

DURCH PHASENUMWANDLUNGEN BEDINGTE
HYSTERESE- UND OSZILLATIONSERSCHEINUNGEN
AN FESTEN KATALYSATOREN

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

DISSERTATION

von
Dipl.-Ing. Manfred Greger
aus Pforzheim/Baden

Tag des Kolloquiums: 20. Juni 1987

Referent: Prof. Dr.rer.nat. L. Riekert

Korreferent: Dr.-Ing.habil. D. Hönicke

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH) im Rahmen des Forschungsvorhabens I/61368 mit dem Thema "Ungleichgewichtsphasenumwandlungen und dissipative Strukturen an festen Katalysatoren" der Stiftung Volkswagenwerk, der ich für die finanzielle Unterstützung danke.

Herrn Prof. Dr. L. Riekert möchte ich an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit, die wohlwollende Förderung und die kritische Durchsicht der Arbeit danken.

Herrn Dr.-Ing.habil. D. Hönicke danke ich sehr für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Meinen Kollegen und Freunden am Institut für Chemische Verfahrenstechnik bin ich für die stets offene und kameradschaftliche Zusammenarbeit und für die hilfreichen Diskussionen dankbar.

INHALTSVERZEICHNISSeite

1.	Problemstellung	1
2.	Aufgabenstellung	21
3.	Literaturübersicht	
3.1.	Propenoxidation an Kupferoxidkatalysatoren	23
3.2.	Propenoxidation an Nickeloxidkatalysatoren	26
3.3.	Wasserstoffoxidation an Nickel	27
4.	Experimentelles Vorgehen	
4.1.	Zusammenfassender Versuchsplan	29
4.2.	Beobachtungsgrößen und Bilanzierung	31
4.3.	Beeinflussung der Messungen durch den Stofftransport	32
4.4.	Herstellung und Kennzeichnung der Katalysatoren	
4.4.1.	Katalysatorträger	33
4.4.2.	Meßmethoden zur Charakterisierung des Trägers sowie der Katalysatoren	33
4.4.3.	Herstellung der CuO-Imprägnierkontakte	35
4.4.4.	Herstellung des CuO-Schalenkatalysators SK1 mit monodispersen CuO-Teilchen	37
4.4.5.	Herstellung des NiO-Schalenkontakts SK2	38
5.	Versuchsergebnisse	
5.1.	Propenoxidation an kupferhaltigen Katalysatoren	39
5.1.1.	Bestimmung der Festkörperzusammensetzung	45
5.1.2.	Grenzzyklus	48
5.1.3.	Teilchengrößeneinfluß des Kupferoxids auf die Phasenumwandlung	49
5.1.4.	Topographische Änderung der Aktivkomponente durch die Reaktionszyklen	50
5.1.5.	Temperaturvariation	53
5.1.6.	Variation des Propenpartialdrucks	54
5.1.7.	Beeinflussung der kinetisch bestimmten Stabilitätsbereiche der Kupferoxidphasen durch Zusätze zur Gasphase oder zum Festkörper	54
5.2.	Propenoxidation an einem nickelhaltigen Katalysator	60
5.3.	Wasserstoffoxidation an einem nickelhaltigen Kontakt	61

6.	Diskussion	
6.1.	Temperatureinflub	65
6.2.	Thermodynamische und kinetische Betrachtung der Systeme Cu-O ₂ -C ₃ H ₆ , Ni-O ₂ -C ₃ H ₆ und Ni-O ₂ -H ₂	66
6.3.	Hystereseerscheinung im System Cu-O ₂ -C ₃ H ₆	
6.3.1.	Stabilitätsbereiche und Teilchengrößeneinflub auf die Phasenumwandlung	70
6.3.2.	Einfluß der Reaktion sowie der Präparationsmethode auf die Gestalt und das Verhalten der Aktivkomponente	74
6.3.3.	"Einfahren" in das in der Hystereseschleife liegende Zustandsgebiet	77
6.3.4.	Einflußmöglichkeit auf die kinetisch bestimmte Hysterese	77
6.4.	Oszillationserscheinungen im System Ni-O ₂ -H ₂	82
7.	Zusammenfassung	87
8.	Anhang	
8.1.	Beschreibung der Versuchsanlage	89
8.2.	Analysenmethoden und Bilanzen	91
8.3.	Bestimmung des Sauerstoffgehalts des Katalysators	95
8.4.	Versuchsanlage zur temperaturprogrammierten Reduktion	97
8.5.	Betrachtung zur Stabilität der Katalysatorphase in einem Reaktionsgemisch	98
8.6.	Abschätzung des Temperaturgradienten innerhalb eines Katalysatorkorns	101
8.7.	Abschätzung des Wärmeübergangs zwischen den Katalysatorteilchen und der Gasphase	105
8.8.	Abschätzung der Konzentrationsunterschiede zwischen den Katalysatorteilchen und der Gasphase	108
8.9.	Einfluß des inneren Stofftransports	110
8.10.	Stoffdaten	113
9.	Verzeichnis der verwendeten Symbole	115
10.	Literaturverzeichnis	121

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

In der chemischen Industrie spielen katalysierte Reaktionen eine bedeutende Rolle. Viele Prozesse haben mindestens eine katalytische Stufe, in der meist Gase oder Flüssigkeiten an festen Katalysatoren umgesetzt werden. Trotz des großen Anwendungsbereichs der Katalysatoren ist ihre Wirkungsweise oft noch weitgehend ungeklärt.

Die oft aus mehreren Reaktionsschritten zusammengesetzte chemische Umsetzung der Reaktanten findet an der Katalysatoroberfläche statt, wo eine direkte Beobachtung der Vorgänge und Reaktionszustände schwierig ist.

Die Mehrzahl der durch Festkörper katalysierten Gasreaktionen setzen sich aus den Teilschritten

- Adsorption der Reaktanten
- chemische Reaktion
- Desorption der Produkte

zusammen. Diesen Schritten sind Stofftransportprozesse vor- und nachgelagert.

Entscheidend für den Reaktionsablauf sind neben der Temperatur die Oberflächenkonzentrationen der Reaktanten und Produkte, deren Bindungskräfte mit der Oberfläche sowie die Oberflächeneigenschaften.

Durch die Bildung von oberflächengebundenen Spezies wird der Katalysator in die Reaktionsfolge eingebunden. Dadurch kann sich das notwendigerweise zwischen den Reaktanten (als Voraussetzung ihrer Reaktionsfähigkeit) herrschende Ungleichgewicht auf den Festkörper übertragen.

So können sich an der Aktivkomponente eines Katalysators unter Reaktionsbedingungen Fehlordnungszustände und Phasenzusammensetzungen einstellen, die weder im Ausgangszustand vorhanden waren noch in Abwesenheit der Reaktanten erhalten bleiben.

Beispielsweise wird der Kontakt zur partiellen Oxidation von o-Xylol zu PSA durch die Reaktionsmischung selbst in eine nichtstöchiometrische, fehlgeordnete Oxidationsstufe überführt /1/,/2/.

Neben der Änderung der Zusammensetzung kann auch eine Umstrukturierung der Katalysatoroberfläche auftreten.

Sperber /3/ berichtet von der oxidativen Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd an Silberkristalliten, daß die ursprünglich wenig aktiven Kristallite sich bei der Berührung mit Methanol in hochaktive grobporige Schwämme umwandeln.

Katalytische Systeme stellen Ungleichgewichtssysteme dar. In solchen Ungleichgewichtssystemen sind derartige Strukturumbildungen grundsätzlich immer möglich, wie Prigogine /6/,/7/ anhand einer allgemeinen Theorie gezeigt hat, deren Grundlage auf Beziehungen zwischen Kräften und Flüssen beruht. Im Falle chemischer Reaktionen (j) entspricht die Kraft der Affinität A_j und der Fluß der Reaktionsgeschwindigkeit r_j . Das Gleichgewicht stellt den Zustand dar, den jedes Reaktionssystem anstrebt und in dem keine Veränderung der stofflichen Zusammensetzung mehr zu beobachten ist.

Die Affinität A_j gibt den Abstand zum Gleichgewichtszustand an; sie kann mit der Gleichung (1) quantifiziert werden:

$$A_j = \sum_i v_i G_i(T, P) \quad (1)$$

G_i freie Bildungsenthalpie
 v_i stöchiometrischer Faktor

Die Reaktionsgeschwindigkeit r_j stellt den Fluß dar, der durch die Kraft A_j bedingt ist. Ent

Je nach Art der Beziehung zwischen der Kraft A_j und dem Fluß r_j kann man drei Bereiche unterscheiden:

- Im Gleichgewicht sind A_j und so der Fluß r_j gleich Null.
- In Gleichgewichtsnähe ist A_j klein. In diesem Bereich ist r_j direkt proportional zu A_j , so daß er auch als "linear" bezeichnet wird.
- Fern vom Gleichgewicht besteht dagegen ein komplizierter Zusammenhang zwischen dem Fluß und der Kraft. Zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen r_j und A_j sind Differentialgleichungen höherer Ordnung nötig, so daß man diesen Bereich auch "nichtlinear" nennt.

Ergänzend zur Kraft/Fluß-Betrachtung kann der Systemzustand durch die Entropie S beschrieben werden. Die Entropieänderung des Systems dS kann als Summe zweier Ausdrücke

formuliert werden

$$dS = d_e S + d_i S \quad (2)$$

$d_e S$ bezeichnet darin den Teil, der aus dem Austausch von Materie und Wärme zwischen dem System und seiner Umgebung herrührt.

$d_i S$ stellt die im System selbst aufgrund von irreversiblen Vorgängen verursachte Entropieerzeugung dar; $d_i S$ ist stets positiv und wird im Gleichgewicht zu Null.

Die chemische Reaktion stellt einen solchen irreversiblen Vorgang dar, der bei $d_e S < d_i S$ zur Vergrößerung der Entropie im System führt.

In einem abgeschlossenen System ($d_e S = 0$, kein Austausch von Materie und Wärme mit Umgebung) nimmt die Entropie mit der Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands zu.

In diesem Zustand ist S maximal und $d_i S/dt = 0$.

Dieser Zustand ist stabil gegenüber Schwankungen der Konzentration (/6/), d.h. nach einer Konzentrationsfluktuation relaxiert das System.

Befindet sich ein offenes System im "linearen" Bereich und ist die Gleichgewichtseinstellung zwischen allen Reaktanten und Produktstoffen aufgrund der Randbedingung nicht möglich, so strebt das System einen Zustand an, der durch die minimale Entropieproduktion ($d_i S/dt$)_{min} und dem Verschwinden der zeitlichen Konzentrationsänderung ($dc_i/dt = 0$) gekennzeichnet ist.

Das Kriterium der minimalen Entropieerzeugung besagt, daß der Systemzustand eindeutig durch die Randbedingungen bestimmt ist. Er ist somit wie im Gleichgewichtssystem unabhängig von den Anfangsbedingungen. Daraus folgt ferner, daß diese Zustände stabil sind und das System nach Auslenkungen (z.B. Schwankungen der Gaszusammensetzung) immer zum gleichen Zustand zurückkehrt.

Außerhalb der Gültigkeit der "Linearität" sind nach Prigogine die Flüsse nicht mehr proportional zu den Kräften (Gleichgewichtsferne).

Im stationären Zustand gilt wieder $dc_i/dt = 0$. Es fehlt jedoch ein Kriterium, das \dot{S}_{\min} im "linearen" Bereich entspricht, nach dem das Systemverhalten eindeutig vorbestimmt und der Zustand stabil ist.

Gleichgewichtsferne Zustände können gegenüber Schwankungen instabil sein.

Der Übergang zu einem neuen Zustand entspricht dabei der Ausbildung einer "dissipativen" Struktur, die nur durch einen ständigen Austausch von Materie und Wärme zwischen dem System und seiner Umgebung (offenes System) aufrecht erhalten wird. Wenn diese Strukturierung an einem Festkörper auftritt, ist es möglich, daß sie metastabil in Gleichgewichtsnähe erhalten bleibt.

Beispiele für das Entstehen neuer Strukturen an Katalysatoren finden sich in /1/ - /3/, /82/.

Treten Strukturänderungen auf, so kann nach Prigogine das Systemverhalten Multistationarität aufweisen. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit der Selbstorganisation sowohl in Form einer zeitlichen (Oszillation) als auch räumlichen Strukturierung des Systems.

Die Vorgänge in einem gleichgewichtsfernen System sind sehr komplex. Wie Haken /8/ jedoch bei der Untersuchung einer Vielzahl von derartigen Systemen gefunden hat, folgen sie einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit, die er mit den synergetischen Begriffen "Ordnung" und "Versklavung" beschrieb. Ihr wechselseitiges Verhalten wird anhand einer heterogen katalysierten Reaktion erläutert.

Die Reaktanten wirken auf die Katalysatoroberfläche ein, die dadurch eine Veränderung (Ausbildung einer bestimmten Struktur, Phasenänderung) erfährt. Der modifizierte Zustand der Oberfläche seinerseits beeinflusst die an ihr ablaufenden Reaktionen. Der Katalysator stellt in diesem Wechselspiel den Ordner dar, der seine neuen katalytischen Eigenschaften erst durch das Einwirken der Reaktanten ausbildet. Der Ordner seinerseits versklavt die Reaktionsteilnehmer, indem er ihnen den Reaktionsweg durch seine katalytischen Eigenschaften vorschreibt.

Auf diese Weise gelingt jedoch nur eine Beschreibung des Verhaltens eines Systems mit allgemeinen Begriffen. Betrachtet man den konkreten Fall eines realen Systems, so stellt sich die Frage, wie weit diese allgemeinen Überlegungen hilfreich sind bei dem Versuch, das Geschehen zu verstehen oder gar vorherzubestimmen.

Die Angabe der Affinität A_j und die Quantifizierung der Irreversibilität der Vorgänge mit \dot{S} reichen allein zur Entscheidung nicht aus, ob es sich um ein gleichgewichtsfernes oder -nahes System handelt. Solange ein zusätzliches Kriterium fehlt, kann die Frage, ob sich ein System fern vom Gleichgewicht befindet, erst nach der experimentellen Untersuchung beantwortet werden.

Im Falle der in der vorliegenden Arbeit untersuchten heterogen katalysierten Oxidationsreaktionen kann man allerdings Grenzen angeben, in denen sich die Zusammensetzung des Festkörpers bewegen muß. Bevor jedoch auf diese Grenzen näher eingegangen wird, soll zunächst die Phasenzusammensetzung eines Festkörpers in einem Gleichgewichtssystem betrachtet werden. Dabei bestehe der Festkörper aus einem Metall Me oder dessen Oxid MeO und die Gasphase nur aus O_2 .

Zur Charakterisierung der Festkörperoberfläche kann man ein Sauerstoffpotential a_{O_2} definieren, das gleich dem mit dem Festkörper im Gleichgewicht stehenden p_{O_2} der Gasphase ist ($a_{O_2} = p_{O_2}$).

Aufgrund der Thermodynamik liegt MeO bei der Temperatur T in diesem System dann vor, wenn a_{O_2} größer ist als a^* , das dem Zersetzungsdruck $p_{O_2}^*$ des Oxids zugeordnet wird (MeO für $a_{O_2} > a^*$). Im umgekehrten Fall $a_{O_2} < a^*$ ist Me stabil (Quantifizierung von $p_{O_2}^*$ siehe Anhang 8.5.).

Abb. 1 zeigt die Beziehung zwischen a_{O_2} und p_{O_2} einerseits und die Stabilitätsbereiche des Metalls und Oxids andererseits.

In einem Ungleichgewichtssystem, bei dem neben O_2 auch ein Sauerstoffakzeptor A in der Gasphase anwesend ist, kann sich durch die Reaktion von A mit dem an der Festkörperoberfläche vorhandenen Sauerstoff kein Gleichgewicht zwischen der Katalysatoroberfläche und der Gasphase einstellen.

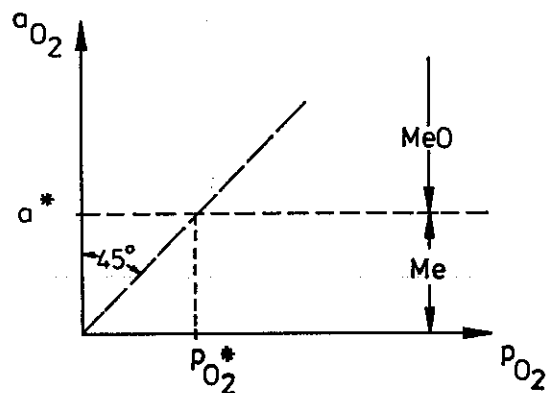
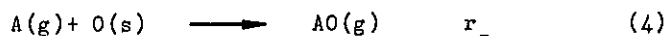
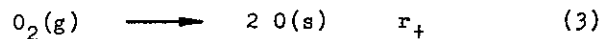


Abb. 1 : a_{O_2} als Funktion von p_{O_2} im Gleichgewichtssystem bei T. $a_{O_2} > a^*$: MeO stabil; $a_{O_2} < a^*$: Me stabil

Zur Charakterisierung der Katalysatoroberfläche solcher Reaktionssysteme mit sorbiertem Sauerstoff als Zwischenprodukt schlug Wagner /4/ vor, ebenfalls die Sauerstoffaktivität a_{O_2} zu verwenden. In diesem Fall ist a_{O_2} durch den Sauerstoffpartialdruck einer von Takaishi /44/ formulierten "virtuellen Gasphase", die mit dem Festkörper im Gleichgewicht steht, gegeben ($a_{O_2} = p_{O_2, \text{virtuell}}$). Dabei ist $p_{O_2, \text{virtuell}} (= a_{O_2})$ stets kleiner als der in der Gasphase vorhandene p_{O_2} .

Die Sauerstoffaktivität a_{O_2} ergibt sich im stationären Zustand aus den Geschwindigkeiten r_+ der Sauerstoffaufnahme und Abgabe der Oberfläche, die als r_+ und r_- bezeichnet werden. Sauerstoff sorbiert und dissoziiert nach Gl. (3) und wird dann durch die Reaktion nach Gl. (4) an den Akzeptor A abgegeben.



Die Teilreaktionen r_+ und r_- hängen ihrerseits von a_{O_2} , der Temperatur T und den Partialdrücken p_{O_2} bzw. p_A und p_{AO} der Gasphase ab.

Abb. 2 zeigt schematisch r_+ und r_- in Abhängigkeit von a_{O_2} für $(T, p_{O_2}, p_A, p_{AO}) = \text{const.}$

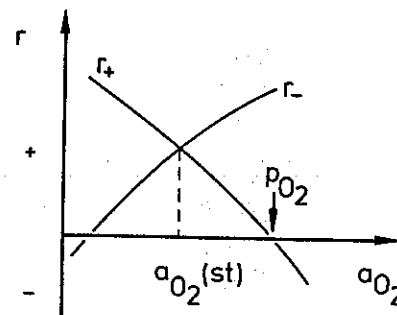


Abb. 2 : r_+ und r_- als Funktion von a_{O_2} für $(T, p_{O_2}, p_A, p_{AO}) = \text{const.}$

r_+ fällt mit steigendem a_{O_2} , d.h. steigendem Sauerstoffgehalt der Oberfläche ab, dagegen nimmt r_- mit wachsendem a_{O_2} zu. An der Katalysatoroberfläche stellt sich die stationäre Sauerstoffaktivität $a_{O_2}(st)$ für $r_+ = r_-$ ein, die auch nach genügend langer Zeit im Innern des Festkörpers gilt /81/. $a_{O_2}(st)$ hängt somit von der Kinetik der Sauerstoffübertragung ab.

Bezüglich der Festkörperzusammensetzung gilt in diesem Reaktionssystem - analog zur Stabilitätsbetrachtung im Gleichgewichtssystem -, daß für $a_{O_2}(st) > a^*$ MeO bzw. für $a_{O_2}(st) < a^*$ Me stabil ist.

Falls a_{O_2} unter Reaktionsbedingungen nicht meßbar (Messung von a_{O_2} siehe /81/, /83/, /84/) ist, können mit Hilfe der Gaszusammensetzung lediglich die beiden Grenzwerte $a_{O_2}(D)$ und $a_{O_2}(A)$ bestimmt werden, innerhalb derer a_{O_2} liegt

$$a_{O_2}(D) \geq a_{O_2} \geq a_{O_2}(A) \quad (5)$$

D : Sauerstoffdonatorsystem
A : Sauerstoffakzeptorsystem

Für die katalytische Oxidation von A nach Gl. (6)



ist die Obergrenze $a_{O_2}(D)$ durch den Sauerstoffpartialdruck der Gasphase festgelegt. Die untere Grenze $a_{O_2}(A)$ in Gl. (5) wird durch das Reduktionspotential des Akzeptors A bestimmt.

$a_{O_2}(A)$ entspricht dem niedrigsten Partialdruck p_{O_2} , der durch die Reaktion (6) bei vorgegebenem p_A und p_{AO} gemäß

$$a_{O_2}(A) = \left(\frac{p_{AO}}{p_A} \right)^2 \cdot \frac{1}{K_p} \quad (7)$$

K_p : Gleichgewichtskonstante der Reaktion (6) bei T

erreicht werden kann.

Liegen diese beiden Grenzwerte innerhalb des Stabilitätsbereichs des Metalloxids, d.h. $a_{O_2}(D)$ und $a_{O_2}(A) > a^*$, so ist die Festkörperphase eindeutig bestimmt (s. Abb. 3, Fall I).

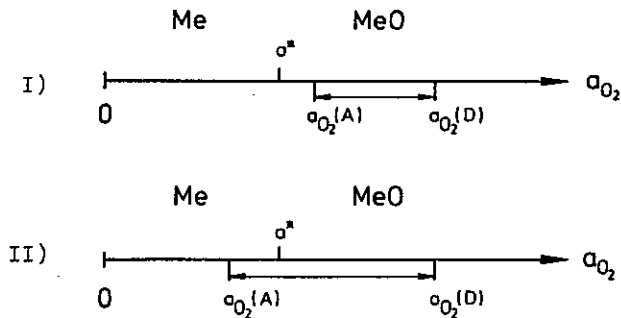


Abb. 3 : Zuordnung der Grenzwerte $a_{O_2}(D)$, $a_{O_2}(A)$ zu den Stabilitätsbereichen von Me und MeO. $a_{O_2}(st)$ liegt zwischen den Grenzwerten. Für $a_{O_2}(st) < a^*$: Me stabil, für $a_{O_2}(st) > a^*$: MeO stabil

Liegen beide Grenzwerte in Stabilitätsbereichen verschiedener fester Phasen (Abb. 3, Fall II), so ist keine eindeutige Aussage möglich. Es kann dann die eine oder die andere Phase stabil stationär gebildet werden, je nachdem, welche Sauerstoffaktivität sich im stationären Ungleichgewicht einstellt. Diese stationäre Sauerstoffaktivität wird nun von der Kinetik des Sauerstoffaustauschs abhängen, die ihrerseits von der Phasenzusammensetzung des Festkörpers wesentlich bestimmt wird.

Es ist nicht zu erwarten, daß an beiden Phasen (Me, MeO) dieselbe Abhängigkeit zwischen r_{st} (= r_+ = r_-) und p_{O_2} und dadurch auch zwischen $a_{O_2}(st)$ und p_{O_2} besteht, wie es Abb. 4 zeigt.

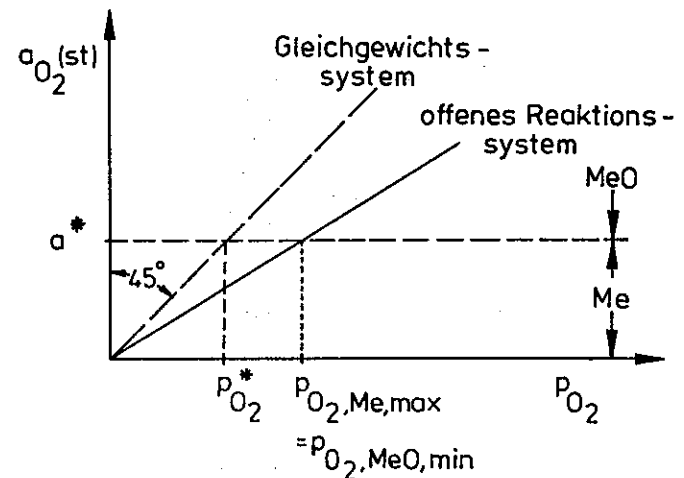


Abb. 4 : $a_{O_2}(st)$ im Gleichgewichtssystem ($a_{O_2} = p_{O_2}$ (Gasphase); - - -) und im offenen Reaktionssystem ($a_{O_2} < p_{O_2}$ (Gas); ———). Darstellung des unwahrscheinlichen Falls, daß an Me und MeO dieselbe Abhängigkeit $a_{O_2}(st)$ von p_{O_2} gilt. $a_{O_2}(st) = a^*$ (Stabilitätsgrenze) wird für $p_{O_2, Me, max} = p_{O_2, MeO, min} (> p_{O_2}^*)$ in der Gasphase erreicht.

Me ist für $p_{O_2} < p_{O_2, Me, max}$ (d.h. $a_{O_2}(st) < a^*$) stabil

MeO für $p_{O_2} > p_{O_2, MeO, min}$ (d.h. $a_{O_2}(st) > a^*$). In dem in Abb. 4 dargestellten unwahrscheinlichen Fall gilt

$p_{O_2, Me, max} = p_{O_2, MeO, min}$, d.h. der Übergang von $a_{O_2}(st)$ an Me_2 zu $a_{O_2}(st)$ an MeO ist stetig.

Es ist nun aber vielmehr damit zu rechnen, daß eine unterschiedliche Abhängigkeit der Sauerstoffaktivität $a_{O_2}(st)$ von p_{O_2} an Me und an MeO bei ansonst konstant gehaltenen Einflußgrößen (T, p_A, p_{AO}) = const. besteht. Dies bedeutet, daß an Me und an MeO die Stabilitätsgrenze a^* bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken der Gasphase erreicht wird ($p_{O_2, Me, max} \neq p_{O_2, MeO, min}$). Dabei sind prinzipiell zwei Fälle möglich, wie Wagner /4/ anhand theoretischer Überlegungen zeigte, auf denen die hier dargestellte Systematik beruht.

Im Fall a) von Wagner (Abb. 5a) gilt $p_{O_2, MeO, min} < p_{O_2, Me, max}$

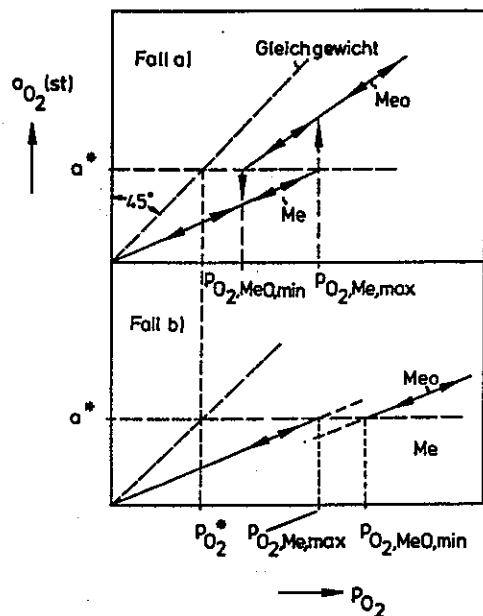


Abb. 5 : $a_{O_2}(st)$ an den Phasen Me und MeO als Funktion von p_{O_2} bei (T, p_A, p_{AO}) = const. Me stabil für $a_{O_2}(st) < a^*$, MeO stabil für $a_{O_2}(st) > a^*$. Im Gleichgewicht koexistieren Me, MeO und O_2 der Gasphase bei $a^* = p_{O_2}^*$

d.h. die Umwandlung $Me \rightarrow MeO$ findet bei einem höheren p_{O_2} statt als die Reduktion $MeO \rightarrow Me$.

Danach ist ein Hystereseverhalten der Festkörperzusammensetzung zu erwarten, wenn der Sauerstoffpartialdruck über den Bereich $p_{O_2, MeO, min} < p_{O_2} < p_{O_2, Me, max}$ hinaus verändert wird.

Welche Phase in dem Bereich $p_{O_2, MeO, min} < p_{O_2, Me, max}$ vorliegt, hängt von der Vorgeschichte ab.

Im Fall b) (Abb. 5b) liegt der umgekehrte Fall mit $p_{O_2, MeO, min} > p_{O_2, Me, max}$ vor. Dies bedeutet, daß in dem dazwischen liegenden Bereich $p_{O_2, Me, max} < p_{O_2} < p_{O_2, MeO, min}$ eine Stabilitätslücke auftritt, in der weder Me noch MeO stabil ist.

Bei genügender Keimbildungshemmung besteht die Möglichkeit, daß eine der beiden Phasen im Stabilitätsbereich der anderen metastabil existieren kann (unterbrochene Verlängerungslinien). Da in diesem Fall die vorliegende Phase von der Vorgeschichte abhängt, wäre auch hier - bei hinreichender Ungeduld des Experimentators - ein Hystereseverhalten zu beobachten (Fall b,0).

Gilt die Keimbildungshemmung nicht für den gesamten p_{O_2} -Bereich der Stabilitätslücke, so gibt es für das Systemverhalten zwei Möglichkeiten :

- 1) im zeitlichen Wechsel (Oszillationen) oder
- 2) räumlich nebeneinander

vor, wie die weitere kinetische Betrachtung zeigt.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die einzelnen Fälle kurz in Tab. 1 zusammengestellt.

Für die kinetische Betrachtung führte Rieker /5/ eine Größe Γ ein, die ein Maß für die in und an der Oberflächeneinheit gebundenen Sauerstoffmenge darstellt.

Bei einem metallischen Katalysator steht Γ für die in der Oberfläche gelösten und an ihr adsorbierten Sauerstoffteilchen. Im Fall eines Metalloxids beinhaltet Γ auch den Gittersauerstoff des Festkörpers bezogen auf die Einheit der Festkörperoberfläche.

- Fall a) Hystereseverhalten ("Überlagerung" der Stabilitätsbereiche von Me und MeO MeO als Funktion von p_{O_2})
- Fall b,0) Hystereseverhalten (Keimbildungshemmung der jeweils anderen Phase im Bereich der Stabilitäts-lücke)
- Fall b,1) Oszillationen (beide Phasen liegen im zeitlichen Wechsel vor)
- Fall b,2) Mosaikstruktur (beide Phasen liegen gleichzeitig räumlich nebeneinander vor)

Tab. 1: Zusammenstellung der wichtigsten Fälle des Systemverhaltens

Zwischen der Sauerstoffaufnahme- (r_+) bzw. der -abgabegeschwindigkeit r_- und Γ an einem Metall Me ist (analog zu Abb. 2) der in Abb. 6 dargestellte Zusammenhang

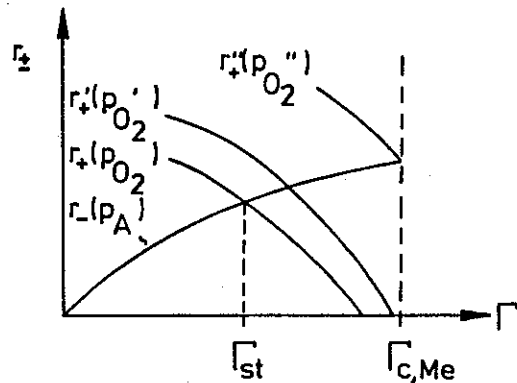


Abb. 6: Sauerstoffaufnahme- (r_+) bzw. -abgabegeschwindigkeit (r_-) als Funktion der in der Oberfläche gebundenen Sauerstoffmenge Γ am Metall Me für $T = \text{const.}$ Me stabil für $\Gamma < \Gamma_{C,Me}$, d.h. $p_{O_2} \leq p_{O_2}''$ bei gegebenem r_-

für konstante Temperatur und konstante Gaszusammensetzung zu erwarten; $r_+(p_{O_2} = \text{const.})$ fällt mit zunehmendem Γ ab, $r_-(p_A = \text{const.})$ steigt mit wachsendem Γ an. Für $r_+(p_{O_2}) = r_-(p_A)$ stellt sich der stationäre Zustand ein, bei dem die Sauerstoffmenge Γ_{st} in und an der Oberfläche vorhanden ist.

Wird ausgehend von dem stationären Zustand bei Γ_{st} der Sauerstoffpartialdruck von p_{O_2} auf p_{O_2}' erhöht, so führt es zu einer Vergrößerung von r_+ (bei $p_A = \text{const.}$) auf $r_+(p_{O_2}')$. Bei $\Gamma = \Gamma_{st}$ gilt $r_+(p_{O_2}') > r_-(p_A)$, was zu einer Zunahme des Sauerstoffgehalts der Oberfläche führt. Die zeitliche Änderung des an der Festkörperoberfläche vorhandenen Sauerstoffs ist dabei gegeben durch $\dot{\Gamma} = r_+(p_{O_2}') - r_-(p_A)$. Es stellt sich endlich ein neuer stationärer Zustand bei einem höheren Γ ein, bei dem $\dot{\Gamma} = r_+(p_{O_2}') - r_-(p_A) = 0$ wird.

Die obere Stabilitätsgrenze von Me ist gegeben durch $\Gamma_{C,Me}$. Sie entspricht dem Grenzwert a^* in Abb. 4, der an Me für $p_{O_2} = p_{O_2, Me, \text{max}}$ erreicht wird.

In Abb. 6 stellt sich $\Gamma_{st} = \Gamma_{C,Me}$ für $r_+(p_{O_2}'')$ und $r_-(p_A)$ ein.

Bei der Erhöhung von p_{O_2} über p_{O_2}'' ($p_A = \text{const.}$) hinaus gilt am Metall ($\Gamma = \Gamma_{C,Me}$): $r_+ > r_-$, d.h. $\dot{\Gamma} > 0$. Der Sauerstoffgehalt des Festkörpers übersteigt den Wert $\Gamma_{C,Me}$. Dabei sind prinzipiell zwei Möglichkeiten für das weitere Systemverhalten denkbar:

Fall a) Es gibt zu jedem $p_{O_2} > p_{O_2}''$ einen stationären Betriebspunkt im Stabilitätsbereich des Metalloxyd MeO ($\Gamma_{MeO} > \Gamma_{C,Me}$), d.h. r_+ und r_- schneiden sich erneut (Dies entspricht dem Fall a) in Abb. 5).

Fall b) Für $p_{O_2} > p_{O_2}''$ existiert ein p_{O_2} -Bereich, in dem weder Me noch MeO allein stationär stabil vorliegen kann (analog zum Fall b) in Abb. 5). In diesem Bereich gibt es keinen Schnittpunkt der Kurven von r_+ und r_- . Nur für noch größere Partialdrücke von p_{O_2} gibt es stationäre Zustände im Stabilitätsbereich² von MeO.

Daraus resultiert das folgende Reaktionsverhalten des katalytischen Systems:

- im Fall a)

Abb. 7 zeigt die Teilreaktionen r_- bzw. r_+ für einen Akzeptorpartialdruck p_A bzw. für vier verschiedene Sauerstoffpartialdrücke $p_{O_2,j}$ als Funktion von Γ sowohl an Me als auch an MeO; es gilt $p_{O_2,4} > p_{O_2,3} > p_{O_2,2} > p_{O_2,1}$.

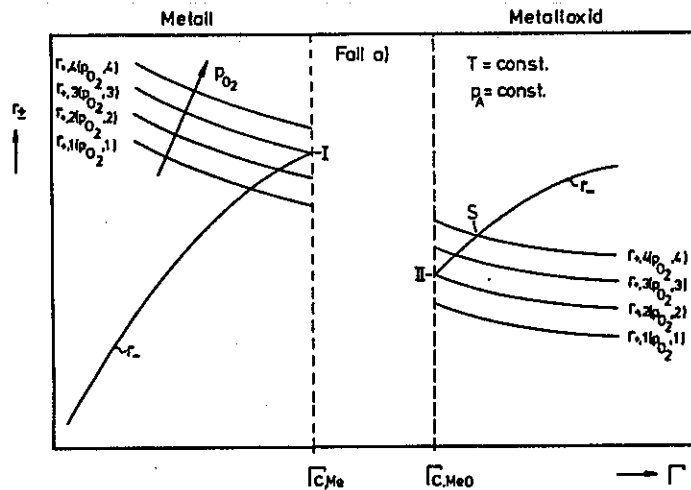


Abb. 7 : Schematische Darstellung der Sauerstoffabgabegeschwindigkeit r_- für $p_A = \text{const.}$ sowie der Aufnahmegeschwindigkeit $r_{+,j}$ für vier verschiedene aber konstante $p_{O_2,j}$ ($p_{O_2,4} > p_{O_2,3} > p_{O_2,2} > p_{O_2,1}$) als Funktion von Γ . MeO stabil für $\Gamma \geq \Gamma_{C,MeO}$, Me stabil für $\Gamma < \Gamma_{C,Me}$; Fall a)

Me ist für $\Gamma \leq \Gamma_{C,Me}$ stabil, MeO für $\Gamma \geq \Gamma_{C,MeO}$. $\Gamma_{C,Me}$ und $\Gamma_{C,MeO}$ bedeuten Zusammensetzungen an den Stabilitätsgrenzen; zwischen diesen Grenzen liegt ein weiter, nicht maßstäblich dargestellter Bereich der Variablen Γ . Diese Stabilitätsgrenzen von Me und MeO entsprechen dem Grenzwert der Sauerstoffaktivität a^* in Abb. 5.

Die Abhängigkeit r_+ bzw. r_- von Γ ist in beiden Stabilitätsbereichen verschieden voneinander.

Bringt man bei der Temperatur T den Katalysator (Me oder MeO) in Kontakt mit einer Gasmischung der Partialdrücke p_A und $p_{O_2,4}$, so stellt sich nach genügend langer Zeit der mit S gekennzeichnete stationäre Zustand bei $r_{+,4} = r_-$ im Stabilitätsbereich von MeO ein. Beim Absenken von p_{O_2} bis auf $p_{O_2,2}$ bzw. $r_{+,2}$ liegen die stationären Betriebspunkte im Bereich von MeO. Der Zustand II für $p_{O_2,2}$ und p_A befindet sich an der Stabilitätsgrenze $\Gamma = \Gamma_{C,MeO}$. Nach einem weiteren Absenken von p_{O_2} auf $p_{O_2,1}$ gilt an der Stabilitätsgrenze ($\Gamma_{C,MeO}$): $r_- > r_+$, was zur Reduktion des Festkörpers zu Me führt. Γ nimmt dann noch solange ab, bis sich am Metall ein stationärer Zustand mit $r_{+,1} = r_-$ einstellt.

Beim Erhöhen von p_{O_2} liegen die stationären Betriebspunkte bis zu $p_{O_2,3}$ im Stabilitätsbereich von Me ($\Gamma_{st} < \Gamma_{C,Me}$). Nach dem weiteren Erhöhen von p_{O_2} auf $p_{O_2,4}$ wird der Festkörper zu MeO oxidiert. Es stellt sich schließlich der Ausgangszustand S ein. Die stationäre Reaktionsgeschwindigkeit $r_{st} = r_+ = r_-$ beschreibt für die so durchgeführte zyklische Veränderung von p_{O_2} eine Hysterese (s. Abb. 8). Ausgehend von dem Zustand S liegt das Metalloxid beim Absenken von p_{O_2} bis zu $p_{O_2,2}$ stabil vor (Zustand II). Erst für $p_{O_2} < p_{O_2,2}$ wird der Festkörper zum Metall reduziert. Das Metall ist dann bis zu $p_{O_2,3}$ stabil (Zustand I). Nur nach dem Erhöhen von p_{O_2} über $p_{O_2,3}$ hinaus wird das Metalloxid gebildet.

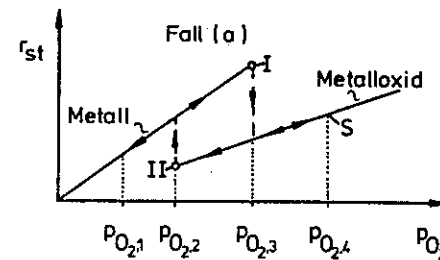


Abb. 8: Die stationäre Reaktionsgeschwindigkeit r_{st} beschreibt bei der zyklischen Veränderung von p_{O_2} zwischen $p_{O_2,4}$ und $p_{O_2,1}$ für die Gegebenheiten von Abb. 7 eine Hysterese bei $p_A = \text{const.}$ und $T = \text{const.}$

Me ist bei $(p_A, T) = \text{const.}$ bis zu $p_{O_2,3}$ stabil (Zustand I), MeO ist für $p_{O_2} \geq p_{O_2,2}$ (Zustand II) stabil.

Das Auftreten der Bistabilität ist bedingt durch die Phasenänderung (Me/MeO) der Aktivkomponente.

- im Fall b)

Dem Fall b) liegt die andere Möglichkeit zugrunde, daß in einem p_{O_2} -Bereich weder Me noch MeO allein stationär stabil ist. Abb. 9 zeigt den Fall b). Es sind wiederum die Sauer-

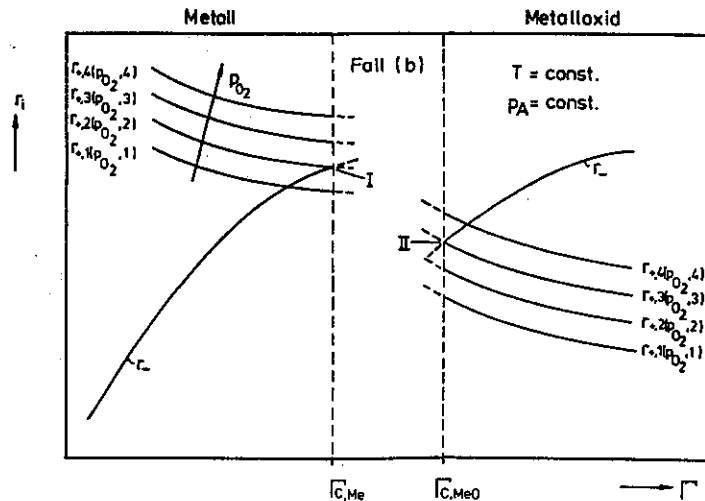


Abb. 9 : Sauerstoffabgabegeschwindigkeit r_- für $p_A = \text{const.}$ bzw. -aufnahmegeschwindigkeit $r_{+,j}$ für vier verschiedene aber konstante $p_{O_2,j}$ ($p_{O_2,j} > p_{O_2,j-1}$) als Funktion von Γ .

Me stabil für $\Gamma < \Gamma_{C,Me}$ MeO stabil für $\Gamma > \Gamma_{C,MeO}$

stoffaufnahmegeschwindigkeit $r_{+,j}$ für vier verschiedene aber konstante p_{O_2} sowie die Abgabegeschwindigkeit r_- für $p_A = \text{const.}$ in Abhängigkeit von Γ dargestellt.

Me ist bis zu $p_{O_2,2}$ bzw. $r_{+,2}$ stabil, MeO jedoch erst ab

$p_{O_2,3}$ bzw. $r_{+,3}$. In dem Zwischenbereich $p_{O_2,2} < p_{O_2} < p_{O_2,3}$ gibt es keinen Schnittpunkt von r_+ und r_- im Stabilitätsbereich einer der beiden Phasen.

Im Falle einer Keimbildungshemmung besteht die Möglichkeit, daß entweder Me mit $\Gamma > \Gamma_{C,Me}$ oder MeO mit $\Gamma < \Gamma_{C,MeO}$ über den jeweiligen Stabilitätsbereich hinaus metastabil vorliegen kann (in Abb. 9 unterbrochene Verlängerungslinien). In diesem Fall liegt der Schnittpunkt von r_+ und r_- innerhalb der Stabilitätslücke. Die andere Phase wird erst nach Erreichen einer Übersättigung gebildet.

Wenn die Erweiterung der Stabilitätsbereiche von Me und MeO um den metastabilen Bereich nicht ausreicht, die Stabilitätslücke zu schließen, kann keine der beiden Phasen allein stationär existieren. An Me gilt $\dot{\Gamma} > 0$ dagegen an MeO $\dot{\Gamma} < 0$ (Abb. 10).

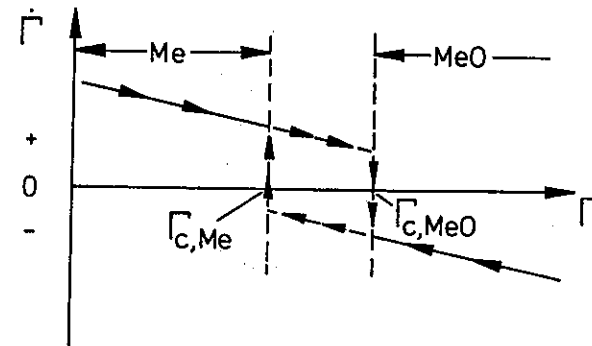


Abb. 10 : Nettosauerstoffstrom $\dot{\Gamma} = r_+ - r_-$ als Funktion von Γ für eine Gaszusammensetzung, bei der weder Me noch MeO stabil ist ($p_A, T) = \text{const.}$:

$p_{O_2,2} < p_{O_2} < p_{O_2,3}$ (nach Abb. 9)

In dieser Darstellung wird angenommen, daß in dem Bereich $\Gamma_{C,Me} < \Gamma < \Gamma_{C,MeO}$ das Metall bis zum Erreichen des Werts $\Gamma_{C,MeO}$ metastabil vorliegt und dann in MeO umklappt sowie MeO erst bei $\Gamma_{C,Me}$ in Me umwandelt.

Um die Stationaritätsbedingung $\dot{\Gamma} = 0$ zu erfüllen, sind zwei Möglichkeiten denkbar :

1) Die ursprüngliche Phase bleibt in dem Zwischenbereich $\Gamma_{C,Me} < \Gamma < \Gamma_{C,MeO}$ metastabil erhalten und wandelt sich dann nach Erreichen des Stabilitätsgrenzwerts der anderen Phase vollständig um. Die Festkörperoberfläche fungiert dabei als ein Sauerstoffpuffer, der in Anwesenheit von Me gefüllt ($\dot{\Gamma} > 0$) dagegen in Anwesenheit von MeO entleert ($\dot{\Gamma} < 0$) wird. Der Sauerstoffgehalt des Festkörpers schwankt dabei zwischen $\Gamma_{C,Me}$ und $\Gamma_{C,MeO}$ entsprechend dem in Abb. 10 ange deuteten Zyklus (unterbrochene Linien), (Fall b,1).

2) Ein Teil der ursprünglichen Phase wandelt sich in die andere Phase um, so daß beide Phasen räumlich nebeneinander vorliegen (Mosaikstruktur). In diesem Fall der räumlichen Koexistenz beider Phasen (Me, MeO) ist ein interner Sauerstofftransport \dot{n}_0 von Me zu MeO nötig, der deren unterschiedliche Nettosauerstoffaufnahme- ($\dot{n}_{0,+}$) bzw. -abgabegeschwindigkeit ($\dot{n}_{0,-}$) ausgleicht (Abb. 11), (Fall b,2).

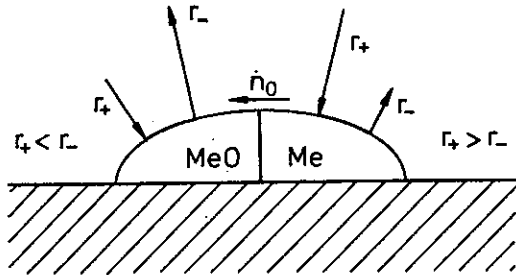


Abb. 11 : Räumliche Koexistenz (Mosaikstruktur) der Phasen Me und MeO. Da für Me $r_+ > r_-$ und für MeO $r_+ < r_-$ gilt, ist ein interner Sauerstoffstrom \dot{n}_0 von Me zu MeO nötig.

Dabei ergibt sich $\dot{n}_{0,+}$ aus dem Produkt der Differenz der spezifischen Sauerstoffaufnahme- und -abgabegeschwindigkeit am Metall und der Grenzfläche Metall/Gas

$$\dot{n}_{0,+} = (r_+ - r_-)_{Me} \cdot F_{Me} \quad (8)$$

Für $\dot{n}_{0,-}$ gilt entsprechend

$$\dot{n}_{0,-} = (r_- - r_+)_{MeO} \cdot F_{MeO} \quad (9)$$

Das Einsetzen der Gl. (8) und Gl. (9) in die Stationaritätsbedingung $\dot{n}_0 = \dot{n}_{0,+} = \dot{n}_{0,-}$ führt zu der Beziehung

$$\frac{F_{MeO}}{F_{Me}} = \frac{(r_+ - r_-)_{Me}}{(r_- - r_+)_{MeO}} = \frac{\dot{\Gamma}_{Me}}{-\dot{\Gamma}_{MeO}} \quad (10)$$

Je größer der spezifische Nettoaufnahmestrom am Me im Vergleich zum Nettoabgabestrom am MeO wird, umso größer ist der Anteil von MeO an der Gesamtoberfläche.

Die Abhängigkeit der stationären Reaktionsgeschwindigkeit r_{st} von p_{O_2} ist für den Wagner'schen Fall b) in Abb. 12 dargestellt. ²Innerhalb der Stabilitätsbereiche von Me ($p_{O_2} < p_{O_2,2}$)

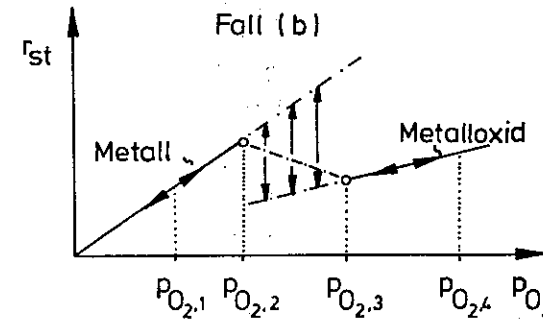


Abb. 12 : Darstellung von r_{st} als Funktion von p_{O_2} im Fall b). Für $p_{O_2} < p_{O_2,2}$ ist Me stabil, für $p_{O_2} > p_{O_2,3}$ dessen Oxid. ²Im Zwischenbereich $p_{O_2,2} < p_{O_2} < p_{O_2,3}$ können Oszillationen auftreten (Fall b,1). ² r liegt dann innerhalb des Gebiets, das durch die Verlängerung der r_{st} -Kurven für Me und MeO begrenzt wird.

und MeO ($p_{O_2} > p_{O_2,3}$) besteht eine eindeutige Zuordnung zwischen r_{st} und p_{O_2} . In dem Zwischenbereich sind Reaktionsgeschwindigkeiten zu erwarten, die innerhalb eines Gebiets

liegen, das durch die Verlängerung der beiden r_{st} -Kurven begrenzt wird. Die verlängerten Linien entsprechen dabei Zuständen, in denen Me oder MeO metastabil vorliegen können. Im Fall der Oszillationen (Fall b,1) ist zu erwarten, daß die Umkehrpunkte der Schwingungen von r auf diesen Verlängerungslinien liegen.

Liegt jedoch eine Mosaikstruktur (Fall b,2) vor, so erfolgt ein stetiger Übergang zwischen $r_{st}(p_{O_2,2})$ und $r_{st}(p_{O_2,3})$.

Ähnliche Ergebnisse sind zu erwarten, wenn statt p_{O_2} der Akzeptorpartialdruck p_A oder die Temperatur T bei sonst konstant gehaltenen Einflußgrößen variiert werden.

Führt man z.B. die anhand der Abb. 7 diskutierten Versuche bei einem höheren p_A ($T = \text{const.}$) durch, so liegen die Kurven r_- höher (für $r_- \sim p_A$), so daß die Schnittpunkte von r_- mit $r_{+,j}$ zu jeweils einem kleineren Γ_{st} verschoben werden. Daraus folgt, daß die Stabilitätsgrenze sowohl für Me als auch MeO bei höherem p_{O_2} erreicht wird. Führt man die Versuche bei mehreren p_A durch und trägt dann die stationären Reaktionsgeschwindigkeiten r_{st} für einen bestimmten p_{O_2} als Funktion von p_A auf, so beschreibt r_{st} ebenfalls eine Hysterese.

Entsprechende Überlegungen zu dem in Abb. 9 dargestellten Fall b) mit dem Auftreten von Oszillationen oder einer Mosaikstruktur zeigen, daß bei der Veränderung von p_A (für T und p_{O_2} konstant) ebenfalls Oszillationen oder eine Mosaikstruktur auftreten.

Zweifellos ist der Zustand eines Katalysators mit den Variablen Γ bzw. a_{O_2} allein nicht vollständig zu beschreiben. Vielmehr nimmt die Zahl der Variablen des Systems zu, wenn Strukturstörungen der Oberfläche, die Teilchengröße oder die Kristallform der Aktivkomponente einen Einfluß auf das katalytische Verhalten haben. Sofern diese Faktoren nur eine untergeordnete Rolle spielen, sollte das nach den vorstehenden Überlegungen zu erwartende Verhalten an realen Systemen zu beobachten sein. Demnach ist in technischen Systemen, in denen Phasenänderungen im Katalysator auftreten können, mit einem unstetigen Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Zusammensetzung eventuell auch mit bistabilem Verhalten zu rechnen.

2. AUFGABENSTELLUNG

In einer vorangegangenen Arbeit /9/ wurde bei der Untersuchung der Propenoxidation an einem Kupferoxidkatalysator bei zyklischer Veränderung von $p_{C_3H_6}/p_{O_2}$ im Bereich $0.25 \div 14$ eine Hysterese der Reaktionsgeschwindigkeiten in stationären Betriebszuständen beobachtet.

Als Ursache der Hysterese wurden Phasenumwandlungen im Katalysator vermutet. Das System $Cu-O_2-C_3H_6$ zeigte somit ein Verhalten, wie es dem Fall a) von Wagner entspricht.

Eine Reihe von Fragen blieb in dieser Untersuchung /9/ jedoch offen, deren Klärung Gegenstand der vorliegenden Arbeit war :

- 1) Ist das Hystereseverhalten des Reaktionssystems auf die Änderung der Phasenzusammensetzung des Katalysators zurückzuführen? Wenn ja, um welche Phasen handelt es sich und bei welchen Bedingungen sind diese stabil?
- 2) In welcher Weise wirkt sich die Präparationsmethode auf das Verhalten des Katalysators aus?
- 3) Aufgrund der Beobachtung, daß die gemessenen Kurven der Reaktionsgeschwindigkeit von zwei aufeinanderfolgenden zyklischen Veränderungen von $p_{C_3H_6}/p_{O_2}$ nicht immer identisch waren, stellte sich die Frage, ob den operationell definierten stationären Betriebspunkten langfristig zeitunabhängige Zustände des offenen Systems zugrunde liegen. Im Falle eines nicht-chaotischen Systemverhaltens würde eine ununterbrochene Folge von Reaktionszyklen unter identischen Bedingungen d.h. bei einer Sequenz stets gleicher p_{O_2} und konstanter Temperatur und konstantem $p_{C_3H_6}$ zu einem Grenzzyklus führen, der dadurch charakterisiert ist, daß der Verlauf der Bildungsgeschwindigkeiten $\dot{n}_1(p_{O_2})$ jeweils ein schließlich konstantes Muster annimmt.

Für eine ebene ausgedehnte Festkörperoberfläche der Aktivkomponente konstanter Temperatur sind sprunghafte Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeiten aufgrund der Festkörperumwandlung zu erwarten.

Tatsächlich erfolgte der Anstieg nicht sprunghaft bei einem bestimmten p_{O_2} sondern mit endlicher Steigung über einen

begrenzten Bereich des Sauerstoffpartialdrucks, eine Erscheinung, die im folgenden als Verschleif des Übergangs bezeichnet wird.

4) Beruhte dieser "Verschleif" auf einem Teilchengrößeneffekt, indem sich Kristallite der Aktivkomponente von unterschiedlicher Größe bei verschiedenen Zusammensetzungen der Gasphase von der einen in die andere Phase umwandeln?

5) Welcher Einfluß besteht auf die Grenzen der Hysterese, wenn die Versuche bei einer anderen Temperatur oder bei anderen $p_{C_3H_6}$ durchgeführt werden?

Der Klärung dieser Fragen sollte die vorliegende Arbeit dienen. Sie erforderte z.T. sehr langwierige Versuche. Darüber hinaus sollte untersucht werden, ob sich die Bedingungen für die Umwandlung der Aktivkomponente durch Zusatz einer reduzierenden, an der Oxidation des Kohlenwasserstoffs unbeteiligten Komponente der Gasphase (z.B. H_2) oder durch geringfügige Zusätze eines Edelmetalls (z.B. Pd) zur Aktivkomponente beeinflussen lassen. Von Zusätzen an Edelmetallen ist bekannt /10/ - /12/, daß sie die Reduktion von Metalloxiden mit Wasserstoff oder mit Kohlenwasserstoffen beschleunigen.

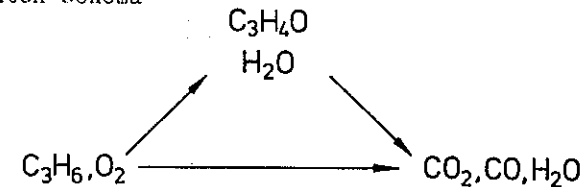
Ferner sollten die Systeme $Ni-O_2-C_3H_6$ und $Ni-O_2-H_2$ unter dem Gesichtspunkt studiert werden, welcher der nach der Theorie von Wagner zu erwartenden Kategorie sie angehören.

3. LITERATURÜBERSICHT

3.1. PROPENOXIDATION AN KUPFEROXIDKATALYSATOREN

Die Oxidation von Propen zu Acrylsäure bzw. Acrolein stellt heute eine der bedeutendsten partiellen Oxidationsreaktionen in der chemischen Industrie dar. Sie gilt als repräsentativ für die partielle Oxidation von Olefinen mit der Methylgruppe in der Allylstellung und ist deshalb Gegenstand eingehender Untersuchungen geworden.

Nach der Entdeckung der katalytischen Eigenschaften des Kupfer(I)oxids für diese Reaktion von Hearne und Adams /13/ wurden Ende der fünfziger Jahre die ersten technischen Prozesse auf der Basis eines Kupferoxidträgerkatalysators durchgeführt /14/. Die optimalen Bedingungen für die partielle Oxidation von Propen zu Acrolein an Cu_2O wurden dabei im Temperaturbereich $T = 320^\circ C - 400^\circ C$ durch die Wahl eines stark reduzierenden Reaktionsgemischs erreicht, wobei das Verhältnis Propen / Sauerstoff etwa 5 betrug. Allerdings hing das Optimum des stationären Betriebs sehr stark von der Konzentration und Temperatur ab. Schwankungen in den Betriebsbedingungen führten zu Änderungen des stationären Zustands des Katalysators /15/. Die Anlagen wurden so betrieben, daß die Umsätze im Reaktor bei 10 - 20 % lagen und das nicht umgesetzte Propen wieder zurückgeführt wurde. Die Selektivitäten an Acrolein betragen 60 - 80 % /14/-/16/. Neben Acrolein und Wasser entstehen durch Parallel- und Folgereaktion CO_2 und CO /15/, /17/ - /19/ gemäß dem vereinfachten Schema



Die Bildung von Acrolein verläuft unter den oben angegebenen Bedingungen nach erster Ordnung bezüglich der Sauerstoffkonzentration jedoch nullter Ordnung bezüglich der Propenkonzentration /17/, /18/, /20/. Aus der simultanen Beobachtung

der elektrischen Leitfähigkeit der Kupferoxidkatalysatoren und der Bildung von CO_2 und Acrolein wurde von Wood et al. /21/ geschlossen, daß Propen nur an Cu_2O zu Acrolein umgesetzt wird. Sie fanden, daß die Selektivität der Acroleinbildung mit steigendem Sauerstoffdefizit der Cu_2O -Phase zunahm, jedoch mit steigendem Sauerstoffüberschuß stark abnahm. Bei der Messung der Gewichtsänderung eines Kupferträgerkontakts in verschiedenen Mischungen aus Propen und Sauerstoff fanden Inui et al. /22/, daß es sich bei der Phase mit hoher Selektivität um ein Oxid der Zusammensetzung $\text{CuO}_{0,82}$ handelt, die in einem weiten Bereich der Gaszusammensetzung beobachtet wurde. Sie fanden ferner, daß sich die Gestalt der Teilchen mit dem Sauerstoffgehalt reversibel änderte. Diesen Befunden widersprechen in-situ-Untersuchungen von Funakoshi et al. /23/, in denen die Gewichtsänderungen von Aluminiumrohren, die Kupfer auf der gasdurchströmten Innenseite enthielten, bei verschiedenen Verhältnissen Propen/Sauerstoff im Temperaturbereich 580 - 620 K gemessen wurden. Nach ihrer Meinung erfolgt die Totaloxidation an Cu_2O , die partielle Oxidation an einem Katalysator, der neben Kupfer nur wenig Sauerstoff enthält. Da sie jedoch keinen höheren Sauerstoffgehalt als der Formel Cu_2O entspricht fanden, liegt die Vermutung nahe, daß ein Teil des Kupfers in den tieferen Lagen nicht oxidiert werden konnte. Läßt man diesen Anteil außer Acht, so sind die Abweichungen zu den oben dargelegten Befunden nicht mehr so gravierend.

Daß an Kupfer Propen nicht zu Acrolein umgesetzt wird, zeigten Aso et al. /24/ anhand von Reduktionsversuchen von Kupferoxid mit einer Mischung von 3% Propen in Helium. Dabei wurden bei der Reduktion von CuO zu Cu_2O Acrolein, CO_2 und H_2O gebildet, jedoch bei der Reduktion von Cu_2O zu Cu nur noch CO_2 und H_2O . Die partielle Oxidation des Propens verläuft in Reduktions-Oxidationsschritten der Katalysatoroberfläche /16/, wie sie von Mars und van Krevelen /25/ bei der Oxidation von Aromaten an V_2O_5 und vorher von Wagner und Hauffe /85/ bei der CO-Oxidation an NiO gefunden wurden.

Bei der Totaloxidation reagiert das Propen bevorzugt mit an der Oberfläche gebundenem Sauerstoff. Dies schlossen Boreskov et al. /26/ aus Untersuchungen der Adsorption von Propen und

Sauerstoff an verschiedenen Kupferoxidphasen und der Reaktionskinetik bei tiefen Drücken. Untersuchungen mit deuteriertem Propen /27/ und Propen mit ^{13}C in der Methylgruppe /28/ zeigten, daß bei der partiellen Oxidation ein Allylkomplex auf der Oberfläche gebildet wird, so daß die Reaktion in die vier Teilschritte (Abb. 13) zerlegt werden kann :

1. Adsorption des Propens an der Katalysatoroberfläche
2. Abspalten eines H-Atoms und Bildung eines π -Allylkomplexes
3. Reaktion des π -Allylkomplexes mit chemisorbierten bzw. Gittersauerstoff zu CO_2 und H_2O (Reaktion links) bzw. Acrolein und H_2O (Reaktion Rechts)
4. Desorption der Reaktionsprodukte

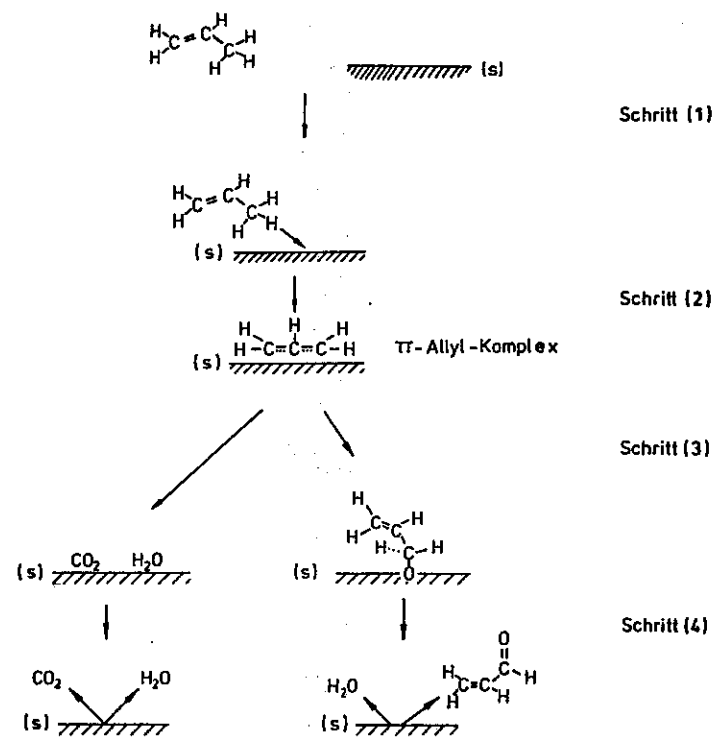


Abb. 13: Reaktionsschema der Propenoxidation nach /27/, /28/

Über Versuche zur Verbesserung der Selektivität an Acrolein durch geringe Zusätze von Promotoren wird in der Literatur wenig und nur in qualitativer Art berichtet. Eine Übersicht findet man in /28/ und /15/. So sollen Zusätze von Bi, P, S, Cl, Mo und W zum Festkörper zu einer Selektivitätsverbesserung führen, dagegen senken die Elemente Fe, Pb, Cr, Li und Ba die Selektivität. Eine Erhöhung der Selektivität um 5 - 10% und eine Verminderung der Desaktivierung bewirkte der Zusatz von Halogenverbindungen (Konzentration <0.02Vol%) zur Gasphase. Wasserzusatz bis zu 20% erhöht ebenfalls die Acroleinselektivität bei gleichzeitiger Abnahme der umgesetzten Stoffmenge. Dies wurde mit einer Blockierung der aktiven Zentren durch Wasser erklärt.

In neuerer Zeit wurde von Inui et al. /11/ der Einfluß der Dotierung mit den Edelmetallen Ag, Au und Rh untersucht (Fremdmetallgehalt < 0.5 Gew%). Danach beschleunigten diese Zusätze und dabei besonders Rh die Bildung der Cu₂O-Phase aus CuO. Während Ag und Au keinen Einfluß auf die Aktivität und Acroleinselektivität von Cu₂O zeigten, führte der Rh-Zusatz zu einer höheren Aktivität jedoch deutlich kleinerer Acroleinselektivität bei gleichem Umsatz und gleicher Kontaktbelastung. Die Wirkung der Zusätze wurde mit einem stabilisierenden Einfluß auf die reduzierte Cu₂O-Phase erklärt.

Bei der Interpretation der Kinetik wurde bislang jedoch kaum systematisch die von Wagner aufgezeigte Möglichkeit von Phasenänderungen, die durch die Reaktion herbeigeführt werden, in Betracht gezogen.

Ein Teil der in dieser Arbeit beschriebenen, das System Cu-O₂-C₃H₆ betreffenden Ergebnisse wurde bereits an anderer Stelle veröffentlicht /29/.

3.2. PROPENOXIDATION AN NICKELOXIDKATALYSATOREN

Über Untersuchungen der Propenoxidation an Nickeloxidkatalysatoren liegen keine Veröffentlichungen vor.

3.3. WASSERSTOFFOXIDATION AN NICKEL

Die H₂-Oxidation an Nickel stellt das bisher einzige isotherme Reaktionssystem mit einem Nichtedelmetallkatalysator dar, bei dem Oszillationen auftreten, die durch chemische Veränderung der Katalysatoroberfläche bedingt sind.

Als erste berichteten Belyaev et al. /30/ von Oszillationserscheinungen an Nickel. Sie untersuchten die H₂-Oxidation bei sehr kleinen p_{O₂} an einer Ni-Folie in einem isotherm bei 240°C betriebenen Durchflußreaktor. Dabei waren periodische Änderungen der Gaszusammensetzung mit der Frequenz 0.5 min⁻¹ im p_{O₂}-Bereich von 1 - 3 mbar beobachtet worden. Diese blieben auch noch nach einem 90%-igen Austausch des Wasserstoffs gegen Inertgas unbeeinflusst. Eine Temperaturerhöhung wirkte sich in einer Verschiebung des Oszillationsbereichs zu höherem p_{O₂} und einer Erhöhung der Frequenz aus. Aus diesen Beobachtungen schlossen sie, daß diese Vorgänge auf die Änderung der Oberflächeneigenschaften aufgrund einer chemischen Reaktion zurückzuführen sind.

In einer weiteren Arbeit zeigte Belyaev /31/, daß die Oszillationen unabhängig davon waren, ob der Katalysator zuvor mit H₂ reduziert oder mit O₂ oxidiert wurde. Die Vorbehandlung hatte nur einen Einfluß auf die Zeit, nach der die Oszillationen bei den entsprechenden Versuchsbedingungen auftraten. So dauerte es nach der Behandlung mit O₂ mehr als 15 Minuten bis Oszillationen auftraten, im anderen Fall nur 1 - 2 Minuten.

In einem weiteren Versuch wurde eine Nickelscheibe als Katalysator verwendet /32/ und neben der Gaszusammensetzung die Kontaktpotentialdifferenz (CPD) zwischen deren Oberfläche und einer damit leitend verbundenen, in Glas eingeschmolzenen Molybdänplatte gemessen.

Die Messung der Kontaktpotentialdifferenz zwischen der Nickeloberfläche und der in definierter Umgebung befindlichen Oberfläche des Referenzmetalls liefert Informationen qualitativer Art über den Oberflächenzustand.

Bei der Adsorption von Gasmolekeln an der Metalloberfläche der Meßseite tritt eine Änderung der CPD durch den Aufbau einer Dipolschicht der Adsorptionsmolekeln auf /33/.

Dies nutzten Belyaev et al. Sie beobachteten bei der H_2 -Oxidation an der Ni-Scheibe sowohl Oszillationen der Gaszusammensetzung als auch der Kontaktpotentialdifferenz /32/.

Sie erklärten das Auftreten der Oszillationen mit der Änderung der Aktivierungsenergie durch den Bedeckungsgrad.

Kurtanek et al. /34/ - /36/ zogen die Möglichkeit der Bildung eines Oxids auf der Nickeloberfläche in Betracht. Sie fanden, daß ein mit Sauerstoff vorbelegter Nickelfilm beim Ausheizen bei $450^\circ C$ wegen der Oberflächenoxidation eine stärkere Zunahme der Kontaktpotentialdifferenz erfuhr als es bei den reinen Sorptionsversuchen mit Sauerstoff und Wasserstoff der Fall war. Bei der H_2 -Oxidation beobachteten sie für $p_{O_2} < 10$ mbar Oszillationen, bei denen die Amplituden der Kontaktpotentialdifferenz größer waren als es der Differenz zwischen der oxidierten und reduzierten Nickeloberfläche entsprach. Eine Deutung dieses Befundes wurde nicht mitgeteilt.

Stoukides et al. /37/ haben die Sauerstoffaktivität während der Reaktion mit Hilfe der Elektromotorischen Kraft (EMK) gemessen. Hierbei befand sich das Nickel auf einem Festkörperelektrolyt aus ZrO_2 . Sie beobachteten ebenfalls Oszillationen der Gaszusammensetzung und der EMK bei $p_{O_2} < 18$ mbar. Einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit entsprach dabei eine Abnahme der Sauerstoffaktivität. Es treten demnach in begrenzten Bereichen der Temperatur und Konzentrationen Oszillationen auf bedingt durch Vorgänge, die auf ständiger Oxidation und Reduktion der Oberfläche beruhen.

4. EXPERIMENTELLES VORGEHEN

4.1. ZUSAMMENFASSENDER VERSUCHSPLAN

Die experimentelle Untersuchung der Kinetik der Oxidationsreaktionen wurde an Katalysatoren mit disperser Aktivkomponente auf einem Träger durchgeführt, in denen unter Reaktionsbedingungen Änderungen der Phasenzusammensetzung (Wechsel der Oxidationsstufe) möglich oder wahrscheinlich erschienen.

Bei den untersuchten Reaktionssystemen handelte es sich um $Cu-O_2-C_3H_6$, $Ni-O_2-C_3H_6$ und $Ni-O_2-H_2$.

Das Verhalten dieser Systeme wurde jeweils nur als Funktion von p_{O_2} bei $T = \text{const.}$ und $p_A = \text{const.}$ betrachtet. Nur im Falle der H_2 -Oxidation mußte eine Veränderung von p_{H_2} zugelassen werden: H_2 lag jedoch in großem Überschuß im System vor.

Unter Berücksichtigung der Anhaltswerte aus der vorangegangenen Arbeit /9/ sowie der Literatur wurden die Versuche gemäß folgender Vorgehensweise durchgeführt:

$Cu-O_2-C_3H_6$: Die Versuchstemperatur lag wie in /9/ bei 645 K (nur in einem Fall bei 690 K).

Bei dem Versuchszyklus wurde zunächst der Katalysator 17 h lang bei der Versuchstemperatur in Luft ausgeheizt, dann Propen zur Luft hinzugemischt ($p_{C_3H_6} = 50$ mbar, $p_{O_2} = 200$ mbar, Rest : N_2) und der stationäre Zustand abgewartet, d.h. es wurde solange gewartet, bis innerhalb von 2 h keine Konzentrationsänderungen in der Gasphase mehr zu beobachten waren. In dem anschließenden Zyklus mit konstantem $p_{C_3H_6}$ und konstantem T wurde der Sauerstoffpartialdruck schrittweise im Bereich $200 \text{ mbar} > p_{O_2} > 3 \text{ mbar}$ abgesenkt, dabei jeweils der stationäre Zustand abgewartet und schließlich (p_{O_2}) wieder stufenweise erhöht.

Um den Einfluß von $p_{C_3H_6}$ auf das kinetische Verhalten des Kontakts zu untersuchen, wurden entsprechende Versuchszyklen jeweils bei $p_{C_3H_6} = 30$ und 100 mbar und bei $T = 645$ K durchgeführt.

Ni-O₂-C₃H₆: Zur Untersuchung dieses Systems wurde ein Versuchszyklus mit gleicher Vorgehensweise wie im System Cu-O₂-C₃H₆ gewählt (T = 645 K).

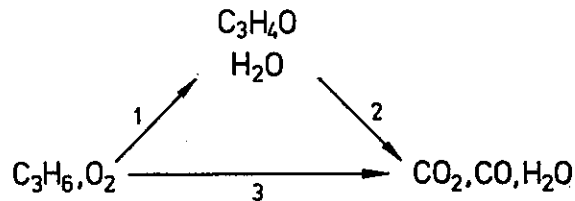
Ni-O₂-H₂: Bei diesen Untersuchungen wurde der Katalysator zunächst im H₂-Strom 14 h lang bei 400°C reduziert und dann bei 260°C in der daran anschließend durchgeführten Versuchsreihe der Sauerstoffpartialdruck im System durch Zugabe von Luft zum reinen H₂-Strom schrittweise von Null auf 80 mbar erhöht und schließlich wieder abgesenkt.

Bei dieser Vorgehensweise variierte der Molenbruch x_{H₂} im System zwischen 1.00 und 0.61 bzw. x_{O₂} zwischen 0.00 und 0.08.

Da der Zustand des Katalysators mittels der Zusammensetzung der Gasphase beobachtet werden sollte, war bei der Gestaltung der Experimente zu gewährleisten, daß Konzentrationsgradienten in der Gasphase so weit als möglich vermieden wurden. Nur dann ist die gemessene Zusammensetzung der Gasphase gleich derjenigen, die an der Aktivkomponente wirksam ist.

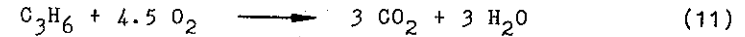
Als Beobachtungsgrößen dienten die Bildungsgeschwindigkeiten der einzelnen Produkte. Folgende Reaktionen traten in den jeweiligen Systemen auf:

Cu-O₂-C₃H₆: Bei der Umsetzung von Propen mit O₂ sind mehrere Reaktionen möglich, deren Verlauf dabei mit dem Schema



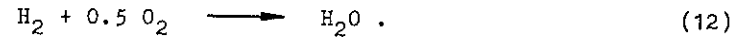
beschrieben werden kann. Während an CuO im wesentlichen nur die Totaloxidation r₃ stattfindet, beschleunigt Cu₂O die partielle Oxidation r₁. Die Bildung von Acrolein konnte so als Indikator für das Vorliegen der Cu₂O-Phase dienen.

Ni-O₂-C₃H₆: In diesem System wurde nur die Totaloxidation



beobachtet.

Ni-O₂-H₂: Die Umsetzung von H₂ mit O₂ verläuft gemäß der Gleichung (12)



4.2. BEOBSACHTUNGSGRÖßEN UND BILANZIERUNG

Zur Durchführung der Experimente wurde ein System mit Rückführung verwendet, wie es in Abb. 14 schematisch skizziert ist. ¹⁾

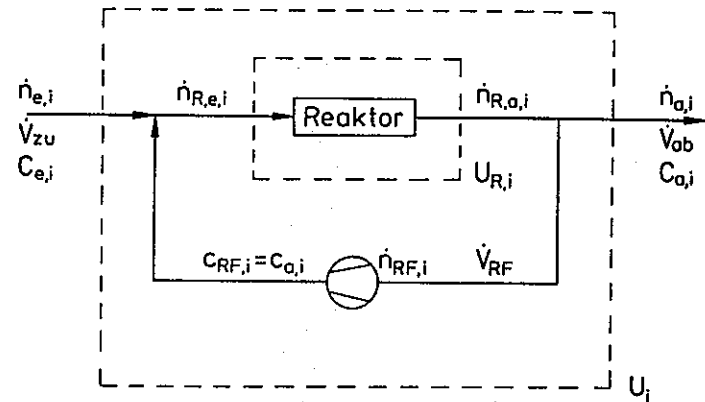


Abb. 14 : Bilanzraum des Kreislaufreaktors

Entsprechend der Wahl des Bilanzraumes läßt sich der Umsatz der Komponente i bezogen auf den Reaktor U_{R,i} und bezogen auf das Gesamtsystem (Kreislaufsystem) U_i definieren.

¹⁾ Eine ausführliche Beschreibung der Versuchsanlage befindet sich im Anhang (Kap. 8.1.).

α) Umsatz im Reaktor $U_{R,i}$

$$U_{R,i} = \frac{\dot{n}_{R,e,i} - \dot{n}_{R,a,i}}{\dot{n}_{R,e,i}} \quad (13)$$

β) Umsatz im Gesamtsystem U_i

$$U_i = \frac{\dot{n}_{e,i} - \dot{n}_{a,i}}{\dot{n}_{e,i}} \quad (14)$$

Die Größen zur Bilanzierung sind in Abb. 14 dargestellt.

Es besteht der Zusammenhang $\dot{n}_i = \dot{V} \cdot c_i$. Wenn \dot{V}_{zu} , \dot{V}_{ab} und \dot{V}_{RF} sowie $c_{e,i}$, $c_{RF,i}$ und $c_{a,i}$ bekannt sind, folgt aus Gleichung (14) der Umsatz $U_{R,i}$ im Reaktor.

In dem untersuchten System gilt näherungsweise $\dot{V}_{zu} \approx \dot{V}_{ab}$, so daß der Zusammenhang zwischen $U_{R,i}$ und U_i durch

$$U_{R,i} = U_i \cdot \frac{1}{1 + (1 - U_i) \cdot \dot{V}_{RF}/\dot{V}_{zu}} \quad (15)$$

wiedergegeben werden kann.

Der Reaktor wurde als Differentialreaktor betrieben, in dem die Umsätze $U_{R,i}$ kleiner als 10% bezüglich des Sauerstoffs bzw. kleiner als 2% bezüglich des Sauerstoffakzeptors (C_3H_6 , H_2) waren bei relativ hohen Umsätzen U_i bezogen auf das Gesamtsystem ($U_{O_2} < 0.45$ bzw. $U_{Akzeptor} < 0.10$).

4.3. BEEINFLUSSUNG DER MESSUNGEN DURCH DEN STOFFTRANSPORT

Die bezogenen Konzentrationsunterschiede der Reaktanten zwischen der freien Gasphase und der äußeren Teilchenoberfläche betragen weniger als 2%. Konzentrationsgradienten innerhalb der Katalysatorteilchen konnten aufgrund von Abschätzungen der Weisz-Zahl, die stets kleiner als 1 war, vernachlässigt werden (s. Anhang 8.8., 8.9.).

4.4. HERSTELLUNG UND KENNZEICHNUNG DER KATALYSATOREN

4.4.1. KATALYSATORTRÄGER

Zur Herstellung der Katalysatoren wurde ein inerte, makroporöser $\alpha-Al_2O_3$ -Träger mit einer kleinen spezifischen Oberfläche verwendet.

Seine physikalischen Daten sind:

Spezifische Oberfläche $s = 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$
 Porenvolumen $V_p = 0.17 \text{ cm}^3/\text{g}$
 mittlerer Porenradius $\bar{r} = 1.5 \cdot 10^3 \text{ nm}$

Eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme (REM) des Trägers zeigt Abb. 15a.

Zur Herstellung des Trägers wurde Pseudo-Böhmitpulver (Fa. Giuliani) mit einer 0.1 molaren Aluminiumnitratlösung (p.a. Fa. Merck), die 8.5% Hexaethylcellulose (HEC) enthielt, vermischt und 10 min. lang geknetet. Die zu Strängen verpreßte pastöse Masse wurde 24 h lang bei 25°C getrocknet, dann 2 h bei 500°C und 3 h bei 1500°C calciniert. Die Al_2O_3 -Stränge waren 1 cm lang und hatten einen Durchmesser von 3 mm.²⁾

4.4.2. MEßMETHODEN ZUR CHARAKTERISIERUNG DES TRÄGERS SOWIE

DER KATALYSATOREN

Die Messung der spezifischen Oberfläche des porösen Trägers erfolgte durch Stickstoffadsorption bei der Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff im Druckbereich $0.05 \leq p/p_s < 0.2$ nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET). Zur Reinigung der Oberfläche wurde die Probe 1 h bei 350°C und Drücken $p < 10^{-4}$ mbar ausgeheizt. Die Bestimmung des sorbierten N_2 erfolgte volumetrisch; als Platzbedarf des adsorbierten N_2 wurden $9.75 \cdot 10^4 \text{ m}^3/\text{mol}$ angenommen.

²⁾ Herrn D.I. Hammon danke ich für die Herstellung dieses Trägers.

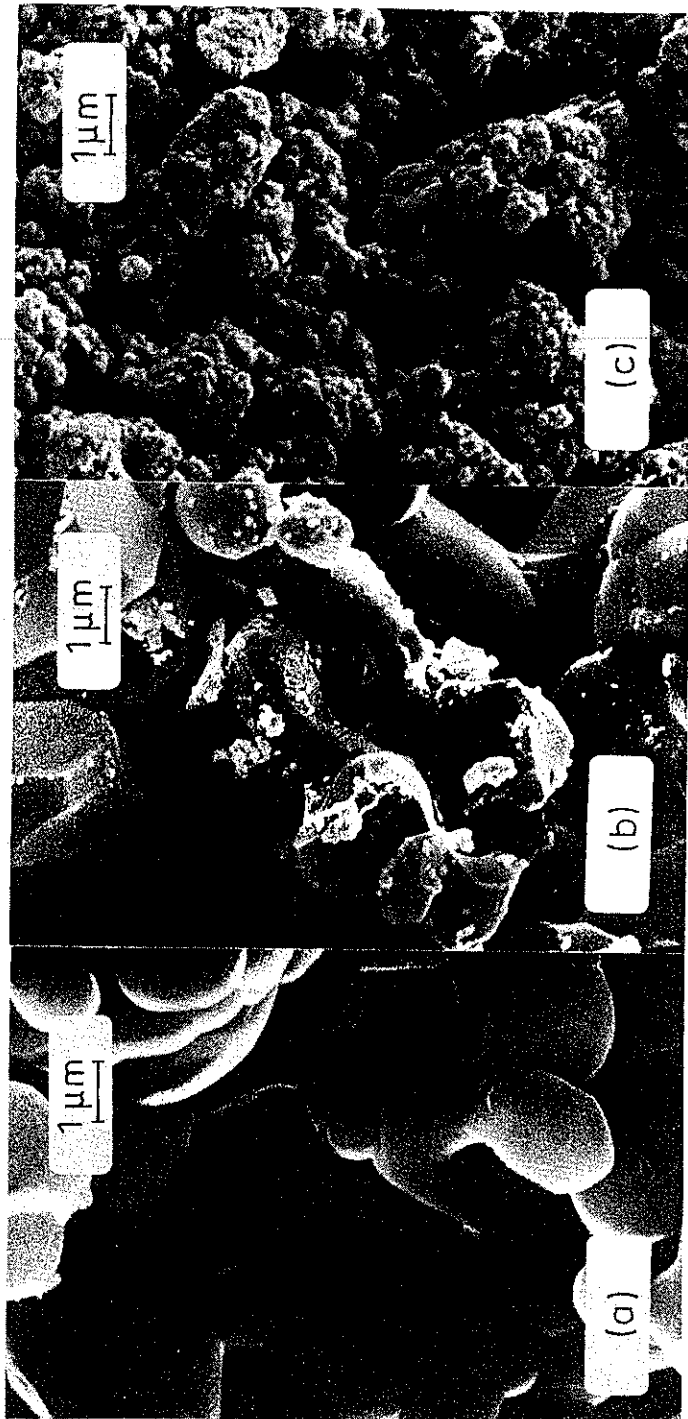


Abb. 15 : REM-Aufnahmen von a) α - Al_2O_3 -Träger, b) CuO-Imprägnierkontakt TK1, c) NiO-Schalenkontakt SK2

Das Porenvolumen V_p wurde durch Messung der Wasseraufnahme $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$ trockener Trägerteilchen (24 h bei 120°C im Trockenschrank) ermittelt (Tränken mit entsalztem Wasser, 24 h). V_p ergibt sich aus $(\Delta m_{\text{H}_2\text{O}} / \rho_{\text{H}_2\text{O}}) / m_{\text{Träger, trocken}}$.

Die Bestimmung der Porenradialverteilung erfolgte mit einem Quecksilberporosimeter (Serie 200, Carlo Erba) im Druckbereich 1 bis 2000 bar ($7500 \geq r/\text{nm} \geq 3$), wobei für jeden Meßpunkt eine Haltezeit von 1 min eingehalten wurde. Bei der Auswertung wurde ein Randwinkel von 141° zugrunde gelegt.

Die Bestimmung der aktiven Oberfläche der Kontakte war mit der Methode der selektiven Adsorption von NO oder CO aufgrund der sehr kleinen Oberflächen nicht möglich.

Zur Ermittlung der Größenordnung dieser Oberflächen konnte die von Scholten et al. /38/,/39/ vorgeschlagene Methode benutzt werden. Nach der Reduktion des CuO zu Cu mit Wasserstoff (1% H_2 in N_2) bei 673 K war es möglich, die Cu-Oberfläche mit N_2O bei 90°C zu Cu_2O zu oxidieren und anschließend die an die Oberfläche chemisch gebundene Sauerstoffmenge in einer erneut durchgeführten Reduktion mit der H_2/N_2 -Mischung durch die Messung der dabei verbrauchten H_2 -Menge quantitativ zu bestimmen.

4.4.3. HERSTELLUNG DER CuO-IMPRÄGNIERKONTAKTE

Bei der Herstellung der Imprägnierkontakte TK1 und TK3 wurde der Träger 19h lang in einer Lösung, die 1.65 mol/l $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ (Cu-Formiat) und 13 mol/l NH_3 enthielt, getränkt. Die der Außenfläche der Teilchen anhaftende Flüssigkeit konnte durch Abzentrifugieren (5 min) bei 2500 Umdr./min entfernt werden. Anschließend wurden die Teilchen 8 min lang bei 250°C in einem luftdurchströmten Rohrfen (Lineargeschwindigkeit $u = 80 \text{ cm/s}$) getrocknet und dann bei 450°C in Luft calciniert.

Abb. 15b zeigt TK1. Die Kontakte wiesen einen geringen Kupfergehalt (Tab. 2) und eine kleine Kupferoberfläche auf. Im Vergleich zur Oberfläche des Trägers ($0.5 \text{ m}^2/\text{g}$) ist die Kupferoberfläche des Kontakts TK1 mit $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ verhältnis-

Katalysator	Cu-Beladung B in Gew.%	spez. aktive Ober- fläche s m ² /g	Bemerkung
TK1	1.2 ± 0.03	0.4 ± 0.02	---
TK2	0.6 ± 0.03	0.4 ± 0.02	---
TK3	1.2 ± 0.03	---	Pd-Zusatz

Tab. 2 : Physikalische Daten der Cu-haltigen Katalysatoren;
elektrogravimetrische Bestimmung des Cu-Gehalts

mäßig hoch. Anhand der REM-Aufnahmen von TK1 (Abb. 15b)
wäre eine kleinere spezifische Oberfläche der Aktivkompo-
nente zu erwarten.

Unter der Annahme, daß die gemessenen spezifischen Oberflä-
chen der Realität entsprechen, kann diese Abweichung damit
erklärt werden, daß

- auf dem Träger noch kleinere CuO-Partikel vorhanden sind
als auf den REM-Aufnahmen zu erkennen sind
- die CuO-Teilchen nicht als kompakte Teilchen vorliegen
sondern mit einer zerklüfteten Oberfläche.

Im Fall des Katalysators TK3 enthielt die Imprägnierlösung
zusätzlich 0.008 mol/l Pd-acetat. Da dieser Kontakt ansonsten
nach der gleichen Rezeptur wie TK1 hergestellt wurde, ist zu
vermuten, daß der Kontakt TK3 die gleiche aktive Oberfläche
besitzt.

Bei der Herstellung des Kontakts TK2 wurde der Träger 19 h
lang in einer wässrigen Lösung von Kupfernitrat (1 mol/l
Cu²⁺) und Harnstoff (9.7 mol/l) getränkt. Die der Außen-
fläche der Teilchen anhaftende Flüssigkeit konnte durch
Abzentrifugieren (5 min.) bei 2500 Umdr./min. entfernt
werden.

Anschließend wurde der imprägnierte Träger in einem Auto-
klaven 7 h lang bei 87°C gehalten. Die dabei einsetzende
Hydrolyse des Harnstoffs bewirkte die Anhebung des pH-Werts,
so daß Kupferhydroxid im Porenraum des Trägers ausfiel.

Nach zehnmütigem Trocknen der Pellets bei 250°C in einem
von Luft durchströmten Rohrofen wurde der Vorläufer 14 h
lang bei 450°C calciniert.

Abb. 25a zeigt den so hergestellten Katalysator TK2.

Für diesen Katalysator TK2 wurde die gleiche Cu-Oberfläche
wie für TK1 bestimmt (Tab. 2). Auch hier wäre bei der Be-
trachtung von Abb. 25a eine kleinere spezifische Oberfläche
der Aktivkomponente zu erwarten.

Der Grund für die Abweichung liegt offenbar wieder daran,
daß auf dem Träger noch kleinere CuO-Partikel vorhanden sind
als auf den REM-Aufnahmen erkennbar und/oder daß die CuO-
Teilchen eine zerklüftete Oberfläche aufweisen (falls die
gemessenen Oberflächen die Realität wiedergeben).

Wenn die relative Oberflächenänderung bei der Reduktion des
CuO zu Cu für die beiden Kontakte TK1 und TK2 gleich war,
so haben beide Katalysatoren die gleiche Oberfläche.

4.4.4. HERSTELLUNG DES CUO-SCHALENKATALYSATORS SK1 MIT

MONODISPERSEN CUO-TEILCHEN

CuO wurde durch Zersetzen von Kupfernitrat (reinst, Fa. Merck)
bei 250°C dargestellt. Anschließend wurde das CuO-Pulver
mit destilliertem Wasser (m_{CuO}: m_{H₂O} = 1 : 3) 16 h lang
in einer Laborkugelmühle (Fa. Retsch) mit 50 Umdr./min.
gemahlen.

Aus 0.4 g dieser breiigen Masse und 25 ml destilliertem H₂O
wurde mit Hilfe eines Ultraschallbads eine Suspension
hergestellt. Nach dem Eintauchen der Trägerbruchstücke
(d ≈ 1.8 mm) in diese Suspension (ca. 1 s) wurden die
Teilchen in einer auf 150°C temperierten Porzellanschale
getrocknet.

Die Gewichtszunahme der Katalysatorteilchen im Vergleich zu den trockenen Trägerteilchen betrug 1.12 Gew.%. Die mittlere Schalendicke wurde mit Hilfe der Dichte $\rho_{\text{CuO}} = 6.48 \text{ g/cm}^3$, der Gewichtsbeladung und einer angenommenen Porosität $\epsilon = 0.4$ zu ca. $2 \mu\text{m}$ abgeschätzt.

REM-Aufnahmen dieses Kontakts zeigen (Abb. 25c), daß die Durchmesser der CuO-Partikel in dem engen Größenintervall $0.2 < d/\mu\text{m} < 0.3$ lagen. Zur Herstellung der einheitlichen Teilchengröße war nach dem Mahlprozeß keine Sedimentationstrennung nötig.

4.4.5. HERSTELLUNG DES NiO-SCHALENKONTAKTS SK2

Bei der Herstellung des Katalysators wurde von Nickeloxid (schwarz, reinst Fa. Merck) ausgegangen. Die Präparationsmethode war identisch mit dem Verfahren zur Herstellung des CuO-Schalenkontakts SK1. Der Gewichtsanteil an Nickeloxid des so präparierten Katalysators betrug 1.15 Gew.%. Die Schichtdicke wurde zu ca. $2 \mu\text{m}$ abgeschätzt ($\rho_{\text{NiO}} = 6.67 \text{ g/cm}^3$).

Abb. 15c zeigt eine REM-Aufnahme dieses Katalysators.

5. VERSUCHSERGEBNISSE

5.1. PROPENOXIDATION AN KUPFERHALTIGEN KATALYSATOREN

An etwa 2 mm großen Bruchstücken des Cu-haltigen Katalysators TK1 wurde die Propenoxidation bei 645 K und $p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 50 \text{ mbar}$ durchgeführt.

Zu Beginn des Versuchszyklus wurde von einer sauerstoffreichen ($p_{\text{O}_2} = 200 \text{ mbar}$) Gasmischung ausgegangen, bei der im wesentlichen nur die Totaloxidation zu CO_2 und H_2O nach Reaktion 3 im Schema von Seite 30 stattfand (Abb. 16). Der Startpunkt nach dem Ausheizen in Luft ist in Abb. 16 durch 0 gekennzeichnet; alle eingetragenen Meßpunkte waren stationär. Beim schrittweisen Erhöhen des Verhältnisses von Sauerstoffakzeptor zu -donator ($p_{\text{C}_3\text{H}_6}/p_{\text{O}_2}$) zeigten die Bildungsgeschwindigkeiten aller Produkte eine Abhängigkeit nullter Ordnung in p_{O_2} .

Eine grundlegende Veränderung des katalytischen Verhaltens trat beim Überschreiten des Verhältnisses $p_{\text{C}_3\text{H}_6}/p_{\text{O}_2} \approx 2$ auf; während $\dot{n}_{\text{CO}_2}/m_K$ von da an linear mit p_{O_2} abfiel, stiegen hingegen \dot{n}_{Acr}/m_K und \dot{n}_{CO}/m_K mit abnehmendem p_{O_2} stetig bis zum Maximum (bei $p_{\text{O}_2} \approx 10 \text{ mbar}$) an und fielen schließlich proportional zu $p_{\text{O}_2}^2$ ab.

Die Maximalwerte der Bildungsgeschwindigkeiten wurden nur auf dem "Rückweg" von dem minimalen Sauerstoffpartialdruck ausgehend erreicht. Das jeweilige Maximum lag für \dot{n}_{Acr} und \dot{n}_{CO} bei $p_{\text{O}_2} = 60 \text{ mbar}$ und für \dot{n}_{CO_2} bei $p_{\text{O}_2} = 160 \text{ mbar}$.

Die weitere Erhöhung des p_{O_2} im System über diese Werte hinaus bewirkte schließlich bei der Acrolein- bzw. CO-Bildung den Abfall auf den Ausgangswert, dagegen nahm die CO_2 -Bildung nur um ca. 30% bis zu einem Wert ab, der etwa 2.5 mal höher als der ursprüngliche Wert lag.

Nach dem anschließenden 18-stündigen Ausheizen in Luft war die CO_2 -Bildung nach dem erneuten Einstellen des Reaktionsgemischs um ca. 20 % niedriger als der in Abb. 16 dargestellte Endpunkt zeigt.

Während eines solchen Reaktionszyklus durchliefen sowohl \dot{n}_{Acr} als auch \dot{n}_{CO} eine geschlossene Hysterese, wohingegen die Hystereseurve der CO_2 -Bildung bei hohem p_{O_2} offen blieb.

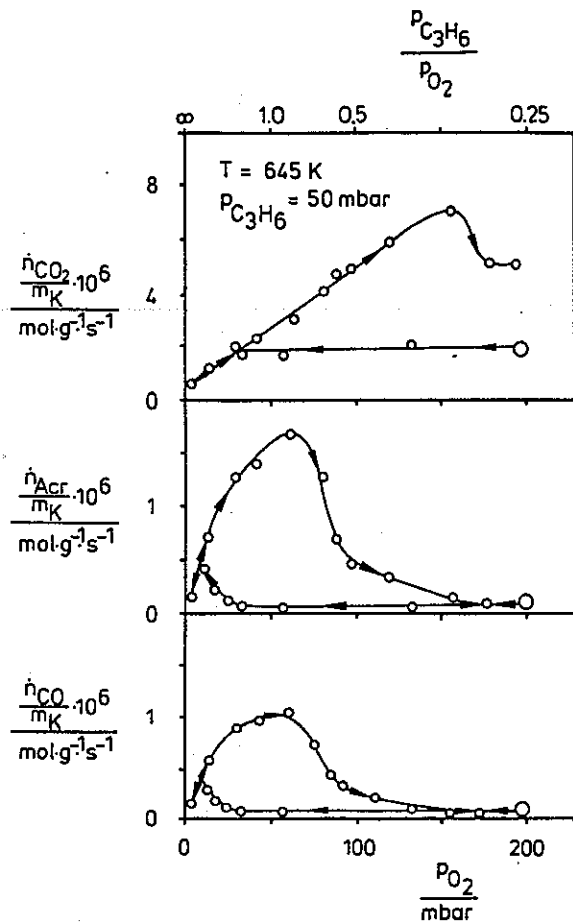


Abb. 16: Massenspezifische stationäre Bildungsgeschwindigkeit für CO_2 , Acrolein und CO bei der Propenoxidation an TK1 für die zyklische Variation von p_{O_2} . Der Startpunkt ist mit 0 gekennzeichnet. Die Schrittfolge ist durch Pfeile markiert

Die CO -Bildung beschrieb eine Kurve, deren Verlauf stets vergleichbar zu der von \dot{n}_{Acr} war. Bezüglich ihres Werts im untersuchten p_{O_2} -Bereich bei 645 K galt näherungsweise $\dot{n}_{CO} = 0.65 \dot{n}_{Acr}$. Sie liefert im Vergleich zur Acroleinbildung keine weitere

Information, so daß auf deren weitere Darstellung verzichtet wird.

Daß das qualitative Muster des Hysteresephänomens nicht wesentlich von der Präparationsmethode abhängt, ist in Abb. 17 zu erkennen.

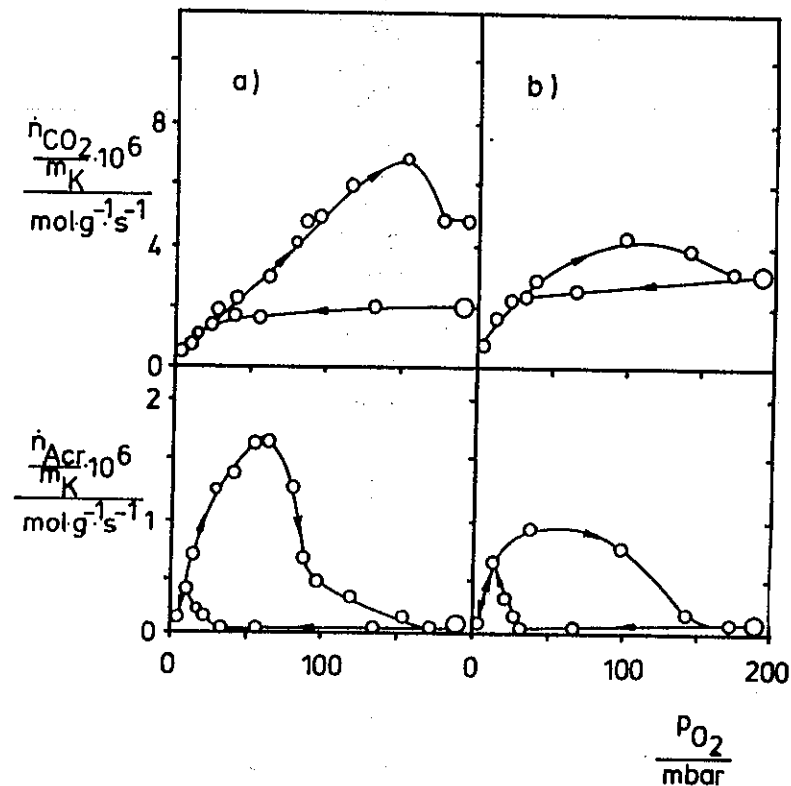


Abb. 17 : Acrolein- und CO_2 -Bildungsgeschwindigkeit stationärer Zustände bei der Propenoxidation an den Katalysatoren TK1 (a) und TK2 (b) bei zyklischer Veränderung des p_{O_2}

Es sind darin die bei gleichen Bedingungen und gleicher Vorgehensweise beobachteten \dot{n}_{Acr} und \dot{n}_{CO_2} für die Kontakte TK1 (a) und TK2 (b) dargestellt. Beide Katalysatoren haben die gleiche spezifische Oberfläche (s. Kap. 4.4.3.). Beim Kontakt TK2 durchlaufen sowohl \dot{n}_{Acr} (Abb. 17) als auch

\dot{n}_{CO_2} vollständige Hysteresen in dem gleichen p_{O_2} -Bereich wie \dot{n}_{Ac} bei TK1.

Wiederum befindet sich das Maximum von \dot{n}_{CO_2} bei einem höheren p_{O_2} als das Maximum von \dot{n}_{Ac} . Die Maximalwerte liegen um ca. $30\% \div 40\%$ unter denen für den Katalysator TK1.

Bildet man das Verhältnis der nach Reaktion 1 (Bezeichnung siehe Seite 30) in der Zeiteinheit gebildeten Acroleinmenge zu der nach den Reaktionen 2 und 3 zu CO und CO_2 in der Zeiteinheit umgesetzten Propenmenge, so erhält man ein Größe κ .

$$\kappa \equiv \frac{\dot{n}_{Ac}}{1/3 \cdot (\dot{n}_{CO_2} + \dot{n}_{CO})} \quad (16)$$

Diese Größe sollte von der Ausdehnung der aktiven Oberfläche und der dadurch bestimmten volumen- und massenspezifischen Aktivität des Katalysators unabhängig sein und allein durch die chemische Natur der aktiven Komponente bestimmt werden. Denn die dimensionslose Größe κ stellt das Verhältnis der Geschwindigkeiten von zwei parallel an der gleichen Katalysatoroberfläche ablaufenden Reaktionen dar.

κ beschreibt ebenfalls eine geschlossene Hysterese im Verlauf eines Zyklus (Abb. 18). Die Maxima von κ befinden sich im Vergleich zu denen der Acroleinbildung bei kleineren p_{O_2} . Während das Maximum von κ für TK1 nur auf dem von geringeren Sauerstoffpartialdrücken ausgehenden Kurvenast für ansteigenden p_{O_2} in der Gasphase erreicht wird, fällt bei dem Katalysator TK2 das Maximum von κ für abnehmenden p_{O_2} mit dem für steigenden p_{O_2} zusammen.

Die in Abb. 18 dargestellten Hysteresekurven von κ zeigen vier charakteristische Punkte, die in der verallgemeinerten Betrachtung von κ in Abb. 19 mit a, b, d und e bezeichnet sind. Diese Punkte liegen für $T = 645\text{ K}$ in den in Tab. 3 angegebenen

Punkte	a	b	d	e
p_{O_2} / mbar	25 - 35	10 - 30	15 - 35	120 - 150

Tab. 3 : p_{O_2} -Bereich der charakteristischen Punkte von κ

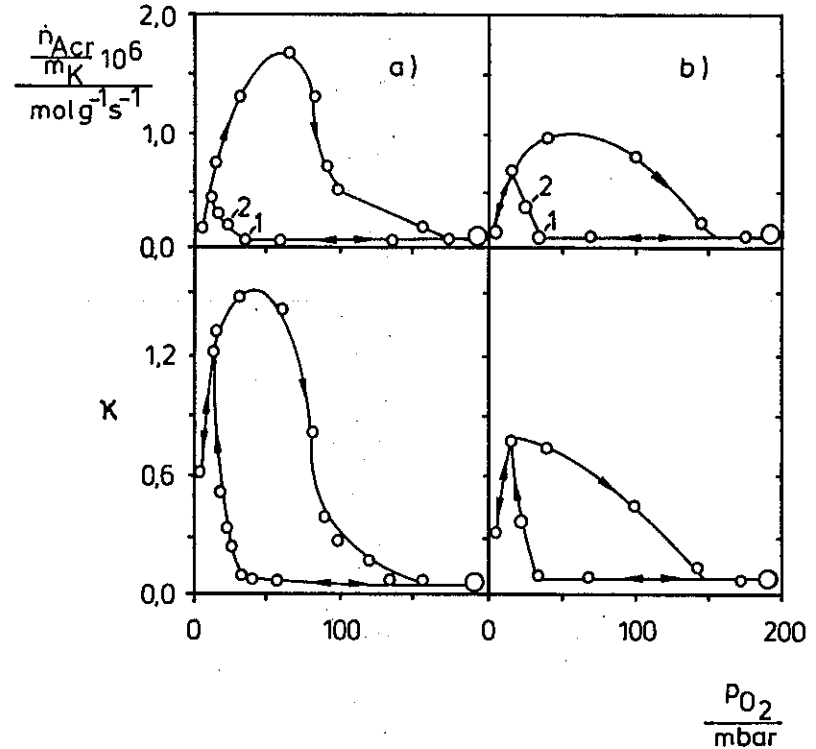


Abb. 18 : Stationäre \dot{n}_{Ac} sowie die "relative Produktverteilung" κ bei der Propenoxidation an TK1 (a) und TK2 (b) bei der zyklischen Variation von p_{O_2}

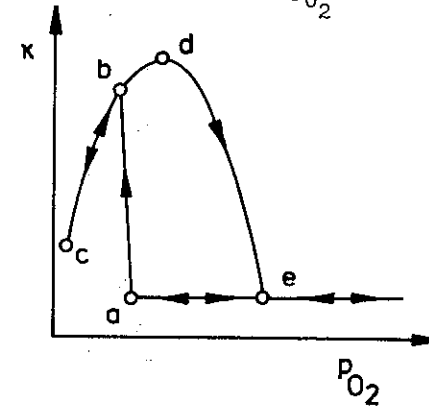


Abb. 19 : Allgemeine Darstellung von κ als Funktion des p_{O_2} . Der p_{O_2} -Bereich für die charakteristischen Punkte a, b, d und e ist in Tab. 2 angegeben.

Bereichen von p_{O_2} .

Die Hystereseschleife besteht aus zwei reversiblen und zwei irreversiblen Ästen. Zwischen a und e sowie c und d kann p_{O_2} in beliebiger Richtung verändert werden, ohne daß eine Abweichung der Meßwerte von der zuvor gemessenen Kurve auftritt. Demgegenüber hängen die Betriebspunkte in den Bereichen a-b sowie d-e von dem vorangegangenen Zustand und den aktuellen Betriebsbedingungen ab. Wird der Sauerstoffpartialdruck bei einem Betriebspunkt im Bereich a-b erhöht, so befindet sich der neue Meßpunkt innerhalb des Hysteresegebiets (Schritt 1 in Abb. 20). Nach dem "Zurückfahren" auf den ursprünglichen p_{O_2} -Wert (Schritt 2), wird der vorherige Betriebspunkt nicht mehr erreicht; κ liegt nach diesem p_{O_2} -Exkurs unter dem Ausgangswert.

Ein dazu analoges irreversibles Verhalten wird im Bereich d-e beobachtet.

Dieses Verhalten hat zur Folge, daß selbst kurzzeitige Systemstörungen in den Bereichen a-b und d-e die Lage des stationären Betriebspunkts beeinflussen.

Die Zeiten bis zur Einstellung des stationären Zustands nach Änderung von p_{O_2} sind auf den Kurvenästen a-b, d-e wesentlich länger als auf den anderen Linien der Hystereseschleife und betragen im Einzelfall bis zu 50 h. In den anderen Bereichen war der stationäre Zustand nach spätestens 10 h erreicht. Demnach war zum Durchlaufen eines Reaktionszyklus mit ca. 10 Meßpunkten mindestens eine Woche ununterbrochenes Experimentieren nötig.

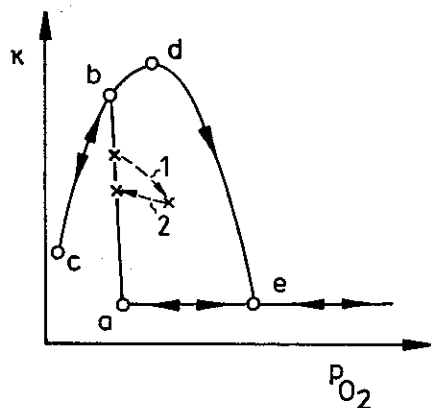


Abb. 20 : Darstellung des stationären Verhaltens von κ bei einem p_{O_2} -Exkurs im Gebiet a-b

5.1.1. BESTIMMUNG DER FESTKÖRPERZUSAMMENSETZUNG

a) Messung des Sauerstoffgehalts des Katalysators an ausgewählten Stellen der Hysterese

Die Bestimmung der Festkörperzusammensetzung der Aktivkomponente an bestimmten stationären Betriebspunkten in den einzelnen Abschnitten der Hysterese wurde mit dem Kontakt TK1 in der im Anhang (Kap. 8.3.) beschriebenen Anlage durchgeführt.

Dazu wurde zunächst der Sauerstoffgehalt des in Luft ausgeheizten Kontakts als Bezugsmenge bestimmt. Nach dem Ausheizen in Luft (18 h) bei 645 K und dem Abkühlen im N_2 -Strom auf 350 K wurde der Katalysator mit einem Gemisch aus 1% H_2 in N_2 bei 673 K zu Cu reduziert und die dabei verbrauchte H_2 -Menge bestimmt. Mit Kenntnis der verbrauchten H_2 -Menge und der Kupferbeladung des Kontakts ergab sich die Zusammensetzung der Aktivkomponente zu CuO.

Nach der Reoxidation (18 h) des Katalysators in Luft bei 645 K wurde die Versuchsreihe bis zu dem ausgewählten Betriebspunkt abgefahren. An diesem stationären Meßpunkt wurde das Reaktionsgemisch durch N_2 ersetzt, das System abgekühlt auf 350 K und schließlich wiederum den Wasserstoffverbrauch bei der oben beschriebenen Reduktion zu Cu bestimmt.

Bei der Umwandlung des Festkörpers von dem Zustand a in den Zustand b (Bezeichnung gemäß Abb. 19) nahm der Sauerstoffgehalt auf etwa die Hälfte ab (Abb. 21).

Im weiteren Verlauf des Zyklus lag zwischen c und d ein sauerstoffarmes Kupfer(I)oxid der globalen Zusammensetzung $CuO_{0.49}$ vor. Zwischen d und e stieg der Sauerstoffgehalt wieder an, jedoch erst nach dem Überschreiten des Maximums der Acroleinbildung. Der Sauerstoffgehalt lag darin mit $CuO_{0.56}$ zwischen den beiden stöchiometrischen Zusammensetzungen der Oxide CuO und Cu_2O . Ob es sich dabei um ein sauerstoffreiches Kupfer(I)oxid handelte oder ob beide Oxide auf dem Träger vorlagen, kann aufgrund dieser Methode nicht gesagt werden.

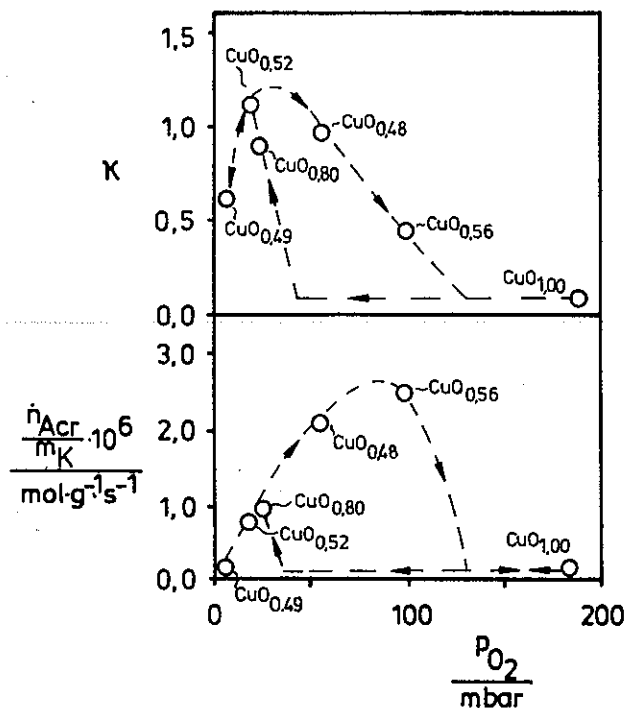


Abb. 21 : Durch Sauerstofftitration bestimmte globale Zusammensetzung des Kupferoxidkatalysators TK1 an verschiedenen stationären Betriebspunkten ($T=645\text{ K}$, $p_{C_3H_6}=50\text{ mbar}$)

b) Beobachtung der Katalysatorfarbe im Verlauf eines Reaktionszyklus bei 645 K

Die visuelle Betrachtung des Katalysators durch ein kleines Fenster in der Reaktorummantelung zeigte, daß der sauerstoffarme Katalysator mit der Zusammensetzung $CuO_{0.49}$ eine rötlich-braune, der Katalysator in den anderen Bereichen der Hysterese eine schwarze Farbe aufwies (Abb. 22). Der Farbwechsel von rot zu schwarz erfolgte erst nach Erreichen des Maximums der Acroleinbildung.

Die Bestimmung des Oxidationsgrads über den H_2 -Verbrauch bei der Reduktion und die Farbbeobachtungen zeigen, daß das Hystereseverhalten des Reaktionssystems durch den Phasenwechsel CuO/Cu_2O bedingt ist. CuO ist in den Bereichen die

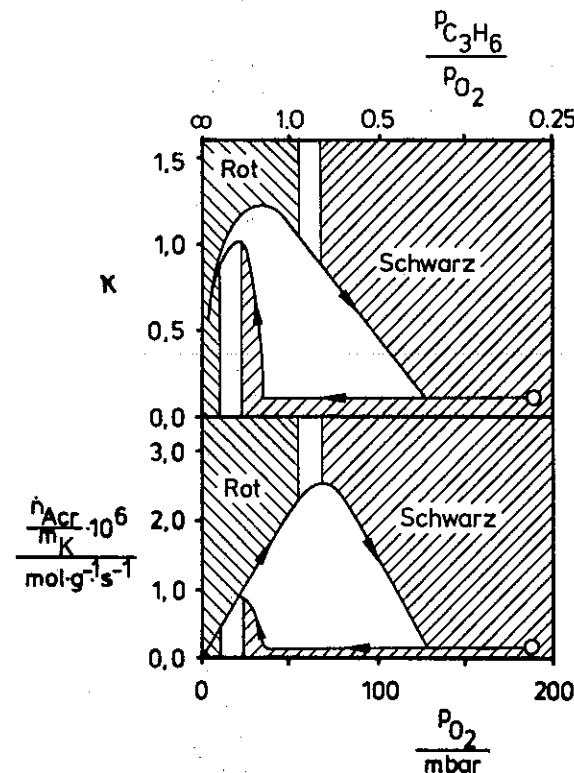


Abb. 22 : Beobachtung der Katalysatorfarbe im Verlauf eines Reaktionszyklus ($T = 645\text{ K}$, $p_{C_3H_6} = 50\text{ mbar}$). Der Farbumschlag Schwarz/Rot erfolgte nach Absenken des p_{O_2} von 17 auf 9 mbar, der Umschlag Rot/Schwarz nach Erhöhen des p_{O_2} von 53 auf 70 mbar.

stabile Katalysatorphase, in denen \dot{n}_{Acr} unabhängig von p_{O_2} ist. Die für die Acroleinbildung selektive Kupfer(I)oxidphase² der Zusammensetzung $CuO_{0.49}$ wird erst bei einem Verhältnis $p_{C_3H_6}/p_{O_2} > 3$ gebildet. Diese Phase liegt dann beim Erhöhen des p_{O_2} bis zum Maximum von \dot{n}_{Acr} vor. Dieser Befund steht im Einklang mit den anhand von Leitfähigkeitsuntersuchungen gemachten Aussagen von Wood et al. /21/.

c) Oxidation eines Cu-Rohres mit einer sauerstoffarmen Reaktionsmischung

Um Aufschluß über die mögliche Bildung von Cu im Bereich niedriger p_{O_2} zu erhalten, wurde das im Betriebszustand c (s. Abb. 19²) mit $x_{O_2} = 0.008$ und $x_{C_3H_6} = 0.05$ aus dem Reaktor austretende sauerstoffarme Reaktionsgemisch in einem zweiten Reaktor bei verschiedenen Temperaturen $T < 733$ K über ein blankes Kupferrohr geleitet. Bei allen Temperaturen war das Anlaufen d.h. die Oxidation des Kupferrohrs zu beobachten. Eine Reduktion des Cu_2O zu Cu bei kleinen p_{O_2} kann damit ausgeschlossen werden.

5.1.2. GRENZZYKLUS

Da die Bildungsgeschwindigkeiten $\dot{n}_i(p_{O_2})$ in zwei aufeinanderfolgenden Reaktionszyklen nicht immer identisch waren, erhob sich die Frage, ob den operationell definierten stationären Betriebspunkten langfristig zeitunabhängige Zustände zugrunde lagen. Für ein nicht-chaotisches Systemverhalten sollte eine ununterbrochene Folge von Reaktionszyklen mit einer Sequenz stets gleicher p_{O_2} bei konstantem T und konstantem $p_{C_3H_6}$ zu einem Grenzzzyklus² führen, in dem der Verlauf der $\dot{n}_i(p_{O_2})$ jeweils ein schließlich konstantes Muster annimmt.

Eine mit dem Katalysator TK1 bei 645 K und $p_{C_3H_6} = 50$ mbar durchgeführte Messung zeigte, daß ab dem dritten Zyklus ein Grenzzzyklus erreicht wird. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 23 anhand der relativen Produktverteilung κ dargestellt.

Während sich die für abnehmende p_{O_2} gemessene Teilkurve ab dem zweiten Zyklus nicht mehr änderte, war auf dem "Rückweg" bis zum dritten Reaktionszyklus eine zunehmende Aufweitung des Bereichs zu beobachten, in dem bevorzugt Acrolein gebildet wurde.

Auch bei den Versuchen mit TK2 und SK1 war erst ab dem dritten Zyklus ein jeweils konstantes Muster $\dot{n}_i(p_{O_2})$ zu beobachten. Aus diesem Grunde wird von allen in dieser²Arbeit dargestellten Versuchsreihen der mindestens dritte Reaktionszyklus wiedergegeben. Lediglich bei der Versuchsreihe mit $p_{C_3H_6} = 100$ mbar (Abb. 27) ist der erste Zyklus abgebildet.

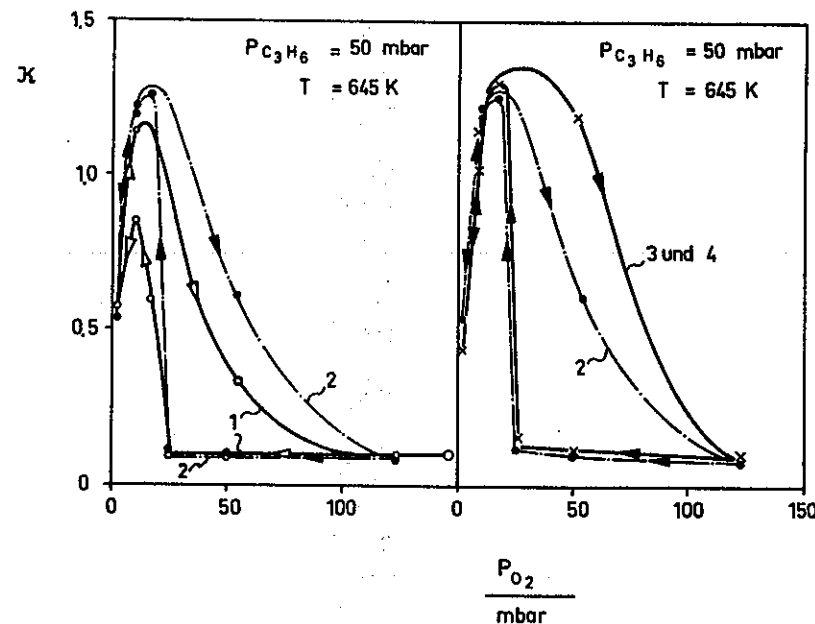


Abb. 23 : Entwicklung der Hystereseschleife von κ beim Durchlaufen von vier identischen Reaktionszyklen mit dem Kontakt TK1 bei $p_{C_3H_6} = 50$ mbar und $T = 645$ K. p_{O_2} wurde dabei zyklisch mit der gleichen Schrittfolge verändert. Die zeitliche Folge der Zyklen ist nummeriert.

5.1.3. TEILCHENGRÖßENEINFLUß DES KUPFEROXIDS AUF DIE

PHASENUMWANDLUNG

Bei der Propenoxidation an den Cu-haltigen Imprägnierkontakten TK1 und TK2 tritt die Hystereseseerscheingung bei zyklischer Variation von p_{O_2} , konstantem T und konstantem $p_{C_3H_6}$ auf. Sowohl bei dem²durch die Reduktion der Aktivkomponente CuO/Cu_2O erklärten Anstieg der Acroleinbildung (bzw. κ) mit abnehmendem p_{O_2} als auch bei dem durch die Reoxidation Cu_2O/CuO erklärten²Abfall von \dot{n}_{Acr} (bzw. κ) mit steigendem

p_{O_2} ändern sich \dot{n}_{Acr} (bzw. κ) im allgemeinen über ein Intervall von p_{O_2} und nicht sprunghaft.

Aufgrund der differentiellen Betriebsweise des Reaktors können Temperaturunterschiede zwischen den einzelnen Katalysatorkörnern der Schüttung und auch innerhalb eines Kornes sowie Konzentrationsgradienten der Reaktanten innerhalb des Katalysatorkorns bzw. längs der Schüttung (Anhang, Kap. 8.6. - 8.9.) als Ursachen für das Verschleifen außer Betracht gelassen werden.

Bei den Katalysatoren TK1 und TK2 ist anhand der REM-Aufnahmen (Abb. 15b, Abb. 25a) zu erkennen, daß die Teilchen der Aktivkomponente auf dem Träger in einer Größenverteilung mit einem Teilchendurchmesser $d < 1 \mu m$ vorliegen.

Zur Klärung der Frage, ob ein unterschiedlicher Einfluß der Teilchengröße der Aktivkomponente auf die Reduktion bzw. Oxidation der Festkörperoberfläche und damit auf die Stabilitätsgrenzen verschiedener Oxidationsstufen (Phasen) besteht, wurden zum Vergleich Versuche mit dem Katalysator SK1 mit nahezu monodisperser Aktivkomponente ($d_{CuO} \approx 0,25 \mu m$) durchgeführt. Bei der Verwendung dieses Kontakts SK1 werden die p_{O_2} -Bereiche des Anstiegs bzw. Abfalls von \dot{n}_{Acr} und κ enger (s. Abb. 24). Demnach scheint es, als sei das Verschleifen der Phasenübergänge bei den Imprägnierkontakten TK1 und TK2 auf die Partikelgrößenverteilung der Aktivkomponente zurückzuführen.

5.1.4. TOPOGRAPHISCHE ÄNDERUNG DER AKTIVKOMponente DURCH DIE

REAKTIONSZYKLEN

Bei der zyklischen Veränderung des Verhältnisses $p_{O_2}/p_{C_3H_6}$ wird die Aktivkomponente von CuO zu Cu₂O reduziert und ²und ³ dann wieder zu CuO oxidiert. Dabei änderte sich bei manchen Katalysatoren das Aussehen der Kupferoxidteilchen.

So lag die Aktivkomponente des TK2 nach vier Reaktionszyklen in Nadelform vor (Abb. 25b), während der Kontakt vor dem Einsatz als Katalysator nur kompakte CuO-Teilchen unterschiedlicher Größe aufwies (Abb. 25a). Im Falle des

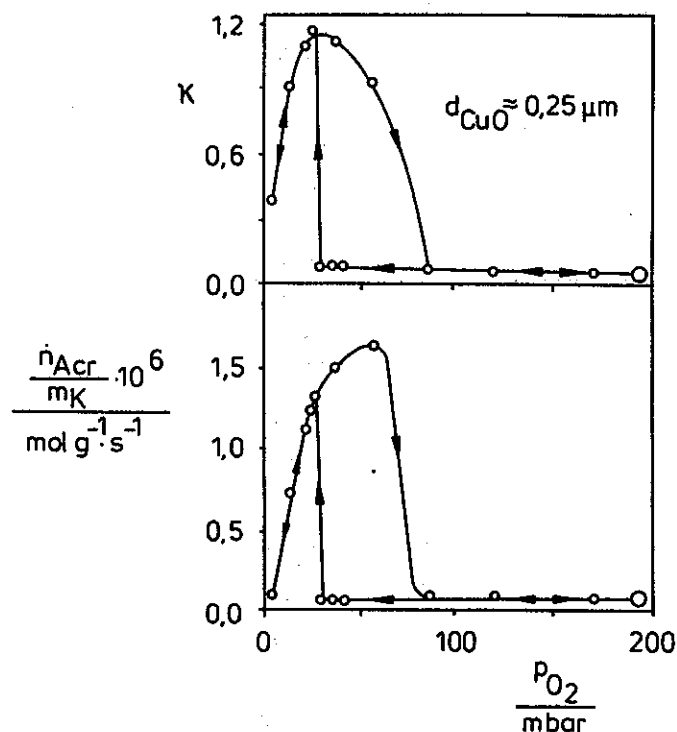


Abb. 24 : \dot{n}_{Acr} und κ am Katalysator SK1 (monodisperses CuO) bei zyklischer Variation des p_{O_2} ; $p_{C_3H_6} = 50$ mbar, $T = 645$ K

Schalenkontakts SK1 lagen die ursprünglich kugelförmigen CuO-Teilchen (Abb. 25c) nach viermaligem Reduzieren und Oxidieren in einer porösen Struktur mit vergleichsweise größeren und miteinander vernetzten Teilchen vor (Abb. 25d). Lediglich bei dem Kontakt TK1 wurde keine topographische Veränderung beobachtet.

5.1.5. TEMPERATURVARIATION

Die Erhöhung der Versuchstemperatur auf 690 K hatte eine deutliche Verschiebung des Hysteresebereichs zu höherem p_{O_2} zur Folge (Abb. 26). Die Reduktion des Festkörpers wurde

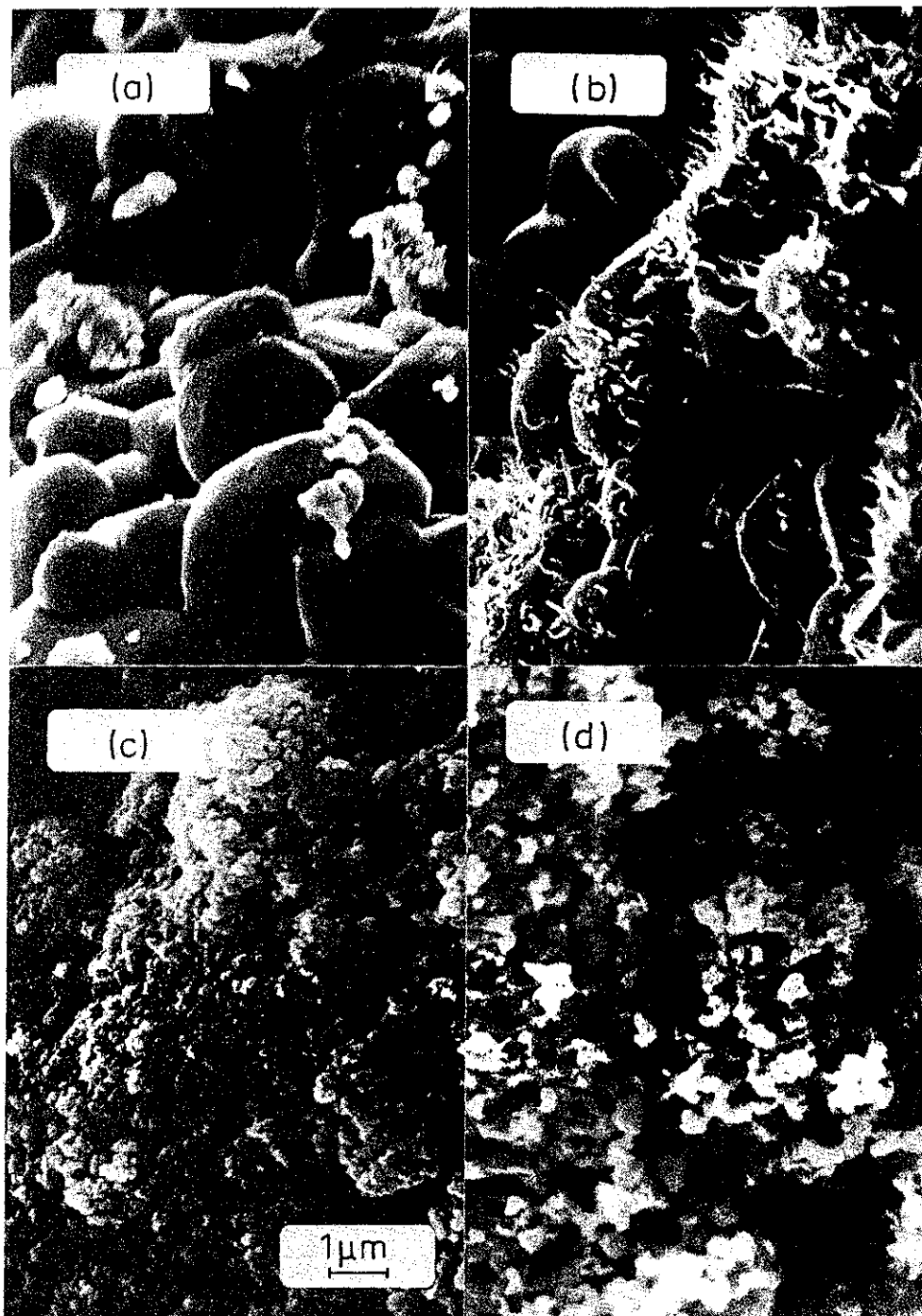


Abb. 25 : REM-Aufnahmen der CuO-Katalysatoren TK2 : a) vor den Reaktionszyklen, b) nach 4 Reaktionszyklen SK1 : c) vor den Reaktionszyklen, d) nach 4 Reaktionszyklen

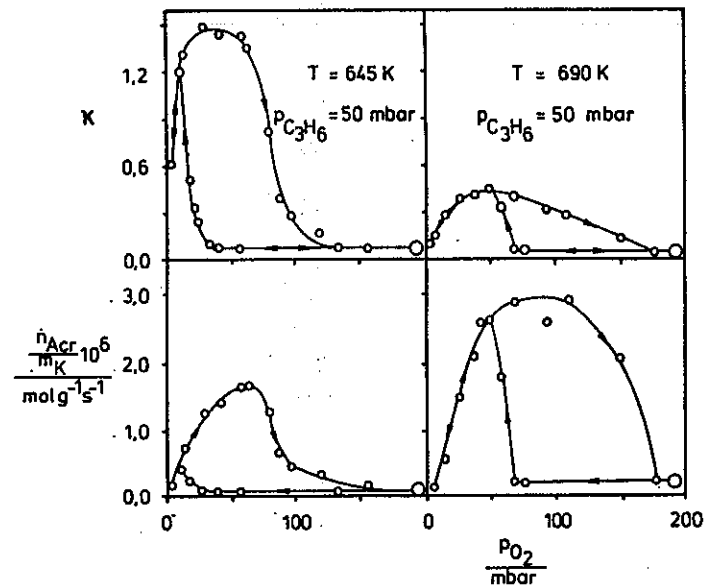


Abb. 26 : Propenoxidation an dem Kupferoxidkatalysator TK1 bei $T = 645\text{ K}$ und $T = 690\text{ K}$ und zyklischer Variation von p_{O_2} ; $p_{C_3H_6} = 50\text{ mbar}$

bei 690 K schon bei $p_{O_2} \approx 70\text{ mbar}$, die Reoxidation erst bei $p_{O_2} \approx 170\text{ mbar}$ beobachtet.

Bei der Temperaturerhöhung wurden nicht alle Reaktionen in gleicher Weise beschleunigt. Die Abweichung von κ wird im Bereich der Hysterese zwischen Hin- und Rückweg kleiner verglichen mit der bei 645 K beobachteten Abweichung.

Der stationäre Zustand stellte sich in den einzelnen Bereichen schon nach etwa $3/4$ der bei 645 K benötigten Zeit ein.

5.1.6. VARIATION DES PROPENPARTIALDRUCKS

Bei der Erhöhung des Propenpartialdrucks von 30 auf 50 mbar veränderte sich auch der Sauerstoffpartialdruck, bei dem die Umwandlung $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ eintritt (Abb. 27a, Tab. 4). Es wurde eine Verschiebung der Reduktionsgrenze um $\Delta p_{\text{O}_2} = 10$ mbar beobachtet.

$p_{\text{C}_3\text{H}_6}$ /mbar	Auftreten der Umwandlung nach dem Absenken von p_{O_2} /mbar	
	von	auf
30	18	15
50	33	25
100	26	22

Tab. 4 : Umwandlungsgrenzen der Reduktion von CuO als Funktion des Propenpartialdrucks

Ein wesentlich größerer Einfluß von $p_{\text{C}_3\text{H}_6}$ bestand dagegen auf dem "Rückweg". Die Erhöhung von $p_{\text{C}_3\text{H}_6}$ wirkte sich dabei in einer Erweiterung des Hysteresegebietes aus (Abb. 27a,b).

5.1.7. BEEINFLUSSUNG DER KINETISCH BESTIMMTEN STABILITÄTS-

BEREICHE DER KUPFEROXIDPHASEN DURCH ZUSÄTZE ZUR

GASPHASE ODER ZUM FESTKÖRPER

Die Bildung und Stabilität der Kupfer(I)oxidphase in diesem Ungleichgewichtssystem ist allein durch die Kinetik der Sauerstoffübertragungsreaktionen bestimmt. Folglich besteht im Prinzip die Möglichkeit, die Existenzgrenzen der Kupfer(I)-oxidphase zu verändern, wenn es gelingt, diese Reaktionen durch einen Zusatz einer an der Oxidation des Kohlenwasserstoffs unbeteiligten Gaskomponente (z.B. H_2) oder durch Dotierung der Aktivkomponente mit einem Edelmetall (z.B. Pd)

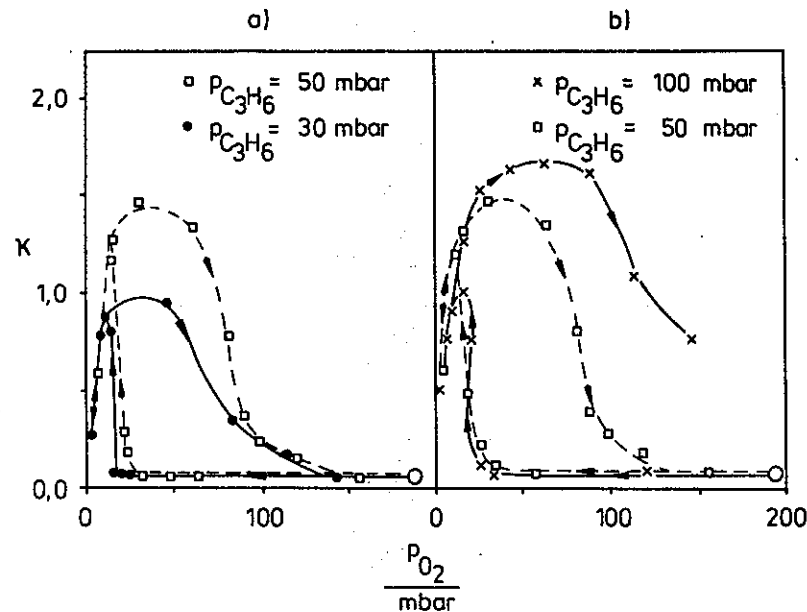


Abb. 27 : Relative Produktverteilung κ bei der zyklischen Variation von p_{O_2} für $T = 645$ K bei den Propenpartialdrücken von 30, 50 und 100 mbar. Der Katalysator war TK1

in für die Reduktion bzw. Oxidation der festen Phasen unterschiedlicher Weise zu beeinflussen.

a) H_2 -Zusatz zur Gasphase

Der Einfluß des H_2 -Zusatzes ($p_{\text{H}_2}/p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 1/10$) auf den Existenzbereich der Kupfer(I)oxidphase wurde bei zwei verschiedenen Propenpartialdrücken untersucht. Während bei den mit $p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 30$ mbar durchgeführten Versuchen der H_2 -Zusatz die Umwandlungsgrenze des CuO in Cu_2O zu einem um den Faktor 1.5 höheren p_{O_2} verschob, jedoch den weiteren Hystereseverlauf nicht beeinflusste (Abb. 28a), wird durch den Zusatz an H_2 bei $p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 50$ mbar nur eine geringfügige Verschiebung der Hystereseeschleife zu höheren Werten von p_{O_2} beobachtet (Abb. 28b).

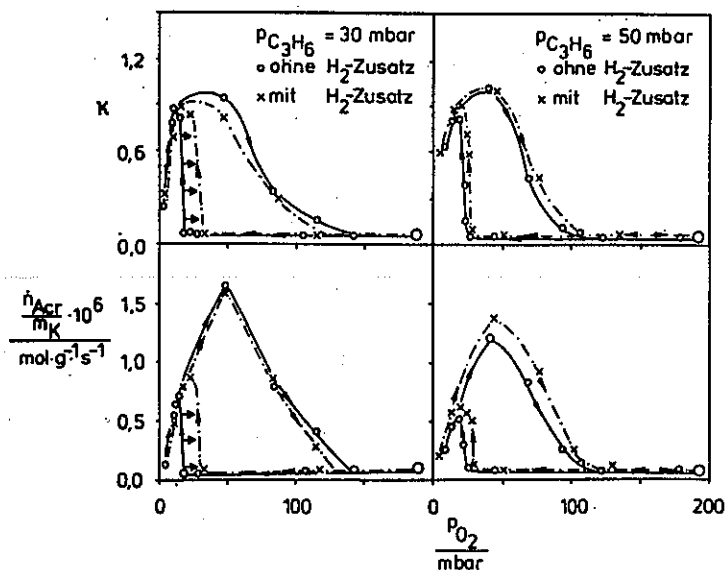


Abb. 28 : Einfluß des H₂-Zusatzes zur Gasphase im Verhältnis $\frac{p_{H_2}}{p_{C_3H_6}} = 1/10$ auf die Hystereseschleife bei $p_{C_3H_6} \approx 30$ mbar (a) bzw. 50 mbar (b); Kontakt TK1

b) Pd-Zusatz zur Aktivkomponente Kupferoxid

Zur Herstellung dieses Katalysators wurde eine Imprägnierlösung verwendet, die Pd²⁺- und Cu²⁺-Ionen im Verhältnis 5 : 1000 enthielt. Es war nicht möglich festzustellen, bis zu welchem Grad das Palladium im Kupferoxid eingebaut bzw. für die Gasphase zugänglich war. Daß sich zumindest ein Teil des Pd an der Oberfläche befand, spiegelte sich in der starken Herabsetzung der zur Reduktion im H₂-Strom (5% H₂ in N₂) erforderlichen Temperatur bei der temperaturprogrammierten Reduktion wieder (Abb. 29). Dabei wurde mit der im Anhang (Kap. 8.4.) beschriebenen Apparatur der Verbrauch an H₂ zur Reduktion des Festkörpers bei konstanter Aufheizgeschwindigkeit von $\dot{T} = 200^\circ\text{C/h}$ beobachtet. Die Abnahme der Konzentration

des H₂ im Gasstrom nach dem Reaktor im Vergleich zum Eintrittsgas wurde mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeit des Gases verfolgt. Die Brückenspannung U_B der Wärmeleitfähigkeitszelle (WLZ) ist bei konstantem \dot{V} des Gases ein Maß für den H₂-Verbrauch und damit für die Reduktionsgeschwindigkeit. Abb. 29 zeigt den qualitativen Reduktionsverlauf von TK3 (mit Pd dotiert) im Vergleich zu TK1.

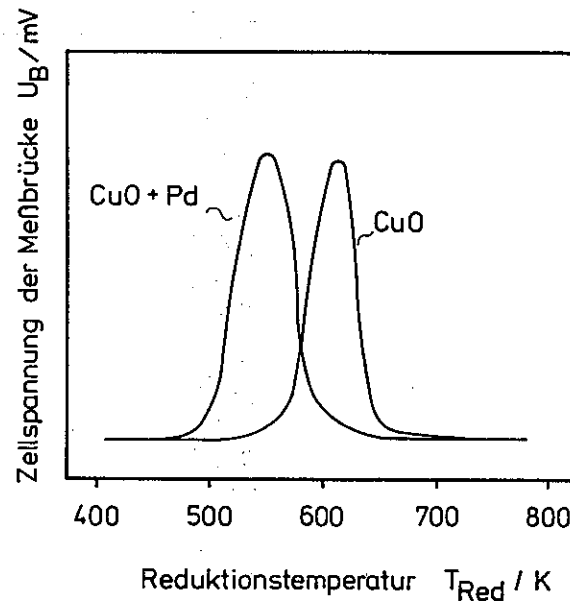


Abb. 29 : Reduktionsverhalten des TK1 (CuO) und TK3 (CuO + Pd) bei der temperaturprogrammierten Reduktion. Aufheizgeschwindigkeit : 200 K/h im Gasgemisch mit 5% H₂ in N₂.

Der Zusatz von Pd zum Katalysator zeigte einen deutlichen Einfluß auf das reaktionskinetische Verhalten des Kontakts (Abb. 30). So trat im Vergleich zu den undotierten Kontakten (s. Abb. 18) die Umwandlung von CuO zu Cu₂O am mit Pd dotierten Katalysator bei höherem p_{O₂} auf (s. Tab. 5). Ferner wurde das Maximum der Acroleinbildung auf dem "Rückweg" (p_{O₂} steigend) zu höherem p_{O₂} verschoben.

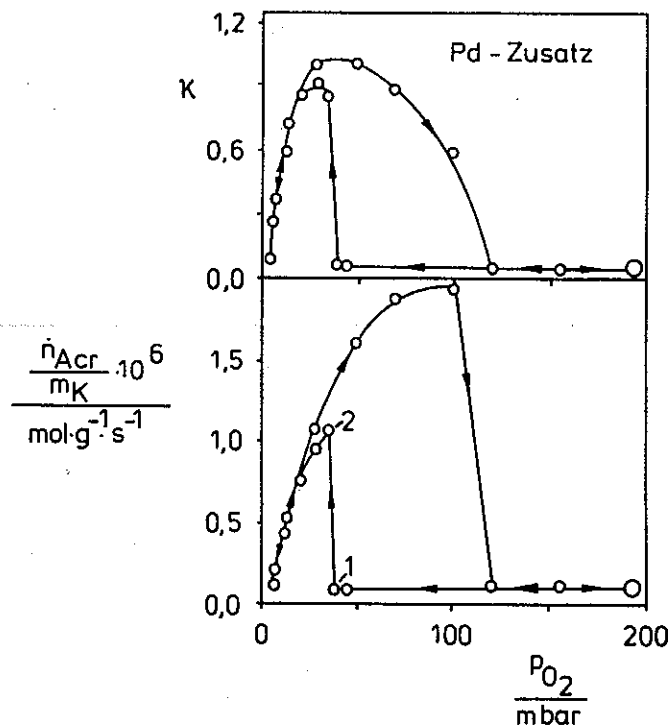


Abb. 30 : κ und \dot{n}_{Acr} von stationären Zuständen bei der Propen-oxidation an TK3 (zyklische Veränderung des p_{O_2}). Der Katalysator enthielt neben 1.5 Gew% $CuO/\alpha-Al_2O_3$ Pd im Verhältnis $n_{Pd}/n_{Cu} = 5/1000$. $p_{C_3H_6} = 50$ mbar und $T = 645$ K

Bezüglich \dot{n}_{Acr} wurden keine stationären Zwischenzustände in den Umwandlungsgebieten beobachtet. Die Zeiten bis zur Einstellung des stationären Zustands bei der Festkörperumwandlung waren doppelt so lange als bei den undotierten Kontakten. Das Muster jeder einzelnen Reaktionsgeschwindigkeit änderte sich ferner nach dem ersten Zyklus nicht mehr wesentlich. Da Pd eine stark aktivierende Eigenschaft auf Wasserstoff zeigt, war es naheliegend, in einem weiteren Versuch mit dem Pd-dotierten Katalysator der Gasphase H_2 ($p_{H_2} = 4.5$ mbar) zuzusetzen. Die dabei erhaltene Hysteresekurve war jedoch

Katalysator	Auftreten der Umwandlung nach dem Absenken von p_{O_2} /mbar		$p_{O_2}(\dot{n}_{Acr,max})$ mbar
	von Punkt 1	auf Punkt 2	
TK1 (Abb. 18a, ohne Pd)	33	25	65
TK2 (Abb. 18b, ohne Pd)	32	21	39
TK3 (Abb. 30, mit Pd)	37	34	99

Tab. 5 : Umwandlungsgrenzen der Reduktion $CuO \rightarrow Cu_2O$ sowie das Maximum der Acroleinbildung für die Katalysatoren TK1, TK2 und TK3

identisch mit der ohne H_2 -Zusatz zur Gasphase am gleichen Katalysator.

5.2. PROPENOXIDATION AN EINEM NICKELHALTIGEN KATALYSATOR

Bei der Oxidation von Propen in einem Gemisch variabler Sauerstoffkonzentration an dem Nickelschalenkatalysator SK2 bei 645 K wurde nur CO₂ und H₂O gebildet. Bei allen p_{O₂} am Katalysator ein. Die Geschwindigkeit der CO₂-Bildung in diesen stationären Zuständen war nahezu 1. Ordnung in p_{O₂} (Abb. 31).

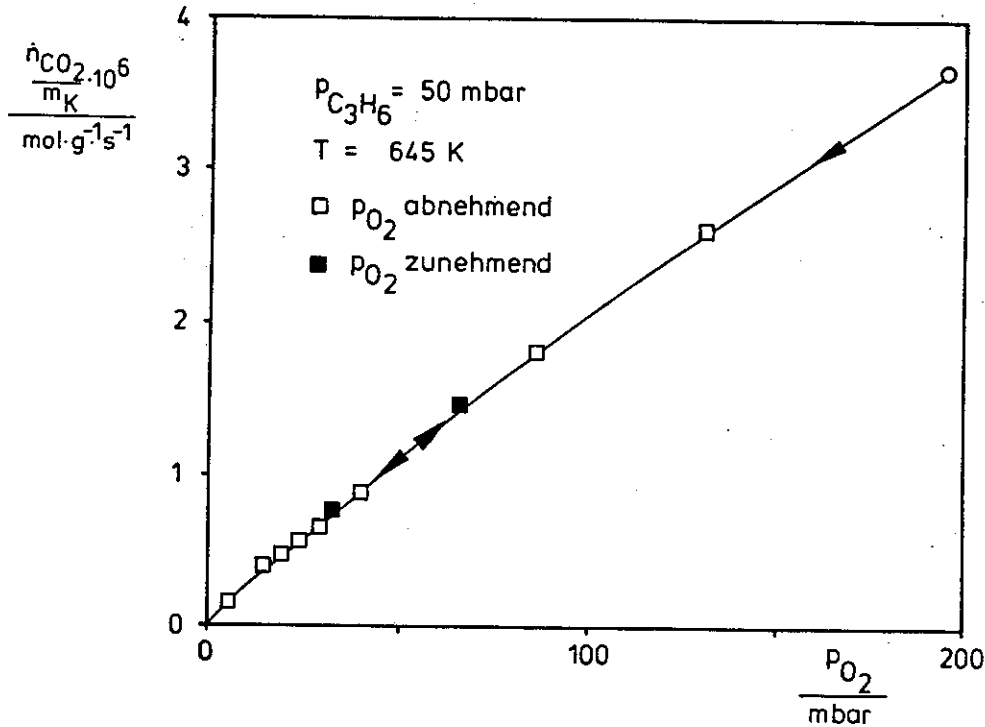


Abb. 31 : Stationäre CO₂-Bildungsgeschwindigkeit bei der Propenoxidation an SK2 bei der zyklischen Variation des p_{O₂}

5.3. WASSERSTOFFOXIDATION AN EINEM NICKELHALTIGEN KONTAKT

Die Reaktion von H₂ mit O₂ im Unterschub wurde an einem Nickelschalenkatalysator (SK2) bei T = 533 K untersucht. Der Katalysator lag als Nickeloxid vor, das sich in einer ca. 2 µm dicken Schale auf einem inerten makroporösen α-Al₂O₃-Träger befand.

Zu Beginn des Versuchs wurde der Kontakt 14 h lang im H₂-Strom bei 573 K reduziert, dann die Temperatur auf 533 K abgesenkt. Durch Zumischen von synthetischer Luft zum Frischgas wurde dann p_{O₂} im Kreislaufgas und damit auch am Reaktoreingang (p_{O₂,R,ein}) schrittweise von Null an erhöht. Bedingt durch diese Vorgehensweise fiel p_{H₂} im System mit steigendem p_{O₂} von anfänglich p_{H₂} = 1000 mbar stetig ab. Bei p_{O₂} ≈ 75 mbar im System betrug p_{H₂} ≈ 610 mbar, d.h. das Verhältnis p_{H₂}/p_{O₂} war größer als 8.

Der maximale Umsatz an O₂ im Reaktor betrug weniger als 3%. Die H₂O-Bildungsrate war bei Erhöhen von p_{O₂} bis auf 20 mbar dem Sauerstoffpartialdruck am Reaktoreingang p_{O₂,R,ein} proportional; das System war jeweils zeitunabhängig (Abb. 32a, stationäre Betriebspunkte □). In dem Bereich 20 < p_{O₂}/mbar < 70 konnten keine stationären Zustände beobachtet werden. Es lagen stattdessen im periodischen Wechsel "aktive" und "inaktive" Zustände (■) vor. Davon befanden sich die "aktiven" Zustände (n_{H₂O,max} bei p_{O₂,R,ein,min}) auf der Verlängerung der zu Beginn gemessenen Ursprungsgeraden. Die "inaktiven" Zustände lagen auf einer gekrümmten Kurve, deren Maximum bei p_{O₂} = 35 mbar lag und die für p_{O₂} > 60 mbar in eine Parallele zur p_{O₂}-Achse überging. Für p_{O₂} > 70 mbar arbeitete der Kontakt wieder zeitunabhängig, wobei die Betriebspunkte auf einer Parallelen zur p_{O₂}-Achse lagen.

Beim "Zurückfahren" in das Oszillationsgebiet traten erneut Oszillationen auf.

In einer Wiederholung der Versuchsreihe mit dem gleichen Katalysator unter gleichen Bedingungen (Abb. 32b) wurden in dem gleichen p_{O₂}-Bereich Oszillationen beobachtet. Dabei befanden sich die "aktiven" Betriebspunkte wieder auf der Ursprungsgeraden, während die "inaktiven" Zustände auf einer insgesamt leicht abfallenden Kurve lagen.

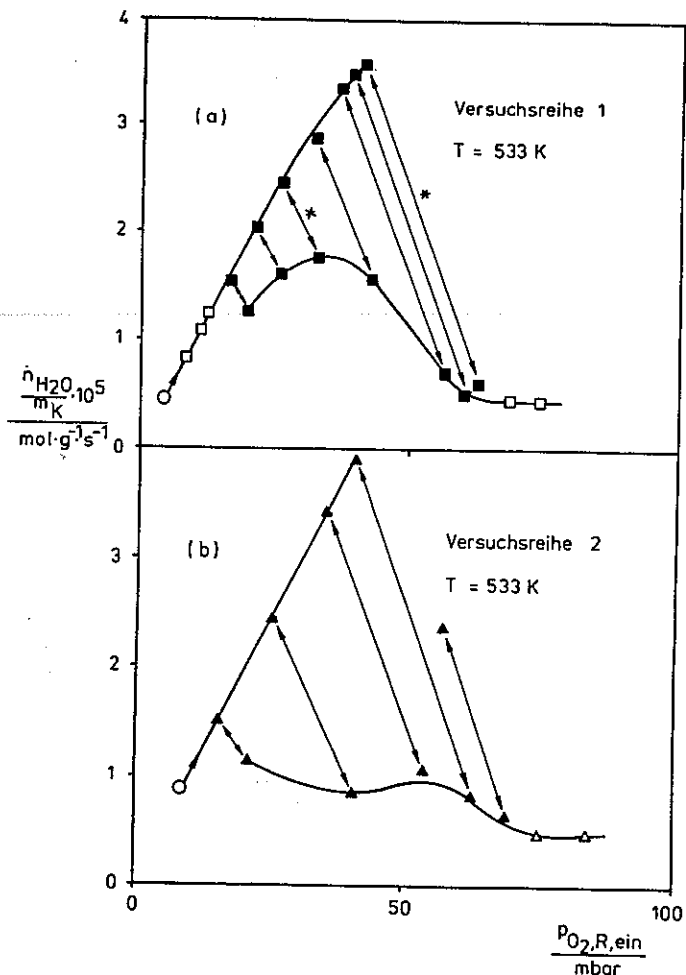


Abb. 32 : H₂O-Bildungsgeschwindigkeit als Funktion von p_{O₂} am Reaktoreingang bei der H₂-Oxidation am Nickelkatalysator SK2. Zustände stationär □, Δ und instationär ■, ▲; Startpunkt 0

Während der periodischen Schwankungen der Gaszusammensetzung bzw. H₂O-Bildungsgeschwindigkeiten wurden mit Hilfe des in die Katalysatorschüttung eintauchenden Thermoelements Oszillationen der Temperatur der Katalysatorteilchen aufgezeichnet, die mit der H₂O-Bildungsgeschwindigkeit in Phase verliefen. Ihre Amplitude betrug maximal 2 K.

Die Dauer einer Schwingungsperiode schwankte bei der Versuchsreihe 1 (Abb. 32a) in den meisten Zuständen um 5 ± 1 min; sie wich davon bei den beiden mit * gekennzeichneten Zuständen ab und betrug dort 10 ± 2 min. In der Versuchsreihe 2 (Abb. 32b) dagegen nahm die Zeit für eine Periode mit steigendem p_{O₂} zwischen 8 ± 1 min und 35 ± 1 min stetig zu. Abb. 33 zeigt eine Schreiberaufzeichnung der zeitlichen Änderung von x_{O₂},_{aus} des aus dem Kreislaufsystem austretenden Stoffstroms² (Meßstelle 8 in Abb. 39 im Anhang, Kap. 8.1.) an dem in Abb. 34 als A bezeichneten Betriebspunkt.

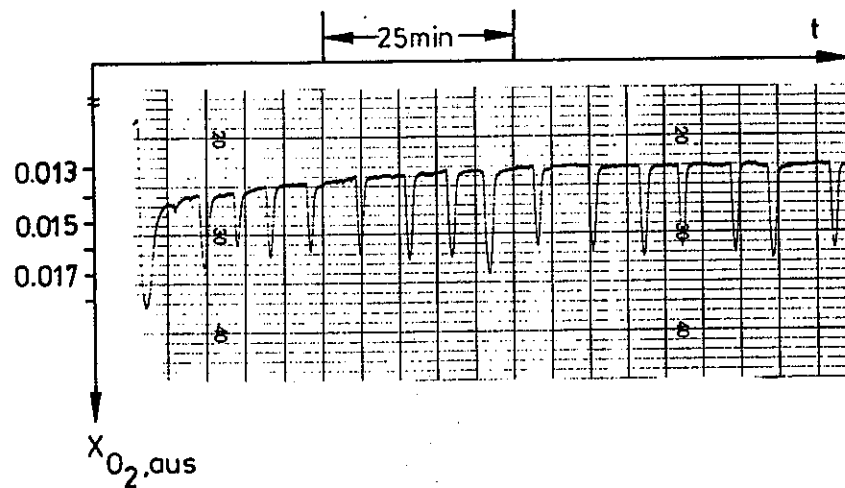


Abb. 33 : Schreiberaufzeichnung von x_{O₂} in dem aus dem Kreislaufreaktor austretenden Stoffstrom (Meßstelle 8 in Abb. 39)

Im Oszillationsbereich des Systems nahm die Dauer des relativ "inaktiven" Zustands mit p_{O₂} auf Kosten der Dauer des "aktiven" Zustands zu. Dies ist² in Abb. 34 schematisch dargestellt.

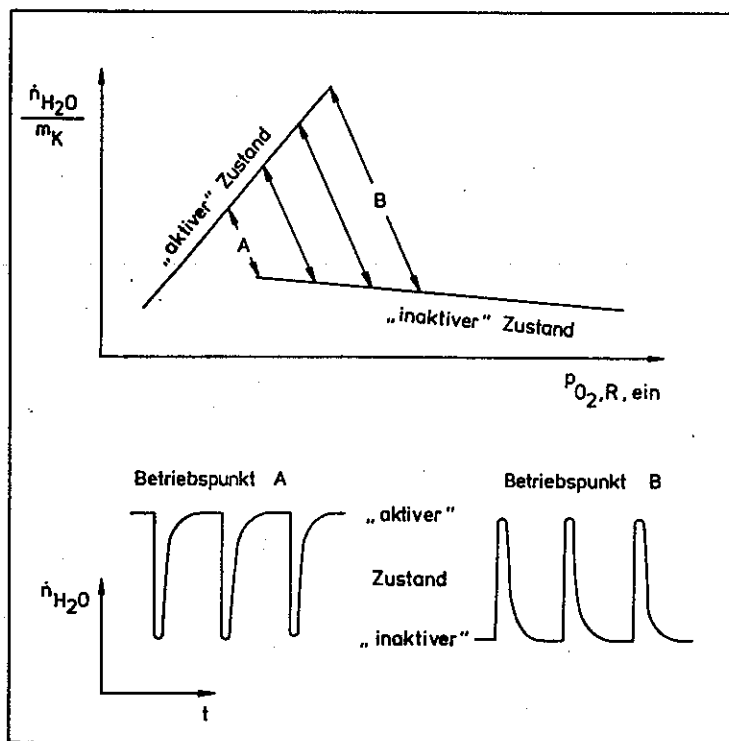


Abb. 34 : Schematische Darstellung des Musters der H_2O -Bildungsgeschwindigkeit als Funktion des p_{O_2} im Reaktor (oben) für 533 K und hohem H_2 -Überschuß $x_{H_2}/x_{O_2} > 8$. Beim Übergang vom Betriebspunkt A zu B nahm die Dauer des relativ "inaktiven" Zustands mit steigendem p_{O_2} auf Kosten der Dauer des "aktiven" Zustands zu.

6. DISKUSSION

6.1. TEMPERATUREINFLUß

Die untersuchten Oxidationsreaktionen von H_2 und C_3H_6 verlaufen stark exotherm. Deshalb ist zunächst die Frage zu klären, ob ein Einfluß von durch die Exothermie der Reaktionen bedingten Temperaturdifferenzen in der Schüttung oder in den Einzelkörnern des Katalysators vorhanden war. Abschätzungen (s. Anhang Kap. 8.6., 8.7.) für die Oxidation von Propen zeigen, daß die maximale Temperaturdifferenz innerhalb des Katalysatorkorns bzw. zwischen Kornoberfläche und freier Gasphase maximal 2 K bzw. 5 K betragen kann. Als Ursache für das Hystereseverhalten können deshalb thermische Effekte - wie sie beispielsweise im Fall der H_2 -Oxidation an CuO/Al_2O_3 /40/ oder der H_2 -Oxidation bzw. CO-Oxidation an Edelmetallkatalysatoren /41/, /42/ auftraten - ausgeschlossen werden.

Ein weiteres Indiz dafür, daß keine wesentlichen Temperaturgradienten innerhalb der Katalysatorschüttung bzw. auf den Körnern selbst auftraten, liefern die Versuche der Propenoxidation an monodispersen Kupferoxidteilchen auf $\alpha-Al_2O_3$, bei denen die Phasenänderung vollständig bei einem bestimmten p_{O_2} der Gasphase verlief. Temperaturinhomogenitäten, wie sie Schmitz et al. /43/ bei der H_2 -Oxidation an Pt mit Hilfe von IR-Thermogrammen zeigten, hätten in dem System mit monodispersen CuO-Teilchen zu einem Verschleifen der Phasenumwandlung geführt.

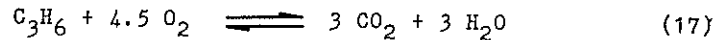
Diese Überlegungen bezüglich der Temperaturgradienten treffen auch auf die H_2 -Oxidation am Nickelkatalysator zu, da in diesem System die Temperaturdifferenzen zwischen Korn und Gasphase noch kleiner sind (Kap. 8.7.).

6.2. THERMODYNAMISCHE UND KINETISCHE BETRACHTUNG DER SYSTEME

Cu-O₂-C₃H₆, Ni-O₂-C₃H₆ UND Ni-O₂-H₂

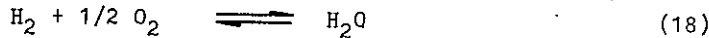
Der Zustand der Oberfläche des Katalysators kann hinsichtlich der aktiven Phase bei diesen Oxidationsreaktionen gemäß Wagner durch die Sauerstoffaktivität a_{O_2} charakterisiert werden, die durch die Kinetik der Sauerstoffaufnahme- bzw. abgabegeschwindigkeit bestimmt ist (s. Kap. 1). Die Sauerstoffaktivität a_{O_2} wurde definiert als der Sauerstoffpartialdruck einer "virtuellen" Gasphase, die mit der Katalysatoroberfläche im Gleichgewicht steht. Sie lag bei diesen Untersuchungen zwischen der Aktivität des Donatorsystems $a_{O_2}(D)$ (= p_{O_2} der Gasphase) und der des Akzeptorsystems $a_{O_2}(A)$.² Letztere ist gegeben durch den p_{O_2} , der

a) für die Reaktion



bei vorgegebenen $p_{C_3H_6}$, p_{H_2O} und p_{CO_2} im Fall der Propenoxidation

b) für die Reaktion



bei vorgegebenen p_{H_2O} und p_{H_2} im Fall der H₂-Oxidation im Gleichgewicht erhalten wird.

Diese beiden Grenzen sind in Abb. 35 für alle drei Reaktionssysteme in das entsprechende $\lg p_{O_2} - T$ - Diagramm eingetragen. Die zur Berechnung verwendeten Partialdrücke sind in Tab. 6 angegeben. Die Zusammensetzungen entsprechen einem Umsatz

System	$p_{C_3H_6}$ bar	p_{CO_2} bar	p_{H_2O} bar	p_{H_2} bar
Cu-O ₂ -C ₃ H ₆	0.049	0.003	0.003	---
Ni-O ₂ -C ₃ H ₆	0.049	0.0006	0.0006	---
Ni-O ₂ -H ₂	---	---	0.005	0.73

Tab. 6 : Partialdrücke zur Berechnung der Grenzen der Sauerstoffaktivität a_{O_2} in Abb. 35

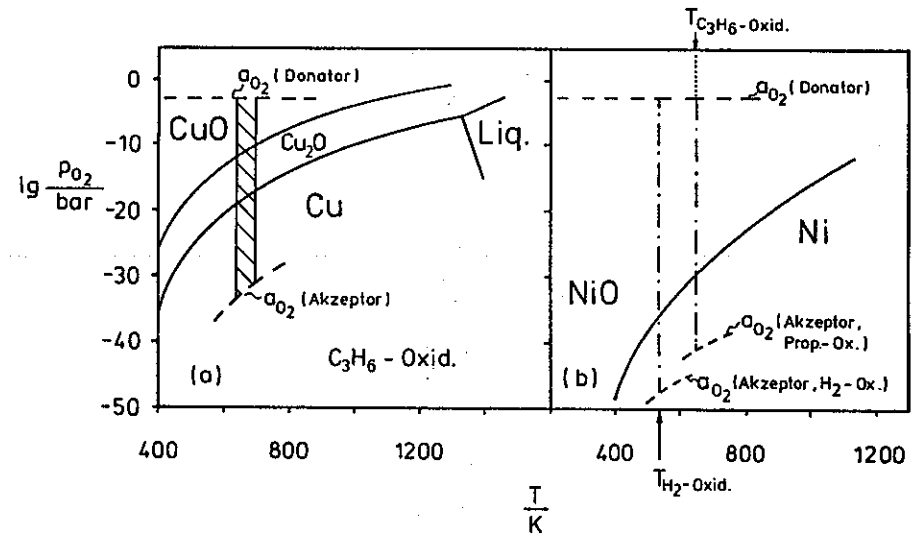


Abb. 35 : Phasendiagramme der Systeme Kupfer-Sauerstoff (a) und Nickel-Sauerstoff (b). Zwei feste Phasen koexistieren mit gasförmigen Sauerstoff jeweils entlang der durchgezogenen Linien. Die unterbrochenen und mit a_{O_2} (Donator) bzw. a_{O_2} (Akzeptor) bezeichneten Linien² stellen die obere bzw. untere Grenze der Sauerstoffaktivität des Katalysators in Berührung mit den Reaktanten O₂ + C₃H₆ sowie O₂ + H₂ bei der jeweiligen Versuchstemperatur dar.

$U_{C_3H_6} \approx 2\%$ bzw. $U_{H_2} \approx 1\%$. Die Formeln zur Berechnung der Grenzwerte sind im² Anhang (Kap. 8.5.) beschrieben.

In den Diagrammen sind weiterhin die Stabilitätsbereiche für Cu und dessen Oxide (Abb. 35a) bzw. Ni und NiO (Abb. 35b) im Gleichgewicht mit gasförmigen Sauerstoff als Funktion der Temperatur nach /45/ eingezeichnet.

Im Fall der Propenoxidation an Kupferoxid muß die in Berührung mit dem Reaktionsgemisch am Festkörper herrschende Sauerstoffaktivität a_{O_2} im Temperaturbereich 645 K ÷ 690 K innerhalb des schraffierten Arbeitsbereichs liegen. Danach könnte thermodynamisch gesehen jede der drei Phasen (Cu, Cu₂O und CuO) im stationären Betrieb vorliegen. Aufgrund des Anlaufverhaltens

eines Cu-Rohres in der sauerstoffarmen Reaktionsmischung kann die Bildung von Cu jedoch ausgeschlossen werden, so daß die Aktivkomponente CuO oder Cu₂O sein kann.

Eine Angabe über die Größenordnung der Sauerstoffaktivität kann nur für die Zustände des Festkörpers gemacht werden, bei denen sich CuO und Cu₂O ineinander umwandeln.

Auch im Fall der Propenoxidation an NiO befindet sich die Gleichgewichtssauerstoffaktivität, bei der die Phasen Ni und NiO nebeneinander vorliegen, zwischen der unteren und oberen Grenze der Sauerstoffaktivität (a_{O₂} (Akzeptor, Propenox.) und a_{O₂} (Donator)) der Gasphase, so daß das Auftreten eines Phasenwechsels prinzipiell möglich war. Im untersuchten Bereich der Gasphasenzusammensetzung wurde jedoch keine Diskontinuität der katalytischen Eigenschaften dieses Systems beobachtet, die auf eine Phasenänderung hätte schließen lassen.

Bei der H₂-Oxidation an Nickel können aufgrund der Thermodynamik sowohl Ni als auch NiO stabil vorliegen. Es ist wahrscheinlich, daß es sich bei der Katalysatorphase bei sehr kleinen p_{O₂} um Ni, bei hohen p_{O₂} um NiO handelte. Wiederum kann bezüglich der Sauerstoffaktivität a_{O₂} im System nur eine Aussage über deren Größenordnung im Bereich der Phasenumwandlung, d.h. hier im Oszillationsgebiet gemacht werden. Sie liegt bei diesen Versuchsbedingungen bei ca. 10⁻³⁶ bar.

Nach Abb. 32 wird bei der H₂-Oxidation die NiO-Phase für 533 K und p_{O₂} = 50 mbar am Reaktoreingang dann instabil, wenn die Geschwindigkeit der Sauerstoffabgabe (zur H₂O-Bildung) den Wert $\dot{n}_O = 10 \cdot 10^{-6} \text{ mol O} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ überschreitet.

Bei der Propenoxidation an NiO wird bei gleichem p_{O₂} jedoch einer um 112 K höheren Temperatur eine Sauerstoffabgabegeschwindigkeit von $\dot{n}_O = \dot{n}_{CO_2} \cdot (4.5/3) \cdot 2 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol O} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ beobachtet (Abb. 31). Sie ist also bei gleichem p_{O₂} nur etwa ein Drittel so groß als an der Stabilitätsgrenze von NiO, die im System Ni-O₂-H₂ beobachtet wurde. Die Sauerstoffaktivität der Umwandlung von NiO in Ni bei 645 K beträgt ca. 10⁻³⁰ bar; dieser Wert wurde im System Ni-O₂-C₃H₆ offenbar nicht unterschritten.

Im Vergleich dazu betrug die Sauerstoffabgabegeschwindigkeit bei der Propenoxidation an CuO (Abb. 16) bei gleichen Partialdrücken (p_{C₃H₆} = 50 mbar, p_{O₂} = 50 mbar) und gleicher Temperatur (T = 645 K) etwa $\dot{n}_O \approx 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol O} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Die CuO-Phase war bei diesen Bedingungen noch nicht instabil (a_{O₂} > a_{O₂}* ≈ 10⁻¹² bar für CuO+Cu₂O).

Daß ²NiO im System Ni-O₂-C₃H₆ stabil bleibt, widerspricht nicht der Theorie.

Die untersuchten Systeme Cu-O₂-C₃H₆ (1), Ni-O₂-H₂ (2) und Ni-O₂-C₃H₆ (3) stellen Vertreter von verschiedenen Kategorien dar, die die Wagner'sche Theorie zuläßt. Aufgrund ihres reaktionskinetischen Verhaltens können sie folgendermaßen klassifiziert werden :

- 1) Hystereseverhalten : entweder die eine oder andere Phase liegt bei konstanter Temperatur in einem begrenzten Bereich der Gaszusammensetzung vor (Fall a nach Wagner)
- 2) Oszillationen : zwei Phasen liegen im zeitlichen Wechsel bei isothermen Bedingungen in einem begrenzten Bereich der Gaszusammensetzung vor (Riekerts Erweiterung des Falles b nach Wagner
- 3) keine Phasenänderung : Dies läßt die Theorie auch zu

Die Bildung und Erhaltung der Phase Cu₂O unter Reaktionsbedingungen (Gleichgewichtsferne) im System Cu-O₂-C₃H₆ stellt eine dissipative Struktur im Sinne von Prigogine dar. Zwar ist es durchaus möglich, daß diese Struktur bei fehlender Reaktion im Ruhezustand bei Umgebungsbedingungen metastabil erhalten bleibt, doch entspricht sie dann nicht dem Gleichgewichtszustand bei diesen Bedingungen.

Eine andere Art der Strukturbildung stellen die Oszillationen im System Ni-O₂-H₂ mit dem zeitlichen Wechsel der Phasen Ni und NiO dar. In diesem Fall bleibt die gleichgewichtsferne zeitliche Struktur nur durch den ständigen Austausch von Wärme und Materie mit der Umgebung erhalten.

6.3. HYSTERESEERSCHEINUNG IM SYSTEM $\text{Cu-O}_2\text{-C}_3\text{H}_6$

6.3.1. STABILITÄTSBEREICHE UND TEILCHENGRÖßENEINFLUß AUF

DIE PHASENUMWANDLUNG

Das Auftreten des Hystereseverhaltens der Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Propenoxidation an Kupferoxid kann durch den Phasenwechsel zwischen CuO und Cu_2O sehr gut erklärt werden, obgleich nicht alle Beobachtungen mit den Erwartungen der Theorie nach Wagner für das idealisierte System (ebene, ausgedehnte und homogene Katalysatoroberfläche) im Einklang stehen. So waren entgegen dem idealisierten Fall a von Wagner (Abb. 5) sowohl in /9/ als auch bei der Verwendung der Katalysatoren TK1 und TK2 (Abb. 17) die Phasenänderungen ($\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}$ bzw. $\text{Cu}_2\text{O}+\text{CuO}$) stets über einen gewissen Bereich von p_{O_2} verschleift. Bei diesen Katalysatoren lagen die Kupferoxidteilchen in unterschiedlicher Größe auf dem Träger vor (mit $d_{\text{CuO}} < 1 \mu\text{m}$, s. Kap. 4.4.3.).

Dieser Verschleif der Umwandlung trat bei der Verwendung des Katalysators SK1 mit monodispersen CuO -Teilchen ($d_{\text{CuO}} \approx 0.25 \mu\text{m}$) zumindest bei der Reduktion $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}$ nicht mehr auf (Abb. 24, p_{O_2} fallend), bei der ein sprunghafter Verlauf von \dot{n}_{Acr} und κ mit p_{O_2} beobachtet wurde.

Dagegen war auf dem Rückweg ($p_{\text{O}_2}/p_{\text{C}_3\text{H}_6}$ zunehmend) der Verlauf bezüglich \dot{n}_{Acr} sprunghaft, jedoch traf dies auf κ nicht zu.

Es fällt auf, daß \dot{n}_{Acr} auf dem "Rückweg" ($p_{\text{O}_2}/p_{\text{C}_3\text{H}_6}$ steigend) nur soweit proportional zu p_{O_2} ansteigt, bis κ_{max} erreicht wird. Dagegen verläuft der weitere Anstieg von \dot{n}_{Acr} zwischen $p_{\text{O}_2}(\kappa_{\text{max}})$ und $p_{\text{O}_2}(\dot{n}_{\text{Acr,max}})$ deutlich flacher. Von Kupfer(I)oxid ist bekannt, daß es nichtstöchiometrisch als $\text{Cu}_2\text{O}_{1+w}$ mit $0 < w < 0.3$ vorliegen kann /46/. Dabei nimmt nach Wood et al. /21/ bei der Propenoxidation die Selektivität für die Bildung von Acrolein mit steigendem w ab.

Das Abfallen von κ bei noch zunehmenden \dot{n}_{Acr} in Abb. 24 kann dadurch erklärt werden, daß in dem p_{O_2} -Bereich von κ_{max} bis $\dot{n}_{\text{Acr,max}}$ Cu_2O mit einem höheren Sauerstoffgehalt als es der

Stöchiometrie entspricht, vorlag. Die Oxidation des sauerstoffreichen Kupfer(I)oxids erfolgt erst dann, wenn \dot{n}_{Acr} mit p_{O_2} sprunghaft abfällt. Trifft diese Erklärung zu, so sind die Stabilitätsgrenzen für die Umwandlung von CuO zu Cu_2O und umgekehrt am besten anhand der Betrachtung von \dot{n}_{Acr} als Funktion von p_{O_2} zu erkennen. Daraus ergibt sich, daß bei der Verwendung des Kontakts mit monodispersen CuO kein Verschleifen sowohl bei der Reduktion als auch bei der Oxidation auftrat.

Der Verschleif bei den Katalysatoren TK1 und TK2 ist so mit der Teilchengrößenverteilung der Aktivkomponente zu erklären. Diese Erklärung ist jedoch nur dann zwingend, wenn in einem zusätzlichen Versuch mit einem Kontakt mit monodispersen CuO -Teilchen ebenfalls Sprünge in den Verläufen von $\dot{n}_1(p_{\text{O}_2})$ bei anderen p_{O_2} auftreten.

Daß kleine Teilchen ein anderes katalytisches Verhalten besitzen können als große, fanden Arai /47/ bei dem Reformierkontakt Pt-NaY sowie del Angel et al. /48/ bei Rhodiumträgerkatalysatoren.

Die auf die Stoffmenge oder Masse bezogene innere Energie von Teilchen hängt von deren Größe ab. Oberflächenmolekülen kommt eine höhere Energie zu als Molekülen im Innern. Je kleiner ein Teilchen ist, umso größer wird in ihm der Anteil der Oberflächenmoleküle. Wie groß dieser Anteil ist, wird bei der Betrachtung eines würfelförmigen Kristalls der Kantenlänge b , in dem sich Moleküle der Größe 0.3 nm befinden, deutlich. Dabei beträgt der Anteil der Oberflächenmoleküle für $b = 100 \text{ nm}$ 1.8% dagegen für $b = 10 \text{ nm}$ 18%. Danach können die von der Thermodynamik vorgegebenen Bedingungen, bei denen zwei Oxidphasen ineinander überführt werden, von der Teilchengröße abhängen (s. Anhang Kap. 8.5.).

In Abb. 36 ist für den Fall der Hysterese (Fall a nach Wagner, Abb. 5) die Möglichkeit dargestellt, daß die Gleichgewichtssauerstoffaktivität a_{O_2} von kleinen Teilchen mit abnehmender Größe gegenüber der ebenen ausgedehnten Oberfläche innerhalb des Bereichs $a^* \div a^*+\Delta a^*$ ansteigt. Dadurch verschiebt sich der Sauerstoffpartialdruck, bei dem die Umwandlung CuO zu Cu_2O bzw. Cu_2O zu CuO erfolgt, innerhalb des Bereichs $p_1 \div p_1+\Delta p_1$ bzw. $p_2 \div p_2+\Delta p_2$ mit abnehmender Teilchengröße zu höherem p_{O_2} .

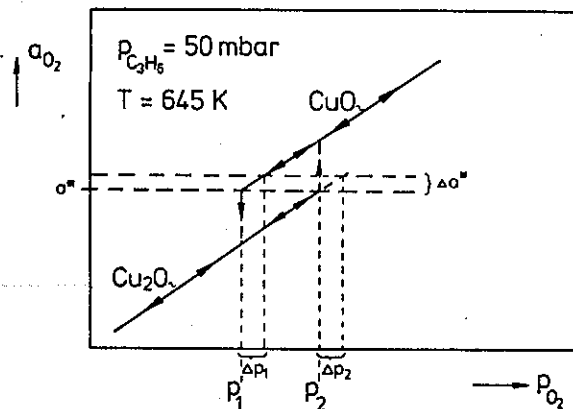


Abb. 36 : Hystereseverhalten der stationären Sauerstoffaktivität a_{O_2} (Fall a nach Wagner, s. Abb. 5) bei der Propenoxidation an CuO/Cu₂O. Für den Fall der ebenen, ausgedehnten homogenen Oberfläche findet die Umwandlung der beiden Oxide ineinander für a^* ($\approx 10^{-12}$ bar) statt. Bei kleinen Teilchen steigt die Sauerstoffaktivität für die Umwandlung innerhalb des Bereichs $a^* \div a^* + \Delta a^*$ an, wodurch sich p_{O_2} der Stabilitätsgrenze von Cu₂O bzw. CuO innerhalb des Bereichs $p_1 \div p_1 + \Delta p_1$ bzw. $p_2 \div p_2 + \Delta p_2$ verschiebt.

Wenn wie im Fall der Kontakte TK1 und TK2 die Aktivkomponente CuO in einer Größenverteilung auf dem Träger vorliegt, so werden nach dieser Hypothese beim Absenken von p_{O_2} (und konstantem $p_{C_3H_6}$) die kleinen Partikel schon bei höherem p_{O_2} zu Cu₂O reduziert als die großen. Die kleinen Cu₂O-Teilchen blieben dann beim Erhöhen von p_{O_2} bis zu einem größeren Sauerstoffpartialdruck stabil im Vergleich zu den großen. Bei der Bestimmung des Sauerstoffgehalts des Katalysators des stationären Betriebspunkts im Umwandlungsgebiet CuO/Cu₂O (Abb. 21) wurde die globale Zusammensetzung CuO_{0.8} gefunden. Weil Kupfer(II)oxid immer stöchiometrisch als CuO vorliegt und Kupfer(I)oxid in einer Phasenbreite bis CuO_{0.67} /46/, kann die Zusammensetzung CuO_{0.8} so erklärt werden, daß hier 40% der Aktivkomponente als Cu₂O und der Rest als CuO auf

dem Träger vorlagen.

Da jedoch die Acroleinbildungsgeschwindigkeit und damit die Selektivität zu Acrolein nahezu ihren bei diesen Bedingungen möglichen Maximalwert erreicht hatten, ist zu schließen, daß der größte Teil der Katalysatoroberfläche reduziert war. Demnach kann es sich bei den zu Cu₂O reduzierten Teilchen nur um die kleinen wegen der relativ hohen spezifischen Oberfläche handeln.

Der Befund, daß die kleinen CuO-Teilchen im Vergleich zu großen bei einem höheren p_{O_2} zu Cu₂O reduziert werden, kann auch durch kinetische Überlegungen erklärt werden. Himmel-farb /49/ beobachtete bei Reduktionsversuchen mit H₂, daß kleine CuO-Teilchen (auf Al₂O₃) vor den großen reduziert wurden. Nimmt man an, daß die flächenspezifische Geschwindigkeit der Sauerstoffabgabe bei kleinen Teilchen größer ist als bei großen, dagegen die Reoxidationsgeschwindigkeit bei beiden gleich, so würde sich im stationären Zustand (s. Abb. 7) bei gleichem p_{O_2} und T an den kleinen Teilchen ein niedrigerer Sauerstoffgehalt Γ bzw. gleichbedeutend eine kleinere Sauerstoffaktivität a_{O_2} am Festkörper im Vergleich zu den großen Teilchen einstellen.

Überträgt man dies auf die Darstellung der a_{O_2} -Kurve für CuO, so spaltet sich demgemäß in Abb. 36 diese Kurve² in eine Schar von parallel nach unten verschobenen Kurven auf - für einen Katalysator mit unterschiedlicher Teilchengröße -, wobei die niedrigste Kurve dem kleinsten Partikel zuzuordnen ist. Da jede einzelne Kurve dieser Schar bei verschiedenen p_{O_2} den kritischen Wert a^* (d.h. die Stabilitätsgrenze) erreicht, wandeln sich die CuO-Teilchen je nach Größe bei verschiedenen p_{O_2} in Cu₂O um. Trifft die Überlegung, daß die Reduktionsgeschwindigkeit von der Teilchengröße abhängt, auch auf die Cu₂O-Teilchen zu, so wäre damit auch der Verschleiß bei der Reoxidation zu CuO zu erklären.

6.3.2. EINFLUSS DER REAKTION SOWIE DER PRÄPARATIONSMETHODE AUF

DIE GESTALT UND DAS VERHALTEN DER AKTIVKOMPONENTE

Die Veränderung der äußeren Gestalt der Aktivkomponente bedingt durch die an ihr ablaufende Reaktion wurde an den Katalysatoren TK2 und SK1 beobachtet. So zeigten die Aktivteilchen des Kontakts TK2 nach vier Reaktionszyklen im Gegensatz zum frisch präparierten Kontakt Nadelgestalt (Abb. 25a,b). Von einer solchen Nadelbildung bei der Oxidation von Cu zu CuO berichtete schon Pfefferkorn /50/-/53/. Die Ausbildung von Nadeln wurde mit dem Vorhandensein von Schraubenversetzungen auf der Oberfläche erklärt.

Dagegen war bei dem Katalysator SK1 mit der Schale aus monodispersen kugelförmigen Aktivteilchen der ursprünglichen Größe $d_{\text{CuO}} \approx 0.25 \text{ } \mu\text{m}$ nach vier Reaktionszyklen die Ausbildung einer großporigen Schale mit etwas vergrößerten CuO-Partikeln festzustellen (Abb. 25c,d).

Bei dem reaktionskinetischen Verhalten dieser zwei Katalysatoren im Verlauf der vier Reaktionszyklen war zu beobachten, daß die Kurvenmuster der einzelnen Bildungsgeschwindigkeiten $\dot{n}_1(p_{\text{O}_2})$ erst nach dreimaliger Reduktion und Reoxidation in einen Grenzyklus mit geschlossenen Hysteresekurven übergangen. Dabei war jedoch das Hysteresemuster von $\dot{n}_1(p_{\text{O}_2})$ bzw. κ für TK2 und SK1 voneinander verschieden (vgl. Abb. 17b, 18b und Abb. 24).

Aufgrund der Beobachtung des konstanten Musters der $\dot{n}_1(p_{\text{O}_2})$ für einen Katalysator ist anzunehmen, daß der Zustand der Oberfläche ab dem vierten Zyklus im Anfangs- und Endpunkt eines solchen als identisch angesehen werden kann.

Wenn bei der Reduktion und Reoxidation dann noch eine Veränderung der Topographie der Aktivkomponente auftritt, verläuft sie reversibel. Inui et al. /22/ und Derouane et al. /54/ beobachteten reversible Änderungen der Gestalt von Kupferoxidteilchen bei Reduktions-/Oxidationsversuchen.

Nach den Überlegungen von Prigogine /6/ ist in gleichgewichtsfernen Systemen prinzipiell nicht zu erwarten, daß Strukturänderungen immer reversibel sind. Im Fall des Katalysators TK1 zeigt die Betrachtung der CO₂-Bildung (Abb. 16), daß der

Katalysator im Anfangs- und Endpunkt der dargestellten Versuchsreihe, in deren Verlauf die Aktivkomponente reduziert und oxidiert wurde, nicht als identisch angesehen werden kann. Die Kurve $\dot{n}_{\text{CO}_2}(p_{\text{O}_2})$ beschreibt dabei keine geschlossene Hysterese. Im Endpunkt wird etwa 2.5mal soviel CO₂ gebildet als im Anfangspunkt. Bei diesem Katalysator konnte anhand von REM-Aufnahmen keine Veränderung der Gestalt der Aktivkomponente beobachtet werden. Nur beim Durchlaufen einer ununterbrochenen Folge von Reaktionszyklen (ohne zwischenzeitliches Ausheizen in Luft) mit TK1 beschrieben alle $\dot{n}_1(p_{\text{O}_2})$ der Produkte ab dem dritten Zyklus geschlossene Hysteresen mit einem jeweils konstanten Muster. Erst ab dem dritten Zyklus durchlief offenbar auch die Topographie der Aktivkomponente wiederkehrend die gleichen Zustände.

Zur Erklärung der offenen Hysterese Schleife der CO₂-Bildung (Abb. 16) gibt es zwei Möglichkeiten, die entweder allein oder kombiniert zutreffen können:

- Wenn die flächenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit am CuO im Anfangs- und Endpunkt eines Zyklus gleich ist, so kann die Zunahme der CO₂-Bildung auf eine Oberflächenvergrößerung der Aktivkomponente (Zerklüftung der Teilchen) zurückgeführt werden.
- Die Katalysatoroberflächen im Anfangs- und Endpunkt können hinsichtlich ihrer flächenspezifischen katalytischen Aktivität qualitativ voneinander verschieden sein. Beispielsweise kann die Zahl der Strukturdefekte (Fehlstellen, Versetzungen), die als aktive Zentren /55/ wirken können, am Ende des Reaktionszyklus größer sein und so bei gleicher Oberfläche der Aktivkomponente mehr Propan zu CO₂ und H₂O umgesetzt werden.

Wie komplex die Vorgänge in den untersuchten Reaktionssystemen waren, zeigt das Verhalten der beiden Katalysatoren TK1 und TK2. Bei beiden Kontakten befanden sich vor den Reaktionszyklen die Aktivkomponente als kompakte Teilchen in einer Größenverteilung ($d_{\text{CuO}} < 1 \text{ } \mu\text{m}$) auf dem Träger, wie es die REM-Aufnahmen der Abb. 15b und Abb. 25a zeigen. Sie besaßen ferner eine annähernd gleiche spezifische Oberfläche. Während nach vier Reaktionszyklen das Aussehen der Aktivteilchen des TK1 keine sichtbare

Veränderung aufwies, lag die Aktivkomponente des TK2 in Form von Nadeln auf dem Träger vor, woran die Bildung einer dissipativen Struktur durch die Einwirkung der Reaktanten gut zu erkennen ist.

Aus dem Auftreten bzw. Nichtauftreten der topographischen Umgestaltung bei sich entsprechenden Versuchszyklen ist zu entnehmen, daß schon die ursprüngliche Oberflächenbeschaffenheit beider Katalysatoren voneinander verschieden sein mußte, sei es bezüglich der Art und/oder Anzahl der Strukturstörungen. Bei dem Kontakt TK1 scheinen Gitterstörungen in Form von Schraubenversetzungen zu fehlen, da die Bildung und das Wachstum von Nadeln bei der Phasenänderung bevorzugt an solchen Fehlstellen erfolgt.

Beide Katalysatoren unterschieden sich deutlich in ihrem reaktionskinetischen Verhalten (Abb. 17, 18). Zwar war der Hysteresebereich bei beiden annähernd gleich, doch wich der Kurvenverlauf von $\dot{n}_1(p_{O_2})$ der Produkte CO_2 und Acrolein und von κ vor allem auf dem Rückweg ($p_{O_2}/p_{C_3H_6}$ steigend) stark voneinander ab. Der Unterschied äußert sich sowohl in der Lage (d.h. dem p_{O_2}) als auch im Zahlenwert des jeweiligen Maximums von $\dot{n}_1(p_{O_2})$ und auch von κ .

κ sollte als das Verhältnis der Geschwindigkeiten von zwei parallel an der gleichen Katalysatoroberfläche ablaufenden Reaktionen unabhängig von deren Ausdehnung sein und so deren selektive (katalytische) Eigenschaften widerspiegeln. Bei den Kontakten TK1 und TK2 muß sich also das unter gleichen Reaktionsbedingungen gebildete Cu_2O qualitativ unterscheiden. Setzt man voraus, daß die beiden Kontakte bei κ_{max} jeweils die gleiche Zusammensetzung hatten (Cu_2O stöchiometrisch), so können sie sich nur in der Topographie ihrer Oberflächen unterscheiden. Falls Strukturstörungen der Oberfläche einen wesentlichen Einfluß auf die katalytische Aktivität haben, so ist anzunehmen, daß sowohl Art und Anzahl dieser als aktive Zentren wirkende Defektstellen auf den Nadeln (TK2) anders sind als auf den kompakten Teilchen (TK1).

Vergleicht man die Absolutwerte der Reaktionsgeschwindigkeiten, so liegen sie auf dem "Rückweg" bei TK1 über denen des TK2. Falls bei der Reoxidation des Kontakts eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche oder eine Zunahme von Strukturdefekten im

Fall des TK1 auftrat und diese bei der nadelförmigen Aktivkomponente des TK2 nicht in dem Maß möglich war, kann damit das Abweichen der Absolutwerte von $\dot{n}_1(p_{O_2})$ erklärt werden.

6.3.3. "EINFAHREN" IN DAS IN DER HYSTERESESCHLEIFE LIEGENDE

ZUSTANDSGEBIET

Bei einer Versuchsreihe mit TK1, bei der ein Verschleif der Phasenänderung $CuO + Cu_2O$ auftrat, wurde von einem stationären Zwischenpunkt mit teilweise reduzierter Aktivkomponente ausgehend p_{O_2} auf einen Partialdruck innerhalb des Hysteresegebiets erhöht (s. Abb. 20, Schritt 1). κ fiel dabei um ca. 40% bis zum Erreichen des neuen stationären Zustands ab. Vor dem "Einfahren" in das in der Hystereseschleife befindliche Zustandsgebiet liegt der Katalysator (Kap. 6.3.1.) einerseits als CuO (die großen noch nicht reduzierten Teilchen) und andererseits als das für die Acroleinbildung selektive Cu_2O (die kleinen Teilchen) vor.

Der Abfall von κ kann dadurch erklärt werden, daß nach dem Erhöhen des p_{O_2} der Sauerstoffgehalt des Cu_2O zunimmt, wodurch sich die selektiven Eigenschaften verschlechtern. Beim Absenken des p_{O_2} (Schritt 2, Abb. 20) steigt κ wieder an, jedoch nicht mehr bis zu dem ursprünglichen Wert. Dies bedeutet, daß der Sauerstoffgehalt der zu Kupfer(I)oxid reduzierten Teilchen abnimmt. Die Tatsache, daß nach dem p_{O_2} -Absenken (Schritt 2) sich nicht wieder der ursprüngliche Zustand des Katalysators einstellt, zeigt, daß in diesem gleichgewichtsfernen System das Verhalten komplexer Art ist und noch mehr Faktoren wie etwa Strukturstörungen der Oberfläche eine Rolle spielen, die in dieser Arbeit jedoch nicht der Beobachtung zugänglich waren.

6.3.4. EINFLUßMÖGLICHKEIT AUF DIE KINETISCH BESTIMMTE HYSTERESE

Durch die Veränderung der Temperatur ist ein Einfluß sowohl auf die Teilreaktionen r_+ und r_- als auch auf den für die Stabilitätsgrenze kritischen Wert a^* , der nach der Thermodynamik dem Zersetzungsdruck $p_{O_2}^*$ von MeO entspricht, gegeben. Der Einfluß der Temperatur auf das Systemverhalten wird in

Abb. 37 für eine Temperaturerhöhung von T_1 auf T_2 bei gleichen p_{O_2} und p_A gezeigt. Die Stabilitätsgrenze des Metalls Me verschiebt sich bei der Temperaturerhöhung von $a_{O_2}^*(T_1)$ zu $a_{O_2}^*(T_2)$. Bei der Temperatur T_1 befindet sich der stationäre Zustand (Schnittpunkt von $r_+(T_1)$ mit $r_-(T_1)$) an der Stabilitätsgrenze von Me; nach der Temperaturerhöhung auf T_2 kann der stationäre Zustand ($r_+(T_2)$ schneidet $r_-(T_2)$) an den Stellen I, II oder III liegen.

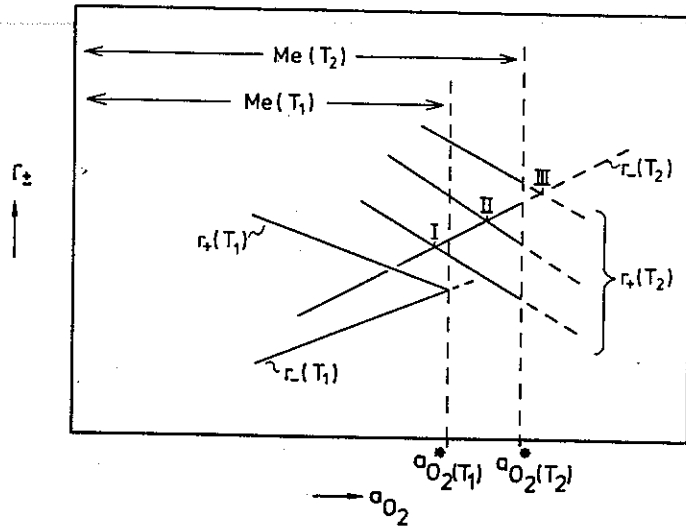
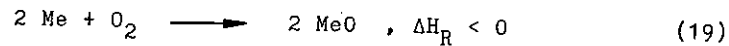


Abb. 37: r_- und r_+ bei gleichen Partialdrücken p_A und p_{O_2} für die Temperaturen T_1 und T_2 . Die Stabilitätsgrenzen von Me sind $a_{O_2}^*(T_1)$ und $a_{O_2}^*(T_2)$ für die Temperaturen T_1 und T_2

Bei der Erhöhung der Temperatur von T_1 auf T_2 nimmt die Gleichgewichtskonstante K_p der Reaktion (19)



gemäß der Van't Hoff-Gleichung

$$\ln K_p(T_2) - \ln K_p(T_1) = - \frac{\Delta H_R}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (20)$$

ΔH_R Reaktionsenthalpie
 R allg. Gaskonstante

für $\Delta H_R < 0$ ab.

Aufgrund der Beziehung $K_p = 1/p_{O_2}^*$ steigt bei der Temperaturerhöhung auf T_2 der Gleichgewichtsumwandlungsdruck $p_{O_2}^*$ von Me/MeO gemäß Gl. (20) und damit der Stabilitätsgrenzwert von Me auf $a^*(T_2)$ an.

Zur Erörterung der Temperaturabhängigkeit von r_+ und r_- wird angenommen, daß die kinetischen Ansätze

$$r_+ = k_+ \cdot p_{O_2} \cdot f(a_{O_2}) \quad (21)$$

$$r_- = k_- \cdot p_A \cdot f(a_{O_2}) \quad (22)$$

gelten.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_+ und k_- werden als temperaturabhängig gemäß

$$k_+ = k_{o,+} \cdot \exp(-E_+/RT) \quad (23)$$

$$k_- = k_{o,-} \cdot \exp(-E_-/RT) \quad (24)$$

angesehen; $k_{o,j}$ bzw. E_j stellen darin den Frequenzfaktor bzw. die Aktivierungsenergie dar.

Nach den Gleichungen (21) - (24) steigen sowohl r_+ als auch r_- mit T an. Bei konstant gehaltenen p_A , p_{O_2} und a_{O_2} nehmen r_+ und r_- bei der Erhöhung von T_1 auf T_2 wegen der verschiedenen Aktivierungsenergien (E_+ , E_-) nicht um den gleichen Betrag zu (Abb. 37).

Für $E_+ < E_-$ (Fall I) wird r_- im Vergleich zu r_+ stärker beschleunigt. Dies bedeutet, daß sich der stationäre Zustand zu einem kleineren a_{O_2} verschiebt und so in den Stabilitätsbereich von Me fällt.²

Ist jedoch $E_+ > E_-$, so führt die Temperaturerhöhung zu $r_+(T_2) > r_-(T_2)$ bei festgehaltenem $a_{O_2} = a^*(T_1)$. Das System strebt dann einen neuen stationären Zustand an, wobei der Schnittpunkt von $r_+(T_2)$ und $r_-(T_2)$ sowohl innerhalb (Fall II: $a_{O_2}(st) < a^*(T_2)$) als auch außerhalb (Fall III: $a_{O_2}(st) > a^*(T_2)$) des Stabilitätsgebiets von Me liegen kann. Die Möglichkeit $a_{O_2}(st) = a^*(T_2)$ ist unwahrscheinlich und wird deshalb außer Betracht gelassen.

Bei welchen Bedingungen die durch die Thermodynamik vorgegebene Stabilitätsgrenze des Me erreicht wird, hängt allein von der Kinetik ab.

Nach der Temperaturerhöhung auf T_2 ist Me in den Fällen I und II bis zu einem höheren Verhältnis p_{O_2}/p_A stabil. Dagegen wird im Fall III die Stabilitätsgrenze zu kleinerem p_{O_2}/p_A verschoben. Entsprechende Überlegungen bezüglich MeO zeigen ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit der Stabilitätsgrenze.

In dem System Cu-O₂-C₃H₆ wurde bei der Temperaturerhöhung eine Verschiebung der Stabilitätsgrenzen zu höheren p_{O_2} beobachtet (Abb. 26). Auf dieses System trifft demnach der in Abb. 37 dargelegte Fall I oder Fall II zu.

Die Erhöhung von $p_{C_3H_6}$ (Abb. 27, Tab. 3) hatte eine vergrößerte Reduktionsgeschwindigkeit r_- zur Folge, die ebenfalls zu einer Verschiebung der Stabilitätsgrenzen zu höheren p_{O_2} führte. Dieser Einfluß war auf die Reduktionsgrenze (CuO/Cu₂O) nur schwach ausgeprägt.

Das zusätzliche Angebot von geringen Mengen an H₂ als zweitem Akzeptor in der Gasphase wirkte sich nur bei kleinen $p_{C_3H_6}$ auf die Reduktionsgrenze (CuO/Cu₂O) aus. Die Oberfläche scheint mit Substanzen gesättigt, die mit dem Sauerstoff reagieren. Vergleicht man die Menge des aus dem Propen stammenden und pro Zeiteinheit umgesetzten Wasserstoffs an der Reduktionsgrenze (CuO/Cu₂O) mit dem der Gasphase zugesetzten H₂-Mengenstrom, so liegen beide in der gleichen Größenordnung ($\dot{n}_{H_2, \text{aus Propen}} \approx 4 \cdot 10^{-7}$ mol/s; $\dot{n}_{H_2, \text{Zusatz}} \approx 10^{-6}$ mol/s).

Als Möglichkeit, die Kinetik des Sauerstoffaustauschs und damit die Stabilitätsgrenzen zu beeinflussen, erwies sich der Zusatz von geringen Mengen des Edelmetalls Pd zum Katalysator. Durch die Dotierung des Festkörpers ist die Veränderung der Phasenumwandlungsgrenzen prinzipiell sowohl zu kleineren als auch größeren p_{O_2} denkbar, je nachdem ob die Sauerstoffaufnahme (r_+) oder die Abgabe (r_-) stärker beschleunigt wird. Im Fall der Dotierung des Kupferoxids mit Pd trat die Verschiebung beider Umwandlungsgrenzen zu höherem p_{O_2} auf, wobei ent-

kein Verschleifen bei der Phasenänderung auftrat. Diese Verschiebung läßt darauf schließen, daß durch den Pd-Zusatz die Sauerstoffabgabe r_- an das Akzeptorsystem stärker beschleunigt wurde als die Sauerstoffaufnahme durch den Festkörper. Der beschleunigende Einfluß von Pd auf die Reduktion von V₂O₅ mit C₂H₄ bzw. o-Xylol wurde schon von Blejean et al. /58/ berichtet.

Falls zumindest ein Teil des Pd nicht im Oxidgitter eingebaut war, sondern sich in Form von kleinen Teilchen auf der Oberfläche des Trägers oder des Kupferoxids befand, konnte es im Verlauf eines Reaktionszyklus ebenfalls in zwei Oxidationsstufen (als Pd oder PdO) vorliegen, wobei der Zersetzungsdruck von PdO bei 645 K mit $p_{O_2}^* = 10^{-6}$ bar deutlich größer als $p_{O_2}^*(CuO+Cu_2O) \approx 10^{-12}$ bar ist. Bei der H₂-Oxidation an Palladium fanden Luss et al. /57/, daß die metallische Phase im Vergleich zum Oxid katalytisch aktiver ist. Deshalb wäre es durchaus möglich, daß im Verlauf eines Reaktionszyklus der Umwandlung des CuO in Cu₂O die Reduktion des PdO vorgeschaltet ist bzw. durch diese erst eingeleitet wird. Für diese Vermutung spricht die Tatsache, daß bei der Reduktion kein Verschleifen der Phasenumwandlung CuO/Cu₂O beobachtet wurde (Abb. 30). Von den Edelmetallen Pd und Pt ist ein aktivierender Einfluß auf H₂ bekannt /12/. Dies äußert sich beispielsweise darin, daß die zur Reduktion von Übergangsmetalloxiden (z.B. CuO) mit H₂ erforderliche Temperatur bei Anwesenheit von Pd oder Pt wesentlich kleiner ist als ohne Zusatz der Edelmetalle (s. Abb. 29 sowie /58/). Dabei werden sehr wahrscheinlich die H₂-Moleküle auf dem Edelmetall in H-Atome aufgespalten, die dann an die benachbarten Oxidteilchen abgegeben werden können ("spill-over", /59/).

Bei der Propenoxidation können auch H-Atome, die aus dem Propen stammen, umgesetzt werden. Dabei ist es denkbar, daß an den Pd-Plätzen die Bildung von H aus Propen stattfindet. Die Präsenz von H auf der aktiven Oberfläche kann zum einen dazu führen, daß die Bildung der reduzierten Cu₂O-Phase schon bei höherem p_{O_2} erfolgt und zum anderen diese Phase bis zu wesentlich höherem p_{O_2} stabilisiert wird.

Aus der Beobachtung, daß ein Zusatz von H₂ zur Gasphase die am mit Pd dotierten Kontakt beobachteten Hysteresekurven

nicht veränderte, folgt, daß die Kapazität der Pd-Plätze mit dem H-Angebot aus dem reagierenden Propen ausgelastet war. Die Verschiebung der Stabilitätsbereiche der Kupferoxide scheint so durch die Zahl der Pd-Plätze begrenzt zu sein.

6.4. OSZILLATIONSERSCHEINUNGEN IM SYSTEM Ni-O₂-H₂

Die bisher an ebenen Ni-Oberflächen (Platten, Folien, Filmen) gefundenen Oszillationserscheinungen konnten in dieser Arbeit an einem Trägerkatalysator beobachtet werden, bei dem sich die Aktivkomponente aus Ni-Teilchen (< 1 µm) in einer Schale um den Träger (α-Al₂O₃) befand.

Bei der H₂-Oxidation an diesem Trägerkatalysator war für T = 533 K bei kleinen Sauerstoffpartialdrücken (< 17 mbar) die Reaktionsordnung bezüglich O₂ eins (Abb. 33). Im Bereich p_{O₂} > 70 mbar war ṅ_{H₂O} nahezu unabhängig von p_{O₂} und gering gegenüber ṅ_{H₂O} bei p_{O₂} = 40 mbar im instabilen Zustand des Kontakts. Von der relativ geringen Aktivität des NiO im Vergleich zu Ni bei der H₂-Oxidation wurde schon von Larson et al. /60/ berichtet.

Die nullte Ordnung von ṅ_{H₂O} an NiO bezüglich des Sauerstoffs deckt sich mit den Beobachtungen von Boreskov et al. /61/ bei der H₂-Oxidation an NiO.

Zwischen diesen beiden Bereichen mit stationären Betriebspunkten oszillierte ṅ_{H₂O} zwischen "aktiven" und "inaktiven" Zuständen, die zumindest teilweise auf der jeweiligen Verlängerung der beiden Kurven von ṅ_{H₂O} für p_{O₂} < 17 mbar und p_{O₂} > 75 mbar lagen. Das kinetische Verhalten deutet so darauf hin, daß in diesem Bereich an der Katalysatoroberfläche das "aktive" Ni und das verhältnismäßig "inaktive" NiO im zeitlichen Wechsel vorlagen.

Das Auftreten dieser instabilen Katalysatorzustände in dem Gebiet zwischen den Stabilitätsbereichen von Ni und NiO kann als Wagners Fall b aufgefaßt werden, wenn das von Wagner dabei angenommene räumliche Nebeneinander von zwei Phasen unterschiedlichen Oxidationsgrads (Mosaikstruktur) durch ein periodisches zeitliches Nebeneinander (Oszillationen) ersetzt wird. Hierzu siehe Kap. 1. Nach Abb. 9 gilt innerhalb

des Oszillationsgebiets in Anwesenheit von Ni r₊ > r₋ jedoch in Anwesenheit von NiO r₊ < r₋.³⁾

Dabei fungiert die Festkörperoberfläche als Sauerstoffspeicher, der im Fall von Ni den Überschuß aus dem Sauerstoffangebot aufnimmt und im Fall von NiO den Unterschuß durch Abgabe von Sauerstoff ausgleicht. Wenn der Speicher "voll-" bzw. "leergelaufen" ist, klappt die eine in die andere Phase um. Der zeitliche Verlauf des Sauerstoffgehalts der Oberfläche ändert sich dabei entsprechend dem in Abb. 10 schematisch dargestellten Zyklus. Die Umwandlung der Oberfläche vollzieht sich nicht an allen Stellen gleichzeitig. Vielmehr kann die Phasenänderung an einer kritischen Stelle beginnen und dann wellenartig über die Oberfläche hinwegwandern, wie es Ertl et al. /62/ - /65/ anhand von LEED-Aufnahmen bei der CO-Oxidation an einem Pt(100)-Kristall zeigten.

Für den Fall, daß die Vorgänge an allen Stellen der Oberfläche gekoppelt ablaufen und die Oszillationsperiode groß genug ist im Vergleich zur Umwandlungszeit, sind in der Gaszusammensetzung Kippschwingungen zu beobachten.

Tatsächlich traten in dem System Ni-O₂-H₂ Kippschwingungen auf, deren Verlauf sich innerhalb des Oszillationsbereichs in der in Abb. 34 schematisch skizzierten Weise ändert. Im Betriebspunkt A bei kleinen p_{O₂} war die Dauer des relativ "aktiven" Zustands (Ni) lange im Vergleich zur Dauer des "inaktiven" (NiO); bei hohen p_{O₂} (Betriebspunkt B) verhielt es sich gerade umgekehrt. Dieses Verhalten kann anhand der Abb. 9 erklärt werden.

Die der Abb. 9 zugrunde liegende Bedingung p_A = const. kann näherungsweise als erfüllt angesehen werden, da H₂ im Vergleich zu O₂ im Überschuß (c_{H₂} / c_{O₂} > 8) vorlag und so seine relative Konzentrationsänderung²⁾ bei Wechsel des Katalysatorzustands < 8% betrug. Ebenso gilt für den Katalysator näherungsweise T = const., da die maximale Temperaturabweichung 2 K betrug. Oszillationen treten in Abb. 9 in dem Bereich

p_{O₂,2} < p_{O₂} < p_{O₂,3} auf; p_{O₂} des Betriebspunkts A (Abb. 34) liegt etwas über p_{O₂,2} und p_{O₂} des Betriebspunkts B etwas

³⁾ r₊ : spez. Sauerstoffaufnahme-geschwindigkeit der Oberfläche
r₋ : " O-Abgabegeschwindigkeit der Oberfläche

unter $p_{O_2,3}$.

Im Punkt A ist die Nettoaufnahmegeschwindigkeit $\dot{r}_{Ni} = r_+ - r_-$ (> 0) des Metalls minimal, dagegen die Abgabegeschwindigkeit des Oxids (NiO) $\dot{r}_{NiO} = r_+ - r_-$ (< 0) maximal, d.h. es dauert lange bis sich der Speicher füllt aber nur kurz, um ihn zu entleeren.

In dem Betriebspunkt B verhält es sich genau umgekehrt ($\dot{r}_{Ni, min}$, $\dot{r}_{NiO, max}$).

Die Synchronisation der Phasenumwandlung aller Stellen der Katalysatoroberfläche kann entweder über die Temperatur (wie es Riekert /5/ darlegt) oder über die Gasphasenzusammensetzung erfolgen.

Nach Abb. 32 steigt beim Übergang Ni+NiO ("aktiver" → "inaktiver" Zustand) der Sauerstoffpartialdruck im Reaktor an und fällt bei der Rückumwandlung (NiO→Ni) ab. Die relative Änderung von p_{H_2} kann wegen des H_2 -Überschusses als vernachlässigbar betrachtet werden ($p_{H_2} = const.$).

Die bei der oszillatorischen Veränderung von p_{O_2} auftretende Veränderung der Sauerstoffaufnahme-geschwindigkeit r_+ ist in Abb. 38 dargestellt.

Innerhalb des instabilen Bereichs $p_{O_2,2} < p_{O_2} < p_{O_2,3}$ (Bezeichnung gemäß Abb. 9) liegen bei jeweils vollständiger Umwandlung Ni/NiO der Zustand I (mit Ni und $p_{O_2}^I$ bzw. r_+^I) und der Zustand II (mit NiO und $p_{O_2}^{II}$ bzw. r_+^{II})² im zeitlichen Wechsel vor.

Setzt die Oxidation von Ni nur in einem Teilbereich der Oberfläche ein, so steigt der Partialdruck p_{O_2} innerhalb des Bereichs $p_{O_2}^I \div p_{O_2}^{II}$ (je nach der relativen Ausdehnung der oxidierten Oberfläche) an. Der p_{O_2} -Anstieg führt zu einem höheren r_+ und damit zu einem größeren Nettoaufnahmestrom $\dot{r} = r_+ - r_-$ ($p_{H_2} = const.$) an der noch verbliebenen metallischen Oberfläche (Ni bei $\Gamma_{C,Ni}$). Der "Speicher" wird schneller gefüllt (falls er es noch nicht ist) und schließlich klappt auch diese metallische Fläche um.

Dieselbe Synchronisationsmöglichkeit besteht für die Reduktion (NiO zu Ni), wobei in diesem Fall durch das Umklappen einzelner Oxidbereiche und der damit verbundenen Absenkung des p_{O_2} die Nettoabgabegeschwindigkeit des verbliebenen Oxids erhöht und dadurch deren Umwandlung beschleunigt wird.

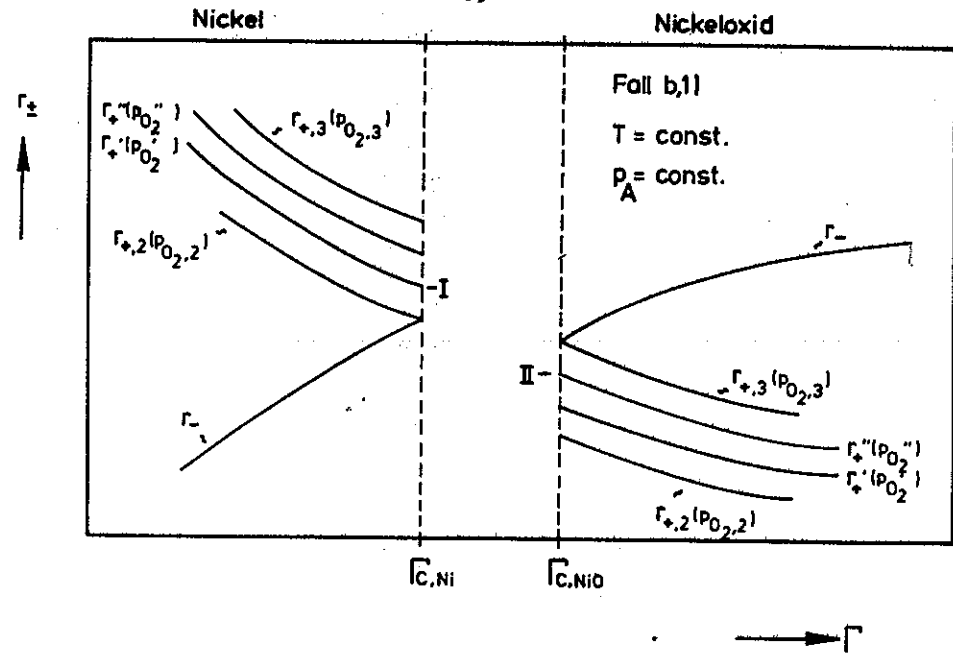


Abb. 38 : Darstellung der O-Abgabegeschwindigkeit für $p_{H_2} = const.$ sowie der O-Aufnahmegeschwindigkeit $r_{+,2}$ und $r_{+,3}$ für die Partialdrücke $p_{O_2,2}$ und $p_{O_2,3}$, zwischen denen weder Ni noch NiO stabil ist. Bei Oszillationen in dem instabilen Bereich verändert sich p_{O_2} (Abb. 32) und damit r_+ . r_+ steigt von r_+^I auf r_+^{II} an für Umwandlung Ni→NiO; r_+ fällt von r_+^{II} auf r_+^I ab für NiO→Ni

In welcher Zusammensetzung das Nickeloxid bei den Versuchen vorlag, kann anhand der hier zur Verfügung stehenden Beobachtungsmöglichkeiten nicht gesagt werden. Von NiO ist bekannt /66/, daß es einen weiten Homogenitätsbereich der Zusammensetzung $NiO_{0,98} \div NiO_{1,32}$ besitzt. Ferner wurden bei der Oxidation von Ni die Bildung von "Suboxiden" der Zusammensetzung Ni_3O /67./, /68/ gefunden. Die "Suboxide" des Nickels der Zusammensetzung $Ni_4O \div Ni_2O$ sollen nach Levi et al. /69/ Gemische variabler Zusammensetzung aus NiO und Ni darstellen.

Es ist zu vermuten, daß innerhalb des Oszillationsbereichs der Versuchsreihe 1 (Abb. 32) in den "inaktiven" Zuständen nicht die ganze Oberfläche als NiO vorlag, da die Kurve nicht unabhängig von p_{O_2} war, sondern ein ausgeprägtes Maximum durchlief.

In den letzten Jahren wurde der Begriff Phase nicht mehr nur im Gibbs'schen Sinn zur Bezeichnung eines makroskopisch homogenen Bereichs der Materie mit gleichen Eigenschaften verwendet. Vielmehr wurden auch homogene Bereiche von Festkörperoberflächen in einem Reaktionssystem als Phasen bezeichnet, die wenige Moleküllagen dick waren und durch die Einwirkung der Reaktanten gebildet wurden.

In diesem System wird das an der Oberfläche gebildete Oxid als Phase bezeichnet, da es die katalytischen Eigenschaften von NiO besitzt. Die Eigenschaften dieses Nickeloxids können nun durchaus von der wahrscheinlich sehr geringen Tiefe der Oxidschicht abhängen. Daraus erklärt sich möglicherweise die nicht monotone Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit an NiO (im "inaktiven" Zustand, Abb. 32) von p_{O_2} .

Das Verhalten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Reaktionssysteme (Cu-O₂-C₃H₆, Ni-O₂-C₃H₆ und Ni-O₂-H₂) kann im großen und ganzen befriedigend mit den einfachen Modellvorstellungen von Wagner und deren Erweiterung durch Riekert erklärt werden.

Die genaue Betrachtung der Systeme zeigt, daß die für eine einfache ebene Phasengrenze entwickelten Vorstellungen nicht alle Erscheinungen erklären können, die an einer polydispersen und vermutlich stark fehlgeordneten Aktivkomponente zu beobachten sind. Es können sich dissipative Strukturen ausbilden, die nicht mit einer an Gleichgewichtszuständen orientierten Betrachtungsweise zu erklären sind.

Vielmehr bedarf es hierzu einer Erweiterung, deren Ansätze mit den allgemeinen Überlegungen von Prigogine und Haken zu gleichgewichtsfernen Systemen geschaffen wurden, die die Natur der Phänomene zwar qualitativ verständlich machen, diese jedoch nicht im Sinne zwingender Kausalität vorher-sagen können.

7. ZUSAMMENFASSUNG

Bei Umsetzungen von Gasen in einem offenen katalytischen System bleibt der Festkörper nicht notwendigerweise unbeeinflusst von den an ihm ablaufenden Reaktionen. Das für die Gasphase geltende Ungleichgewicht kann auch auf den Katalysator übertragen werden, da dieser in eine geschlossene Reaktionsfolge mit den Reaktanten eingebunden ist. Dabei können sich Zustände fern vom thermodynamischen Gleichgewicht einstellen, die allein von der Kinetik der einzelnen Reaktionsschritte abhängen. Nicht selten zeigen solche Systeme bistabiles oder oszillatorisches Verhalten, das unter anderem durch Phasenänderungen des Festkörpers erklärt werden kann.

In dieser Arbeit wurde das reaktionskinetische Verhalten der drei Systeme Cu-O₂-C₃H₆, Ni-O₂-C₃H₆ und Ni-O₂-H₂ in einem Differentialreaktor unter solchen Bedingungen untersucht, bei denen eine Phasenänderung des Festkörpers möglich war. Die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden unter isothermen Bedingungen als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks bei konstantem Partialdruck des Sauerstoffakzeptors (Propen, Wasserstoff) bestimmt.

Stofftransporteinflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeiten können vernachlässigt werden, so daß die mit verschiedenen Zuständen der Katalysatoren in Berührung stehende Gasphase hinsichtlich ihrer Zusammensetzung unmittelbar beobachtet wurde.

Bei der Propenoxidation an Kupferoxidträgerkatalysatoren war ein Hystereseverhalten bedingt durch die Phasenumwandlung CuO/Cu₂O bei T = 645 K und $p_{C_3H_6} = 50$ mbar im p_{O_2} -Bereich 25 ÷ 130 mbar zu beobachten.

Dieses Verhalten trat auch bei der Temperatur T = 690 K sowie den Propenpartialdrücken von 30 mbar und 100 mbar auf. Als Indikator für das Vorliegen der Kupfer(I)oxidphase wurde deren Selektivität für die Acroleinbildung ausgenutzt. Zusätze von H₂ zur Gasphase ($\dot{n}_{H_2}/\dot{n}_{C_3H_6} = 1/10$) bzw. Pd zum Katalysator ($n_{Pd}/n_{CuO} = 5/1000$) beeinflussten die Kinetik der Sauerstoffübertragung derart, daß der Stabilitätsbereich der Kupfer(I)oxidphase zu höherem p_{O_2} hin ausgedehnt wurde.

Während der H_2 -Zusatz nur bei kleinen Propenpartialdrücken ($p_{C_3H_6} < 50 \text{ mbar}$) zu einer Verschiebung der Reduktionsgrenze CuO/Cu_2O führte, wirkte sich der Pd-Zusatz stark begünstigend auf die Bildung und Stabilität der Kupfer(I)-oxidphase aus.

Bei den meisten Imprägnierkontakten waren mehrere stationäre Zwischenzustände bei der Phasenumwandlung zu beobachten. Dieses Verschleifen konnte durch die Teilchengrößenverteilung der Aktivkomponente erklärt werden.

In dem System der Propenoxidation an einem NiO-Trägerkontakt reichte bei 645 K das Reduktionsvermögen von Propen ($p_{C_3H_6} = 50 \text{ mbar}$) selbst bei sehr kleinen p_{O_2} in der Reaktionsmischung nicht aus, um eine Reduktion der Aktivkomponente herbeizuführen.

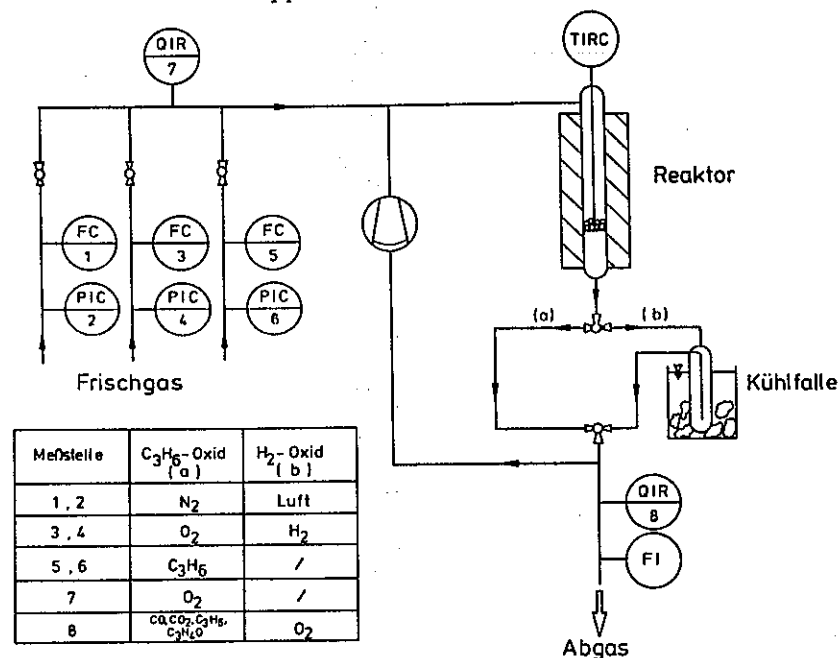
Bei der H_2 -Oxidation an einem Ni-Trägerkatalysator traten - wie schon in der Literatur für Nickelscheiben und Filme berichtet worden war - Oszillationen der Gaszusammensetzung bei 533 K und großem Überschuß an Wasserstoff auf.

Diese Oszillationen waren bedingt durch den Phasenwechsel zwischen Nickel und Nickeloxid auf der Katalysatoroberfläche.

8. ANHANG

8.1. BESCHREIBUNG DER VERSUCHSANLAGE

Die reaktionskinetischen Untersuchungen der Systeme $Cu-O_2-C_3H_6$, $Ni-O_2-C_3H_6$ und $Ni-O_2-H_2$ wurden in Versuchsanlagen durchgeführt, deren wesentliche Gruppen in Abb. 39 gezeigt sind. Die verwen-



Reinheit der Gase: N_2 (5.0), O_2 (4.5), C_3H_6 (3.8), H_2 (3.0)

Abb. 39 : Versuchsanlage Kinetik

deten Gase wurden in reiner Form den Vorratsflaschen entnommen, passierten die Druck- und Volumenstromregler bevor sie miteinander vermischt in das Kreislaufsystem gelangten. Um welche Gase es sich bei dem jeweiligen System handelte, ist in Tab. 7 angegeben.

Der Reaktor bestand aus einem Glasrohr ($d_{\text{innen}} = 7 \text{ mm}$, Länge = 240 mm), in dem sich auf einer Fritte eine Mischung

von Katalysatorteilchen und inerten Teilchen (doppelte Menge wie Katalysatorteilchen) befanden. In diese Mischung tauchte eine Glaskapillare ein, die die Thermoelemente (NiCr/Ni) zur Temperaturmessung und Regelung (Metrawattregler RO 8) des Reaktors enthielt. Der Glasreaktor befand sich in einem Aluminiumzylinder (Außendurchmesser = 50 mm), der von außen beheizt wurde. Die Reaktionsmischung durchströmte den Reaktor von oben nach unten.

Im Fall der H₂-Oxidation am Nickelkatalysator war dem Reaktor eine mit Methanol und Trockeneis gekühlte Kühlfalle nachgeschaltet, um das bei der Reaktion entstandene Wasser auszufrieren. Ein Teil des Gasgemisches wurde durch eine Membranpumpe (Typ NO5 ST.11E der Firma KNF Neuberger, Förderleistung: 45 cm³/s) zurückgeführt. Das Rückführungsverhältnis wurde im Verlauf einer Versuchsreihe im Bereich $\dot{V}_{RF}/\dot{V}_{zu} = 6 \div 10$ variiert, wobei bei hohem p_{O₂} im System der kleine Wert galt.

Das austretende Gas wurde analysiert und schließlich der Volumenstrom mit einem Seifenblasenzählrohr gemessen.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten im Reaktor ergaben sich aus den beobachteten Stoffmengenströmen in der Ausschleusung

System	Zugeführte Gaskomponente	Analysierte Gaskomponente		Meßgerät
		in der Zufuhr	in der Ausschleusung	
Cu-O ₂ -C ₃ H ₆ und Ni-O ₂ -C ₃ H ₆	N ₂ · O ₂ · C ₃ H ₆		C ₃ H ₆	IR-Analysengeräte
			CO ₂	Binos der Firma
			CO	Leybold-Heraeus
			C ₃ H ₄ O	Gas-Chromatograph mit FID der Fa. Varian Typ 3700
		CO	IR-Analysengerät Unor 2 der Fa. Hartmann & Braun	
		O ₂	Magnetisch. Sauerstoff-analys. Magnos 3 (H&B)	
Ni-O ₂ -H ₂	synth. Luft (21 Vol%) H ₂		O ₂	

Tab. 7 : Meßgeräte zur Bestimmung der Gaskonzentration an den in Abb. 39 eingezeichneten Analysenstellen

aufgrund der Mengenbilanzen für die Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff. In Tab. 7 sind die dabei verwendeten Analysengeräte angegeben. Im Fall der Propenoxidation wurde die Sauerstoffkonzentration vor dem Kreislaufsystem bestimmt.

8.2. ANALYSENMETHODEN UND BILANZEN

1) Analysengeräte

Mit nichtdispersiven IR-Analysengeräten (s. Tab. 7) konnten die Konzentrationen c_i der Komponenten CO, CO₂ und C₃H₆ im Abgasstrom gemessen werden.

Der Acroleingehalt wurde mit einem Gaschromatographen (Typ Varian 3700), der einen Flammen-Ionisationsdetektor (FID) und einen elektronischen Integrator enthielt, bestimmt. Neben dem Peak von Acrolein war nur noch der von Propen auf dem Chromatogramm zu sehen. Zur Trennung der beiden Komponenten eignete sich eine 1.5m x 1/8" Edelstahlsäule, die das Adsorbens Porapak N enthielt. Die Betriebsbedingungen des Chromatographen sind in Tab. 8 dargestellt.

Trennsäule	1.5 m x 1/8" Porapak N
Trägergas	N ₂ , $\dot{V} = 0.14 \text{ cm}^3/\text{s}$ bei 300 K
Injektortemp.	180°C
Säulentemp.	140°C
Detektortemp.	150°C

Tab. 8 : Einstelldaten des Gaschromatographen

Die Peakflächen F_i des Chromatogramms sind den Stoffmengen n_i im Probevolumen proportional. Aufgrund der unterschiedlichen Ansprechempfindlichkeiten des Detektors auf die jeweilige Komponente i müssen die Flächenintegrale F_i mit einem Korrekturfaktor K_i gewichtet werden, der aus Gruppeninkrementen und Beiträgen der Bindungsform gebildet werden kann. Nach Kaiser /70/ lauten die Korrekturfaktoren K_{C₂H₆} = 278 und K_{C₂H₄O} = 178. Damit konnte die Acroleinkonzentration mit der Beziehung

$$c_{C_3H_4O} = c_{C_3H_6} \cdot (K_{C_3H_6} \cdot F_{C_3H_6}) / (K_{C_3H_4O} \cdot F_{C_3H_4O})$$

$$= c_{C_3H_6} \cdot 1.56 \cdot F_{C_3H_6} / F_{C_3H_4O}$$

berechnet werden. Die zur Überprüfung der Qualität der von Kaiser übernommenen Korrekturfaktoren und der Eichung der IR-Geräte durchgeführte C-Bilanz bei der Reaktion von Propen an Cu₂O ergab, daß mehr als 97% des als Propen umgesetzten Kohlenstoffs in den Produkten Acrolein, CO und CO₂ wiedergefunden wird. Dies bedeutet, daß der Schwund von 3% in der Größenordnung der Meßgenauigkeit lag.

Die Sauerstoffkonzentration wurde mit einem Analysengerät (Magnos 3K, Fa. Hartmann & Braun), das die paramagnetischen Eigenschaften des Sauerstoffs ausnutzt, gemessen.

2) Bilanzen

Bestimmung des Umsatzes bei der Propenoxidation

α) im Kreislaufsystem

Zur Berechnung des Umsatzes bezüglich Propen bzw. Sauerstoff wurde um den stationär betriebenen Kreislaufreaktor bilanziert. Der Umsatz im Kreislaufsystem bezüglich der Komponente i ist definiert als

$$U_i = \frac{\dot{n}_{e,i} - \dot{n}_{a,i}}{\dot{n}_{e,i}} \quad (25)$$

gemäß der Abb. 40.

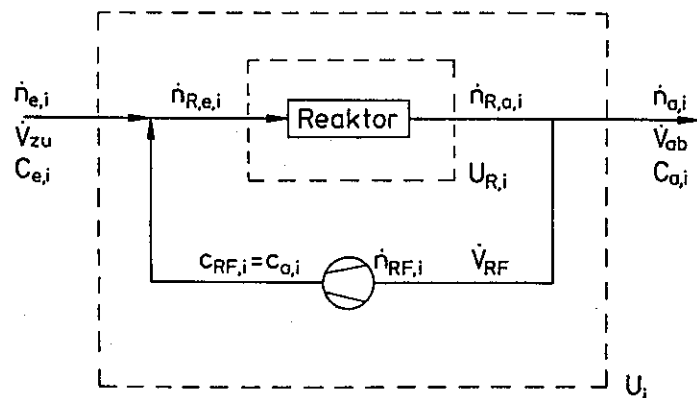
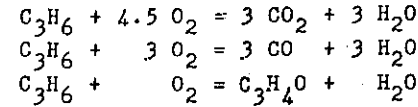


Abb. 40 : Bilanzraum des Kreislaufreaktors

In der Gleichung (25) stellt die Differenz $\dot{n}_{e,i} - \dot{n}_{a,i}$ den umgesetzten Stoffmengenstrom der Komponente i dar.

Mit Kenntnis der ablaufenden Reaktionen und der stöchiometrischen Faktoren



kann der umgesetzte Stoffmengenstrom aus den Konzentrationen c_i der Produkte im Abgas und dem Volumenstrom ($\dot{V}_{zu} = \dot{V}_{ab} = \dot{V}$) berechnet werden

$$\dot{n}_{e,C_3H_6} - \dot{n}_{a,C_3H_6} = \dot{V} \cdot (1/3 c_{CO_2} + 1/3 c_{CO} + c_{C_3H_4O}) \quad (26)$$

Die Gleichung (25) lautet damit

- für Propen:

$$U_{C_3H_6} = \frac{1/3 c_{a,CO_2} + 1/3 c_{a,CO} + c_{a,C_3H_4O}}{c_{a,C_3H_6} + 1/3 c_{a,CO_2} + 1/3 c_{a,CO} + c_{a,C_3H_4O}} \quad (27)$$

- für Sauerstoff:

$$U_{O_2} = \frac{1.5 c_{a,CO_2} + c_{a,CO} + c_{a,C_3H_4O}}{c_{e,O_2}} \quad (28)$$

β) im Reaktor

Der Umsatz U_R wird analog Gl. (25) definiert zu

$$U_{R,i} = \frac{\dot{n}_{R,e,i} - \dot{n}_{R,a,i}}{\dot{n}_{R,e,i}} \quad (29)$$

Da die Reaktion nur im Reaktor stattfindet, besteht zwischen U_i und $U_{R,i}$ der Zusammenhang:

$$U_{R,i} = U_i \frac{\dot{n}_{e,i}}{\dot{n}_{R,e,i}} = U_i \frac{c_{e,i} \cdot \dot{V}_{zu}}{c_{e,i} \cdot \dot{V}_{zu} + c_{RF,i} \cdot \dot{V}_{RF}} \quad (30)$$

$$U_{R,i} = U_i \frac{1}{1 + (c_{RF,i} \cdot \dot{V}_{RF}) / (c_{e,i} \cdot \dot{V}_{zu})} \quad (31)$$

Mit $c_{a,i} = c_{RF,i}$ und der aus der Stoffmengenbilanz bezüglich des Kreislaufreaktors (stationärer Fall) abgeleiteten Beziehung für eine verschwindende Komponente i ($v_i < 0$)

$$c_{a,i} \cdot \dot{V}_{ab} = c_{e,i} \cdot \dot{V}_{zu} \cdot (1 - U_i)$$

erhält man:

$$U_{R,i} = U_i \frac{1}{1 + (1 - U_i) \cdot \dot{V}_{RF} / \dot{V}_{ab}} \quad (32)$$

- Bestimmung des Umsatzes bei der H_2 -Oxidation
 α) im Kreislaufsystem

Die für die Propenoxidation gemachten Ansätze zur Bilanzierung behalten auch im Fall der H_2 -Oxidation ihre Gültigkeit. Bei der Ableitung der Gleichungen für U_i muß beachtet werden, daß der Volumenstrom des austretenden Gasstroms \dot{V}_{ab} bis zu 10% kleiner als der eintretende Volumenstrom \dot{V}_{zu} sein kann, so daß die Vereinfachung $\dot{V}_{zu} \approx \dot{V}_{ab} \approx \dot{V}$ nicht mehr zutrifft. Die Bestimmungsgleichungen lauten dann:

$$U_{O_2} = \frac{c_{e,O_2} - c_{a,O_2} \cdot \dot{V}_{ab} / \dot{V}_{zu}}{c_{e,O_2}} \quad (33)$$

bzw.

$$U_{H_2} = \frac{c_{e,H_2} - c_{a,H_2} \cdot \dot{V}_{ab} / \dot{V}_{zu}}{c_{e,H_2}} \quad (34)$$

β) im Reaktor

Der Zusammenhang zwischen $U_{R,i}$ und U_i nach Gl. (32) behält in diesem Fall seine Gültigkeit.

8.3. BESTIMMUNG DES SAUERSTOFFGEGHALTS DES KATALYSATORS

Um Aufschluß über die Festkörperzusammensetzung der Aktivkomponente an bestimmten stationären Betriebspunkten zu erhalten, wurde die Versuchsanlage zur Propenoxidation (Abb. 39, Kap. 8.1.) um den in Abb. 41 gestrichelt eingerahmten Teil erweitert.

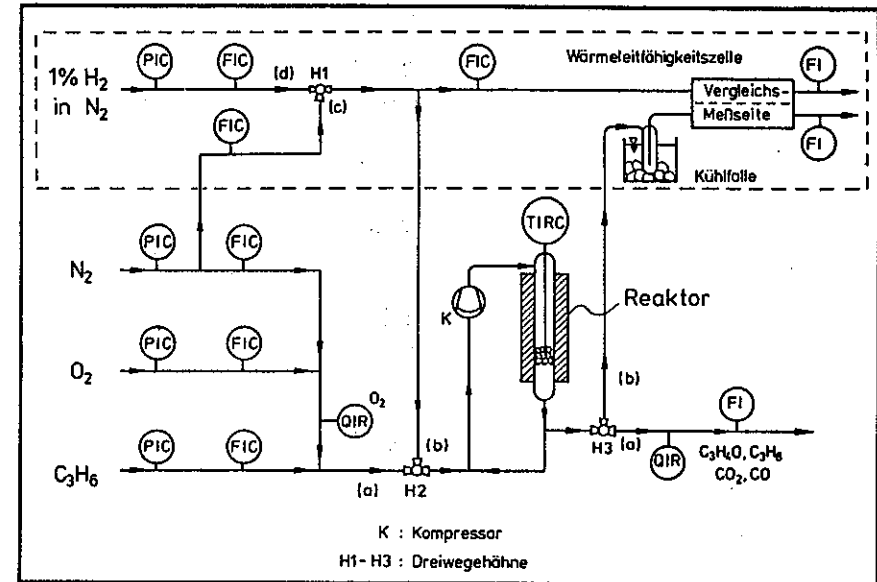


Abb. 41 : Versuchsanlage zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts des Festkörpers

Mit dieser Erweiterung war es möglich, wahlweise die Reaktionsmischung N_2 - O_2 - C_3H_6 (H_2 und H_3 in Stellung (a)), Stickstoff (H_1 bzw. H_2 in Position (c) bzw. (a)) oder das zur Reduktion verwendete Gemisch von 1% H_2 in N_2 (H_1 bzw. H_2 in Position (d) bzw. (b)) durch den Kreislaufreaktor zu leiten. Das aus dem Kreislaufreaktor ausgeschleuste Gas strömte entweder durch die Analysengeräte für CO , CO_2 , C_3H_6 und C_3H_4O (H_3 in Position (a)) oder durch eine mit Methanol/Trockeneis temperierte Kühlfalle zur Meßseite einer Wärmeleitfähigkeitszelle. Durch deren

Vergleichsseite strömte Frischgas aus der Vorratsflasche. Ändert sich die Gemischleitfähigkeit auf der Meßseite als Folge des H_2 -Verbrauchs im Reaktor, so tritt über die Brücken-diagonale des Katharometers bei konstantem Strom eine Spannung auf. Diese Spannung ist bei konstantem Volumenstrom des Gases proportional dem Wasserstoffverbrauch pro Zeiteinheit (Reduktionsgeschwindigkeit) und ist durch Eichung (Vergleichsseite : Gemisch 1% H_2 in N_2 , Meßseite : N_2) quantifizierbar.

Durch Integration der momentanen Reduktionsgeschwindigkeit erhält man die insgesamt bei der Reduktion verbrauchte Wasserstoffmenge.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Aktivkomponente wurde der Katalysator zunächst 18 h lang bei der Temperatur $T = 645$ K in Luft ausgeheizt, im Stickstoffstrom auf 350 K abgekühlt und dieser dann durch das Reduktionsgemisch (1% H_2 in N_2) ersetzt, mit dem das Kupferoxid bei 673 K reduziert wurde. Mit der Kenntnis der dabei verbrauchten H_2 -Menge und der Kupferbeladung des Katalysators konnte der Sauerstoffgehalt des Katalysators zu CuO bestimmt werden. Nach der anschließenden 18 stündigen Reoxidation bei 645 K mit Luft wurde die Versuchsreihe bis zu dem ausgewählten Betriebspunkt abgefahren. An diesem stationären Meßpunkt wurde das Reaktionsgemisch durch N_2 ersetzt, das System abgekühlt und schließlich die Sauerstoffmenge wie oben beschrieben bestimmt.

8.4. VERSUCHSANLAGE ZUR TEMPERATURPROGRAMMIERTEN REDUKTION

Die Versuchsanlage zur Durchführung der temperaturprogrammierten Reduktion ist in Abb. 42 dargestellt. Das Reduktionsgemisch (5% H_2 in N_2) strömt aus einer Vorratsflasche über einen Druck- und Volumenstromregler durch die Vergleichsseite der Wärmeleitfähigkeitszelle (WLZ) in einen Glasreaktor, der

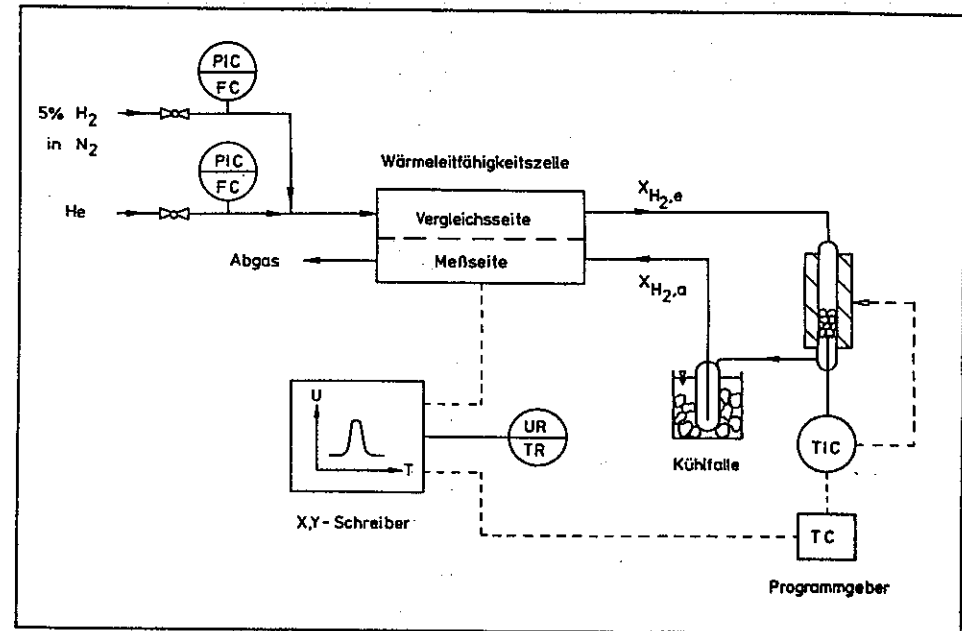


Abb. 42 : Versuchsanlage zur temperaturprogrammierten Reduktion (TPR)

von außen beheizt wird und die zu reduzierende Probe ($m_K = 0.2$ g, $\dot{V} = 1$ l/h) enthält. Das Thermoelement zur Temperaturmessung und Regelung befindet sich an der Unterseite der Katalysatorschüttung. Nach dem Reaktor passiert das Gemisch eine mit Methanol und Trockeneis gekühlte Kühlfalle, um das bei der Reduktion entstandene Wasser auszufrieren und gelangt schließlich zur Meßseite der WLZ.

Die Wärmeleitfähigkeit des Gemischs ist direkt proportional zur Konzentration des Wasserstoffs. Deshalb ist die Brückenspannung der WLZ bei konstantem \dot{V} des Gases ein Maß für den H_2 -Verbrauch und damit für die Reduktionsgeschwindigkeit. Das Signal wird zusammen mit der momentanen Reaktortemperatur mit einem X,Y-Schreiber aufgezeichnet. Die Aufheizgeschwindigkeit wird durch einen Programmgeber gesteuert ($\dot{T} = 200^\circ C/h$).

8.5. BETRACHTUNG ZUR STABILITÄT DER KATALYSATORPHASE IN

EINEM REAKTIONSGEMISCH

a) Berechnung der Gleichgewichtszersetzungsdrücke der Festkörper

Die Bildung eines Metalloxids MeO aus dem Metall Me und O_2 kann allgemein mit der Reaktionsgleichung



formuliert worden. Alle drei Komponenten Me , O_2 und MeO befinden sich dann im Gleichgewicht miteinander, wenn die freie Reaktionsenthalpie $\sum_i \nu_i G_i^o(T,p) = \Delta G_R^o(T,p) = 0$ ist (o bedeutet reiner Stoff i).

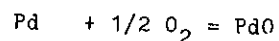
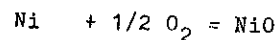
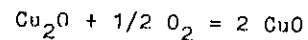
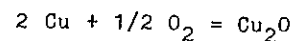
Bei vorgegebener Temperatur wird diese Bedingung erfüllt, wenn der Sauerstoffpartialdruck gleich dem Zersetzungsdruck des Oxids $p_{O_2}^*$ ist, der aus den Daten für die reinen Stoffe nach der Gleichung

$$\Delta G_R(T,p^o) = - RT \ln K_p \quad (36)$$

$$\text{mit } K_p = 1 / p_{O_2}^*$$

berechnet werden kann. Die Gleichgewichtszersetzungsdrücke $p_{O_2}^*$

für die Reaktionen



sind für den Temperaturbereich 500 K ÷ 700 K in Tab. 9 nach den Daten von Barin et al. /45/ dargestellt.

System	Zersetzungsdruck $p_{O_2}^*/\text{bar}$			
	500 K	600 K	700 K	645 K
Cu/O ₂ /Cu ₂ O	$2 \cdot 10^{-28}$	$2 \cdot 10^{-22}$	$3 \cdot 10^{-18}$	$5 \cdot 10^{-22}$
Cu ₂ O/O ₂ /CuO	$7 \cdot 10^{-19}$	$5 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$9 \cdot 10^{-13}$
Ni/O ₂ /NiO	$1 \cdot 10^{-41}$	$6 \cdot 10^{-33}$	$5 \cdot 10^{-27}$	$1 \cdot 10^{-30}$
Pd/O ₂ /PdO	$8 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$

Tab. 9 : Zersetzungsdrücke der Oxide von Kupfer, Nickel und Palladium für verschiedene Temperaturen

b) Einfluß der Teilchengröße des Festkörpers auf seinen Zersetzungsdruck

Um den Einfluß der Teilchengröße des Festkörpers auf seinen Zersetzungsdruck zu diskutieren, ist es notwendig, bei der freien Enthalpie neben der Abhängigkeit von T und p auch die von der Oberfläche F zu berücksichtigen $G = G(T,p,F)$. Bei konstantem p und T ändert sich die molare freie Enthalpie bei einer differentiellen reversiblen Änderung der Oberfläche nach

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial F} \right)_{T,p} dF \quad (37)$$

Unter Vernachlässigung der Volumenänderung bei einer Oberflächenvergrößerung entspricht dabei dG der zur Oberflächenvergrößerung notwendigen Arbeit (dW_{rev})_{T,p}.

Für die freie Enthalpie des reinen Stoffes i gilt

$$G_i^o(T, p, F) = G_i^o(T, p^o) + \int_{p^o}^p V^o dp + G_i^o(F) \quad (38)$$

worin der Einfachheit halber

$$G_i(F) = \int_F (\partial G_i / \partial F)_{T, p} dF \text{ gesetzt wurde. Für } \sum_i v_i G_i^o(T, p, F) = 0$$

wird Gl. (36) zu

$$\Delta G_R^o(T, p^o) + \Delta G_R^o(F) = - RT \ln K_p = - RT \ln (1/p_{O_2}^*)$$

wobei $\Delta G_R^o(F) = \sum_i v_i G_i^o(F)$ gesetzt wurde.

Für $\Delta G_R^o(F) > 0$ nimmt darin $p_{O_2}^*$ zu.

c) Berechnung der unteren Grenze der Sauerstoffaktivität des Akzeptorsystems $a_{O_2}(A)$

Die untere Grenze der Sauerstoffaktivität an der Festkörperoberfläche, die durch die Reaktion



für vorgegebene Partialdrücke p_{A-B} , p_{AO} , p_{BO} aufrecht erhalten werden kann, kann mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten

$$K_p = \frac{p_{AO} \cdot p_{BO}}{p_{A-B} \cdot p_{O_2}} \quad (40)$$

berechnet werden. In Gl. (40) stellt der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} diese untere Grenze $a_{O_2}(A)$ bei gegebener übriger Zusammensetzung (p_{A-B} , p_{AO} , p_{BO}) dar. Die Gleichgewichtskonstante bei gegebener Temperatur T wird nach Gl. (36) berechnet.

Die Gleichgewichtskonstante für die Totaloxidation des Propens nach $C_3H_6 + 4.5 O_2 + 3 CO_2 + 3 H_2O$ bei $T = 645 K$ sowie der den vorgegebenen Partialdrücken von C_3H_6 , H_2O und CO_2 zugeordnete Sauerstoffpartialdruck ($= a_{O_2}(A)$) sind in Tab. 10 dargestellt.

In diese Tabelle sind ferner die entsprechenden Werte für die H_2 -Oxidation bei 533 K an Nickel nach $H_2 + 1/2 O_2 = H_2O$ eingetragen.

	Vorgegeben					K_p	$p_{O_2} = a_{O_2}(A)$
	T	$p_{C_3H_6}$	p_{CO_2}	p_{H_2O}	p_{H_2}		
	K	bar	bar	bar	bar	(bar)	$\sum v_i$ bar
Propen-Ox. (CuO)	645	0.049	0.003	0.003	--	10^{53}	$4 \cdot 10^{-39}$
(NiO)	645	0.049	0.0006	0.0006	--	10^{53}	$5 \cdot 10^{-40}$
H_2 -Oxid.	533	--	--	0.005	0.73	10^{21}	$2 \cdot 10^{-47}$

Tab. 10 : Berechnung des dem Akzeptorsystem zugeordneten Sauerstoffpartialdrucks ($a_{O_2}(A)$)

Die Daten sind von Reid et al. /71/. Die angenommenen Partialdrücke fallen in den Bereich der Zusammensetzung der Gasphase, in dem Phasenumwandlungen beobachtet wurden.

8.6. ABSCHÄTZUNG DES TEMPERATURGRADIENTEN INNERHALB EINES

KATALYSATORKORNS

a) Imprägnierkontakt TK1

Für diese Abschätzung wird beispielhaft der stationäre Betriebspunkt mit maximaler CO_2 -Bildungsgeschwindigkeit aus der in Abb. 16 dargestellten Versuchsreihe gewählt. Die Betriebsdaten sind in Tab. 11 dargestellt.

\dot{n}_{CO_2} / m_K	$= 7.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\dot{Q}_{\text{Reakt.}}$	$= - 0.47 \text{ J s}^{-1}$
m_K	$= 0.1 \text{ g}$
Katalysatorteilchenzahl	: 16
Teilchendurchmesser	= 0.2 cm

Tab. 11 : Daten zur Abschätzung des Temperaturgradienten innerhalb eines Katalysatorkorns bei der Propenoxidation an TK1 ($p_{C_3H_6} = 50 \text{ mbar}$, $T = 645 K$)

Für eine Feststoffdichte $\rho_{Al_2O_3} = 3.99 \text{ g/cm}^3$ /72/ und die Porosität $\epsilon = 0.4$ ergibt sich die thermische Leistung im Volumenmittel zu

$$\dot{q}_v = \dot{Q}_{\text{Reakt.}} \cdot m_K^{-1} \cdot \epsilon \cdot \rho_{Al_2O_3} = -7.5 \text{ W/cm}^3.$$

Die weitere Betrachtung bezieht sich auf kugelförmige Teilchen mit dem Radius $r = 0.1 \text{ cm}$, in denen die Wärmebilanz für die Kugelschale zwischen r und $r+dr$ eines Katalysatorpartikels lautet

$$\dot{Q}_r + \dot{q}_v 4\pi r^2 dr = \dot{Q}_{r+dr} \quad \text{bzw.} \quad (41)$$

$$\frac{\dot{Q}_{r+dr} - \dot{Q}_r}{dr} = \frac{d\dot{Q}_r}{dr} = \dot{q}_v 4\pi r^2 \quad (42)$$

wobei \dot{Q}_r und \dot{Q}_{r+dr} die durch die Fläche $4\pi r^2$ und $4\pi(r+dr)^2$ abzuleitenden Wärmeströme sind (Abb. 43).

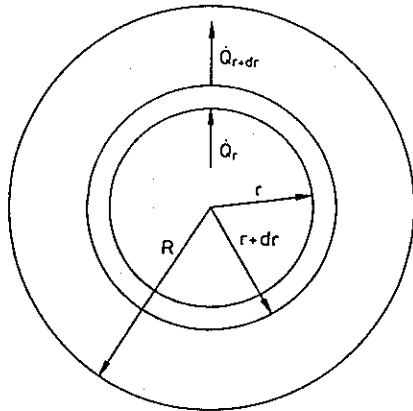


Abb. 43 : Abzuleitende Wärmeströme innerhalb eines Katalysatorpartikels

Für die Wärmeleitung an den Stellen r und $r+dr$ gelten die Gleichungen

$$\dot{Q}_r = -\lambda 4\pi r^2 \left[\frac{d\vartheta}{dr} \right]_r \quad (43)$$

$$\dot{Q}_{r+dr} = -\lambda 4\pi (r+dr)^2 \left[\frac{d\vartheta}{dr} \right]_{r+dr} \quad (44)$$

mit denen Gl. (42) umgeformt werden kann zu

$$-\frac{\dot{q}_v}{\lambda} = \frac{2}{r} \left[\frac{d\vartheta}{dr} \right]_r + \left[\frac{d^2\vartheta}{dr^2} \right]_r \quad (45)$$

Die partikuläre Lösung dieser Gleichung lautet

$$\vartheta = C_1 \cdot r^2 + C_2. \quad (46)$$

Durch Einsetzen von Gl. (46) in Gl. (45) kann die Konstante C_1 zu $C_1 = -\dot{q}_v/6\lambda$ bestimmt werden. Mit der Randbedingung $\vartheta = \vartheta_0$ für $r = R$ wird Gl. (46) zu

$$\vartheta_0 = -\frac{\dot{q}_v}{6\lambda} R^2 + C_2 \quad \text{bzw.} \quad C_2 = \vartheta_0 + \frac{\dot{q}_v}{6\lambda} R^2.$$

Damit sind die Konstanten C_1 und C_2 bestimmt. Für die Temperaturüberhöhung gilt der Zusammenhang

$$\vartheta - \vartheta_0 = \frac{\dot{q}_v}{6\lambda} (R^2 - r^2). \quad (47)$$

Für $\lambda = 13 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (gesintertes Pulver /73/) beträgt die maximale Temperaturdifferenz zwischen dem Teilchenmittelpunkt und dessen Oberfläche

$$\vartheta - \vartheta_0 = 0.2 \text{ K}$$

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Betrachtungen von Damköhler /77/ und Prater /80/ zur inneren Kontaktkornüberhitzung von bei Normaldruck durchgeführten Reaktionen. Beide Autoren zeigten, daß die in Kontaktkörnern auftretenden Überhitzungstemperaturen im allgemeinen klein sind.

b) Schalenkatalysator SK1

Die Abschätzung des Temperaturgradienten wird beispielhaft für den stationären Betriebspunkt mit maximaler Acrolein- (und CO₂-) Bildungsgeschwindigkeit aus der in Abb. 24 dargestellten Versuchsreihe gewählt. Die Betriebsdaten sowie die Berechnungsschritte sind der Tabelle 12 zu entnehmen.

\dot{n}_{Acr}/m_K	$1.4 \cdot 10^{-6}$ mol/gs
$\dot{n}_{\text{CO}_2}/m_K$	$4.5 \cdot 10^{-6}$ mol/gs
m_K	0.07 g
$\dot{Q}_{\text{Reaktion}}$	- 0.2 J/s
Katalysatorteilchenzahl	14
Teilchendurchmesser	0.18 cm
Oberfläche F	1.42 cm^2
Schalendicke	$2 \cdot 10^{-4}$ cm
$V_{\text{Aktivkomponente}}$	$3 \cdot 10^{-4}$ cm ³
\dot{q}_v	- 700 W/cm ³
λ_{CuO} (gepreßtes Pulver /73/))	1 W/mK
$\delta - \delta_0$	0.4 K

Tab. 12 : Daten zur Abschätzung des Temperaturgradienten innerhalb der Schale der Aktivkomponente bei der Propenoxidation an SK1

Danach beträgt die maximale Temperaturdifferenz zwischen der Innen- und Außenseite der Schale 0.4 K.

8.7. ABSCHÄTZUNG DES WÄRMEÜBERGANGS ZWISCHEN DEN KATALYSATOR-

TEILCHEN UND DER GASPHASE

Die Katalysatorschüttung in dem Reaktor kann als ein durchströmtes Haufwerk mit einem Lückenvolumenanteil

$\Psi = V_{\text{Lücken}}/V_{\text{gesamt}} = 0.4$ angesehen werden. Zur Berechnung des äußeren Wärmeübergangs zwischen der Oberfläche der Katalysatorteilchen und des durch die Schüttung strömenden Gases wird nach Schlünder /74/ zunächst der Wärmeübergang für das Einzelkorn und daraus der für die Schüttung berechnet.

a) Wärmeübergang am Einzelkorn

Die Gegebenheiten des Strömungsfelds bzw. der Zusammenhang zwischen Strömungsfeld und Wärmeübertragungsfeld werden durch die Reynolds-Zahl Re bzw. die Prandtl-Zahl Pr beschrieben. Re und Pr sind definiert als

$$Re = \frac{u L}{\nu} \quad \text{bzw.} \quad Pr = \frac{\nu}{a}$$

wobei u = Strömungsgeschwindigkeit
L = charakteristische Länge des Korns
 ν = kinematische Viskosität
a = Temperaturleitfähigkeit

bedeuten. Die Strömungsgeschwindigkeit u wird nach $u = \dot{V} / (f \Psi)$ berechnet, worin \dot{V} der Volumenstrom des Gases, f der Strömungsquerschnitt im leergedachten Rohr ($f = 0.38 \text{ cm}^2$) und Ψ der Lückenvolumenanteil ist. Die charakteristische Länge wird in diesem Fall gebildet aus dem Verhältnis von wärmeaus-tauschender Fläche F zum Umfang der Projektionsfläche in Strömungsrichtung U_p : $L = F / U_p$. Die Nusselt-Zahl als dimensionslose Kennzahl der Wärmeüber-tragung ist eine Funktion der beiden Kennzahlen Re und Pr. Sie ist definiert als

$$Nu = \frac{\alpha L}{\lambda} \quad (48)$$

mit α = Wärmeübertragungskoeffizient und λ = Wärmeleitfähigkeit.

Zwischen Nu und Re sowie Pr besteht der Zusammenhang

$$Nu_{lam} = 0.664 \sqrt[3]{Pr} \sqrt{Re} \quad \text{für laminare Strömung}$$

$$Nu_{turb} = \frac{0.037 Re^{0.8} Pr}{1 + 2.44 (Pr^{2/3} - 1) Re^{-0.1}} \quad \text{für turbulente Strömung}$$

Die Wärmeübertragung für Einzelkörper wird dann aus diesen beiden Anteilen nach

$$Nu_{\text{Einzelkorn}} = Nu_{\text{min}} + (Nu_{\text{lam}}^2 + Nu_{\text{turb}}^2)^{1/2} \quad (49)$$

gebildet. In diesem Fall können die Teilchen angenähert als Kugeln betrachtet werden, für die $Nu_{\text{min}} = 2$ gilt.

b) Wärmeübertragung in der Schüttung

Zur Ermittlung der Wärmeübertragung in der Schüttung wird der Wert für $Nu_{\text{Einzelkorn}}$ mit der Korrekturfunktion $\phi = 1 + 1.5(1 - \psi)$ multipliziert, die den wechselseitigen Einfluß der Einzelkörner in der Schüttung berücksichtigt. Danach lautet

$$Nu_{\text{Haufwerk}} = \phi Nu_{\text{Einzelkorn}} \quad (50)$$

Aus dem mit Gl. (50) berechneten Wert für Nu_{Haufwerk} kann nach Gl. (48) α bestimmt werden und daraus mit dem Ansatz nach Fourier

$$\dot{Q} = -F \alpha (T_o - T_\infty) \quad (51)$$

T_o = Temperatur an der Teilchenoberfläche

T_∞ = " des Gases

$\dot{Q} = \sum_j \Delta H_{R,j} \cdot \dot{\xi}_j$ = abzuführende Reaktionswärme der Reaktionen j

$\dot{\xi}_j$ = Formelumsatz der Reaktion j im Reaktor

F = Wärmeaustauschfläche der Teilchen mit der Gasphase

die Temperaturüberhöhung der Teilchen $\Delta T = T_o - T_\infty$ gegenüber der Gasphase berechnet werden.

Beispiel :

1) Propenoxidation

Die zur Bestimmung der Kornüberhitzung verwendeten Daten sind in Tab. 13 für den gleichen Betriebspunkt angegeben, für den in Abschn. 8.6. der Temperaturgradient innerhalb des Kornes berechnet wurde. Bei diesem Betriebspunkt war die abzuführende Reaktionswärme vergleichsweise hoch. Die Temperaturüberhöhung lag

L/cm	u/cm·s ⁻¹	Re	Pr	Nu _{lam}	Nu _{turb}	Nu _{Haufwerk}
0.1	637	108	0.67	6	1.64	15.6
$\alpha/W \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$		F/cm ²	$\dot{Q}/J \cdot \text{s}^{-1}$		$\Delta T/K$	
0.08		2		-0.47	3	

Tab. 13 : Abschätzung der Temperaturdifferenz ΔT zwischen Katalysatorkorn und Gasphase für die Propenoxidation am TK1 ; die Stoffdaten sind Tab. 19, 20 entnommen

nach dieser Abschätzung (Tab. 13) unter 5 K. Aufgrund der Wärmeableitung über die benachbarten inerten Trägerteilchen in der Schüttung und der dadurch vergrößerten Austauschfläche, ist es wahrscheinlich, daß die tatsächliche Temperaturüberhöhung noch geringer war. Allen Berechnungen wurde der minimale Volumenstrom der Förderleistung der Pumpe ($\dot{V} = 45 \text{ cm}^3/\text{s}$) zugrunde gelegt.

2) Wasserstoffoxidation

Die Abschätzung der Temperaturüberhöhung wurde hier für den Betriebspunkt mit der größten Bildungsgeschwindigkeit von H₂O durchgeführt. Die dort zu erwartenden Werte für Re, Pr, Nu und ΔT sind aus Tab. 14 ersichtlich.

L/cm	u/cm·s ⁻¹	Re	Pr	Nu _{lam}	Nu _{turb}	Nu _{Haufwerk}
0.09	526	35	0.67	3.4	0.71	10
$\alpha/W \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$		F/cm ²	$\dot{Q}/J \cdot \text{s}^{-1}$		$\Delta T/K$	
0.23		0.5		-0.338	2.9	

Tab. 14 : Abschätzung der Temperaturdifferenz zwischen Katalysatorkorn und Gasphase für die H₂-Oxidation an Ni

8.8. ABSCHÄTZUNG DER KONZENTRATIONSÜNTERSCHIEDE ZWISCHEN DEN

KATALYSATORTEILCHEN UND DER GASPHERE

Der äußere Stoffübertragungskoeffizient β läßt sich mittels der Sherwood-Zahl Sh analog zum Wärmeübertragungskoeffizienten α berechnen /74/. Dabei sind die Funktionen $Nu = Nu (Re, Pr)$ und $Sh = Sh (Re, Sc)$ identisch, wenn statt der Prandtl-Zahl Pr die Schmidt-Zahl Sc verwendet wird. Die beiden Kennzahlen sind definiert als

$$Sh = \frac{\beta L}{D} \quad (52)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (53)$$

D = binärer Diffusionskoeffizient

Nach der Bestimmung von Sh_{Haufwerk} kann aus Gl. (52) der Stoffübergangskoeffizient β berechnet werden.

Durch Umformung der Bilanzgleichung

$$\frac{\dot{n}_{\text{reagiert}}}{F} = \beta \cdot (c_i - c_i^*) \quad (54)$$

c_i = Konzentration der Komponente i in freier Gasphase

c_i^* = Konzentration an der Teilchenoberfläche

F = äußere Oberfläche der Teilchen

wird die Bestimmungsgleichung der relativen Konzentrationsabnahme

$$\frac{\Delta c_i}{c_i} = \frac{c_i - c_i^*}{c_i} = \frac{\dot{n}_{\text{reagiert}}}{F \beta c_i} \quad (55)$$

erhalten.

1) Propenoxidation

Die Abschätzung der relativen Konzentrationsabnahme ist für die Komponente O_2 sowie C_3H_6 für je zwei Meßpunkte bei hohem bzw. niedrigem p_{O_2} in Tab. 15 für dieselbe Versuchsreihe dargestellt, für die die Abschätzung der Temperaturüberhöhung (s. Kap. 8.7.) durchgeführt wurde. Die Berechnungen zeigen, daß Konzentrationsgradienten in der äußeren Gasphase zu vernachlässigen sind. Die zur Berechnung verwendeten Stoffdaten sind Tab. 18, 19 entnommen. F ist dabei 2 cm^2 . Ein ähnliches Ergebnis erhält man auch für den Katalysator SK1.

Komp.	Meßpkt.	Re	Sc	$Sh_{\text{Haufw.}}$	$D_{i,j}$	β	$\dot{n}_{i,\text{reag.}}$
i	p_{O_2}/bar	--	--	--	cm^2/s	cm/s	10^{-7} mol/s
$i=O_2$	0.156	108	0.66	15.6	0.9	140	8.4
	0.016	108	0.66	15.6	(O_2 in N_2)	140	2.0
$i=C_3H_6$	0.156	108	1.18	14.2	0.5	71	2.0
	0.016	108	1.18	14.2	(C_3H_6 in N_2)	71	0.6

Komp.	Meßpkt.	c_i	$\frac{\Delta c_i}{c_i}$
i	p_{O_2}/bar	mol/cm^3	
$i=O_2$	0.156	$3 \cdot 10^{-6}$	0.001
	0.016	$0.3 \cdot 10^{-6}$	0.002
$i=C_3H_6$	0.156	$0.9 \cdot 10^{-6}$	0.002
	0.016	$0.9 \cdot 10^{-6}$	0.0005

Tab. 15 : Berechnung der relativen Konzentrationsabnahme von O_2 und C_3H_6 zwischen der freien Gasphase und der Katalysatoroberfläche bei der Propenoxidation an TK1 für verschiedene p_{O_2} (Meßpunkte aus Abb. 16)

2) Wasserstoffoxidation

Dieselbe Abschätzung wurde auch für den "aktiven" Betriebspunkt bei der H_2 -Oxidation im Umwandlungsbereich (Abb. 32a mit $p_{O_2,R,\text{ein}} = 0.0355 \text{ bar}$) durchgeführt; hierzu siehe Tab. 16. Auch hier kann der äußere Konzentrationsunterschied vernachlässigt werden. F ist in diesem Fall 0.5 cm^2 .

L/cm	u/cm·s ⁻¹	Re	Sc	Sh _{lam}	Sh _{turb.}	Sh _{Haufw.}	β/cm·s ⁻¹
0.09	526	35	0.62	3.3	0.7	10	275
ṅ _{O₂, reag.} /mol·s ⁻¹		c _{O₂} /mol·cm ⁻³		Δc _{O₂} /c _{O₂}			
0.8·10 ⁻⁶		0.8·10 ⁻⁶		0.01			

Tab. 16 : Berechnung der relativen Konzentrationsabnahme des O₂ zwischen der freien Gasphase und der Katalysatoroberfläche bei der H₂-Oxidation an Ni (Meßpunkt aus Abb. 32a, p_{O₂, R, ein} = 0.0355 bar)

8.9. EINFLUß DES INNEREN STOFFTRANSPORTS

Für eine Reaktion 1. Ordnung kann mit Hilfe der Weisz-Zahl Wz die Beeinflussung der Reaktion durch den Stofftransport der Reaktanten in den Poren abgeschätzt werden /75/. Die Reaktion erster Ordnung trifft auf alle drei untersuchten Systeme bezüglich des Sauerstoffs bei kleinen p_{O₂} zu. Die Definition der Weisz-Zahl lautet

$$Wz = \frac{L_w^2 \cdot \dot{n}_{i, \text{reaktion}}}{D_{\text{eff}, i} \cdot V_K \cdot c_i^*} ; \quad (56)$$

darin sind L_w = V_K / F die charakteristische Länge mit
 V_K = Volumen des Katalysators
 F = äußere Oberfläche des Kontakts
 D_{eff, i} effektiver Diffusionskoeffizient der Komponente i
 c_i^{*} Konzentration der Komponente an der äußeren Oberfläche

Für Wz < 1 besteht kein nennenswerter Einfluß des inneren Stofftransports auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Der in Gl. (56) unbekannt effektive Diffusionskoeffizient D_{eff, i} kann nach Satterfield /76/ aus dem Porendiffusionskoeffizienten D_{P, i}, der Porosität ε und der Tortuosität τ abgeschätzt werden.

$$D_{\text{eff}, i} = \frac{D_{P, i} \cdot \epsilon}{\tau} \quad (57)$$

Die Tortuosität τ liegt in der Regel zwischen 2 und 6. Der Porendiffusionskoeffizient kann dabei unter Vernachlässigung eines Nettostoffstroms aus dem binären Diffusionskoeffizienten D_{i, j} der Komponente i in j und dem Knudsendiffusionskoeffizienten D_{K, i} nach der Gl. (58)

$$D_{P, i} = (1/D_{K, i} + 1/D_{i, j})^{-1} \quad (58)$$

berechnet werden. D_{K, i} kann darin nach Gl. (59) bestimmt werden.

$$D_{K, i} = 9.7 \cdot 10^3 \frac{r_P}{\text{cm}} \left(\frac{T/K}{M_i / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \right)^{1/2} \text{cm}^2/\text{s} \quad (59)$$

mit r_P = Porenradius
 T = Temperatur in K
 M_i = Molmasse der Komponente i

1) Abschätzung für den Imprägnierkontakt TK1

Die Abschätzung der Wz-Zahl bezüglich Sauerstoff als der Unterschubkomponente ist im folgenden beispielhaft für den Betriebspunkt bei p_{O₂} = 0.016 bar beschrieben, für den in Kap. 8.8.) der Konzentrationsgradient zwischen Gasphase und Kontaktkorn abgeschätzt wurde. Die Berechnungsschritte sind in Tab. 17 aufgelistet. F war dabei 2 cm².

V _K /cm ³	L _w /cm	ṅ _{O₂, reakt.} /mol·s ⁻¹	c _{O₂} [*] /mol·cm ⁻³	r _P /nm	
0.065	0.034	2·10 ⁻⁷	0.3·10 ⁻⁶	1500	
D _{K, O₂} /cm ² ·s ⁻¹	D _{P, O₂} /cm ² ·s ⁻¹	ε	τ	D _{eff, O₂} /cm ² ·s ⁻¹	Wz
4.4	0.75	0.4	6	0.05	0.2

Tab. 17 : Abschätzung der Wz-Zahl bezüglich O₂ für TK1 (Meßpunkt bei p_{O₂} = 0.016 bar in Abb. 16)

Wz liegt nach der in Tab. 17 dargelegten Berechnung unter dem Wert 1 obgleich mit der Tortuosität von 6 der ungünstigste Zahlenwert angenommen wurde. Die Beeinflussung der Reaktion durch den inneren Stofftransport kann deshalb vernachlässigt werden.

2) Abschätzung der Weisz-Zahl für SK1

Bei der Bestimmung von Wz für O₂ bei der Propenoxidation an SK1 sind die Größen

$L_w = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$; (Dicke der katalytisch aktiven Schale)
 $\dot{n}_{O_2, \text{reaktion}} = 1.4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/s}$
 $V_K = F \cdot \text{Schalendicke} = 10^{-4} \text{ cm}^3$; $F = 1.4 \text{ cm}^2$
 $c_{O_2}^* = 0.3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$

leicht zugänglich. Dagegen muß D_{eff, O_2} erneut abgeschätzt werden.

Um auf den minimalen Porenradius zu kommen, stellt man sich die Projektionsfläche dreier CuO-Teilchen vor, die sich gerade berühren (große Kreise mit Radius $d/2$ in Abb. 44).

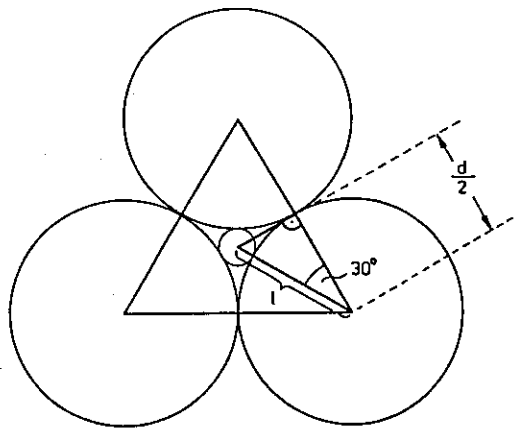


Abb. 44 : Projektionsfläche von drei sich berührenden kugelförmigen CuO-Teilchen ($d_{CuO} = 0.25 \mu\text{m}$). Der in dem Zwickel liegende kleine Kreis mit r_{kl} stellt das Minimum des Porenquerschnitts dar, der der Diffusion zur Verfügung steht. $r_{kl} = 0.155 \cdot d/2 = 0.02 \mu\text{m}$

Der in dem Zwickel für die Diffusion zur Verfügung stehende Querschnitt ist dabei größer als die darin eingezeichnete kleine Kreisfläche, deren Radius r_{kl} zur Berechnung des Knusendiffusionskoeffizienten genommen wird. r_{kl} kann dabei aus der Differenz des Abstands l vom Mittelpunkt des kleinen Kreises zum Mittelpunkt des großen Kreises minus dem Radius $d/2$ des großen Kreises bestimmt werden. Mit $l = (d/2) \cdot (1/\cos 30^\circ)$ wird

$r_{kl} = l - d/2 = 0.155 \cdot d/2 = 0.02 \mu\text{m}$.

Daraus können die Diffusionskoeffizienten berechnet werden :

$D_{K, O_2} = 0.09 \text{ cm}^2/\text{s}$
 $D_{P, O_2} = 0.08 \text{ cm}^2/\text{s}$
 $D_{\text{eff}, O_2} = 0.005 \text{ cm}^2/\text{s}$ (mit $\epsilon = 0.4, \tau = 6$)

mit denen Wz zu 0.13 bestimmt wird, so daß auch in diesem Fall Wz unter 1 liegt.

8.10. STOFFDATEN

Stoffpaar i, j	T	$D_{i, j}$	Bemerkung
	K	cm^2/s	
O ₂ , N ₂	645	0.9	4)
C ₃ H ₆ , N ₂	645	0.48	5)
O ₂ , H ₂	523	2.2	/72/

Tab. 18 : Binäre Diffusionskoeffizienten

4) erhalten durch Extrapolation von $D_{O_2, N_2} (550 \text{ K}) = 0.685 \text{ cm}^2/\text{s}$ mit der Gleichung

$D = D_0 \cdot (T/T_0)^{1.71}$; Angabe aus /72/

5) berechnet mit der Gleichung aus /76/

$$D_{1,2} = \frac{0.001858 \cdot T^{1.5} \cdot (M_1 + M_2) / (M_1 \cdot M_2)^{0.5}}{p \cdot \sigma_{12}^2 \cdot \Omega_D}$$

- T Temperatur in K
- p Druck in atm
- M Molekulargewicht
- σ_{12} Konstante des Lennard Jones Potentials, hier : 4.238
- Ω_D Stoßintegral, hier : 0.865

Stoff	T	ν	Bemerkung
	K	cm ² /s	
Luft	648	0.59	6)
H ₂ /O ₂	549	1.37	7)

Tab. 19 : Kinematische Viskosität

- 6) gemittelt aus den Zahlenwerten $\nu = 0.55$ cm²/s für 623 K und $\nu = 0.63$ cm²/s für 673 K; Zahlenwerte aus /78/
- 7) Abschätzung mit $\nu_{\text{Misch}} = \eta_{\text{Misch}} / \rho_{\text{Misch}}$ wobei nach /72/ $\eta_{\text{Misch}} = 200 \cdot 10^{-6}$ g/cm·s (für 86% H₂ in O₂) und $\rho_{\text{Misch}} = x_{\text{H}_2} \cdot \rho_{\text{H}_2} + x_{\text{O}_2} \cdot \rho_{\text{O}_2}$ mit $\rho_{\text{H}_2} = 0.09$ g/l und $\rho_{\text{O}_2} = 1.49$ g/l² aus /79/ verwendet wurden. N₂ in der Rechnung vernachlässigt.

Stoff	T	λ	Bemerkung
	K	W/m·K	
Luft	648	$51 \cdot 10^{-3}$	8)
H ₂ /N ₂	500	$200 \cdot 10^{-3}$	9)

Tab. 20 : Wärmeleitfähigkeit

- 8) gemittelt aus $\lambda = 49 \cdot 10^{-3}$ W/m·K für 623 K und $\lambda = 53 \cdot 10^{-3}$ W/m·K für 673 K nach /78/
- 9) abgeschätzt mit den Reinstoffdaten aus /72/ unter zugrundelegung der linearen Abhängigkeit; $x_{\text{H}_2} = 0.73$, $\lambda_{\text{H}_2} = 2590$ W/cm·K, $\lambda_{\text{N}_2} = 382$ W/cm·K

9. VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE

Bezeichnung	Bedeutung	Einheit
a	Temperaturleitfähigkeit	cm ² /s
A _j	Affinität der Reaktion j	kJ/mol
a*	Gleichgewichtssauerstoffaktivität zweier koexistierender Phasen	bar
a _{O₂}	Sauerstoffaktivität	bar
a _{O₂} (D)	Sauerstoffaktivität des Donatorsystems	bar
a _{O₂} (A)	Sauerstoffaktivität des Akzeptorsystems	bar
b	Kantenlänge eines Würfels	m
B	Beladung ($m_{\text{Aktivkomp.}} / m_{\text{Katalysator}}$)	-
c _i	Konzentration der Komponente i	mol/cm ³
c _i *	Konzentration der Komponente i an der Teilchenoberfläche	mol/cm ³
Δc _i	Konzentrationsdifferenz der Komponente i	mol/cm ³
c _{a,i}	Konzentration der Komponente i in der Ausschleusung des Kreislaufsystems	mol/cm ³
c _{e,i}	Konzentration der Komponente i in der Zufuhr zum Kreislaufsystem	mol/cm ³
c _{RF,i}	Konzentration der Komponente i in der Rückführung	mol/cm ³
d	Teilchendurchmesser	cm
D _{eff,i}	effektiver Diffusionskoeffizient der Komponente i	cm ² /s
D _{i,j}	binärer Diffusionskoeffizient	cm ² /s
D _{K,i}	Knusendiffusionskoeffizient	cm ² /s
D _{P,i}	Porendiffusionskoeffizient der Komponente i	cm ² /s

Bezeichnung	Bedeutung	Einheit
$E_{+,-}$	Aktivierungsenergie	kJ/mol
f	Strömungsquerschnitt des leergedachten Rohrs	cm ²
F	Oberfläche	cm ²
G_i	freie Enthalpie der Komponente i	kJ/mol
ΔG_R	freie Reaktionsenthalpie	kJ/mol
$\Delta H_{R,j}$	Reaktionsenthalpie der Reaktion j	kJ/mol
k_+	Geschwindigkeitskoeffizient der Sauerstoffaufnahme des Festkörpers	m ³ /gs
k_-	Geschwindigkeitskoeffizient der Sauerstoffabgabe des Festkörpers	m ³ /gs
$k_{O,+}, k_{O,-}$	Frequenzfaktoren	m ³ /gs
K_i	Korrekturfaktor der Peakfläche der Komponente i	-
K_p	Gleichgewichtskonstante	-
l	Abstand zweier Kreismittelpunkte voneinander	cm
L	charakteristische Länge	cm
L_w	charakteristische Länge für Wz	cm
m_K	Katalysatormasse (Träger + Aktivkomponente)	g
M_i	Molmasse des Stoffes i	g
n_i	Stoffmenge der Komponente i	mol
\dot{n}_i	Stoffmengenstrom der Komponente i	mol/s
$\dot{n}_{a,i}$	aus dem Kreislaufsystem austretender Stoffmengenstrom der Komponente i	mol/s
$\dot{n}_{e,i}$	in das Kreislaufsystem eintretender Stoffmengenstrom der Komponente i	mol/s
$\dot{n}_{H_2, \text{Reaktion}}$	durch die Reaktion des Propens umgesetzte Menge von Wasserstoffteilchen	mol/s

Bezeichnung	Bedeutung	Einheit
$\dot{n}_{H_2, \text{zu}}$	dem Kreislaufsystem zugeführter Wasserstoffmengenstrom	mol/s
\dot{n}_O	Nettosauerstoffaufnahme-geschwindigkeit	mol/s
$\dot{n}_{R,e,i}$	in den Reaktor eintretender Stoffmengenstrom der Komponente i	mol/s
$\dot{n}_{R,a,i}$	aus dem Reaktor austretender Stoffmengenstrom der Komponente i	mol/s
$\dot{n}_{i, \text{reaktion}}$	umgesetzter Stoffmengenstrom der Komponente i	mol/s
$\dot{n}_{RF,i}$	Stoffmengenstrom der Komponente i in der Rückführung	mol/s
Nu	Nusselt-Zahl	-
P_1, P_2	der Stabilitätsgrenze einer Phase zugeordneter Sauerstoffpartialdruck	bar
P_i	Partialdruck der Komponente i	bar
$P_{O_2} (A)$	Sauerstoffpartialdruck des Akzeptorsystems	bar
$P_{O_2} (D)$	Sauerstoffpartialdruck des Donatorsystems	bar
$P_{O_2, R, \text{ein}}$	Sauerstoffpartialdruck am Reaktoreingang	bar
$P_{O_2}^*$	Gleichgewichtszersetzungsdruck eines Metalloxids	bar
Pr	Prandtl-Zahl	-
\dot{q}_v	auf das Katalysatorvolumen bezogene homogen freiwerdende thermische Energie	J/cm ³ s
\dot{Q}_r	Wärmestrom durch Kugelfläche mit Radius r	J/s
$\dot{Q}_{\text{Reaktion}}$	durch Reaktion freiwerdende thermische Energie	J/s
r, r_{kl}	Radius	cm

Bezeichnung	Bedeutung	Einheit
\bar{r}	mittlerer Teilchenradius	m
r_p	Porenradius	m
r_j	Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich der Reaktion j	mol/gs
r_+, r_-	spez. Sauerstoffaufnahme-/abgabege- schwindigkeit der Festkörperoberfläche	mol/m ² s
r_{st}	stationäre Reaktionsgeschwindigkeit	mol/gs
R	universelle Gaskonstante	J/molK
R	Kugelradius (in Kap. 8.6.)	m
Re	Reynolds-Zahl	-
s	spezifische Oberfläche	m ²
S	Entropie	J/molK
\dot{S}	Entropieerzeugung	J/molKs
dS	Entropieänderung eines Systems	J/molK
$d_e S$	Entropieänderung durch irreversible Vorgänge im System	J/molK
$d_i S$	Entropieänderung durch Austausch mit der Umgebung	J/molK
Sc	Schmidt-Zahl	-
Sh	Sherwood-Zahl	-
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
T_{Red}	Reduktionstemperatur	K
T_o	Temperatur an der Teilchenoberfläche	K
T_∞	Temperatur des Gases	K
ΔT	Temperaturdifferenz	K
u	Strömungsgeschwindigkeit	cm/s
U_B	Zellspannung der Meßbrücke	mV
U_i	Umsatz im Gesamtsystem bezüglich der Komponente i	-

Bezeichnung	Bedeutung	Einheit
$U_{R,i}$	Umsatz der Komponente i im Reaktor	-
U_P	Umfang der Projektionsfläche eines Teilchens	cm
V_i	Volumen des Stoffes i	cm ³
V_K	Katalysatorvolumen (in Kap. 8.9.1. : Aktivkomponente + Träger; in Kap. 8.9.2. : Aktivkomponente)	cm ³
V_P	Porenvolumen	cm ³
\dot{V}	Volumenstrom	cm ³ /s
\dot{V}_{ab}	aus dem Kreislaufsystem austretender Volumenstrom	cm ³ /s
\dot{V}_{RF}	Volumenstrom der Rückführung	cm ³ /s
\dot{V}_{zu}	dem Kreislaufsystem zugeführter Volumenstrom	cm ³ /s
W	Arbeit	Nm
Wz	Weisz-Zahl	-
x_i	Molenbruch der Komponente i	-
α	Wärmeübertragungskoeffizient	W/cm ² K
β	Stoffübertragungskoeffizient	cm/s
Γ	Sauerstoffgehalt der Festkörper- oberfläche	mol/cm ²
$\dot{\Gamma}$	Änderung des Sauerstoffgehalts der Oberfläche	mol/cm ² s
Γ_G	Stabilitätsgrenze der Phase Metall oder Metalloxid	mol/cm ²
Γ_{st}	Γ im stationären Zustand	mol/cm ²
$\Delta\Gamma$	Sauerstoffüberschuß/unterschluß der Oberfläche bezogen auf Γ_G für die metastabile Phase	mol/cm ²
ϵ	Porosität	-
η	dynamische Viskosität	- g/cms

Bezeichnung	Bedeutung	Einheit
ϑ	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
κ	relative Produktverteilung	-
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/mK
ν	kinematische Viskosität (in Kap. : 8.7., 8.8., 8.11.)	cm^2/s
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient	-
ξ_j	Formelumsatz der Reaktion j pro Zeiteinheit	mol/s
ρ	Dichte	g/cm^3
σ_{12}	Konstante des Lennard-Jones Potentials	-
τ	Tortuosität	-
ϕ	Korrekturfunktion	-
ψ	Lückenvolumenanteil	-
Ω_D	Stoßintegral	-

10. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ K. Hauffe, H. Raveling, Ber.Bunsenges.Phys.Chemie 84 (1980) 912
- /2/ D.J. Coll, G. F. Cullis, D. J. Hucknall, J.Chem.Soc. Faraday Transactions I, 72 (1976) 2185
- /3/ H. Sperber, CIT 41 (1969) 962
- /4/ C. Wagner, Ber.Bunsenges.Phys.Chemie 74 (1970) 401
- /5/ L. Riekert, Ber.Bunsenges.Phys.Chemie 85 (1981) 297
- /6/ I. Prigogine, Vom Sein zum Werden, Piper-Verlag, 1985 4. Auflage
- /7/ I. Prigogine, Dialog mit der Natur, Piper-Verlag, 1981
- /8/ H. Haken, Erfolgsgeheimnisse der Natur, Synergetik : Die Lehre vom Zusammenwirken, DVA, 1981, 2. Auflage
- /9/ M. Greger, Diplomarbeit, Karlsruhe 1981
- /10/ I. Neugebauer, Acta Chim.Acad.Sci.Hung. 34 (1962) 469
- /11/ T. Inui, T. Ueda, M. Suehiro, H. Shingu, Nihon-Kagakukai : Nihon Kagaku Kaishi, Tokio, 11 (1976) 1665
- /12/ V. V. Boldyrev, The Control of the Reactivity of Solids, Elsevier Sci.Publ.Comp., Amsterdam, 1979, S. 136 ff
- /13/ G. Hearne, M. Adams, US-Patent 2451485 Shell Dev.Co. 1948
- /14/ F. Andreas, K.-H. Gröbe, Chem.Tech.(Leipzig) 20(3) (1968) 151
- /15/ H. H. Voge, C. R. Adams, Adv.Catal. 17 (1967) 151
- /16/ K. Van der Wiele, P. J. Van den Berg in "Compr.Chem. Kinetics" Vol. 20, (C. H. Bamford, G. F. H. Tipper, eds), Elsevier, 1978, S. 137 ff
- /17/ V. M. Belousov, Ya. B. Gorokhovatskii, M. Ya. Rubanik, A. V. Gershingorina, Proc.Acad.Sci. USSR, Phys.Chem.Sect. 137 (1961) 345
- /18/ V. M. Belousov, Ya. B. Gorokhovatskii, M. Ya. Rubanik, Kinet.Katal. 3 (1962) 188
- /19/ O. V. Isaev, L. Ya. Margolis, I. S. Sozanova, Dokl.Akad.Nauk SSSR, 129 (1959) 141
- /20/ O. V. Isaev, L. Ya. Margolis, S. Z. Roginskii, Kinet.Katal. 1 (1960) 214
- /21/ B. J. Wood, H. Wise, R. S. Yolles, J.Catal. 15 (1969) 355
- /22/ T. Inui, T. Ueda, M. Suehiro, J.Catal. 65 (1980) 166
- /23/ M. Funakoshi, Chang Zang Xing, H. Inoue, Kagaku Kogaku Ronbunshu 10(4) (1984) 439

- /24/ J. Aso, M. Nakao, N. Yamazoe, T. Seiyama, J.Catal. 57 (1979) 287
- /25/ P. Mars, D. W. van Krevelen, Spec.Suppl. to Chem.Eng.Sci. 41(3) (1954) 41
- /26/ A. G. Anshits, G. K. Boreskov, Kinet.Katal. 14 (1973) 1209
- /27/ C. R. Adams, T. J. Jennings, J.Catal. 2 (1963) 63; 3 (1964) 549
- /28/ R. J. Sampson, D. Shooter in "Oxid.Comb.Rev." (C. F. H. Tipper, ed.), Elsevier Publ.Comp., Vol. 1, 1965, S. 223 ff
- /29/ M. Greger, B. Ihme, M. Kotter, L. Riekert, Ber.Bunsenges.Phys.Chemie 88 (1984) 427
- /30/ V. D. Belyaev, M. M. Slinko, M. G. Slinko, V. I. Timoshenko, Kinet.Katal. 14(3) (1973) 810
- /31/ V. D. Belyaev, M. M. Slinko, M. G. Slinko, V. I. Timoshenko, Dokl.Akad.Nauk SSSR 214(5) (1974) 1098
- /32/ V. D. Belyaev, M. G. Slinko, V. I. Timoshenko, Kinet.Katal. 16(2) (1975) 555
- /33/ G. Wedler, Adsorption, Verlag Chemie 1970, S. 102 ff; P.M. Gundry, F.C. Tompkins in "Experimental Methods in Catalytic Research" (R. B. Anderson, ed.), Academic Press, New York, S. 106 ff
- /34/ Z. Kurtanjek, D. Luss, Ber.Bunsenges.Phys.Chemie 84 (1980) 374
- /35/ Z. Kurtanjek, D. Luss, J.Catal. 66 (1980) 11
- /36/ Z. Kurtanjek, Croat.Chem.Acta 56(1) (1983) 17
- /37/ M. Stoukides, C. Saranteas, J.Catal. 93 (1985) 417
- /38/ J. J. F. Scholten, J. A. Konvalinka, Trans.Faraday Soc. 65 (1969) 2465
- /39/ J. W. Evans, M. S. Wainwright, A. J. Bridgewater, D. J. Young, Appl.Catal. 7 (1983) 75
- /40/ E. Eckert, V. Hlavacek, M. Marek, Chem.Eng.Commun. 1 (1973) 89
- /41/ V. Hlavaček, J. Votruba, Adv.Catal. 27 (1978) 59
- /42/ H. Beusch, Dissertation Universität Münster 1971, zitiert nach : E. Wicke CIT 46 (1974) 369
- /43/ J. R. Brown, G. A. D'Netto, R. A. Schmitz, Proc. of Sympos. on Oscill. in Het. Chem. and Biolog. Systems, Universität Bremen, 1984 (L. Rennig, N. I. Jäger, eds.) S. 86 ff

- /44/ T. Takaishi, Z. Naturforschung 11a (1956) 297
- /45/ I. Barin, O. Knacke, Thermochemical Properties of Inorg. Substances, Springer Verlag, Berlin, 1973
- /46/ H. Wieder, A. W. Czanderna, J.Phys.Chem. 66 (1962) 816
- /47/ H. Arai in "New Horizons in Catalysis" (T. Seiyame, K. Tanabe, eds.); Stud. in Surf.Sci.Catal. Vol. 7B, Elsevier Sci.Publ.Comp. 1980, S. 1446
- /48/ G. del Angel, B. Coq, F. Figueras in "Metal Support and Metal Additive Effects in Catalysis" (B. Imelik et al. eds.); Stud. in Surf.Sci.Catal., Vol. 11, Elsevier Publ. Comp. 1982, S.85
- /49/ P. B. Himmelfarb, F. E. Wawner Jr., A. Bieser Jr., S. N. Vines, J.Catal. 83 (1983) 469
- /50/ G. Pfefferkorn, Z. f. Naturforsch. 14a.(1959) 309
- /51/ G. Pfefferkorn, Z. Metallkunde 46 (1955) 204
- /52/ G. Pfefferkorn, Z. wiss. Mikroskop 62 (1955) 109
- /53/ G. Pfefferkorn, Naturwiss. 40 (1953) 551
- /54/ E. G. Derouane, J. J. Chludzinski, R. T. K. Baker, J.Catal. 85 (1984) 187
- /55/ R. Krabetz, W. D. MroB, Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie, 4. Aufl., Bd. 13, S. 517
- /56/ C. Blejean, P. Boutry, R. Montarnal, C.R.Acad.Sc. Paris, Serie C, 270 (1970) 257
- /57/ D. Luss, K. Rajagopalan, M. Sheintuch, Chem.Eng.Commun. 7 (1980) 335
- /58/ S. J. Gentry, N. W. Hurst, A. Jones, J.Chem.Soc.,Faraday Trans. I, 77 (1981) 603
- /59/ P. A. Sermon, G. C. Bond, Catal.Rev. 8 (1973) 211
- /60/ A. T. Larson, F. E. Smith, J.Amer.Chem.Soc. 47 (1925) 346
- /61/ E. A. Mamedov, V. V. Popovskii, G. K. Boreskov, Kinet.Katal. 14(2) (1973) 523
- /62/ M. P. Cox, G. Ertl, R. Imbihl, R. Rüstig, Surf.Sci. 134 (1983) L517
- /63/ M. P. Cox, G. Ertl, R. Imbihl, Phys.Rev.Letters 54 (1985) 1725
- /64/ G. Ertl, Surf.Sci. 152/153 (1985) 328
- /65/ G. Ertl, Ber.Bunsenges.Phys.Chemie 90 (1986) 284
- /66/ Gmelin Syst. Ni(B2), Verlag Chemie, Weinheim, 1966 S.377
- /67/ C. M. Quinn, M. W. Roberts, Trans.Faraday Soc. 60 (1967) 899

- /68/ C. M. Quinn, M. W. Roberts, Trans.Faraday Soc.
61 (1965) 1776
- /69/ G. R. Levi, E. Tacchini, Gazz.Chim.Ital. 55 (1925) 28
- /70/ R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, Bd IV Quant.
Auswertung, 2. Teil, BI 472/472a, Mannheim, 1969
- /71/ R. C. Reid, T. K. Sherwood, J. M. Prausnitz, The Proper-
ties of Gases and Liquids, 3rd Ed., Mc Graw Hill, 1977
- /72/ D'Ans Lax, Taschenbuch für Chemiker u. Physiker,
3. Auflage, Springer Verlag, Berlin, 1967
- /73/ G. V. Samsonov, The Oxide Handbook, IF I-Plenum,
New York, London, 1973
- /74/ E.-U. Schlünder, Einf. in d. Wärme- und Stoffübertragung,
2. Aufl., Uni-text, Vieweg Verlag, Braunsch., 1975
- /75/ P. B. Weisz, Z. f. physikal. Chemie, NF, 11(1-2) (1957) 1
- /76/ C. N. Satterfield, Mass Transfer in Het. Catalysis,
MIT-Press, Cambridge, Massachusetts, London, 1970
- /77/ G. Danköbler, Z.phys.Chem. A 193 (1943) 16
- /78/ VDI-Wärmeatlas, 2. Aufl., VDI-Verlag, Düsseldorf, 1974
- /79/ CRC-Handbook of Chemistry and Physics, 61st ed.,
CRC Press, Boca Raton, Florida, 1980-1981
- /80/ C. D. Prater, Chem.Eng.Sci. 8 (1958) 284
- /81/ C. Wagner, Adv. in Catalysis 21 (1970) 323
- /82/ W. D. Mroß, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 88 (1984) 1042
- /83/ C. G. Vayenas, H. Saltsburg, J.Catal. 57 (1979) 296
- /84/ E. Häfele, "Kinetische Untersuchung der Oxidation von CO
an Pt bei gleichzeitiger potentiometrischer Messung der
Sauerstoffaktivität", Dissertation Karlsruhe, (1986)
- /85/ C. Wagner, K. Hauffe, Z. Elektrochemie angew. phys.Chem.
44 (1938) 172

L E B E N S L A U F

Name: Manfred Greger

geboren am: 27.12.1955 in Pforzheim

Familienstand: ledig

Schulbildung:

1962 - 1966 Grund- und Hauptschule Ispringen

1966 - 1975 Kepler-Gymnasium Pforzheim

14.5.1975 Abitur

Studium:

1975 - 1981 Studium der Fachrichtung Chemieingenieur-
wesen an der Universität Karlsruhe

19.9.1977 Vordiplom

1978 - 1979 Studium am Institut National des Sciences
Appliquees von Lyon/Frankreich

17.11.1982 Hauptdiplom

Seit 1.1.1982 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut
für Chemische Verfahrenstechnik der
Universität Karlsruhe

SCHNELLDRUCK ERNST GRÄSSER · 7500 Karlsruhe 1
Humboldtstraße 1 · Telefon 0721/615050