, G. Eigenberger, *Chem. Eng. Sci.* **1994**, 49, 5735.
- [217] K. Ekambara, M. T. Dhotre, J. B. Joshi, *Chem. Eng. Sci.* **2005**, 60, 6733.
- [218] A. A. Kulkarni, K. Ekambara, J. B. Joshi, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, 62, 1049.
- [219] K. N. Theologos, N. C. Markatos, *AIChE J.* **1993**, 39, 1007.
- [220] J. Gao, C. Xu, S. Lin, G. Yang, Y. Guo, *AIChE J.* **1999**, 45, 1095.
- [221] Y. Zheng, X. Wan, Z. Qian, F. Wei, Y. Jin, *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 6813.
- [222] L. Rudniak, P. M. Machniewski, A. Milewska, E. Molga, *Chem. Eng. Sci.*, 59, 5233.
- [223] P. Canu, S. Vecchi, *AIChE J.* **2002**, 48, 2921.
- [224] H. Freund, T. Zeiser, F. Huber, E. Klemm, G. Brenner, F. Durst, G. Emig, *Chem. Eng. Sci.*, 58, 903.
- [225] F. Augier, F. Idoux, J. Y. Delenne, *Chem. Eng. Sci.* **2010**, 65, 1055.
- [226] M. Nijemeisland, A. G. Dixon, E. Hugh Stitt, *Chem. Eng. Sci.*, 59, 5185.
- [227] A. G. Dixon, M. Ertan Taskin, M. Nijemeisland, E. H. Stitt, *Chem. Eng. Sci.* **2008**, 63, 2219.
- [228] A. G. Dixon, M. Ertan Taskin, E. Hugh Stitt, M. Nijemeisland, *Chem. Eng. Sci.*, 62, 4963.
- [229] A. Kyriopoulos, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2009**.
- [230] B. Delmon, *Applied Catalysis* **1985**, 15, 1.
- [231] H. Cheung, R. S. Tanke, G. P. Torrence, *Acetic Acid* in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [232] E. Heitz, K. E. Heusler, *Korrosion durch Reaktion in nichtwässrigen Medien* in *Korrosion und Korrosionsschutz*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2001**, 454.
- [233] Gebrauchsmuster, Patent DE202009003014, **2009**.
- [234] K. Blechschmitt, P. Reuter, F. Wirth, P. Homberger, Patent DE2546268A1, **1977**.

-
- [235] M. Bonifer, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2009**.
- [236] V. Gnielinski, in *VDI Wärmeatlas*, 9. Auflage, Springer-Verlag, **2002**, Gb.
- [237] V. Gnielinski, in *VDI Wärmeatlas*, 9. Auflage, Springer-Verlag, **2002**, Ga.
- [238] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, Wiley-VCH, **2006**.
- [239] G. Taylor, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences* **1954**, 223, 446.
- [240] R. Aris, *Proc. R. Soc. London A* **1956**, 235, 67.
- [241] E. Tsotsas, in *VDI Wärmeatlas*, 10. bearb. und erw. Auflage, Springer, **2006**, Mh.
- [242] H. Zimmermann, R. Walzl, *Ethylene* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2007**.
- [243] C.-H. Li, B. A. Finlayson, *Chem. Eng. Sci.* **1977**, 32, 1055.
- [244] Y. Demirel, R. N. Sharma, H. H. Al-Ali, *Int. J. Heat Mass Transfer* **2000**, 43, 327.
- [245] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
- [246] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.
- [247] C. R. Theocharis, K. J. s'Jacob, A. C. Gray, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1988**, 84, 1509.
- [248] A. Hagemeyer, A. Kyriopoulos, P. Scheck, K.-H. Hable, R. Kerscher, E. Haberkorn, Patent DE102008059341A1, **2008**.
- [249] A. Palermo, J. P. Holgado Vazquez, A. F. Lee, M. S. Tikhov, R. M. Lambert, *J. Catal.* **1998**, 177, 259.
- [250] L. Vegard, *Z. Phys. A: Hadrons Nucl.* **1921**, 5, 17.
- [251] G. Bergeret, P. Gallezot, *Particle Size and Dispersion Measurements* in Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [252] S.-Y. Lu, Y.-Z. Lin, *Thin Solid Films* **2000**, 376, 67.
- [253] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, **2012**, <http://srdata.nist.gov/xps/>
- [254] P. Albers, K. Seibold, K. R. Thampi, M. Gratzel, J. Kiwi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**, 86, 3671.
- [255] V. I. Nefedov, Y. V. Salyn, I. I. Moiseev, A. P. Sadovskii, A. S. Berenbljum, A. G. Knizhnik, S. L. Mund, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 35, L343.
- [256] R. E. March, J. F. J. Todd, *Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry, Volume III: Chemical, Environmental, and Biomedical Applications*, CRC Press, **1995**.
- [257] B. S. Gorton, J. A. Reeder, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 2920.
- [258] M. Yamaji, Y. Fuliwara, R. Asano, S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46, 90.
- [259] Spectral Database for Organic Compounds SDBS, http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng
- [260] C. L. Yaws, *Chemical Properties Handbook*, McGraw-Hill, **1999**.
- [261] E. W. Lemmon, M. O. McLinden, D. G. Friend, *Thermophysical Properties of Fluid Systems* in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov>.
- [262] E. W. Johnson, L. K. Nash, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 547.
- [263] A. Hagemeyer, G. Mestl, Patent DE102007043446A1, **2007**.
- [264] Thermocoax, *Mantelthermoelemente*, **2011**, D193-0.
- [265] M. Woite GmbH, <http://woite-edelstahl.info/index.html>

II ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

i. Abkürzungen

ACAL	Acetaldehyd
AcOH	Essigsäure
ATR	Advanced Temkin Reactor
BET	Brunauer-Emmett-Teller
bp	Siedepunkt bei Normaldruck
DFT	Dichtefunktionaltheorie
GC	Gaschromatograph
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
EE	Essigsäureethylester
EDX	energie-dispersive Röntgenemissionsspektroskopie
FCC	Fluid Catalytic Cracker
FS	Final State
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma (inductively coupled plasma)
IS	Initial State
LEISS	Low-Energy Ion Scattering Spectroscopy
Ma.-%	Massenprozent
MFC	Mass-Flow Controller
ML	Monolayer
Mol.-%	Molprozent
n.b.	nicht bestimmt
NDIR	nichtdispersives Infrarotabsorptionsspektrometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
n.n.	nicht nachweisbar
OES	optische Emissionsspektroskopie
pTsOH	para-Toluolsulfonsäure
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rds	geschwindigkeitsbestimmender Schritt (rate determining step)
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute
TAP	transient analysis of products
TE	Thermoelement
TOS	time-on-stream
TPD	temperaturprogrammierte Desorption
TPO	temperaturprogrammierte Oxidation
TS	Transition State

VAM	Vinylacetat
Vol.-%	Volumenprozent
WDX	wellenlängendispersive Röntgenemissionsspektroskopie

ii. Symbole

A	m^2	(Durchtritts-) Fläche
a_m	Å^2	eingenommene Fläche eines Oberflächenatoms ^[251]
Bo		Bodensteinzahl
c	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	Konzentration
c_p	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	spezifische Wärmekapazität
D		Dispersität
D_{ax}	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	axialer Dispersionkoeffizient
D_m	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
d_H	m	hydraulischer Durchmesser
d_R	m	Rohrdurchmesser
e	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$	spezifische innere Energie
g	$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$	Erdbeschleunigung
h	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$	spezifische Enthalpie
η	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	dynamische Viskosität
θ		normierte Verweilzeit
i, j, k		Netzpunktindex in die drei Raumrichtungen
k		Geschwindigkeitskonstante
L	m	Reaktorlänge
L_c	m	Charakteristische Länge
λ	m	Wellenlänge
λ	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient
N		Anzahl der Zellen im Zellenmodell
N_A	mol^{-1}	Avogadrozahl
n	mol	Stoffmenge
ν	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	kinematische Viskosität
\dot{q}_s	$\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$	spezifischer Wärmestrom
r	m	Radius
ρ	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Dichte
S_v	$\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$	spezifische innere Katalysatoroberfläche
σ		Standardabweichung
T	K	Temperatur
t	s	Zeit

τ	s	mittlere Verweilzeit
τ	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$	Spannung
V	m^3	Volumen
v_m	\AA^3	eingenommenes Volumen eines Atoms ^[251]
U	m	von Fluid benetzter Umfang
u		atomare Masseneinheit
u, v, w	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Geschwindigkeitskomponente in x-, y- bzw. z-Richtung
u_0	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Leerrohrgeschwindigkeit
\vec{u}		Geschwindigkeitsvektor, $\vec{u} = u \cdot i + v \cdot j + w \cdot k$
x	$\text{m}^3\cdot\text{m}^{-3}$	Volumenanteil

iii. Indizes

0	vor Reaktion
∞	Nach Reaktion
aus	Ausgang
b	Bulk
<i>block</i>	verblockend
<i>eff</i>	effektiv
<i>fluid</i>	Fluid
<i>ges</i>	Gesamt-
m	molekular
<i>melt</i>	Schmelz-
<i>NDIR</i>	Ort der Messung, hier: NDIR
<i>OF</i>	aktive Oberfläche
p	Partikel
<i>por</i>	poröser Feststoff
<i>pore</i>	Pore
<i>solid</i>	massiver Feststoff
s	Strahlung bzw. Surface
SN	second neighbor
<i>wand</i>	Wand
x, y, z	x- y- bzw. z-Richtung

III ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1.1	Entwicklung der weltweiten Vinylacetat-Kapazität in den Jahren 1986 bis 2008. ^[4,7]	1
Abbildung 1.2	Verwendung der weltweiten Vinylacetatproduktion im Jahr 1998, aufgeschlüsselt nach den verschiedenen Polymertypen mit typischen Anwendungen. ^[5,9]	2
Abbildung 2.1	Reaktionsgleichung der Addition von Essigsäure und Acetylen unter Quecksilberkatalyse in Flüssigphase.	4
Abbildung 2.2	Reaktionsgleichung der Addition von Essigsäure und Acetylen in der Gasphase an Aktivkohle geträgerten Zinkacetat-Katalysatoren.	4
Abbildung 2.3	Reaktionsgleichungen der Acetoxylierung von Ethylen in der Flüssigphase, exemplarisch mit Palladium-(II)-Chlorid als Katalysator und Kupfer-(II)-Chlorid als Reoxidans. ^[13]	5
Abbildung 2.4	Reaktionsgleichung der heterogen katalysierten Acetoxylierung von Ethylen in der Gasphase an palladiumbasierten Katalysatoren.	5
Abbildung 2.5	Reaktionsgleichungen des Ethylidendiacetatverfahrens.	5
Abbildung 2.6	Fließdiagramm eines typischen VAM-Prozesses via Gasphasenacetoxylierung von Ethylen. ^[13]	7
Abbildung 2.7	Schematische Darstellung der Montmorillonit-Struktur. ^[51]	9
Abbildung 2.8	Schematische Darstellung des Delaminierungsprozesses bei der Säurebehandlung von Montmorillonit. ^[54]	10
Abbildung 2.9	Phasendiagramm des binären Systems Au-Pd. ^[57]	11
Abbildung 2.10	Links: Oberflächenkonzentration von Au in Abhängigkeit der Bulkkonzentration von Au, ^[62] ermittelt mittels LEISS von verschiedenen Pd-Au Legierungen auf Mo(110) als Träger; rechts: Oberflächenkonzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur ^[62] für 2 Proben verschiedener Präparationssequenz: 5 ML Au/ 5ML Pd/ Mo(110) (■) und 5 ML Pd/ 5 ML Au/ Mo(110) (○), oberhalb 1000 K fällt die Gold-Konzentration infolge Verdampfung rapide ab und Palladium bleibt zurück.	12
Abbildung 2.11	Graphische Darstellung der einzelnen Pd-Ensembles mit bis zu 3 Oberflächenpalladiumatomen, ^[87] Pd-Monomer (a), Pd-Dimer (b), Pd-Monomerenpaar (c), Pd-Trimer (d), Pd-Monomerentriple (e); die indizierten Energien entsprechen dem Energiegewinn infolge der Substitution eines Goldatoms durch Pd pro Pd-Atom, die roten Bezeichnungen stehen für Adsorptionsplätze (t=top, b=bridge, h=hollow).	13
Abbildung 2.12	Adsorptionsgeometrien von Ethylen und Essigsäure aus DFT-Simulationen, ^[106] im Vergleich: Monolage Palladium auf Au(111) (links) und Pd-Monomerenpaare (Pd _{SN} Au, rechts), schwarz: Palladium, grau: Gold, grün: Sauerstoff, rot: Kohlenstoff, blau: Wasserstoff, a) bidentat adsorbiertes Acetat auf Pd _{ML} /Au(111), b) di-σ-gebundenes Ethylen auf Pd _{ML} /Au(111), c) bidentat adsorbiertes Acetat auf Pd _{SN} Au, eine Bindung zu einem Pd-Atom, eine Bindung zu einem Au-Atom, d) an Palladium π-gebundenes Ethylen auf Pd _{SN} Au.	15

Abbildung 2.13	Struktur motive assoziierter Essigsäuremoleküle, links: Dimer, rechts: Ausschnitt aus einer Katemerstruktur.....	16
Abbildung 2.14	Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus nach Nakamura und Yasui, ^[120] Ethylen adsorbiert unter Dehydrierung und Bildung einer Palladium-Vinylspezies. Unter Reaktion mit dissoziativ adsorbiertem Acetat (a) bildet sich direkt adsorbiertes Vinylacetat (b), das anschließend desorbiert.....	16
Abbildung 2.15	Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus mit Initialschritt nach Samanos et al., ^[121] Ethylen reagiert im ersten Schritt (a) entweder aus der Gasphase oder molekular adsorbiert mit dissoziativ adsorbiertem Acetat zu einer Ethylacetat ähnlichen Spezies (b), die dann in einer β -H-Eliminierung zu adsorbiertem Vinylacetat (c) weiterreagiert und desorbiert.	17
Abbildung 2.16	Links: Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Oberflächenpalladiumkonzentration für Pd/Au(111) und Pd/Au(100). ^[128] rechts: Auftreten von Pd-Monomerpaaren in Abhängigkeit von der Palladiumbedeckung auf Au(100).	18
Abbildung 2.17	Energieniveauschemata und Geometrien auf der Oberfläche für den Zustand vor Reaktion (IS), Übergangszustand (TS) und Endzustand (FS) des Teilschritts der Ethylacetat-Intermediat-Bildung für unterschiedliche Pd-Ensembles, ^[106] oben: Pd _{ML} /Au(100), unten: Pd _{SN} /Au(100). Der Fall Pd _{ML} /Au(100) ist unwahrscheinlich, wurde aber zum Vergleich mit den gleichen Startbedingungen durchgerechnet. Markierungen: Kohlenstoff (rot), Wasserstoff (blau), Sauerstoff (grün), Palladium (schwarz), Gold (grau), Bindungslängen sind in Angström dargestellt.....	19
Abbildung 2.18	Energieniveauschemata und Geometrien der β -H-Eliminierung an Pd _{SN} /Au(100), ^[106] oben: Eliminierungsschritt ohne koadsorbiertem Sauerstoff, unten: Eliminierungsschritt mit koadsorbiertem Sauerstoff, Markierungen: Kohlenstoff (rot), Wasserstoff (blau), Sauerstoff (grün), Palladium (schwarz), Gold (grau), Bindungslängen sind in Angström dargestellt.....	20
Abbildung 2.19	Adsorptionsgeometrien von Vinylacetat in der Seitenansicht und der Draufsicht, ^[106] links: Pd _{ML} /Au(100), rechts: Pd _{SN} /Au(100). Markierungen: Kohlenstoff (rot), Wasserstoff (blau), Sauerstoff (grün), Palladium (schwarz), Gold (grau), Bindungslängen sind in Angström dargestellt.....	21
Abbildung 2.20	Adsorptionsgeometrien der Folgeprodukte von Ethylen an der Oberfläche von ausgedehnten Pd-Ensembles, links: Ethylen, Mitte links: Vinylspezies, Mitte rechts: Ethylidenspezies, rechts: Ethylidinspezies, Markierungen: Palladium (gelb), Kohlenstoff (grün), Wasserstoff (weiß), Ethylen dehydriert zu einer adsorbierten Vinylspezies, ein freies Wasserstoffatom reagiert wieder mit dieser Vinylspezies unter Bildung einer adsorbierten Ethylidenspezies, welche unter abermaliger Dehydrierung zu einem oberflächengebundenem Ethylidin abreagiert.	23
Abbildung 2.21	Reaktionsablauf des Initialschritts der Acetatzersetzung aus DFT-Berechnungen ^[142] am Beispiel Pd(111) in Anwesenheit von adsorbierten	

	Sauerstoffatomen, Markierungen: Kohlenstoff (grün), Sauerstoff (rot), Wasserstoff (weiß), Palladium (gelb).....	24
Abbildung 2.22	Reaktionsschema der verschiedenen Möglichkeiten des Vinylacetatzerfalls am Beispiel Pd(111) ^[144] (links), Adsorptionsgeometrien von Vinylacetat auf Palladium am Beispiel Pd(100), Adsorption auf sauberer Pd(100)-Oberfläche (mitte) und auf mit Sauerstoff bedeckter p(2x2)-O/Pd(100)-Oberfläche (rechts), Markierungen: Palladium (blau), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau) und Wasserstoff (weiß).	25
Abbildung 2.23	Schematische Darstellung der fünf Hauptdesaktivierungsmechanismen von Heterogenkatalysatoren: selektive und unselektive Vergiftung, Fouling, Sinterung, Leaching und mechanischer Abrieb. ^[151]	28
Abbildung 2.24	Schematische Darstellung von Sinterungsmechanismen, Partikelmigration (links): Ein Partikel trifft auf seinem Pfad der Oberflächendiffusion auf einen anderen Partikel und die beiden Partikel koaleszieren zu einem Partikel, Chemisch assistierte Atommigration (rechts): Stark adsorbierende Reaktanden (blau) ermöglichen die Auslösung einzelner Metallatome in Form von oberflächengebundenen Metall-Adsorbat-Spezies. Diese mobile Phase diffundiert über die Oberfläche zu größeren Partikeln und lagert sich dort an.	29
Abbildung 2.25	Schematische Darstellung verschiedener Schalenkatalysatortypen, von links: Vollkatalysator, Eggshell-Katalysator, Schalenkatalysator, Schalenkatalysator mit Inertschutzschale auf der Formkörperoberfläche.....	32
Abbildung 2.26	Dimensionslose Konzentrationsprofile für 1,3-Cyclooctadien entlang der Katalysatorschale für verschiedene Wasserstoffpartialdrücke bei der Selektivhydrierung an Pd-Katalysatoren. ^[171-172]	33
Abbildung 2.27	Schematische Darstellung verschiedener Laborreaktorconcepte, (Integral-) Festbettreaktor (links), Differentialkreislaufreaktor (Mitte links), katalytischer Wandreaktor (Mitte rechts), Ausschnitt aus einem Monolith mit katalytischer Washcoat-Beschichtung in der Aufsicht (rechts).....	36
Abbildung 2.28	Schematische Darstellung gradientenfreier Reaktorconcepte, ^[173] Differentialkreislaufreaktor mit internem Umlauf nach Berty (links), Kontinuierlich betriebener Rührkessel mit Spinning-Basket Konzept nach Carberry (rechts).	38
Abbildung 2.29	Schematische Darstellung von Laborreaktorconcepten, strukturierter katalytischer Festbettreaktor ^[205] (links), Temkin Reactor (mitte), Advanced Temkin Reactor (rechts).	39
Abbildung 2.30	Schematische Darstellung der Diskretisierung am Beispiel des Zelleckpunktverfahren, aus Gründen der Übersichtlichkeit dargestellt im Zweidimensionalen.....	43
Abbildung 2.31	Messsignal einer beliebigen Strömungszustandsgröße in Abhängigkeit der Zeit bei turbulenter Strömung. ^[210]	44
Abbildung 2.32	Entwicklung der Anzahl an Publikationen zum Thema „Computational Fluid Dynamics“ der letzten 50 Jahre, Suche in SciFinder, Hits: as entered, Stand: 28.06.2011.	45

Abbildung 2.33	Achsensymmetrisches Modell nach Kolaczowski ^[215] (links), Ansatz zur Beschreibung eines Festbetts basierend auf dem einfachen achsensymmetrischen Modell (rechts).	46
Abbildung 4.1	Exemplarische Katalysatorkugel aus versetzten Halbkugeln, hervorgerufen durch den Herstellungsprozess der Tablettierung.	49
Abbildung 4.2	Maßstäbliche räumliche Darstellung eines Reaktorrohrmoduls des Advanced Temkin Reactors.	50
Abbildung 4.3	Maßstäbliche 3D-CAD Darstellung der verwendeten Reaktormodulenden, Reaktorende abgedichtet mit Kalrez [®] -O-Ringen und gerändelter Überwurfmutter (links), abgedichtet mit PTFE-Dichtungsscheibe und gerändelter Überwurfmutter (mitte) und finale Version (rechts) mit zusätzlichem Sechskant an der Überwurfmutter und verlängertem Reaktorenden Kern.	51
Abbildung 4.4	3D-CAD-Zeichnung des eingesetzten Verdampfers (links) und ein Foto des Verdampfers im Vergleich (rechts).	52
Abbildung 4.5	Flussdiagramm des ersten Entwurfs der Testanlage.	53
Abbildung 4.6	Einfluss von Blaugel auf die im NDIR gemessene CO ₂ -Konzentration, der deutliche Peak nach etwa 0,8 h markiert den Zeitpunkt der Zuschaltung der Blaugelpatrone.	55
Abbildung 4.7	Bestimmung adsorbierter Mengen von Methan (links) und Ethylen (rechts) an 115,8 g verwendetem Orangegel.	56
Abbildung 4.8	Fließdiagramm der Versuchsanlage nach den Änderungen der ersten Entwicklungsstufe.	56
Abbildung 4.9	3D-CAD Zeichnung des selbst entwickelten Kühlkörpereinsatz für den Einsatz im verwendeten Messgaskühler (links) und schematische Darstellung (rechts) des Gasflusses (rot und grün) und Flüssigkeitsabflusses (blau) im Innern des Kühlkörpers.	58
Abbildung 4.10	Fließdiagramm der Versuchsanlage nach den Änderungen der zweiten Entwicklungsstufe.	59
Abbildung 4.11	3D-CAD-Zeichnung (links) des extern temperierten Reaktorwärmetauschers inklusive der Dichtungsringe (schwarz und weiß) und ein Foto des Reaktorwärmetauschers (rechts).	60
Abbildung 4.12	Fließdiagramm der endgültigen Testanlage nach den Änderungen der letzten Entwicklungsstufe.	61
Abbildung 4.13	Aus der Anlage ausgespülte Ablagerungen, suspendiert in Wasser.	62
Abbildung 4.14	Fließdiagramm der endgültigen Testanlage mit Gaswarnanlage.	63
Abbildung 4.15	PTFE-Konus zur Abdichtung von Thermoelementen mittels SWAGELOK [®] -Verschraubungen.	64
Abbildung 4.16	Ergebnisse des Reproduzierbarkeitstest, Wiederholung eines Katalysatortests unter Standardtestbedingungen (Kapitel 6.3.1), Raumzeit-Ausbeute und Selektivität in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur.	65
Abbildung 4.17	Auswahl an Ergebnissen aus Katalysatortests unter Standardtestbedingungen (Kapitel 6.3.1).	66
Abbildung 4.18	Unterteilung des Reaktors in drei Abschnitte einfacher Modellbeschreibungen, Rohrströmung mit konstantem Rohrdurchmesser (I),	

	Rohrströmung mit variablem Rohrdurchmesser (II), Strömung im konzentrischen Ringspalt (III).....	66
Abbildung 4.19	Abschätzung orts aufgelöster Reynoldszahlen in Abhängigkeit der Auslenkung z aus der Kugelmittle entlang der Reaktorachse.	67
Abbildung 4.20	Ergebnisse aus der Bestimmung der Verweilzeit des Reaktors mit 4 Modulen mittels Verdrängungsmethode mit 20 mL min^{-1} (links) und 40 mL min^{-1} (rechts) im Vergleich zu den entsprechenden Simulationen der Verweilzeitsummenkurven.....	68
Abbildung 4.21	Mittlere Verweilzeiten in Abhängigkeit des Eingangsvolumenflusses, berechnet aus den simulierten Verweilzeitsummenkurven. Dargestellt sind die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse in Bezug auf die Anzahl der Zellen (43000-148000 Zellen), die zeitliche Schrittweite (0,01s-0,0001s) und das verwendete Strömungsmodell (k- ω -Modell bzw. Laminar).....	69
Abbildung 4.22	Ermittelte Bodensteinzahlen des Advanced Temkin Reactors bei Variation des Eingangsvolumenstroms. Dargestellt sind die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse in Bezug auf die Anzahl der Zellen (43000-148000 Zellen), die zeitliche Schrittweite (0,01s-0,0001s) und das verwendete Strömungsmodell (k- ω -Modell bzw. Laminar).....	70
Abbildung 4.23	Ermittelte Anzahl von Zellen nach dem Zellenmodell, aufgetragen in Abhängigkeit des Eingangsvolumenstroms. Dargestellt sind die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse in Bezug auf die Anzahl der Zellen (43000-148000 Zellen), die zeitliche Schrittweite (0,01s-0,0001s) und das verwendete Strömungsmodell (k- ω -Modell bzw. Laminar).....	72
Abbildung 4.24	Axialer Dispersionskoeffizient in Abhängigkeit des Eingangsvolumenflusses, berechnet aus der Bodensteinzahl entsprechend Gleichung 4.10. Dargestellt sind die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse in Bezug auf die Anzahl der Zellen (43000-148000 Zellen), die zeitliche Schrittweite (0,01s-0,0001s) und das verwendete Strömungsmodell (k- ω -Modell bzw. Laminar).....	73
Abbildung 4.25	Vergleich berechneter axialer Dispersionskoeffizienten im laminar durchströmten Leerrohr mit den aus der Simulation ermittelten Werten in Abhängigkeit des Volumenflusses; die Berechnung erfolgte mit dem Eintrittskanalradius $r=1,13 \text{ mm}$, einem über die Reaktorlänge gemittelten Radius $r=2,55 \text{ mm}$ und einem aus der Anpassung von Gleichung 4.11 ermittelten Radius $r=1,505 \text{ mm}$; als Diffusionskoeffizient wurde in allen Fällen der Wert $3,75 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ verwendet.	74
Abbildung 4.26	Vergleich der Geschwindigkeitsfelder in Abhängigkeit des Eingangsvolumenstroms, Richtung und Betrag der Geschwindigkeit sind als Vektorpfeile dargestellt, der Betrag der Geschwindigkeit ist zusätzlich farbig indiziert, farbige Bereiche außerhalb des Fluidraums (weiße Begrenzungslinie) sind Folge der Vektorendarstellung.	76
Abbildung 4.27	Stoffmengenströme von VAM und CO_2 in Abhängigkeit der eingesetzten Katalysatorkugelanzahl bei Versuchsdurchführung entsprechend Kapitel 6.3.2.	77
Abbildung 4.28	Temperaturfeld im achsensymmetrischen 2D-Modell des Advanced Temkin Reactors (oben) und Ausschnitt aus selbigem Temperaturfeld	

	entsprechend der Markierung (unten), Modell mit 560 NmL min^{-1} Eingangsvolumenstrom simulierter Eduktgasmischung bei 413 K und 10 bar, Reaktionswärmen entsprechend Kapitel 4.2.3.1, rote Bereiche markieren Zonen hoher Temperatur, blaue Bereiche Zonen geringer Temperatur.....	79
Abbildung 4.29	Ortsaufgelöste Oberflächentemperaturen der Katalysatorkugeln sowie der beiden Thermoelemente am Ein- und Ausgang des Reaktors entlang der Reaktorachse.	79
Abbildung 4.30	Temperaturfeld im achsensymmetrischen 2D-Modell unter Variation der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit mit $\pm 10 \%$, Modell mit 560 NmL min^{-1} Eingangsvolumenstrom simulierter Eduktgasmischung bei 413 K und 10 bar, rote Bereiche markieren Zonen hoher Temperatur, blaue Bereiche Zonen geringer Temperatur.....	80
Abbildung 4.31	Vergleich der ortsaufgelösten Oberflächentemperaturen der Katalysatorkugeln und Thermoelemente unter Variation der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit.	80
Abbildung 4.32	Temperaturfeld im 3D-Modell, dargestellt sind der Querschnitt in xz-Ebene (oben), yz-Ebene (mitte) und in xy-Ebene in Höhe der Kugelmitte der 3. Katalysatorkugel (unten links) und in Höhe der Kanalmitte nach der 3. Kugel (unten rechts), Modell mit 560 NmL min^{-1} Eingangsvolumenstrom simulierter Eduktgasmischung bei 413 K und 10 bar, rote Bereiche markieren Zonen hoher Temperatur, blaue Bereiche Zonen geringer Temperatur.....	81
Abbildung 4.33	Vergleich der ortsaufgelösten Oberflächentemperaturen der Katalysatorkugeln und Thermoelemente unter Variation der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit im 3D-Modell.	82
Abbildung 4.34	Exemplarischer Verlauf der Raum-Zeit-Ausbeute in Abhängigkeit der Standzeit unter Standardtestbedingungen (Kapitel 6.3.1), $T = 413 \text{ K}$, $p = 11 \text{ bar}$ (links), Extrapolation des RZA-Verlaufs auf die zu erwartende Desaktivierung nach 1 Woche Standzeit unter konstanten Bedingungen (rechts), blau: Linear, schwarz: Gleichung 4.18, rot: Gleichung 4.19.	87
Abbildung 4.35	Verlauf der normierten Raum-Zeit-Ausbeuten bei Dosierung von Standard-Essigsäure aus dem Methanol-Carbonylierungs-Prozess und Essigsäure aus fermentativer Herstellung, Anfahrbedingungen: 1 Vol.-% Sauerstoff-Startkonzentration und lineare Sauerstofframpe mit einer Steigung von $0,25 \text{ Vol.-% h}^{-1}$ (Kapitel 6.3.3).	88
Abbildung 4.36	Ergebnisse aus der Variation der Sauerstoff-Startkonzentration (Kapitel 6.3.3) zwischen 1-3 Vol.-% und der Steigung der linearen Sauerstoffkonzentrationsrampe zwischen $0,25\text{-}1 \text{ Vol.-% h}^{-1}$, unter Angabe der resultierenden Dauer bis zum Erreichen der Sauerstoff-Endkonzentration zwischen 3-20 Stunden. Aufgetragen ist die normierte Raum-Zeit-Ausbeute als Funktion der Reaktionsdauer.	89
Abbildung 4.37	Ergebnisse aus der Variation der Anfahrbedingungen an einer anderen Charge des Katalysators B, aufgetragen ist die normierte Raum-Zeit-Ausbeute als Funktion der Reaktionsdauer.....	90

Abbildung 4.38	Desaktivierungsverhalten in Abhängigkeit der Reaktionsdauer unter Zugabe von Kaliumacetat zur dosierten Essigsäure.....	91
Abbildung 4.39	Desaktivierungsverhalten bei Zugabe von 5 ppm Kaliumacetat zur dosierten Essigsäure, andere Charge des Katalysators aus Abbildung 4.39.....	92
Abbildung 4.40	Desaktivierungsverhalten in Abhängigkeit der Reaktionszeit unter Variation der Schalendicke bei konstanter Beladung an Aktivmetall.....	93
Abbildung 4.41	Raum-Zeit-Ausbeute in Abhängigkeit der Reaktionsdauer bei Variation der Schalendicke (links), Selektivitäts-Umsatz-Diagramm (rechts).....	94
Abbildung 4.42	Querschnitt eines frischen Katalysators A (links) und zweier desaktivierter Katalysatoren A von Anfang (Kugel 1, mitte) und Ende des Reaktors (Kugel 40, rechts) nach einer Woche Desaktivierungsprotokoll unter Reaktionsbedingungen.	94
Abbildung 4.43	Bestimmung des Masseverlusts des frischen Katalysators A durch Totaloxidation von enthaltenem Kohlenstoff, Einwaage: 23,2 mg.	95
Abbildung 4.44	Bestimmung des Masseverlusts des desaktivierten Katalysators A (Anfang des Katalysatorbetts, Kugel 6) durch Totaloxidation von enthaltenem Kohlenstoff, Einwaage: 19,9 mg.....	96
Abbildung 4.45	Bestimmung des Masseverlusts des desaktivierten Katalysators A (Ende des Katalysatorbetts, Kugel 35) durch Totaloxidation von enthaltenem Kohlenstoff, Einwaage: 16,9 mg.....	96
Abbildung 4.46	Porengrößenverteilung aus N ₂ -Physisorptionsmessungen nach Barrett, Joyner und Halenda, durchgeführt mit frischem und desaktiviertem Katalysator A.	98
Abbildung 4.47	Porengrößenverteilung aus N ₂ -Physisorptionsmessungen nach Barrett, Joyner und Halenda, ^[246] durchgeführt mit frischem (links) und desaktiviertem Katalysator A (rechts) vor und nach temperaturprogrammierter Oxidation bis 723 K.....	98
Abbildung 4.48	Röntgendiffraktogramme für frischen und über eine Woche gealterten Katalysator A, zu Vergleichszwecken werden die beiden Diffraktogramme zueinander verschoben dargestellt.	100
Abbildung 4.49	Ausschnitt aus den Diffraktogrammen für frischen und desaktivierten Katalysator A, die beiden Diffraktogramme sind zueinander verschoben dargestellt.....	101
Abbildung 4.50	Ausschnitt aus einem für natürlichen Bentonit typischen Diffraktogramm. ^[49]	102
Abbildung 4.51	Partikeldurchmesserverteilungen des frischen Katalysators (links) und des desaktivierten Katalysators (rechts), am Anfang des Katalysatorbetts (Kugel 2) und am Ende (Kugel 39).	102
Abbildung 4.52	Verteilung der ermittelten Palladiummassenanteile der einzelnen spektroskopierten Partikel des frischen, ungealterten Katalysators, im Vergleich zu den Verteilungen der 7 Tage gealterten Katalysatorproben vom Reaktorein- (Kugel 2) und –austritt (Kugel 39).	104
Abbildung 4.53	Foto der erhaltenen Lösungen aus den Waschungen des desaktivierten Katalysators, chronologisch von links nach rechts aufgereiht, ganz rechts: zum Vergleich eine Waschlösung des frischen Katalysators.....	105

Abbildung 4.54	Exemplarischer Ausschnitt aus dem Photoelektronenspektrum des deaktivierten Katalysators am Ende des Reaktorbetts, zu erkennen sind 2 Kohlenstoffspezies (C 1s, rot und gelb) und 2 Peaks des Kaliums (K 2p ¹ und K 2p ³ , grün).....	110
Abbildung 4.55	Ausschnitt aus den XPS-Spektren im Bereich der Bindungsenergien der Pd3d-Elektronen des frischen Katalysators (links) und des deaktivierten Katalysators am Anfang des Katalysatorbetts (rechts).	111
Abbildung 4.56	Exemplarisches Ergebnis der Elementmappings an der halbierten Katalysatorkugel, hohe Elementkonzentrationen werden durch erhöhte Farbtintensität gekennzeichnet, hier gezeigt: Kat. A, deaktiviert, Kugel 7..	112
Abbildung 4.57	Exemplarisches Ergebnis eines Linescans entlang des Durchmessers des Katalysatorquerschnitts, Beginn der Kugel bei etwa 400 μm, gezeigt: Kat. A, deaktiviert, Kugel 7.	113
Abbildung 4.58	Massenanteil von Palladium in Abhängigkeit des Abstands zur Kugeloberfläche ausgehend von der einen Seite des Durchmessers (links) und von der anderen Seite (rechts).....	114
Abbildung 4.59	Massenanteil von Gold in Anhängigkeit des Abstands zur Kugeloberfläche ausgehend von der einen Seite des Durchmessers (links) und von der anderen Seite (rechts).....	114
Abbildung 4.60	Mechanismus einer möglichen sauer katalysierten Hydrolyse von 1,1-Diacetoxyethylen (links oben) zu Essigsäure und Essigsäureanhydrid, das selbst wiederum zu zwei weiteren Essigsäuremolekülen hydrolysiert wird.....	117
Abbildung 5.1	Schematische Darstellung des grundlegenden Konzepts des Advanced Temkin Reactors (links), Möglichkeiten der Verschaltung des ATR: serielle (Mitte, Nutzung als Zapfstellenreaktor mit möglichen Probennahmestellen in blau markiert) und parallele Verschaltung (rechts).....	118
Abbildung 6.1	Graphische Darstellung der Feedgas-Konzentrationen und der Reaktionstemperatur in Abhängigkeit der Versuchsdauer.....	125
Abbildung 6.2	Graphische Darstellung der Versuchsführung unter Variation der Anfahrbedingungen. Temperaturführung sowie Feedgas-Konzentrationen von Essigsäure und Ethylen entsprechend den Anfahrbedingungen des Standardkatalysatortests (schwarz markiert, vgl. Kapitel 6.3.1). Variiert wurden die Sauerstoff-Startkonzentrationen sowie die Steigung der Dosierrampe bis Erreichen der Endkonzentration von 6 Vol.-% (farbig markiert).	126
Abbildung 6.3	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Ermittlung des Verweilzeitverhaltens nach der Verdrängungsmethode.	128
Abbildung 6.4	Darstellung des verwendeten geometrischen Modells zur Validierung der CFD-Simulationen, dargestellt ist: Übersicht über das gesamte Modell (a), Einströmende mit Übergang in das erste Reaktormodul in Strömungsrichtung (b), Totvolumina vor und nach einem der 4 Reaktoren (c), Verbindung zwischen den einzelnen Reaktormodulen (d) und der Ausströmbereich mit Totvolumen innerhalb des Mass-Flow-Controllers.....	131

Abbildung 6.5	Darstellung des verwendeten geometrischen Modells zur Simulation des Verweilzeitverhaltens des Advanced Temkin Reactors unter Variation der Strömungsgeschwindigkeiten.....	132
Abbildung 6.6	Darstellung eines Ausschnitts aus dem achsensymmetrischen 2D-Modell inklusive Katalysatorvolumen und Thermoelementen.	132
Abbildung 6.7	Darstellung des verwendeten 3D-Modells, links: gesamter Reaktor mit Fluidvolumen um die massiven Körper der Katalysatorkugeln und Thermoelemente, rechts: eintrittsseitige Aufsicht auf das Ende des Modells mit Thermoelement (grün) und Katalysatorkugel (dunkelgrau), zu sehen auch die Aussparungen des Fluidvolumens, die sich aus der Implementierung der Fixierschienen ergeben (Fixierschienen selbst nicht dargestellt).	133
Abbildung 6.8	Achsensymmetrisches 2D-Modell zur Simulation des Temkin Reactors, gezeigt ist das geometrische Modell mit einer Ringspaltstärke von 1,5 mm.	134
Abbildung V.1	Exemplarisches Gaschromatogramm, Säule: QPlot, Chromatograph: AGILENT Series 6890N.....	161
Abbildung V.2	Exemplarisches Gaschromatogramm, Säule: QS-Plot, Chromatograph: AGILENT Series 6890N.....	161
Abbildung V.3	Exemplarisches Gaschromatogramm, identisches Chromatogramm wie Abbildung V.2, vergrößerte Darstellung.	162
Abbildung V.4	Exemplarisches Gaschromatogramm, Säule: QS-Plot, Chromatograph: Shimadzu GC-2010, FID-Signal (oben) und TCD-Signal (unten).....	162
Abbildung V.5	Exemplarisches Gaschromatogramm aus GC-MS-Untersuchungen, kondensierte Gase bei Reaktionstemperatur 413 K, vor Einengung am Rotationsverdampfer.	163
Abbildung V.6	Exemplarisches Gaschromatogramm aus GC-MS-Untersuchungen, kondensierte Gase bei Reaktionstemperatur 413 K, nach Einengung am Rotationsverdampfer.	163
Abbildung V.7	Massenspektrum aus GC-MS-Untersuchungen bei Retentionszeit 7,89 min.	164
Abbildung V.8	Massenspektrum aus GC-MS-Untersuchungen bei Retentionszeit 8,92 min.	164
Abbildung V.9	Massenspektrum aus GC-MS-Untersuchungen bei Retentionszeit 9,49 min.	164
Abbildung V.10	Massenspektrum aus GC-MS-Untersuchungen bei Retentionszeit 9,69 min.	165
Abbildung V.11	Massenspektrum aus GC-MS-Untersuchungen bei Retentionszeit 10,17 min.	165
Abbildung V.12	Massenspektrum aus GC-MS-Untersuchungen bei Retentionszeit 10,26 min.	165
Abbildung V.13	EDX-Spektrum der Ablagerung in den Reaktoren.	166
Abbildung V.14	Ergebnis des Elementmappings an der halbierten Katalysatorkugel, hohe Elementkonzentrationen werden durch erhöhte Farbintensität gekennzeichnet, hier gezeigt: Kat. A, deaktiviert, Kugel 34.	167

Abbildung V.15	Ergebnis eines Linescans entlang des Durchmessers des Katalysatorquerschnitts, Beginn der Kugel bei etwa 510 μm , hier gezeigt: Kat. A, frisch, nach Waschprozedur.....	168
Abbildung V.16	Ergebnis eines Linescans entlang des Durchmessers des Katalysatorquerschnitts, Beginn der Kugel bei etwa 280 μm , hier gezeigt: Kat. A, frisch.	168
Abbildung V.17	Ergebnis eines Linescans entlang des Durchmessers des Katalysatorquerschnitts, Beginn der Kugel bei etwa 300 μm , hier gezeigt: Kat. A, frisch, nach Waschprozedur.....	169
Abbildung V.18	Ergebnis eines Linescans entlang des Durchmessers des Katalysatorquerschnitts, Beginn der Kugel bei etwa 310 μm , hier gezeigt: Kat. A, deaktiviert, Kugel 34.	169
Abbildung V.19	Massenanteil von Palladium in Abhängigkeit des Abstands von der Kugeloberfläche aus REM-WDX-Untersuchungen; der Abstand ist normiert auf den Durchmesser der Kugel aufgetragen.....	170
Abbildung V.20	Massenanteil von Gold in Abhängigkeit des Abstands von der Kugeloberfläche aus REM-WDX-Untersuchungen; der Abstand ist normiert auf den Durchmesser der Kugel aufgetragen.....	170
Abbildung V.21	Massenanteil von Kalium in Abhängigkeit des Abstands von der Kugeloberfläche aus REM-WDX-Untersuchungen; der Abstand ist normiert auf den Durchmesser der Kugel.	171
Abbildung V.22	Massenanteil von Eisen in Abhängigkeit des Abstands von der Kugeloberfläche aus REM-WDX-Untersuchungen; der Abstand ist normiert auf den Durchmesser der Kugel aufgetragen.....	171
Abbildung V.23	Massenanteil von Nickel in Abhängigkeit des Abstands von der Kugeloberfläche aus REM-WDX-Untersuchungen; der Abstand ist normiert auf den Durchmesser der Kugel aufgetragen.....	172
Abbildung V.24	Massenanteil von Chrom in Abhängigkeit des Abstands von der Kugeloberfläche aus REM-WDX-Untersuchungen; der Abstand ist normiert auf den Durchmesser der Kugel aufgetragen.....	172
Abbildung V.25	Massenanteil von Titan in Abhängigkeit des Abstands von der Kugeloberfläche aus REM-WDX-Untersuchungen; der Abstand ist normiert auf den Durchmesser der Kugel aufgetragen.....	173
Abbildung V.26	Ausschnitt aus den entfalteten Photoelektronenspektren des frischen Katalysators (unten), des deaktivierten Katalysators am Anfang (Kugel 2, oben links) und am Ende des Reaktors (Kugel 39, oben rechts) im Bereich der K 2p- (grün) und C 1s-Übergänge (gelb und rot).	174
Abbildung V.27	Vergleich der Geschwindigkeitsfelder (Axialgeschwindigkeit) in Abhängigkeit der Eingangsvolumenströme für 200-1000 NmL min^{-1} , dunkelblau gefärbte Bereiche indizieren Bereiche mit geringer bis negativer Axialgeschwindigkeit, rote Bereiche stehen für Bereiche hoher Axialgeschwindigkeit.	175
Abbildung V.28	Übersicht der Ergebnisse aus der Simulation des Geschwindigkeitsfeldes (in vektorieller Darstellung, farbliche Markierung der Axialgeschwindigkeit) des Temkin Reactors in Abhängigkeit der Ringspaltbreite bei konstantem Eintrittsvolumenstrom, oben:	

	Ringspaltbreite 0,243 mm, mittig: Ringspaltbreite 0,924 mm, unten: Ringspaltbreite 1,5 mm, Eintrittsvolumenstrom: 560 mL min ⁻¹	176
Abbildung V.29	Vergößerter Ausschnitt aus Abbildung V.28, dargestellt ist das Geschwindigkeitsfeld bei einer Ringspaltbreite von 0,924 mm.	176
Abbildung V.30	Übersicht der Ergebnisse aus der Simulation des Temperaturfeldes des Temkin Reactors in Abhängigkeit der Ringspaltbreite bei konstantem Eintrittsvolumenstrom, oben: Ringspaltbreite 0,243 mm, mittig: Ringspaltbreite 0,924 mm, unten: Ringspaltbreite 1,5 mm, Eintritts- volumenstrom: 560 mL min ⁻¹	177

IV TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 4.1	Mittlere Bodensteinzahlen, Standardabweichungen und relative Abweichungen, berechnet aus den Ergebnisse aus Abbildung 4.22 ohne Berücksichtigung des Modells 43k_0,01s.	71
Tabelle 4.2	Mittlere Zellenanzahl N nach dem Zellenmodell, Standardabweichungen und relative Abweichungen, berechnet aus den Ergebnisse aus Abbildung 4.23 ohne Berücksichtigung des Modells 43k_0,01s.	72
Tabelle 4.3	Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Abschätzung der Reaktionswärme aus den effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten entlang des Reaktors.	78
Tabelle 4.4	Vergleich der simulierten Temperaturen für das achsensymmetrische 2D-Modell und das 3D-Modell, verglichen sind die Werte für die experimentell ermittelte effektive Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff}	83
Tabelle 4.5	Ergebnisse der über den gesamten Reaktor integrierten Wärmeübergangskoeffizienten, Nusselt-Zahlen und dem Anteil an über die Reaktorwand abgeführter Wärme.	84
Tabelle 4.6	Vergleich charakteristischer Kennzahlen zur Beschreibung des Wärmetransports im ursprünglichen Temkin Reactor und im Advanced Temkin Reactor, die Simulationen wurden bei identischen Strömungsvolumina durchgeführt.	85
Tabelle 4.7	Ergebnisse aus der linear angenäherten Desaktivierungsrate, bestimmt nach einer Reaktionsdauer von 26 Stunden.	90
Tabelle 4.8	Ergebnisse aus der linearen Näherung der Desaktivierungsrate nach einer Reaktionsdauer von 27 Stunden für die zweite Charge des Katalysators B bei Variation der Anfahrbedingungen.	91
Tabelle 4.9	Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Bestimmung der Schalendicken, den Metallgehaltsbestimmungen mittels ICP-OES und der Desaktivierungsraten bei Standardtestbedingungen (Kapitel 6.3.1) und 413 K.	93
Tabelle 4.10	Zusammenfassung der Ergebnisse der Stickstoffphysisorption von frischen und desaktiviertem Katalysator vor und nach einer temperaturprogrammierten Oxidation (TPO) bis 723 K.	98
Tabelle 4.11	Mittlerer Partikeldurchmesser mit mittlerem Fehler und die aus dem mittleren Partikeldurchmesser resultierende Dispersität.	103
Tabelle 4.12	Ergebnisse aus der Elementkonzentrationsbestimmung via ICP-OES; zusätzlich angegeben ist der Elementmassenanteil bezogen auf den Siliziummassenanteil und der kohlenstoffbereinigte Massenanteil.	106
Tabelle 4.13	Ergebnisse der Konzentrationsbestimmungen der wässrigen Waschlösungen mittels ICP-OES für frischen und desaktivierten Katalysator.	107
Tabelle 4.14	Oberflächenkonzentrationen der Aktivmetalle Gold und Palladium sowie des Promotors Kalium aus Untersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie.	109
Tabelle 4.15	Übersicht der ermittelten Bindungsenergien der Kohlenstoffspezies auf der Katalysatoroberfläche.	110
Tabelle 4.16	Retentionszeiten der unbekanntenen Nebenprodukte aus den GC-MS-Untersuchungen mit den zugeordneten Substanzen.	116

Tabelle V.1	Auflistung der verwendeten Werkstoffe und deren chemischer Zusammensetzung. ^[265]	160
Tabelle V.2	Ergebnisse der Schalendickenbestimmungen mittels Lichtmikroskop.	166

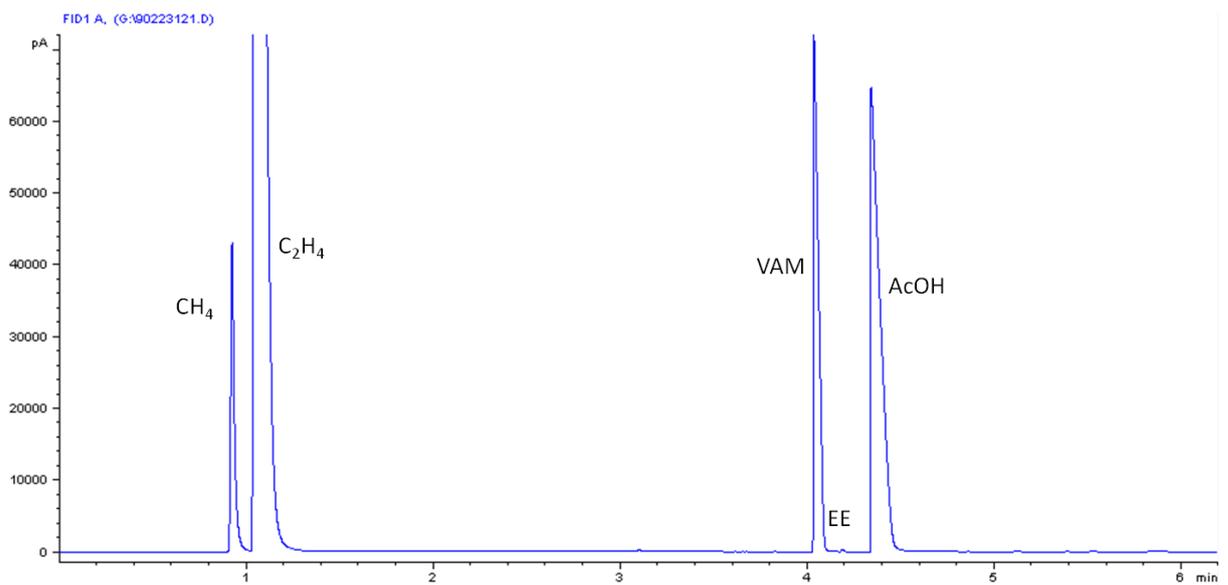
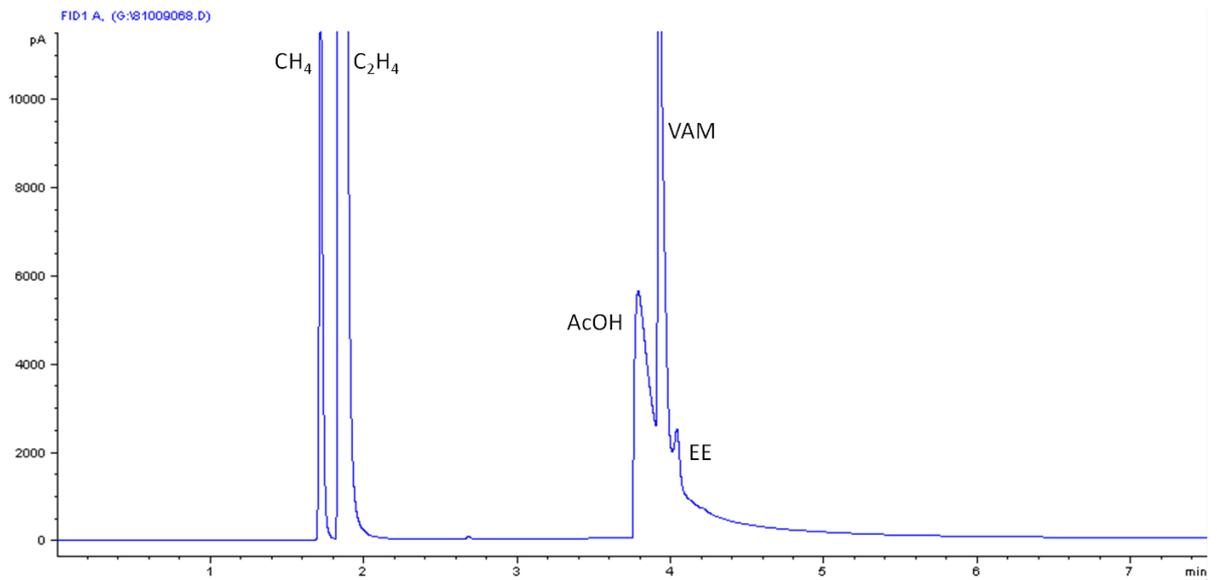
V ANHANG

i. Werkstoffe

Tabelle V.1 Auflistung der verwendeten Werkstoffe und deren chemischer Zusammensetzung.^[265]

Element	1.4401 / Ma.-%	1.4404 / Ma.-%	1.4571 / Ma.-%	3.7035 / Ma.-%
C	≤ 0,07	≤ 0,030	≤ 0,08	< 0,08
O	---	---	---	< 0,20
H	---	---	---	< 0,013
Si	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 1,00	---
Mn	≤ 2,00	≤ 2,00	≤ 2,00	---
P	< 0,045	< 0,045	< 0,045	---
S	≤ 0,015	≤ 0,015	≤ 0,015	---
N	≤ 0,11	≤ 0,11	---	< 0,06
Cr	16,50-18,50	16,50-18,50	16,50-18,50	---
Mo	2,00-2,50	2,00-2,50	2,00-2,50	---
Ni	10,00-13,00	10,00-13,00	10,50-13,50	---
Sonstige	---	---	---	< 0,40
Ti	---	---	min: 5xC max: 0,70	Rest
Fe	Rest	Rest	Rest	< 0,25

ii. Gaschromatographie



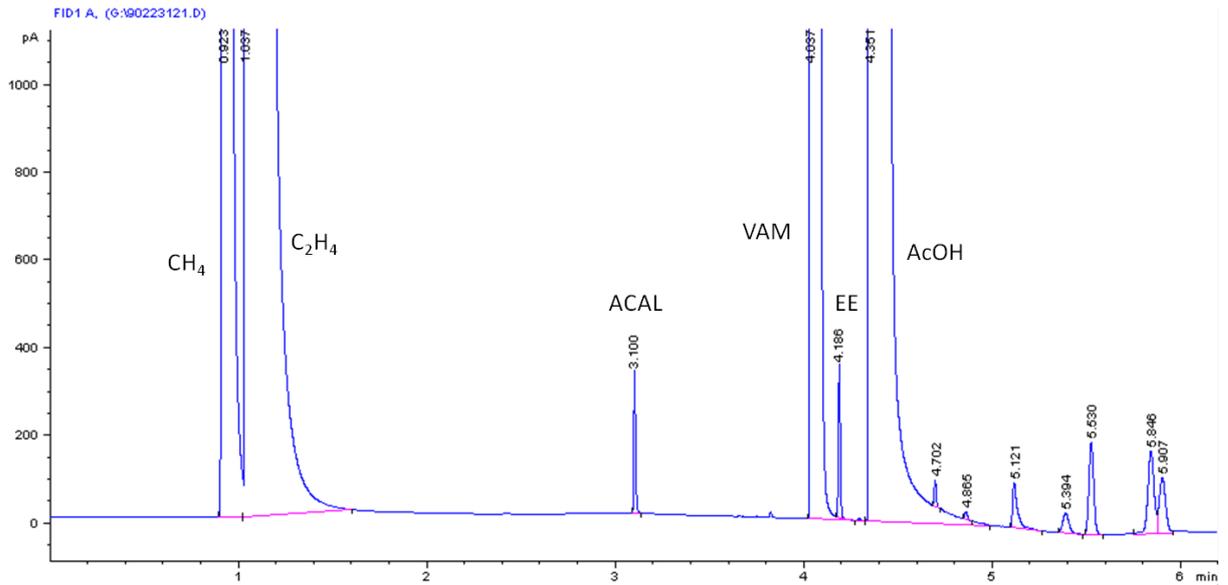


Abbildung V.3 Exemplarisches Gaschromatogramm, identisches Chromatogramm wie Abbildung V.2, vergrößerte Darstellung.

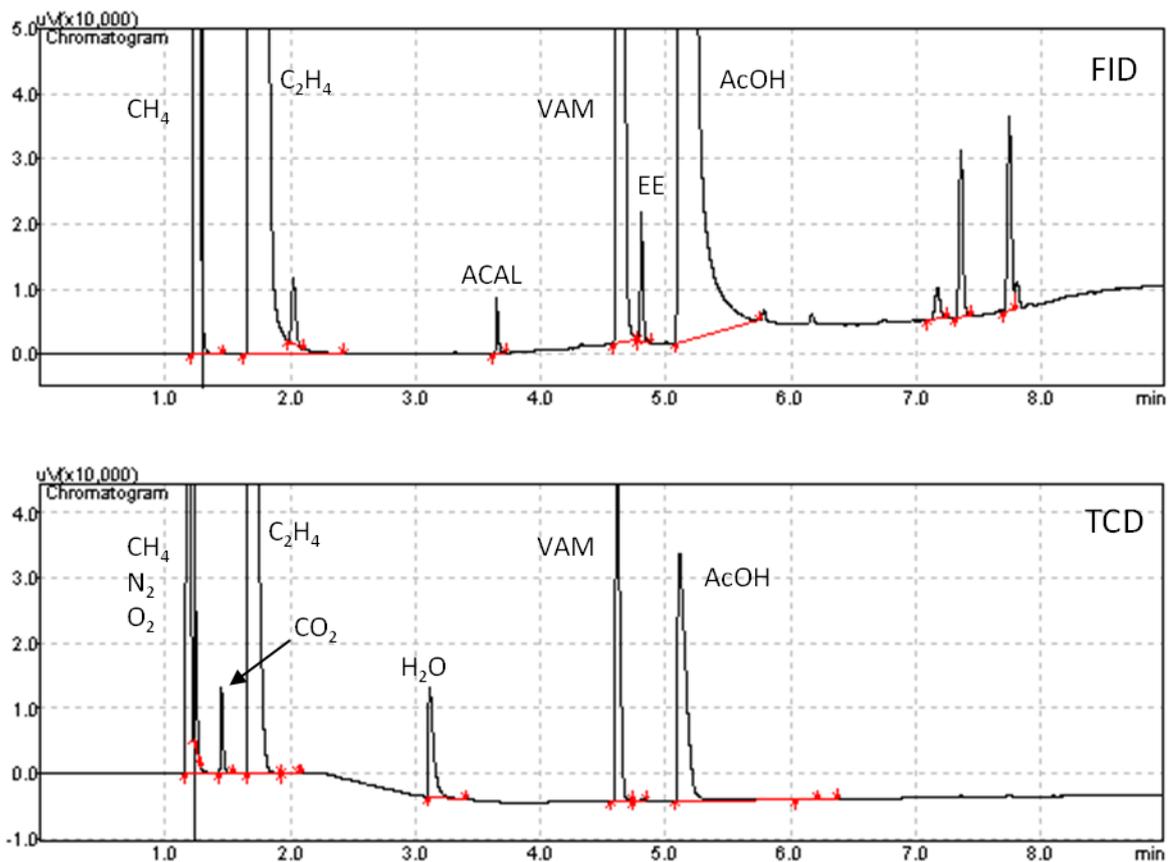


Abbildung V.4 Exemplarisches Gaschromatogramm, Säule: QS-Plot, Chromatograph: Shimadzu GC-2010, FID-Signal (oben) und TCD-Signal (unten).

iii. Chromatogramme und Spektren der GC-MS-Untersuchungen

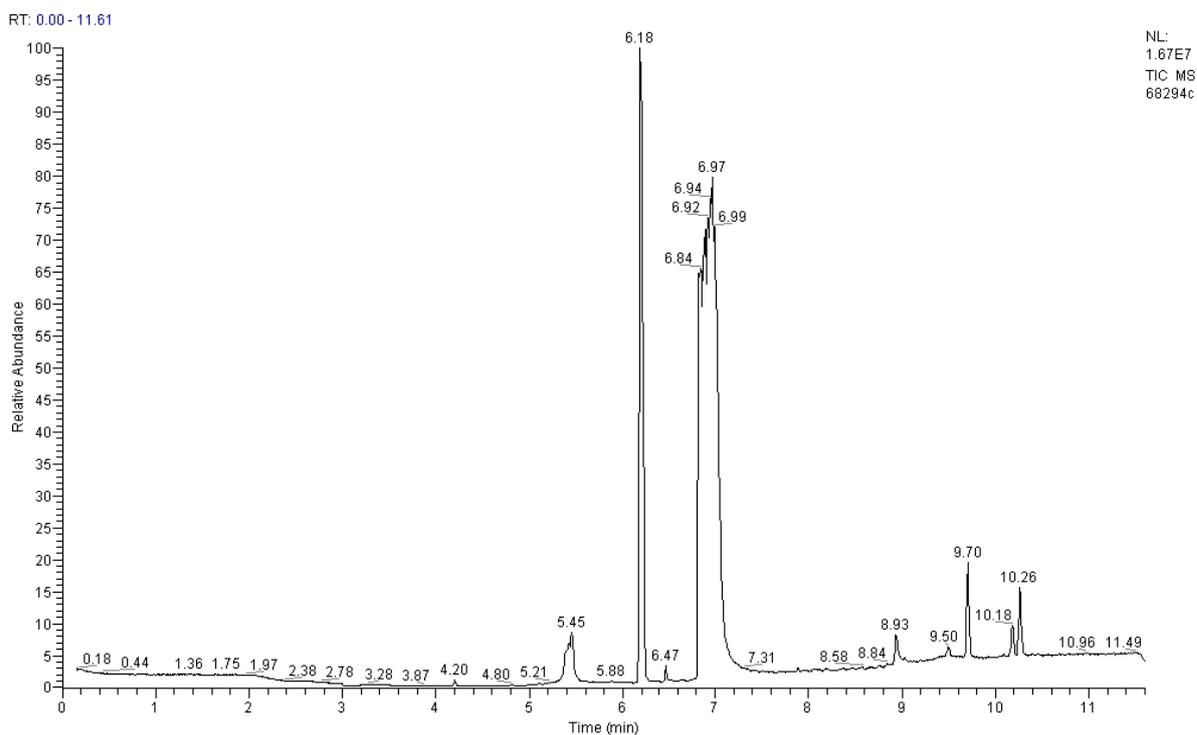


Abbildung V.5 Exemplarisches Gaschromatogramm aus GC-MS-Untersuchungen, kondensierte Gase bei Reaktionstemperatur 413 K, vor Einengung am Rotationsverdampfer.

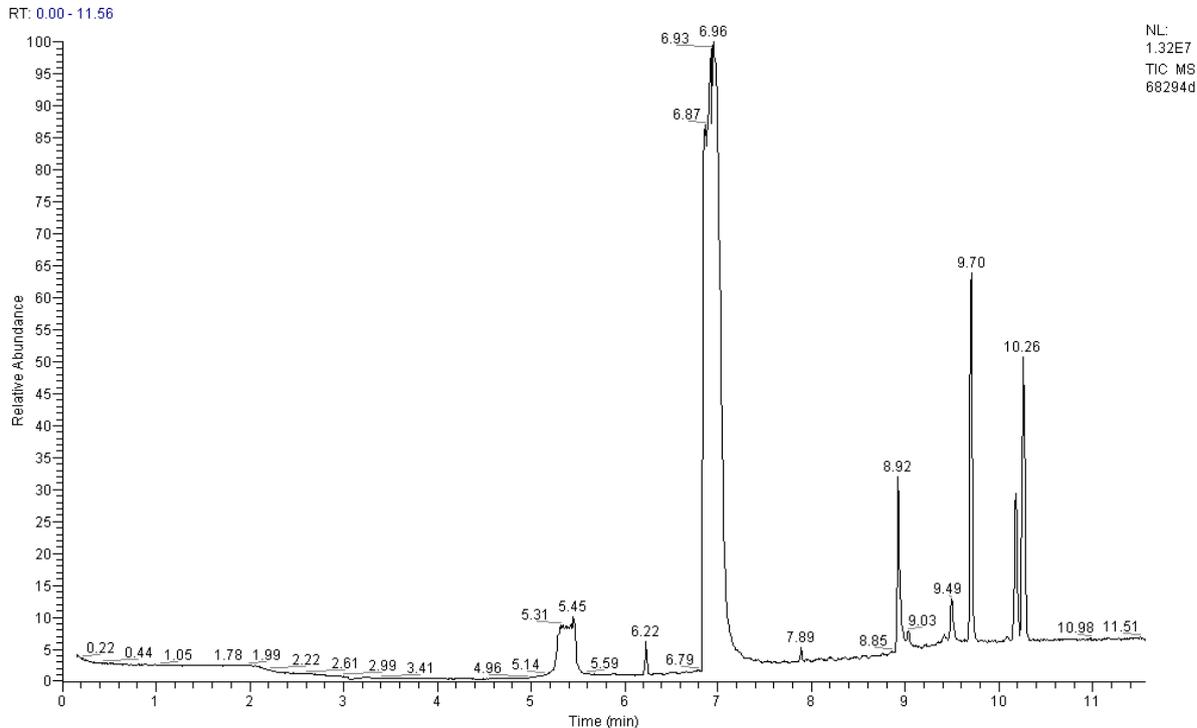


Abbildung V.6 Exemplarisches Gaschromatogramm aus GC-MS-Untersuchungen, kondensierte Gase bei Reaktionstemperatur 413 K, nach Einengung am Rotationsverdampfer.

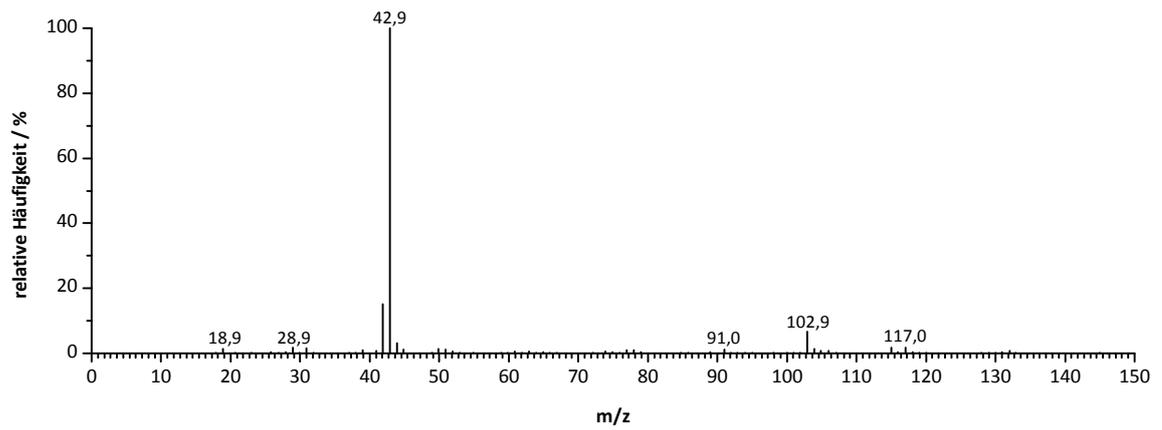


Abbildung V.7 Massenspektrum aus GC-MS-Untersuchungen bei Retentionszeit 7,89 min.

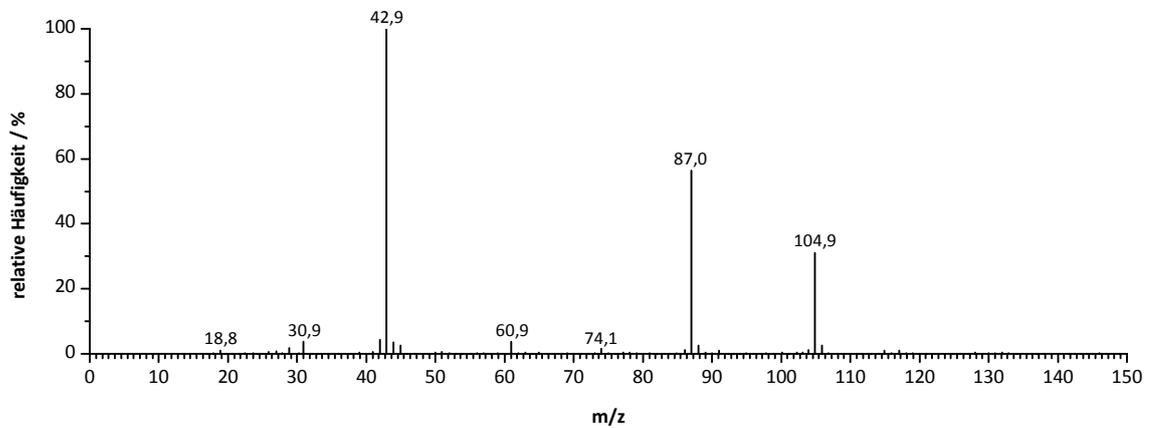


Abbildung V.8 Massenspektrum aus GC-MS-Untersuchungen bei Retentionszeit 8,92 min.

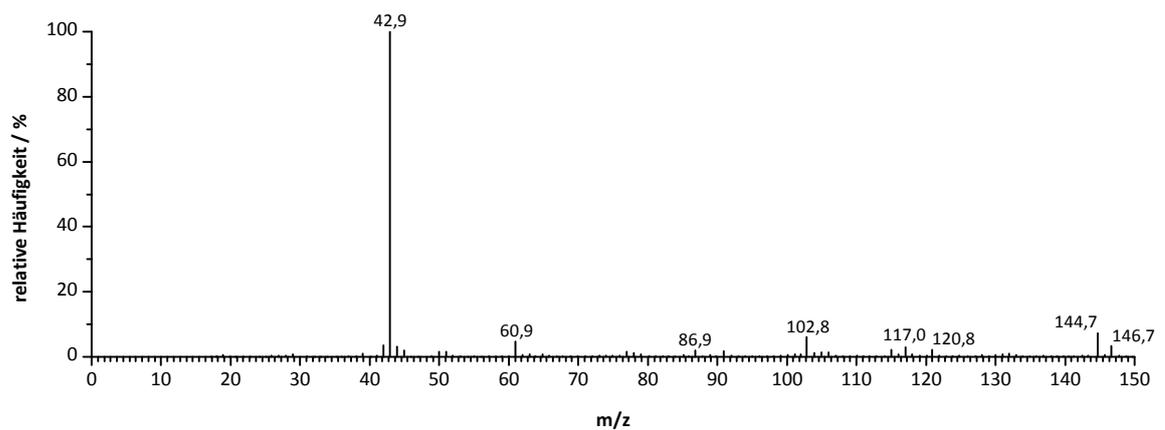


Abbildung V.9 Massenspektrum aus GC-MS-Untersuchungen bei Retentionszeit 9,49 min.

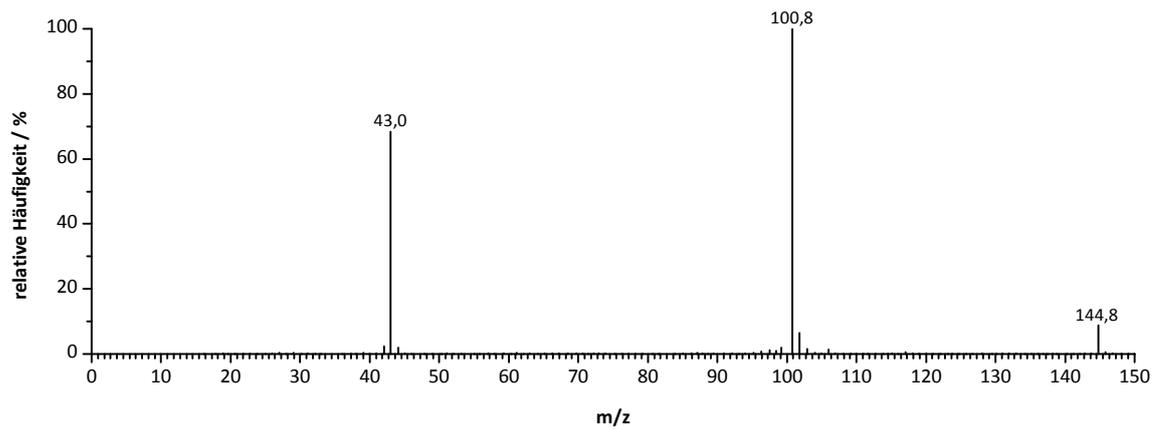


Abbildung V.10 Massenspektrum aus GC-MS-Untersuchungen bei Retentionszeit 9,69 min.

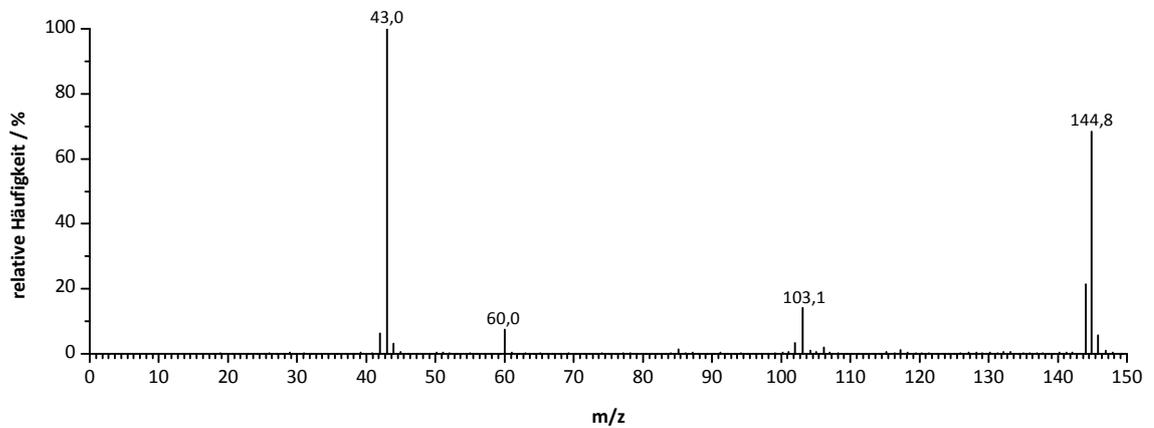


Abbildung V.11 Massenspektrum aus GC-MS-Untersuchungen bei Retentionszeit 10,17 min.

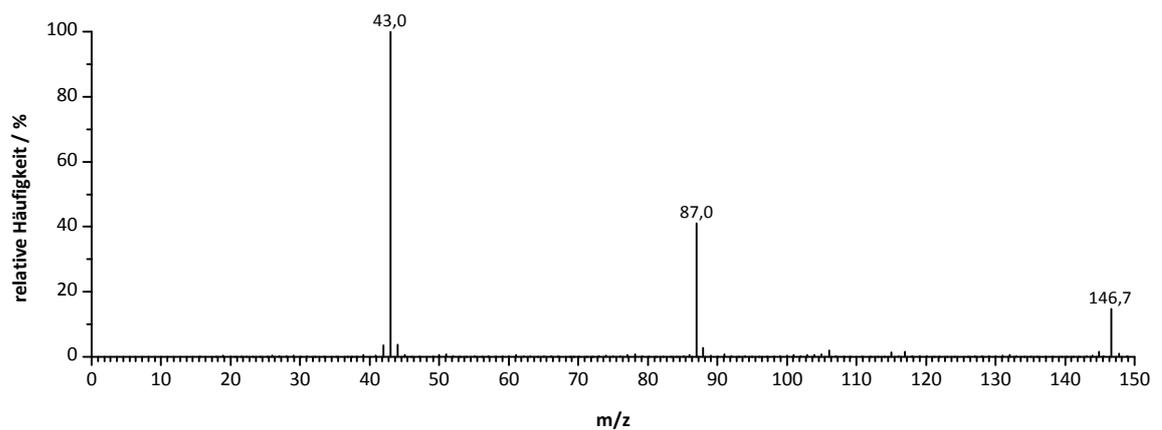


Abbildung V.12 Massenspektrum aus GC-MS-Untersuchungen bei Retentionszeit 10,26 min.

iv. Schalendicken

Die Bestimmung der Schalendicken (Kapitel 6.2.1) wurde sowohl vor Ort in Darmstadt als auch von der *SÜD-CHEMIE AG* in ähnlicher Weise vorgenommen. Im Fall der Schalendicken, welche durch die *SÜD-CHEMIE AG* bestimmt wurden, existieren jedoch keine Angaben zu Verteilungsbreiten der gemessenen Katalysatorschalendicken (Tabelle V.).

Tabelle V.2 Ergebnisse der Schalendickenbestimmungen mittels Lichtmikroskop.

Katalysatorbezeichnung	mittlere Schalendicke	mittlerer Fehler
	/ μm	/ μm
Kat. A	361	41
Kat. B	154	36
Kat. C	84	n.b.
Kat. D	115	n.b.
Kat. E	132	n.b.
Benchmark	388	57

v. Energiedispersive Röntgenemissionsspektroskopie

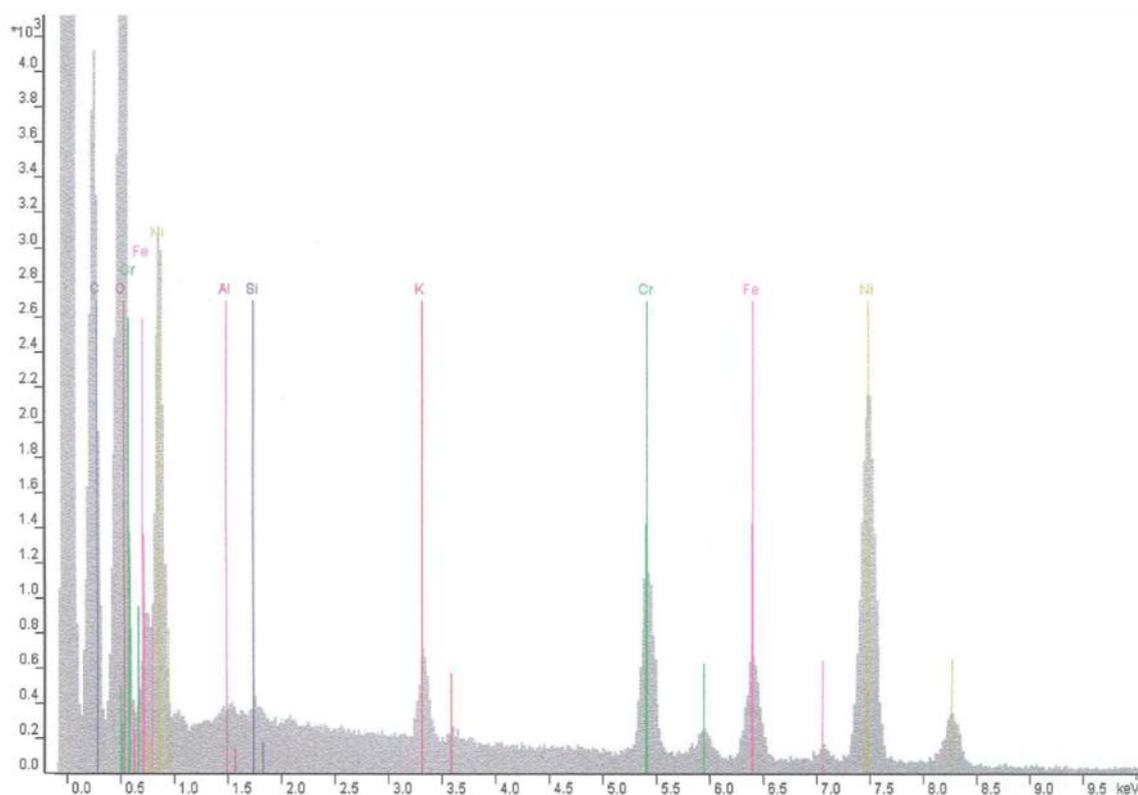


Abbildung V.13 EDX-Spektrum der Ablagerung in den Reaktoren.

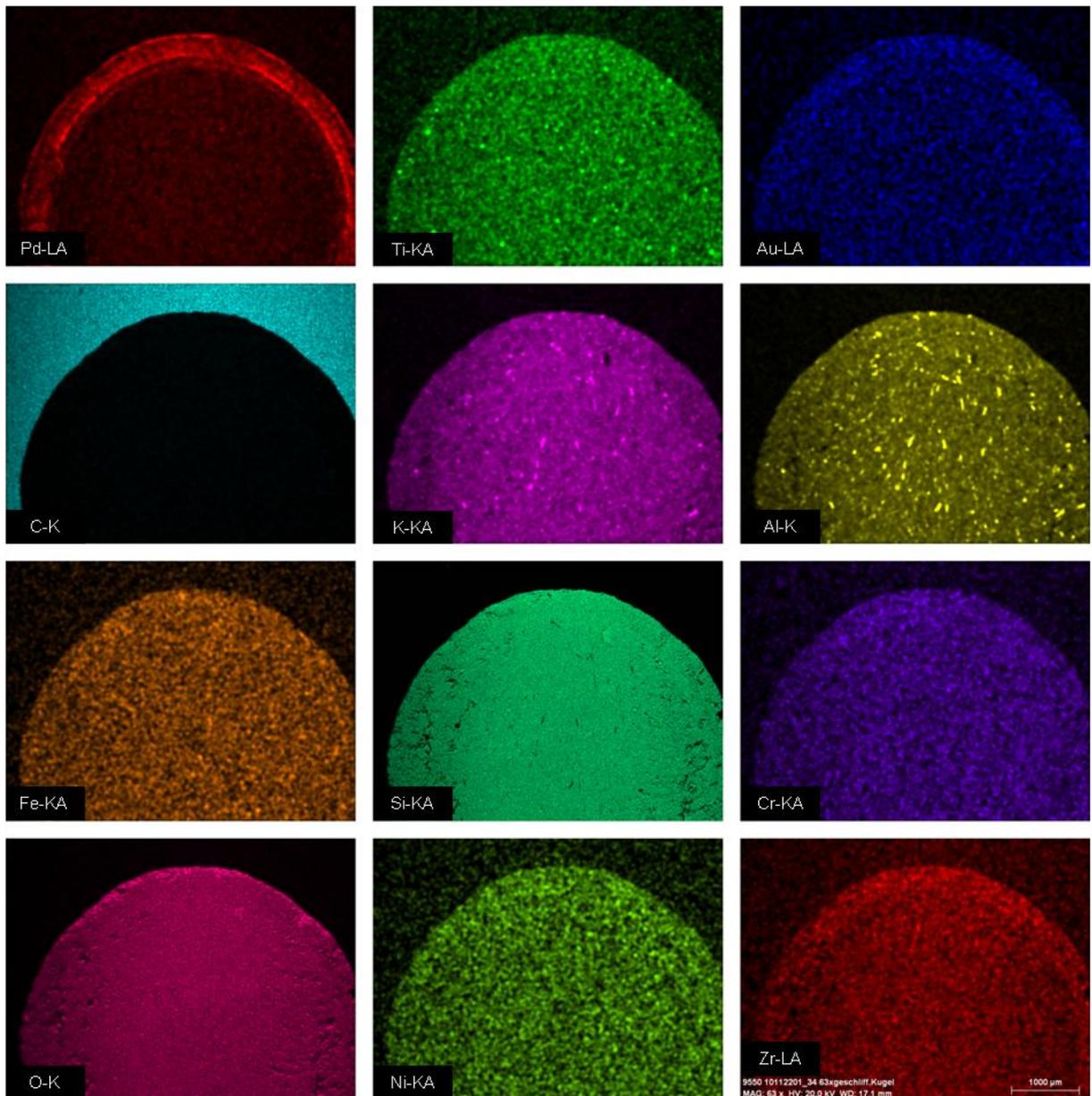


Abbildung V.14 Ergebnis des Elementmappings an der halbierten Katalysatorkugel, hohe Elementkonzentrationen werden durch erhöhte Farbintensität gekennzeichnet, hier gezeigt: Kat. A, deaktiviert, Kugel 34.

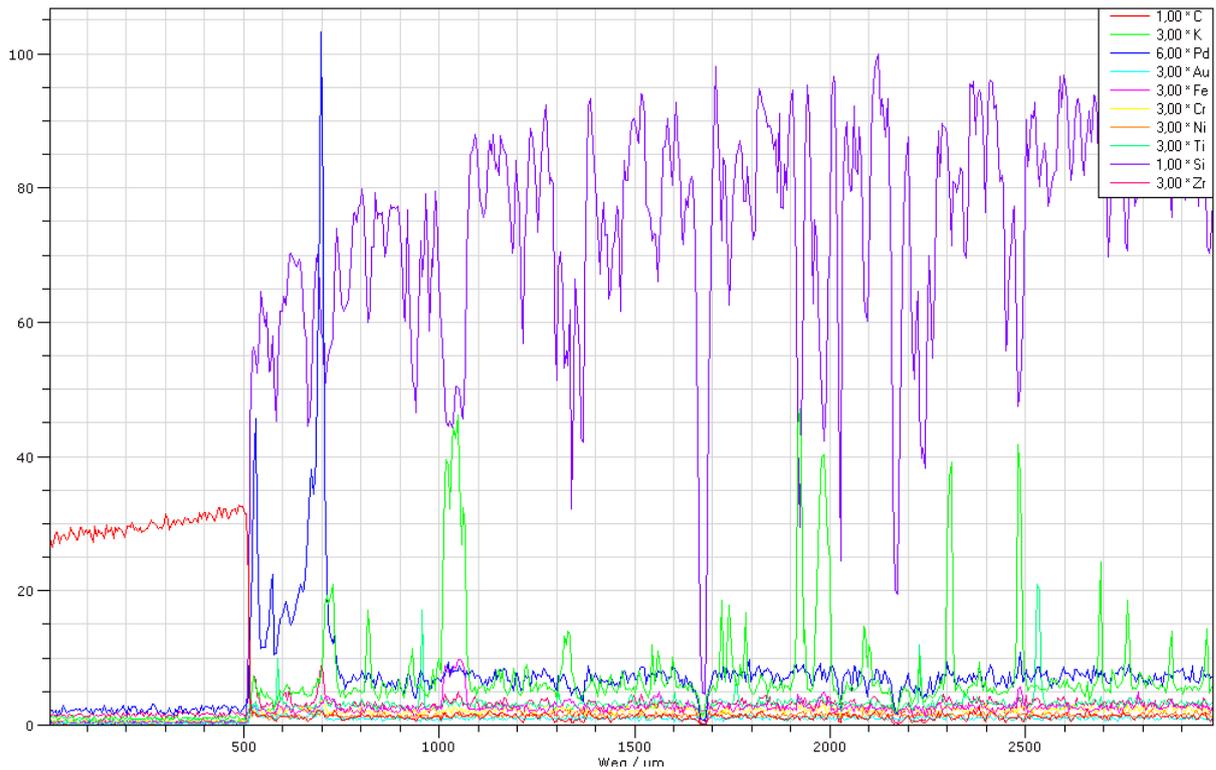


Abbildung V.15 Ergebnis eines Linescans entlang des Durchmessers des Katalysatorquerschnitts, Beginn der Kugel bei etwa 510 μm , hier gezeigt: Kat. A, frisch, nach Waschprozedur.

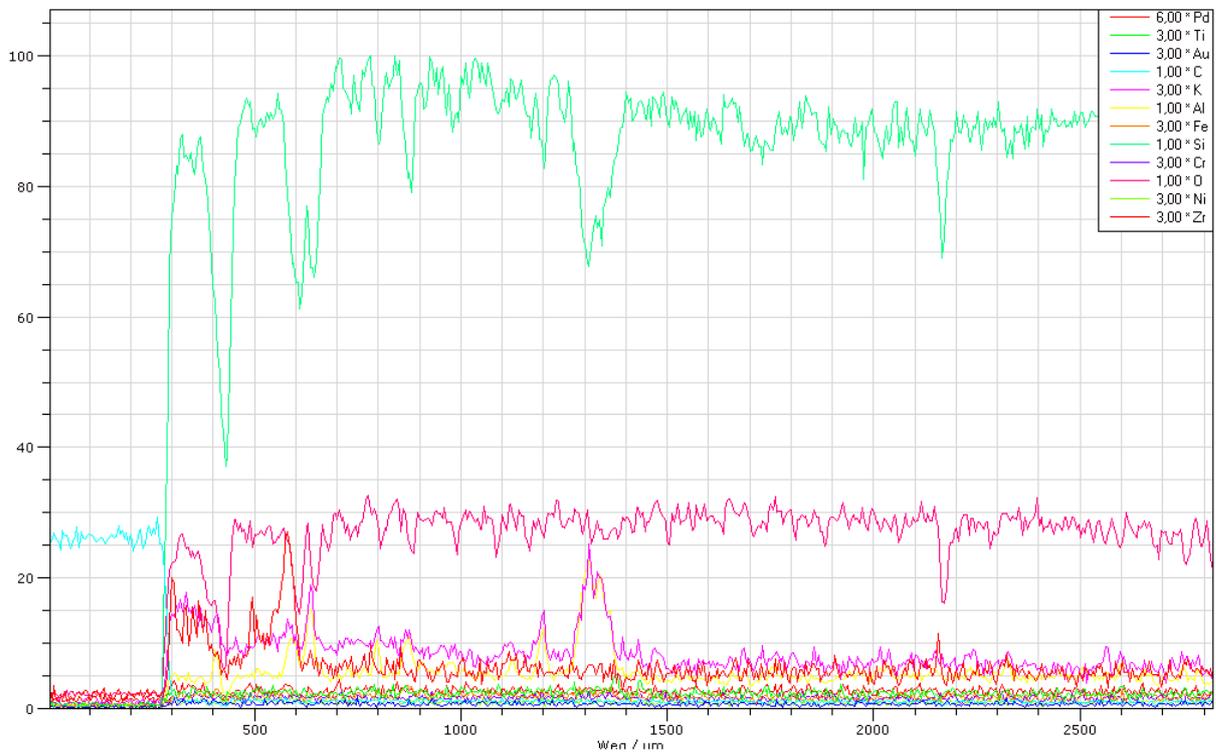


Abbildung V.16 Ergebnis eines Linescans entlang des Durchmessers des Katalysatorquerschnitts, Beginn der Kugel bei etwa 280 μm , hier gezeigt: Kat. A, frisch.



Abbildung V.17 Ergebnis eines Line-scans entlang des Durchmessers des Katalysatorquerschnitts, Beginn der Kugel bei etwa 300 μm , hier gezeigt: Kat. A, frisch, nach Waschprozedur.



Abbildung V.18 Ergebnis eines Line-scans entlang des Durchmessers des Katalysatorquerschnitts, Beginn der Kugel bei etwa 310 μm , hier gezeigt: Kat. A, deaktiviert, Kugel 34.

vi. Wellenlängendispersive Röntgenemissionsspektroskopie

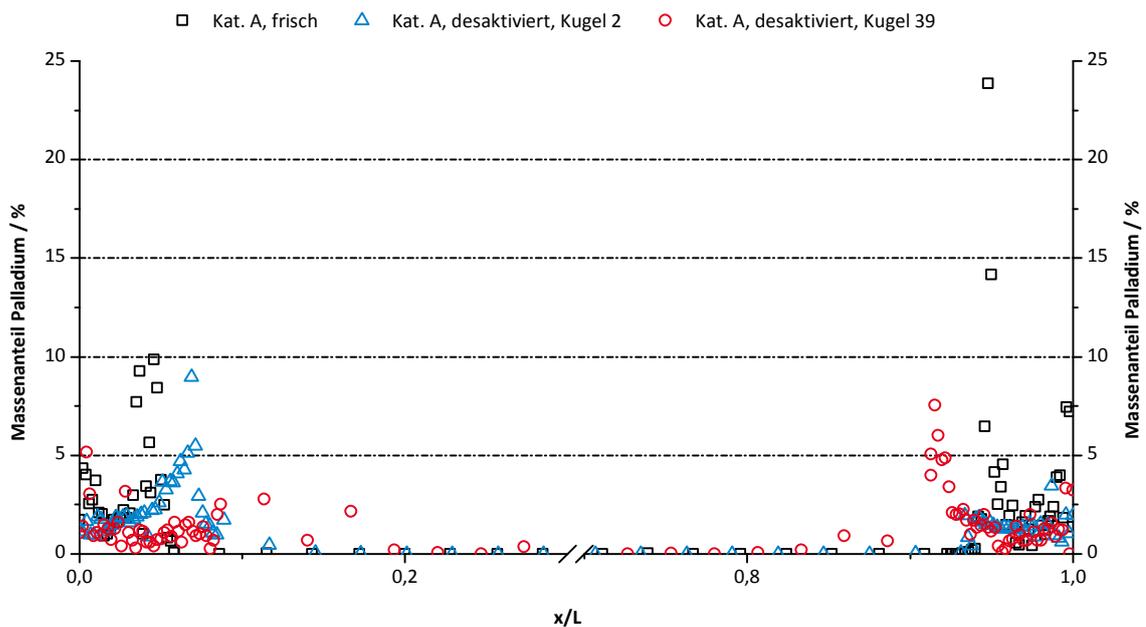


Abbildung V.19 Massenanteil von Palladium in Abhängigkeit des Abstands von der Kugeloberfläche aus REM-WDX-Untersuchungen; der Abstand ist normiert auf den Durchmesser der Kugel aufgetragen.

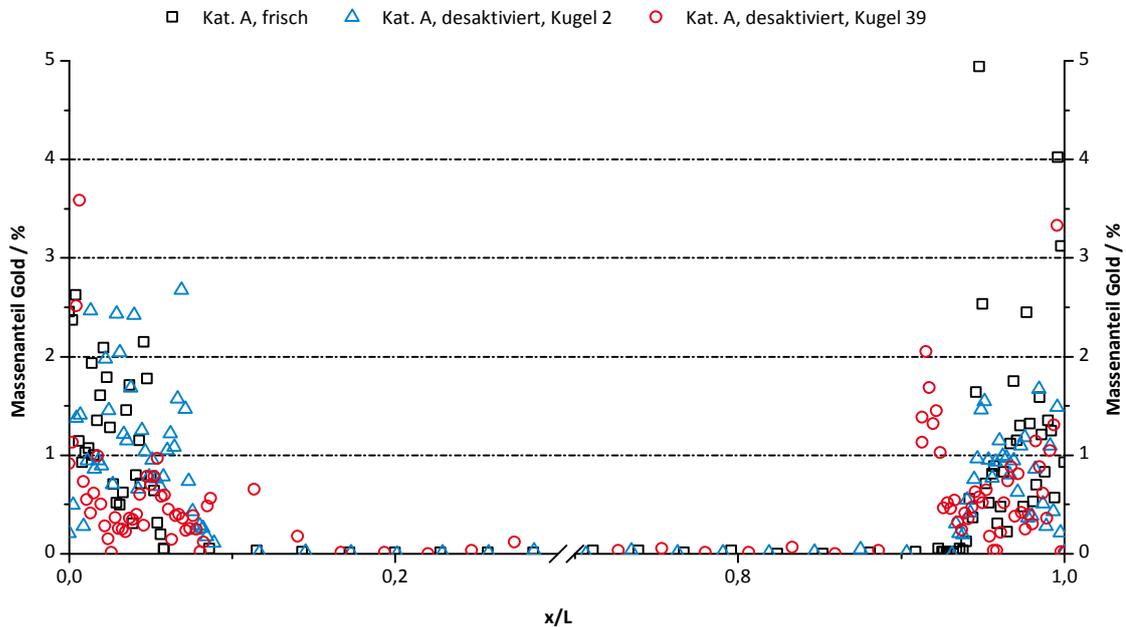


Abbildung V.20 Massenanteil von Gold in Abhängigkeit des Abstands von der Kugeloberfläche aus REM-WDX-Untersuchungen; der Abstand ist normiert auf den Durchmesser der Kugel aufgetragen.

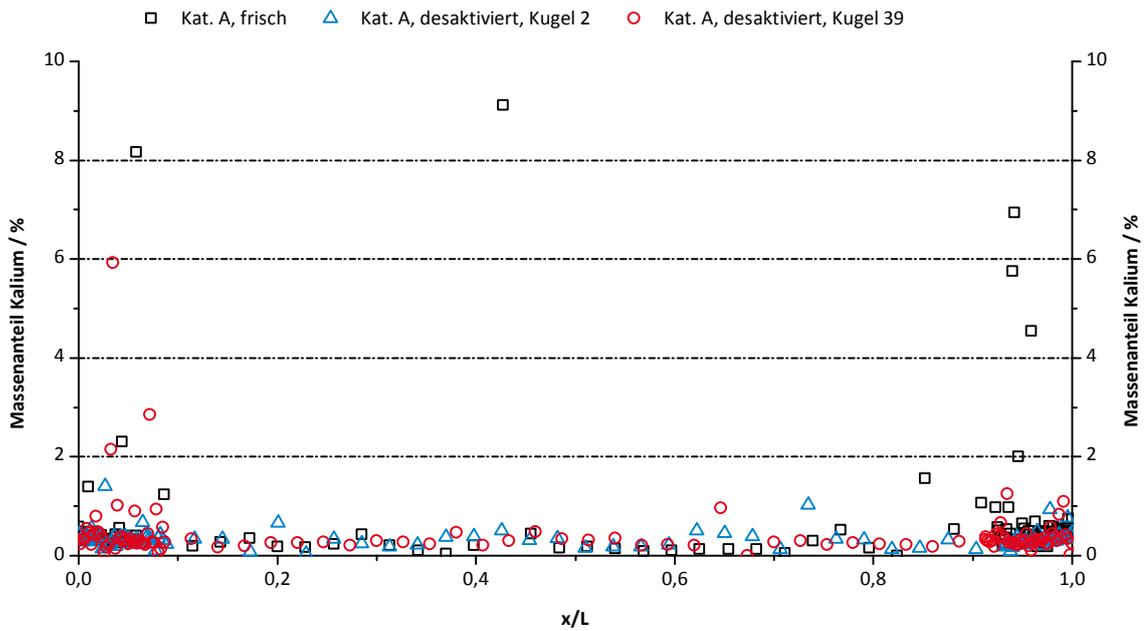


Abbildung V.21 Massenanteil von Kalium in Abhängigkeit des Abstands von der Kugeloberfläche aus REM-WDX-Untersuchungen; der Abstand ist normiert auf den Durchmesser der Kugel.

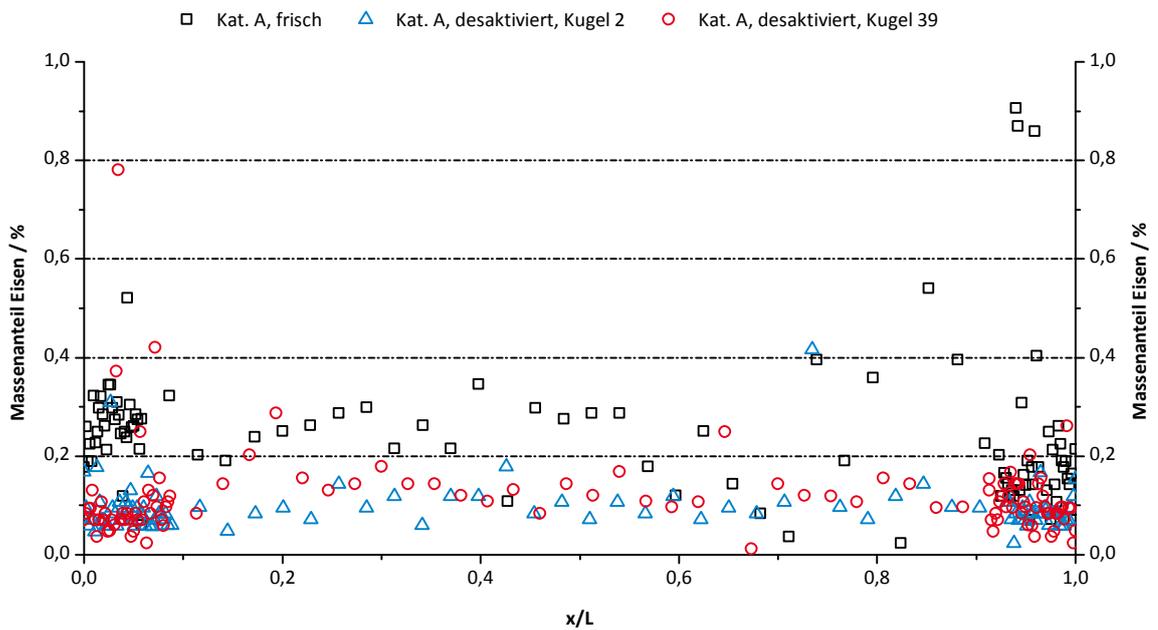


Abbildung V.22 Massenanteil von Eisen in Abhängigkeit des Abstands von der Kugeloberfläche aus REM-WDX-Untersuchungen; der Abstand ist normiert auf den Durchmesser der Kugel aufgetragen.

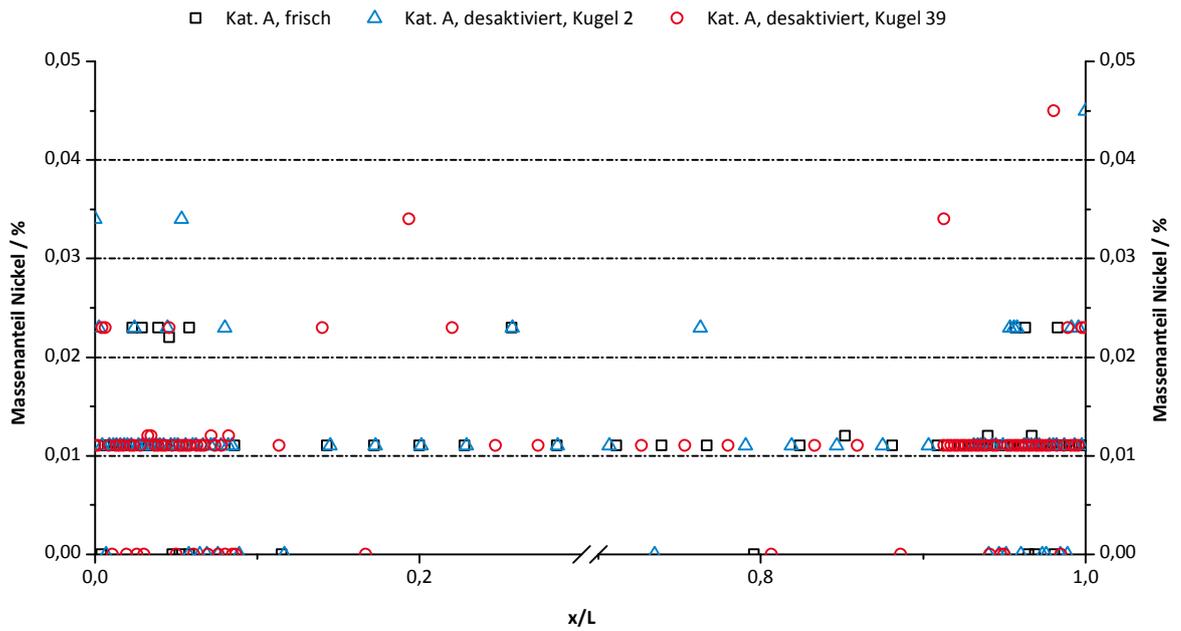


Abbildung V.23 Massenanteil von Nickel in Abhängigkeit des Abstands von der Kugeloberfläche aus REM-WDX-Untersuchungen; der Abstand ist normiert auf den Durchmesser der Kugel aufgetragen.

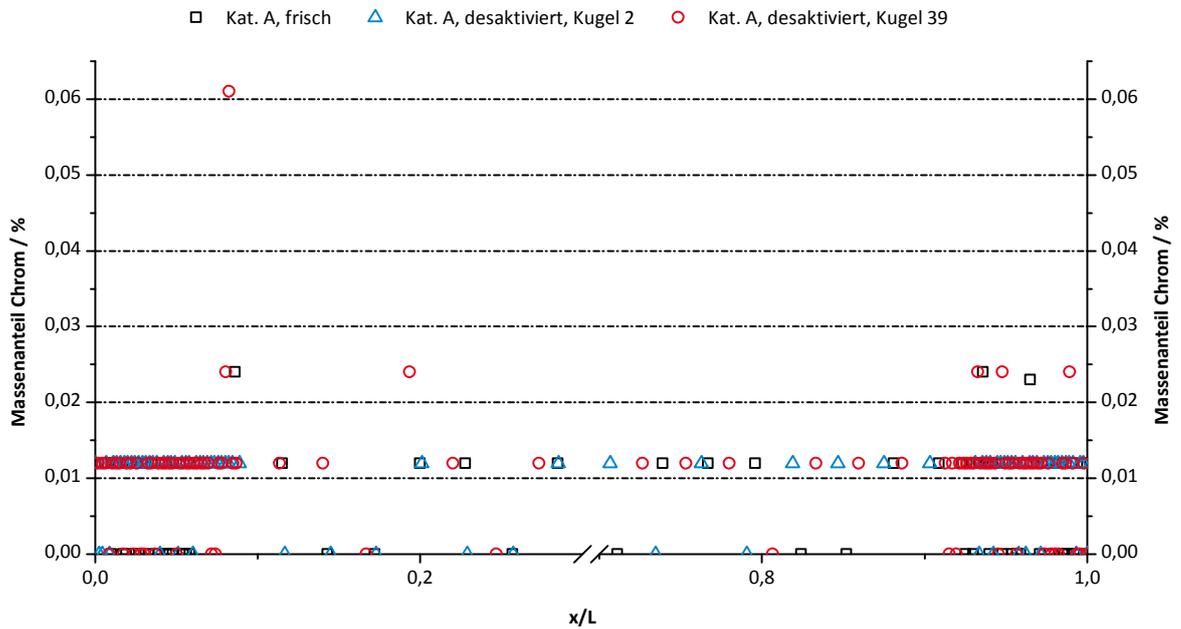


Abbildung V.24 Massenanteil von Chrom in Abhängigkeit des Abstands von der Kugeloberfläche aus REM-WDX-Untersuchungen; der Abstand ist normiert auf den Durchmesser der Kugel aufgetragen.

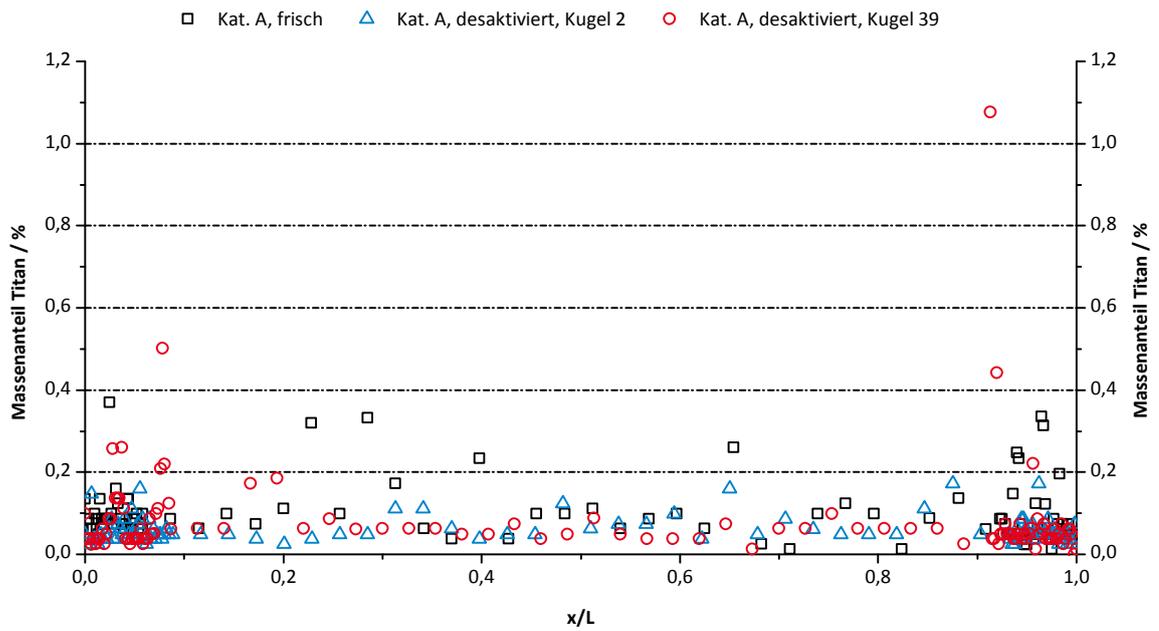


Abbildung V.25 Massenanteil von Titan in Abhängigkeit des Abstands von der Kugeloberfläche aus REM-WDX-Untersuchungen; der Abstand ist normiert auf den Durchmesser der Kugel aufgetragen.

vii. Photoelektronenspektroskopie

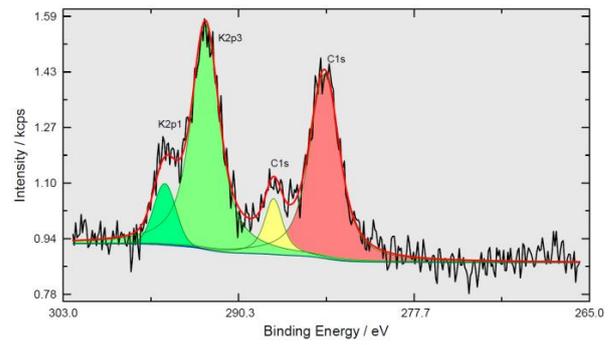
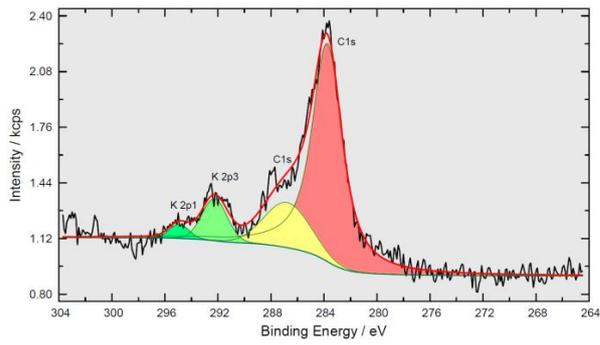
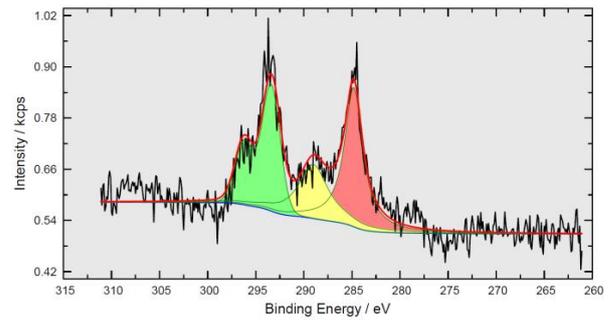


Abbildung V.26 Ausschnitt aus den entfalteten Photoelektronenspektren des frischen Katalysators (unten), des deaktivierten Katalysators am Anfang (Kugel 2, oben links) und am Ende des Reaktors (Kugel 39, oben rechts) im Bereich der K 2p- (grün) und C 1s-Übergänge (gelb und rot).



viii. Simulationsergebnisse des Advanced Temkin Reactors

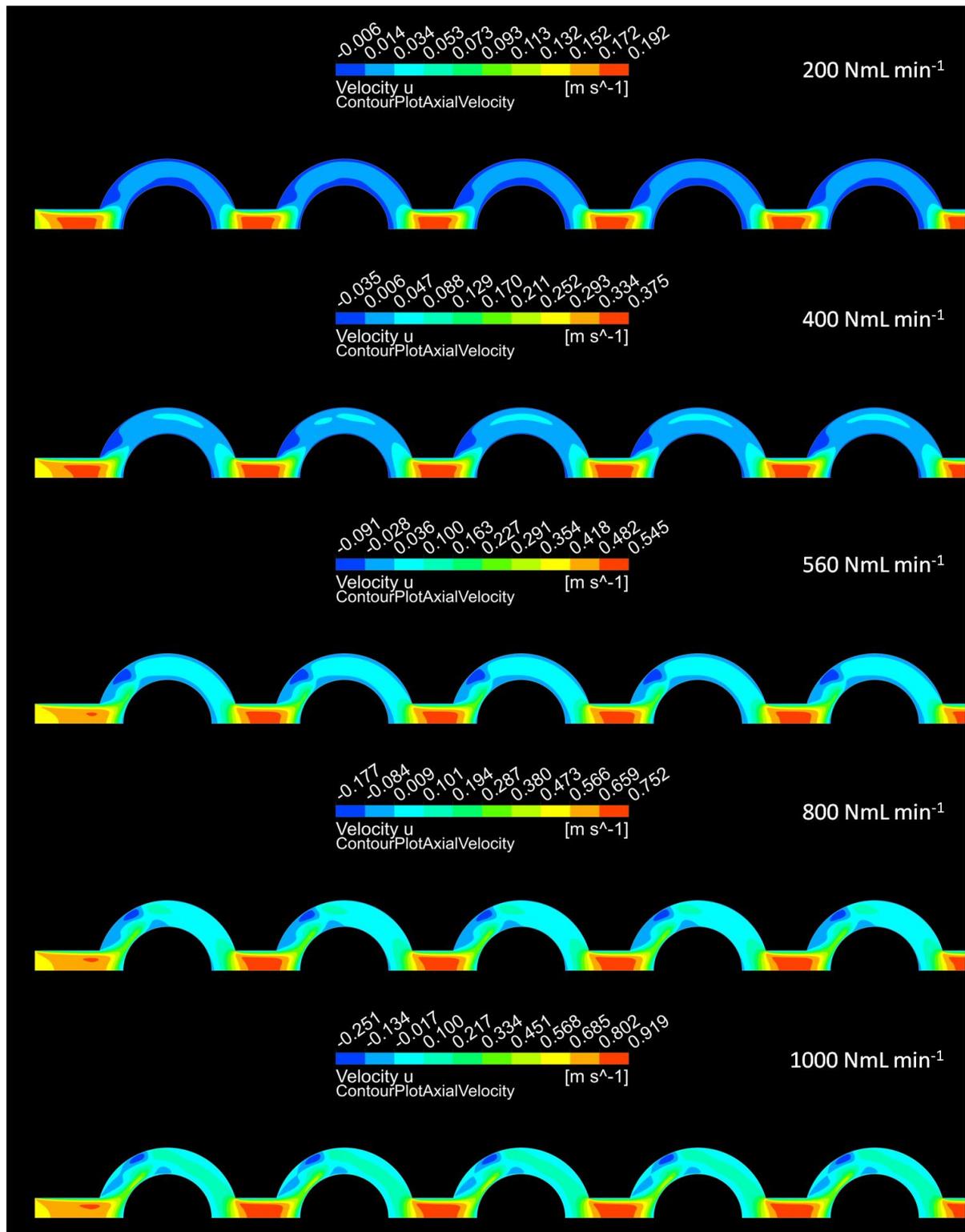


Abbildung V.27 Vergleich der Geschwindigkeitsfelder (Axialgeschwindigkeit) in Abhängigkeit der Eingangsvolumenströme für 200-1000 NmL min⁻¹, dunkelblau gefärbte Bereiche indizieren Bereiche mit geringer bis negativer Axialgeschwindigkeit, rote Bereiche stehen für Bereiche hoher Axialgeschwindigkeit.

ix. Simulationsergebnisse des Temkin Reactors

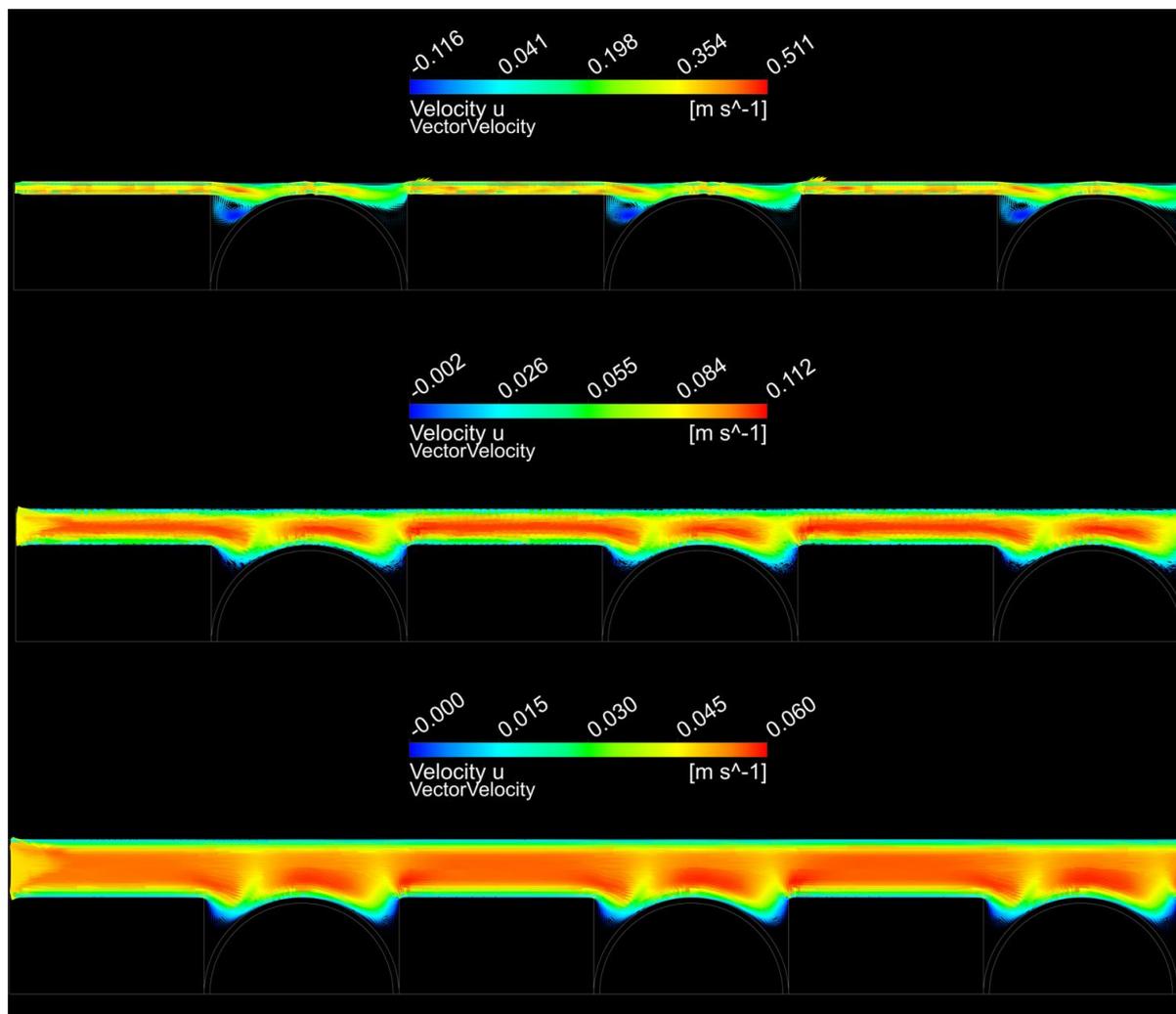


Abbildung V.28 Übersicht der Ergebnisse aus der Simulation des Geschwindigkeitsfeldes (in vektorieller Darstellung, farbliche Markierung der Axialgeschwindigkeit) des Temkin Reactors in Abhängigkeit der Ringspaltbreite bei konstantem Eintrittsvolumenstrom, oben: Ringspaltbreite 0,243 mm, mittig: Ringspaltbreite 0,924 mm, unten: Ringspaltbreite 1,5 mm, Eintrittsvolumenstrom: 560 mL min⁻¹.

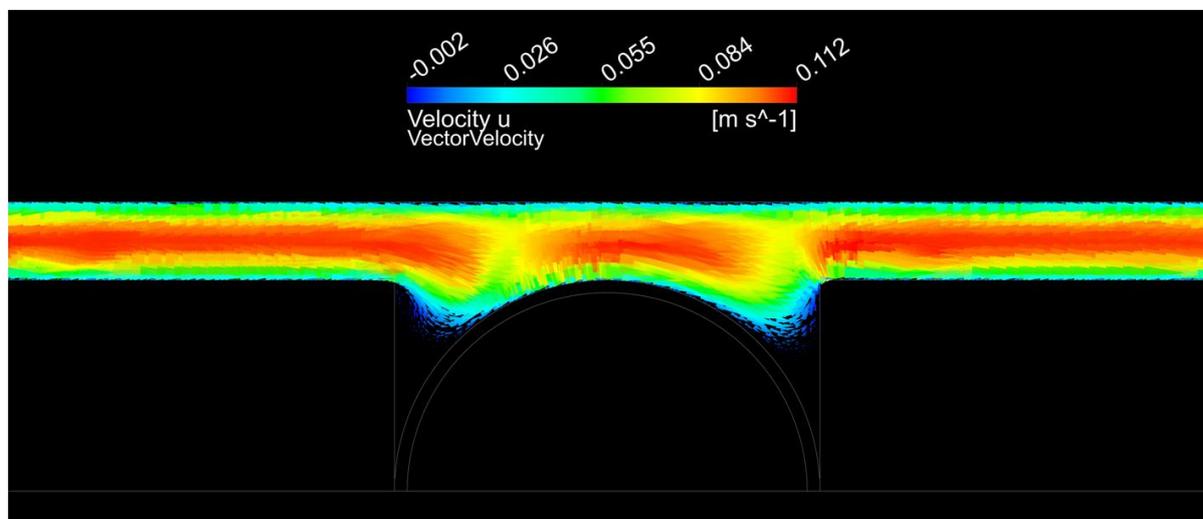


Abbildung V.29 Vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung V.28, dargestellt ist das Geschwindigkeitsfeld bei einer Ringspaltbreite von 0,924 mm.

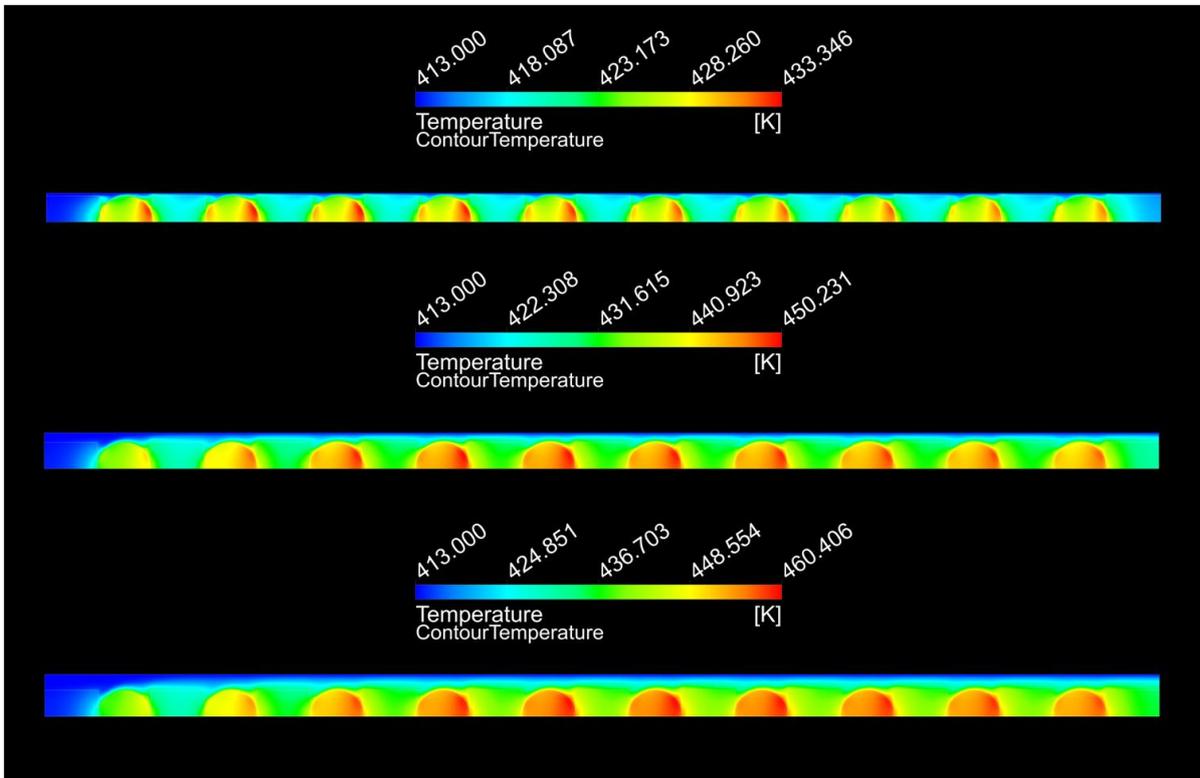


Abbildung V.30 Übersicht der Ergebnisse aus der Simulation des Temperaturfeldes des Temkin Reactors in Abhängigkeit der Ringspaltbreite bei konstantem Eintrittsvolumenstrom, oben: Ringspaltbreite 0,243 mm, mittig: Ringspaltbreite 0,924 mm, unten: Ringspaltbreite 1,5 mm, Eintrittsvolumenstrom: 560 mL min⁻¹.



Lebenslauf

Name	Torsten Schulz
Adresse	Kantstraße 19, 67549 Worms
Geburtsdatum / -ort	21.08.1980, Viernheim
Staatsangehörigkeit	deutsch
Schule	
1987 – 1991	Goethe-Schule, Viernheim
1991 – 2000	Alexander-von-Humboldt-Schule, Viernheim
Wehrersatzdienst	
10.2000 – 08.2001	Johanniter Unfallhilfe, Kreisverband Bergstraße Zivildienst als Helfer im Rettungsdienst
Studium	
10.2001 – 03.2004	Grundstudium, Technische Universität Darmstadt Fachrichtung Chemie
04.2004 – 08.2007	Hauptstudium, Technische Universität Darmstadt Fachrichtung Chemie, Hauptvertiefung in Technischer Chemie, Arbeitsgruppe Prof. Claus, Thema: <i>Isomerisierung von Linolsäure an Silberkatalysatoren</i>
01.2007 – 08.2007	Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt Fachbereich Technische Chemie, Arbeitsgruppe Prof. Claus, in Kooperation mit der <i>DEGUSSA GMBH</i> , Thema: <i>Heterogen katalysierte Flüssigphasen-Oxidation von 1,3:4,6-Dianhydrosorbitol zu 2,6-Dioxabicyclo-(3.3.0)-octan-4,8-dion[1S,5S]</i>
06.08.2007	Hochschulabschluss als Diplom-Ingenieur
09.2007 – 04.2011	Promotion, Technische Universität Darmstadt Fachbereich Technische Chemie, Arbeitsgruppe Prof. Claus, in Kooperation mit der <i>SÜD-CHEMIE AG</i> , Thema: <i>Evaluierung des weiterentwickelten Temkin Reaktors am Beispiel Acetoxylierung von Ethylen und Untersuchung der Desaktivierung von VAM-Katalysatoren</i>
Beruf	
09.2007 – 04.2011	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Technische Universität Darmstadt, Ernst-Berl-Institut, Arbeitsgruppe Prof. Claus
08.2011 – 02.2013	Laborleiter Verfahrenstechnik <i>EVONIK INDUSTRIES AG</i> , Darmstadt
Seit 03.2013	Betriebsassistent, Blausäure/Acetoncyanhydrin-Produktion <i>EVONIK INDUSTRIES AG</i> , Worms

Worms, den 03.11.2014

Erklärung

Torsten Schulz
Kantstr. 19
67549 Worms

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Worms, 03.11.2014

Torsten Schulz

Erklärung

Torsten Schulz
Kantstr. 19
67549 Worms

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Worms, 03.11.2014

Torsten Schulz