

HETEROGEN KATALYSIERTE PARTIALOXIDATIONEN IN ÜBERKRITISCHEM WASSER

**DIE SELEKTIVE OXIDATION VON METHANOL, METHAN UND PROPEN AN
KUPFER UND KUPFERLEGIERUNGEN**

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt



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

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Alexander Krämer
aus Lampertheim

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

Mitberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. H. Fueß

Tag der Einreichung: 12.12.2000

Tag der mündlichen Prüfung: 12.02.2001

Darmstadt 2001

D 17

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 1996 bis November 2000 am Institut für Chemische Technologie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Professor Dr.-Ing. H. Vogel durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. H. Vogel, der mir diese interessante Arbeit ermöglichte. Seine Diskussionsbereitschaft und sein Interesse waren bei der Durchführung der Arbeit stets förderlich.

Meinem Kollegen Dirk Bröll möchte ich für die ausgezeichnete Teamarbeit bei der Konstruktion der Versuchsanlage, der Versuchsdurchführung und der Analysen sowie Ingo Lappas für die Charakterisierung der Katalysatoren und Durchführung von Korrosionsuntersuchungen danken, die zum Erfolg dieser Arbeit wesentlich beigetragen haben.

Bei den Mitarbeitern der Institutswerkstätten und besonders bei den Herren R. Wendel, H. Jung und J. Uehlken möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit bei Konstruktion und Aufbau der Anlage bedanken. Herrn W. Schanz danke ich für die Probenvorbereitung.

Für die Durchführung verschiedener Messungen, die zu dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich mich bei Ralf Loschek und Jörg Ott sowie bei allen Hauptvertiefungspraktikanten recht herzlich bedanken.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises, besonders Alfons Drochner, Joachim Hirth, Astrid Hoff, Matthias Jung und Thomas Richter danke ich für ihre Gesprächs- und Diskussionsbereitschaft.

Bedanken möchte ich mich auch beim Bundesministerium für Bildung, Forschung und Technologie für die finanzielle Unterstützung und bei der BASF AG Ludwigshafen für die Bereitstellung von Chemikalien und Geräte.

Teile dieser Arbeit wurden bereits vorgetragen und veröffentlicht:

D. Bröll, *Heterogenkatalysierte Partialoxidationen in überkritischem Wasser-Verhalten von Methan und dessen Oxigenaten*

Vortrag anlässlich der Dechema Jahrestagungen 1999 in Wiesbaden.

A. Krämer, *Heterogeneously Catalyzed Partial Oxidation of Methane in Supercritical Water,*

Vortrag anlässlich der ACHEMA 2000 in Frankfurt/Main.

I. Lappas, H. Fueß, D. Bröll, A. Krämer, H. Vogel,

Charakterisierung von Heterogenkatalysatoren für Partialoxidationen in überkritischem Wasser,

Posterbeitrag, Jahrestagung Deutscher Katalytiker 1999 in Friedrichroda.

I. Lappas, H. Fueß, D. Bröll, A. Krämer, H. Vogel,

Heterogeneous Catalysis in Supercritical Water – Partial Oxidation of Methane,

Posterbeitrag, Jahrestagung Deutscher Katalytiker 2000 in Weimar.

D. Bröll, A. Krämer, H. Vogel, I. Lappas, H. Fueß,

Heterogeneously Catalyzed Partial Oxidation of Methane in Supercritical Water,

Posterbeitrag, 5th International Symposium on Supercritical Fluids, 2000 in Atlanta, Georgia, USA.

D. Bröll, C. Kaul, A. Krämer, P. Krammer, Th. Richter, M. Jung, H. Vogel, P. Zehner,
Chemie in überkritischem Wasser,

Angew. Chem. 111, **1999**, 3180-3196.

D. Bröll, C. Kaul, A. Krämer, P. Krammer, Th. Richter, M. Jung, H. Vogel, P. Zehner
Chemistry in Supercritical Water,

Angew. Chem. Int. Ed. 111, **1999**, 2998-3014.

D. Bröll, A. Krämer, I. Lappas, H. Fueß, H. Vogel,

Heterogen katalysierte Partialoxidationen in überkritischem Wasser,

Chem. Ing. Tech. 72, **2000**, 377-382.

D. Bröll, A. Krämer, I. Lappas, H. Fueß, H. Vogel,

Heterogeneously Catalyzed Partial Oxidation in Supercritical Water,

Chem. Eng. Technol. 24, **2001**, im Druck.

Zusammenfassung

Im Zuge der Aufklärung von Funktionsprinzipien der Katalyse in überkritischen Medien wurde in der vorliegenden Arbeit die Partialoxidation von Methanol, Methan und Propen in überkritischem Wasser untersucht. Es konnte ein Einblick in die Kinetik dieser Reaktionen an verschiedenen Katalysatoren gegeben und Vergleiche mit den entsprechenden Reaktionen ohne Katalysator gezogen werden. Als Vollkatalysatoren kamen Kupfer, eine Silber-Kupfer-Legierung eutektischer Zusammensetzung sowie Späne des Reaktormaterials Inconel® 625 zum Einsatz. Neben dem Umsatz-Selektivitäts-Verhalten in Abhängigkeit von den Prozessparametern wurden die partiellen Reaktionsordnungen der Edukte sowie die Aktivierungsenergien und Aktivierungsvolumina der Reaktionen bestimmt und deren Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen aufgezeigt.

Zur Durchführung dieser Untersuchungen wurde eine kontinuierlich arbeitende Versuchsanlage entwickelt und aufgebaut, mit der die Oxidation von Flüssigkeiten, Gasen und Flüssiggasen in überkritischem Wasser bei Drücken bis 35 MPa und Temperaturen bis 500 °C sicher zu handhaben ist. Eine speziell für diesen Zweck programmierte Prozesssteuerungssoftware gewährleistet eine übersichtliche Bedienung und einen sicheren Betrieb durch umfangreiche Sicherheitsmaßnahmen. Um niedrige Verweilzeiten der Edukte im Reaktionsraum im Bereich einer Sekunde bei gleichzeitig gradientenfreien Betrieb zu realisieren, wurde ein für diese Betriebsbedingungen neuartiges Reaktorkonzept entwickelt und erfolgreich eingesetzt. Hierzu wurde ein Differentialkreislaufreaktor, der nach dem Treibstrahlprinzip arbeitet, für die Reaktionsbedingungen aus der korrosionsbeständigen Nickelbasislegierung Inconel® 625 angefertigt. Durch Bestimmung des Verweilzeitverhaltens konnte dieser Reaktor als nahezu idealer, kontinuierlicher Rührkessel charakterisiert werden.

Die Analyse der gasförmigen Produkte erfolgte zum Teil online mittels eines Infrarotabsorptionsmessgerätes und eines Sauerstoffsensors. Weitere gasförmige Produkte, wie Kohlenwasserstoffe, wurden mittels GC-FID und flüssige Reaktionsprodukte mittels HPLC, GC-MS, UV-VIS und GC-FID analysiert. Für die direkte Aufgabe der anfallenden wässrigen Proben wurden die Gaschromatographen mit einer speziellen Probenaufgabetechnik mit Vorverdampfungssystem ausgestattet.

Die Kinetik der drei Reaktionen wurde in einem weiten Parameterfeld untersucht. Es wurden dabei Drücke von 22 bis 35 MPa, Temperaturen von 390 bis 500 °C bei Verweilzeiten im Sekundenbereich und verschiedenen Zusammensetzungen bis 4 % (mol mol^{-1}) des organischen Eduktes und Sauerstoff eingestellt. Es konnten somit das Umsatz-Selektivitäts-Verhalten der Reaktionen über einen weiten Bereich sowie Abhängigkeiten der kinetischen Größen von den Prozessparametern aufgezeigt werden. Bei allen untersuchten Reaktionen wurden die Zielprodukte erhalten. Die Selektivitäten lagen jedoch nur bei sehr kleinen Umsätzen auf einem für technische Anwendungen interessanten Niveau.

Die Oxidation von Methanol, die vergleichend zur technisch etablierten Gasphasenoxidation untersucht wurde, zeigte die stärksten Einflüsse der verwendeten Katalysatoren. Der Einsatz des Reaktormaterials Inconel[®] 625 ergab, dass auch dieses Material bezüglich der Oxidation eine katalytische Aktivität besitzt. Alle untersuchten Katalysatorsysteme begünstigen die Totaloxidation gegenüber der partiellen Oxidation, so dass die besten Ergebnisse bezüglich des Zielproduktes Formaldehyd ohne Katalysator erreicht wurden. Die erzielten Selektivitäten und Ausbeuten der partiellen Oxidation von Methanol konnten die des technischen Gasphasenprozesses, der seit vielen Jahren untersucht und angewendet wird, nicht erreichen. In grundlegenden Untersuchungen wurden daher die Einflüsse der Katalysatoren und die Abhängigkeiten der kinetischen Größen von den Versuchsbedingungen aufgezeigt.

Im Vergleich dazu zeigte die Methan-Oxidation weniger Einflüsse der Katalysatoren auf Umsatz und Selektivität. Die Reaktion läuft bereits ohne die Anwesenheit von Katalysatoren ab, was auf einen radikalischen Reaktionsmechanismus schließen lässt, wie er auch in der Gasphasenoxidation von Methan gefunden wird. Die katalytische Aktivität der verwendeten Systeme dirigiert die Reaktion wie bei der Methanol-Oxidation in Richtung der Totaloxidationsprodukte, so dass auch hier die Zielprodukte Methanol und Formaldehyd ohne Katalysator in den höchsten Ausbeuten erhalten wurden. Bei der Untersuchung der Methan-Oxidation wurde deshalb der Schwerpunkt auf die unkatalysierte Reaktion gelegt. Es konnte auch hier eine katalytische Aktivität des Reaktormaterials festgestellt werden. Somit wird die unkatalysierte Reaktion stets durch die Wandkatalyse überlagert.

Propen zeigte im Vergleich mit den zuvor untersuchten Ausgangsstoffen die höchste Reaktivität, was auf die Doppelbindung des Propens zurückzuführen ist. Es wurde selbst bei moderaten Temperaturen vollständiger Sauerstoff-Umsatz und ein sehr breites Produktspektrum erhalten, was die vergleichsweise hohe Reaktivität des Propens verdeutlicht und zudem einen radikalischen Reaktionsablauf vermuten lässt. In diesem Produktspektrum sind neben den partiellen und vollständigen Oxidationsprodukten des Propens auch dessen Fragmente und deren Oxidationsprodukte zu finden. Der in dieser Arbeit gezeigte minimale Einfluss des Kupfer-Katalysators deutet zudem auf einen hauptsächlich radikalischen Reaktionsablauf bei der Oxidation von Propen hin. Aus diesem Grund wurden die kinetischen Untersuchungen der Propen-Oxidation in erster Linie ohne Katalysator durchgeführt. Es konnte zudem gezeigt werden, dass Propen bereits ohne Sauerstoff unter den Versuchsbedingungen einer Hydratisierung zu 2-Propanol unterliegt und bei Gegenwart von Sauerstoff neben dem erwähnten Produktspektrum auch niedere Polymere und Polypropylenglykole bildet.

Durch die Untersuchungen in dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Partialoxidationen in überkritischem Wasser bereits ohne die Verwendung von Katalysatoren mit gegenüber der Gasphasenreaktion vergleichsweise hohen Ausbeuten ablaufen. Die eingesetzten Katalysatoren können die Selektivität bezüglich den gewünschten Partialoxidationsprodukten jedoch nicht erhöhen sondern begünstigen die Totaloxidation. Dabei nehmen die Einflüsse der Katalysatoren von Methanol über Methan zum Propen hin ab. Es findet jeweils neben der unkatalysierten auch die wandkatalysierte Reaktion statt. Die Produkte deuten besonders im Fall der Oxidation von Propen auf einen radikalischen Reaktionsmechanismus hin. Es konnte gezeigt werden, dass das Reaktormaterial Inconel[®] 625 katalytische Aktivität besitzt, dadurch gewinnt die Wandkatalyse mit abnehmender Reaktorgröße an Bedeutung. Umgekehrt wirken sich wandkatalytische Effekte im technischen Maßstab praktisch nicht aus, wodurch Probleme beim Scale-up entstehen können.

Das Auffinden von geeigneten Katalysatoren für die Partialoxidation in überkritischem Wasser wird dadurch erschwert, dass die Materialien eine hinreichende katalytische Aktivität besitzen und gleichzeitig dem unter den Reaktionsbedingungen korrosiven Medium standhalten müssen. Daher wurden in einer kontinuierlich betriebenen

Apparatur Untersuchungen zum Korrosionsverhalten der Katalysatoren in sauerstoffhaltiger Lösung unter den Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Die verwendeten Katalysatoren wurden vor und nach der Exposition im überkritischen Medium mittels verschiedener oberflächensensitiver Methoden charakterisiert. Die kupferhaltigen Systeme zeigten nach der Exposition sowohl im Prozess als auch in den Korrosionsuntersuchungen Schichten von Kupfer(I)-oxid und Kupfer(II)-oxid. Stoffliche und strukturelle Veränderungen der Katalysatoren lassen auf eine Oxidationskatalyse schließen und werden von *Lappas*^[70] ausführlich beschrieben. Die in dieser Arbeit gezeigten Reaktionen untersuchte *Bröll*^[65] an Silber- und Gold-Silber-Katalysatoren. Hierbei wurden ähnliche Einflüsse der Katalysatoren gefunden.

Parallel zu den kinetischen Untersuchungen und den Korrosionsuntersuchungen der Katalysatormaterialien wurden in einer Hochdrucksichtzelle die Phasenübergänge binärer wässriger Mischungen der Edukte und Produkte unter den Reaktionsbedingungen sowie deren Dichten untersucht. Dadurch konnte gezeigt werden, dass bei den gewählten Reaktionsbedingungen jederzeit eine homogene Reaktionsmischung vorlag, so dass Stofftransportlimitierungen an der Phasengrenze zwischen Gas und Flüssigkeit nicht auftreten konnten. Dies ist für die Ausnutzung der Vorteile des überkritischen Reaktionsmediums von entscheidender Bedeutung.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG.....	1
2	AUFGABENSTELLUNG	3
3	THEORETISCHER TEIL.....	4
3.1	ÜBERKRITISCHES WASSER	4
3.1.1	<i>Struktur von Wasser</i>	5
3.1.2	<i>Stoffeigenschaften von Wasser</i>	5
3.1.3	<i>Phasenverhalten wässriger Mischungen</i>	9
3.1.4	<i>Anwendungsgebiete von überkritischem Wasser</i>	11
3.2	HETEROGENE KATALYSE.....	13
3.2.1	<i>Heterogene Katalyse in der technischen Chemie</i>	15
3.2.2	<i>Mechanismen der Heterogenen Katalyse</i>	17
3.2.3	<i>Heterogene Katalyse in überkritischem Wasser</i>	18
3.3	REAKTIONSKINETIK	20
3.3.1	<i>Reaktionsgeschwindigkeit</i>	20
3.3.2	<i>Temperatureinfluss</i>	20
3.3.3	<i>Druckeinfluss</i>	21
3.4	STAND DER FORSCHUNG: PARTIALOXIDATIONEN.....	24
3.4.1	<i>Partialoxidation von Methanol</i>	24
3.4.1.1	<i>Methanoloxidation in der Gasphase</i>	24
3.4.1.2	<i>Methanoloxidation in überkritischem Wasser</i>	25
3.4.2	<i>Partialoxidation von Methan</i>	26
3.4.2.1	<i>Methanoxidation in der Gasphase</i>	26
3.4.2.2	<i>Methanoxidation in überkritischem Wasser</i>	27
3.4.3	<i>Partialoxidation von Propen</i>	28
3.4.3.1	<i>Propenoxidation in der Gasphase</i>	28
4	EXPERIMENTELLER TEIL	31
4.1	VERSUCHSANLAGE	31
4.1.1	<i>Mechanischer Aufbau</i>	31
4.1.1.1	<i>Hochdruckteil</i>	31
4.1.1.2	<i>Niederdruckteil</i>	36
4.1.2	<i>Mess- und Regeltechnik</i>	37
4.2	TREIBSTRAHLREAKTOR	41
4.2.1	<i>Vorversuche</i>	41
4.2.2	<i>Auslegung</i>	41
4.2.3	<i>Funktionsweise</i>	42
4.2.4	<i>Verweilzeitverhalten</i>	44

4.2.4.1	Verweilzeitverhalten bei Umgebungsbedingungen	45
4.2.4.2	Verweilzeitverhalten bei Reaktionsbedingungen	46
4.3	SICHTZELLE	48
4.4	KORROSIONSANLAGE	49
4.5	ANALYTIK	50
4.5.1	<i>Gasphase</i>	50
4.5.2	<i>Flüssigphase</i>	52
4.5.2.1	GC-MS	52
4.5.2.2	GC-FID	54
4.5.2.3	UV/VIS	54
4.5.2.4	HPLC	56
4.5.2.5	pH-Wert Messung	57
4.5.2.6	AAS	57
4.5.2.7	Titration	57
4.6	VERSUCHSPROGRAMME	57
4.6.1	<i>Standardisierte Probenahme</i>	58
4.6.2	<i>Versuchsprogramm für Methanol</i>	58
4.6.2.1	Versuche ohne Katalysator	58
4.6.2.2	Versuche mit Katalysator	59
4.6.3	<i>Versuchsprogramm für Methan</i>	61
4.6.3.1	Versuche ohne Katalysator	61
4.6.3.2	Versuche mit Katalysator	62
4.6.4	<i>Versuchsprogramm für Propen</i>	63
4.6.4.1	Versuche ohne Katalysator	63
4.6.4.2	Versuche mit Katalysator	64
5	ERGEBNISSE	66
5.1	PHASENVERHALTEN UND DICHEMESSUNGEN	66
5.2	KATALYSATORUNTERSUCHUNGEN	69
5.3	AUSWERTUNG DER VERSUCHSERGEBNISSE ZUR PARTIALOXIDATION	70
5.4	PARTIALOXIDATION VON METHANOL	79
5.4.1	<i>Unkatalysierte Reaktion von Methanol</i>	79
5.4.1.1	Stabilitätsuntersuchung von Methanol	79
5.4.1.2	Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Methanol-Oxidation	79
5.4.2	<i>Katalysierte Reaktion von Methanol</i>	88
5.4.2.1	Einfluss des Katalysators auf die Methanol-Oxidation	88
5.4.2.2	Partielle Reaktionsordnungen der Methanol-Oxidation	93
5.4.2.3	Aktivierungsenergien und -volumina der Methanol-Oxidation	96
5.5	PARTIALOXIDATION VON METHAN	102
5.5.1	<i>Unkatalysierte Reaktion von Methan</i>	102
5.5.1.1	Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Methan-Oxidation	102
5.5.1.2	Gesamtreaktionsordnung der Methan-Oxidation	110
5.5.1.3	Partielle Reaktionsordnungen der Methan-Oxidation	110

5.5.1.4	Aktivierungsenergien und -volumina der Methan-Oxidation	113
5.5.2	<i>Katalysierte Reaktion von Methan</i>	116
5.5.2.1	Einfluss des Katalysators auf die Methan-Oxidation	116
5.5.2.2	Partielle Reaktionsordnungen der katalysierten Methan-Oxidation	122
5.5.2.3	Aktivierungsenergien und -volumina der katalysierten Methan-Oxidation	123
5.6	PARTIALOXIDATION VON PROPEN	125
5.6.1	<i>Unkatalysierte Reaktion von Propen</i>	125
5.6.1.1	Stabilitätsuntersuchung von Propen	125
5.6.1.2	Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Propen-Oxidation	127
5.6.1.3	Partielle Reaktionsordnungen der Propen-Oxidation	132
5.6.1.4	Aktivierungsenergien und -volumina der Propen-Oxidation	133
5.6.2	<i>Katalysierte Reaktion von Propen</i>	136
5.6.2.1	Einfluss des Katalysators auf die Propen-Oxidation	136
5.6.2.2	Aktivierungsenergien und -volumina der katalysierten Propen-Oxidation	139
6	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	141
6.1	PARTIALOXIDATION VON METHANOL	141
6.2	PARTIALOXIDATION VON METHAN	147
6.3	PARTIALOXIDATION VON PROPEN	152
7	AUSBLICK	156
8	LITERATURVERZEICHNIS	158
9	ANHANG	162

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

1-PrOH	1-Propanol
2-PrOH	2-Propanol
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AcH	Acetaldehyd
AcMe	Aceton
AlIOH	Allylalkohol
AS	Ameisensäure
ED	Ethandiol
EDX	Energy dispersed x-ray diffraction
EO	Ethylenoxid
ES	Essigsäure
EtOH	Ethanol
GC-FID	Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor
GC-MS	Gaschromatograph mit Massenspektrometer
GIXD	Grazing incidence x-ray diffraction
HPLC	High pressure liquid chromatography
KP	Kritischer Punkt
MeOH	Methanol
MV	Magnetventil
NV	Nadelventil
OKEP	Oberer kritischer Endpunkt
PA	Propionaldehyd
PD	1,2-Propandiol
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RESS	Rapid expansion of supercritical solutions
SAS	Supercritical antisolvent process
SCW	Supercritical water
SCWO	Supercritical water oxidation
SFC	Supercritical fluid chromatography
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
UKEP	Unterer kritischer Endpunkt
XRD	X-ray diffraction

Griechische Symbole

ρ	Dichte	g cm^{-3}
η	Dynamische Viskosität	mPa s
λ	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient	$\text{mW m}^{-1} \text{K}^{-1}$
ν	Stöchiometrischer Koeffizient	-
τ	Verweilzeit	s
ϵ_r	Relative statische Dielektrizitätskonstante	-

Lateinische Symbole

a	Partielle Reaktionsordnung des organischen Eduktes	-
A	Ausbeute	% (mol mol^{-1})
b	Partielle Reaktionsordnung von Sauerstoff	-
c	Molare Konzentration	mol L^{-1}
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
D	Selbstdiffusionskoeffizient	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
E_a	Aktivierungsenergie	kJ mol^{-1}
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie	kJ mol^{-1}
k	Geschwindigkeitskoeffizient	(verschieden)
K_W	Dissoziationskonstante	-
M	Molare Masse	g mol^{-1}
$m; \dot{m}$	Masse; Massenstrom	$\text{g}; \text{g min}^{-1}$
$n; \dot{n}$	Stoffmenge; Stoffmengenstrom	$\text{mol}; \text{mol min}^{-1}$
p	Druck	MPa
r	Reaktionsgeschwindigkeit, volumenbezogen	$\text{mol h}^{-1} \text{L}^{-1}$
R	Allgemeine Gaskonstante bzw. Bestimmtheitsmaß der linearen Regression	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ -
RZ	Raumzeit, volumenbezogen	L s mol^{-1}
RZA	Raumzeitausbeute, volumenbezogen	$\text{mol h}^{-1} \text{L}^{-1}$
S	Selektivität	% (mol mol^{-1})
T	Temperatur	$\text{K}, ^\circ\text{C}$
U	Umsatz	%
$V; \dot{V}$	Volumen; Volumenstrom	$\text{cm}^3; \text{cm}^3 \text{min}^{-1}$
$\Delta V^{\neq 0}$	Aktivierungsvolumen	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
w	Massenanteil	% (g g^{-1})
Wf_C	Wiederfindung des Kohlenstoffes	% (mol mol^{-1})
x	Stoffmengenanteil	% (mol mol^{-1})

1 Einleitung

Überkritische Fluide sind bereits seit dem frühen 19. Jahrhundert bekannt. Schon 1821 entdeckte *Baron Charles Cagniard de la Tour* die Existenz einer kritischen Temperatur, oberhalb der die Phasengrenze flüssig/gasförmig einer in einem Druckgefäß eingeschlossenen Flüssigkeit verschwindet. Um 1860 erkannte *Thomas Andrews* die Bedeutung des kritischen Punktes beim Umgang mit Kohlendioxid.

Eine technische Anwendung überkritischer Fluide erfolgte allerdings erst in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts. Die ersten Verfahren waren die Entkoffeinierung und die Hopfenextraktion mit überkritischem Kohlendioxid. Seit den 80er Jahren werden überkritische Fluide zunehmend erforscht und auch in der Technik eingesetzt.

Wasser als überkritisches Reaktionsmedium hat erst im letzten Jahrzehnt verstärkt das Interesse auf sich gezogen. Vor allem im Bereich des Abbaus von Problemstoffen wurden Verfahren entwickelt, die sich zumindest im kleinen Maßstab als vielversprechend erweisen. Als überkritisches Medium für die Synthesechemie hat Wasser bislang eine untergeordnete Rolle gespielt, jedoch rückt dieser Aspekt mehr und mehr in den Blickpunkt der Forschung. Wasser bietet im überkritischen Zustand eine Reihe von Vorteilen, die für die Synthesechemie Fortschritte in ökonomischer und ökologischer Sicht bedeuten.

In dieser Tendenz, überkritisches Wasser als Lösungsmittel für chemische Synthesen einzusetzen, liegt es nahe, auch Katalysatoren zu verwenden. Die meisten technischen Prozesse in der Synthesechemie laufen katalytisch ab. Oftmals treten dort Limitierungen der chemischen Kinetik durch Stofftransport und Stoffübergang auf. Aufgrund der einzigartigen Eigenschaften überkritischer Fluide, auf die in den nächsten Abschnitten näher eingegangen wird, können diese Limitierungen bei der Verwendung eines überkritischen Lösungsmittels vermieden werden.

Die neuartige Kombination aus Heterogener Katalyse und Verwendung eines überkritischen Lösungsmittels schafft somit eine chemische Umgebung, die Vorteile beider Gebiete nutzt und dadurch neue Reaktionswege eröffnet.

Besonders interessant erscheint die Anwendung dieser Möglichkeit auf Reaktionen, die bislang in der Technik aus wirtschaftlichen Gründen nicht durchgeführt werden, wie die selektive Oxidation von Methan zu Methanol oder die Herstellung von Propylenoxid aus Propen durch Direktoxidation.

2 Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Kinetik der kupferkatalysierten Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen und deren Oxigenaten mit molekularem Sauerstoff in überkritischem Wasser aufzuklären und diese mit der unkatalysierten Reaktion zu vergleichen. Daraus sollen Hinweise zur Aufklärung von Funktionsprinzipien der Katalyse in überkritischem Wasser erhalten werden.

Zur Durchführung dieser Untersuchungen ist es erforderlich, eine Versuchsanlage zu konstruieren, die es gestattet, gasförmige und flüssige organische Stoffe zu einem mit Sauerstoff beladenen Wasserstrom zu dosieren und in einem geeigneten Reaktor zur Reaktion zu bringen. Da die Produkte der Partialoxidation Zwischenprodukte in der Reaktionskette zur Totaloxidation sind, sollen diese durch kurze Verweilzeiten abgefangen werden. Zur Analyse der zu erwartenden Produkte ist es weiterhin nötig, geeignete Analysemethoden auszuarbeiten und vorhandene Geräte in geeigneter Weise zu modifizieren.

Zunächst wird die selektive Oxidation von Methanol zu Formaldehyd untersucht und die Ergebnisse mit der Gasphasenreaktion verglichen. Die Selektivoxidation von Methanol in der Gasphase am Ag-Kontakt wird zur großtechnischen Herstellung von Formaldehyd eingesetzt und ist seit vielen Jahren optimiert. Sie dient daher als Vergleichsreaktion, um die Vorteile und Nachteile der Verwendung von überkritischem Wasser in diesem System aufzuzeigen.

Im nächsten Schritt wird die selektive Oxidation von Methan zu Methanol und von Propen zu Propylenoxid, bzw. 1,2-Propandiol, untersucht. Beide Reaktionen sind bisher in der Technik auf direktem Weg nicht wirtschaftlich durchführbar, besitzen aber ein großes Verbesserungspotenzial. Dabei sollen die Möglichkeiten, die sich aus der neuartigen Kombination der Heterogenen Katalyse und der Verwendung eines überkritischen Mediums entstehen, eruiert werden.

Eine erfolgreiche Übertragung der Katalyseprinzipien in überkritischem Medien auf die Herstellung technisch bislang noch nicht auf direktem Weg zugänglichen Produkte wäre ein großer ökonomischer und ökologischer Fortschritt.

3 Theoretischer Teil

3.1 Überkritisches Wasser

Wasser ist das wichtigste Lösungsmittel in der Natur und ist auch in der Technik unentbehrlich. Da es in großen Mengen verfügbar, somit billig und absolut umweltverträglich ist, nutzen viele Verfahren, bei denen unter Umgebungsbedingungen wasserlösliche Substanzen verwendet werden, dieses allgegenwärtige Lösungsmittel.

Im Vergleich zu anderen Flüssigkeiten zeigt Wasser in vielen Bereichen ein einzigartiges Verhalten woraus seine essentielle Bedeutung hervorgeht. Viele Eigenschaften von Wasser sind in hohem Maß von der Dichte abhängig. Diese lässt sich besonders in der Nähe des kritischen Punktes von Wasser (22,1 MPa und 374 °C) von gasähnlichen Werten bis zu flüssigkeitsähnlichen Werten durch Variation von Druck und Temperatur verändern. In dem in Abbildung 3-1 gezeigten Phasendiagramm von Wasser wird die Dichte qualitativ durch die Schattierung beschrieben. Es wird ersichtlich, dass die Dichte durch eine geeignete Veränderung von Druck und Temperatur ohne Phasenübergang von flüssig bis gasförmig variiert werden kann.

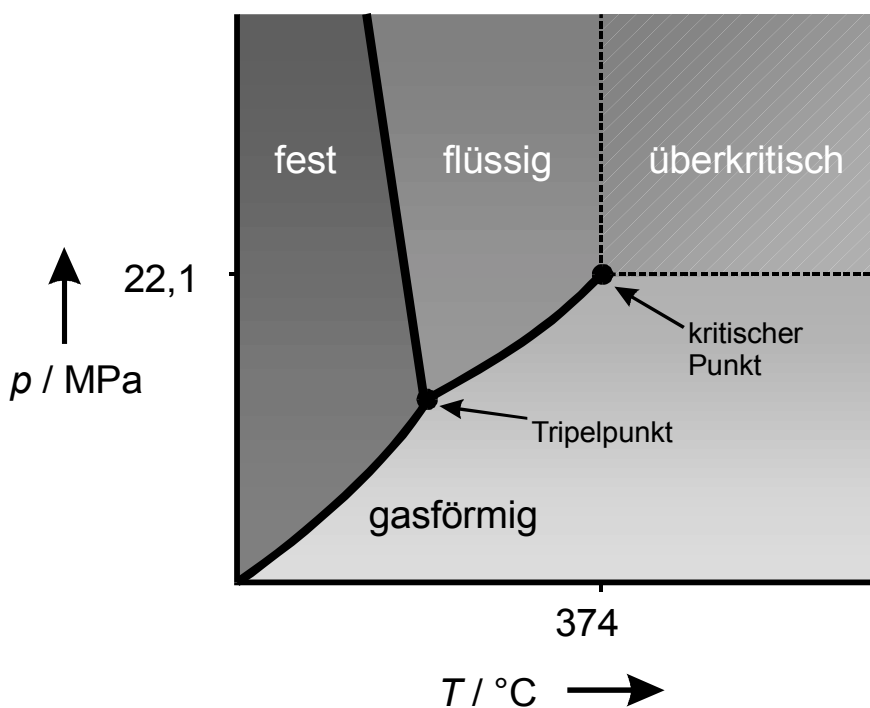


Abbildung 3-1 Schematisches Phasendiagramm von Wasser.

3.1.1 *Struktur von Wasser*

Ein Grund für das besondere Verhalten des Wassers ist die Fähigkeit, in besonderem Maß Wasserstoffbrücken auszubilden, wodurch eine dreidimensionale Vernetzung der Wassermoleküle entsteht. Die Idealform dieses dreidimensionalen Netzwerkes von Wasserstoffbrücken wird im hexagonalen Eis Ih erreicht. Jedes Sauerstoffatom ist dabei tetraedrisch von vier weiteren umgeben und die Wasserstoffatome liegen auf den O-O-Achsen. Die intramolekularen O-H-Abstände werden durch das Vorliegen der Wasserstoffbrücken vergrößert.^[1]

Im flüssigen Wasser geht im Vergleich zur Eisstruktur zwar die Fernordnung verloren, die Nahordnung bleibt jedoch erhalten, denn beim Schmelzen wird nur ein Teil der Wasserstoffbrücken gelöst. Mit steigendem Druck und steigender Temperatur wird das dreidimensionale Netzwerk zunehmend verformt, die Nahordnung bleibt jedoch weiter größtenteils erhalten. Diese Tendenz setzt sich auch im überkritischen Zustandsgebiet fort, jedoch brechen mit abnehmender Dichte mehr und mehr Wasserstoffbrücken auf.^[2, 3] Die verbleibenden Cluster werden dabei immer kleiner und erst bei Dichten um etwa $0,1 \text{ g cm}^{-3}$ treten freie Hydroxylgruppen auf.^[4, 5]

3.1.2 *Stoffeigenschaften von Wasser*

Die **Dichte ρ** ist bei der Betrachtung der Stoffeigenschaften des überkritischen Wassers von entscheidender Bedeutung. Viele andere Eigenschaften sind mit ihr korreliert. Die Dichte ist in hohem Maß von den Parametern Temperatur und Druck abhängig und besonders im Bereich des kritischen Punktes machen sich kleine Veränderungen dieser Parameter in einer starken Dichteänderung bemerkbar. Der daraus resultierende drastische Wechsel vieler anderer Stoffeigenschaften dehnt die Verwendungsmöglichkeiten von Wasser erheblich aus. Somit sind chemische Reaktionen, die gewöhnlich in organischen Lösungsmitteln stattfinden, auch in überkritischem Wasser möglich.^[6]

Die Dichte nimmt isobar mit steigender Temperatur ab und isotherm mit steigendem Druck zu.^[7] Am kritischen Punkt ist der Gradient maximal, die Dichte beträgt dort $0,32 \text{ g cm}^{-3}$.

Die relative statische **Dielektrizitätskonstante** ϵ_r beschreibt die Polarität eines Stoffes und charakterisiert somit seine Lösungsmittleigenschaften. Der für Wasser unter Umgebungsbedingungen vergleichsweise hohe Wert von $\epsilon_r = 78,5$ ist die Ursache für das sehr gute Lösungsvermögen für polare Moleküle und Salze. ϵ_r nimmt mit steigender Temperatur ab und steigt mit zunehmender Dichte an.^[8] Im überkritischen Bereich werden Werte zwischen 2 und 25 erreicht, diese Werte entsprechen den Dielektrizitätskonstanten von organischen Lösungsmitteln bei Umgebungsbedingungen (ϵ_r Aceton = 20,7, ϵ_r Hexan = 1,9). Daher eignet sich Wasser unter diesen Bedingungen gut, um organische Stoffe und Gase zu lösen. Dies führt zur Möglichkeit, Reaktionen zwischen Gasen und wässrigen Lösungen in homogener Phase zu führen.

Die Eigendissoziation von Wasser wird durch die **Dissoziationskonstante** K_w , dem sog. Ionenprodukt $K_w = a(\text{H}_3\text{O}^+) a(\text{OH}^-)$, beschrieben. Meist wird der negative dekadische Logarithmus $\text{p}K_w$ angegeben. Diese Größe gibt Aufschluss über den Dissoziationsgrad und somit über die Anzahl von Ionen in der Lösung. Der $\text{p}K_w$ -Wert nimmt steigender Temperatur unterhalb der kritischen Temperatur ab und oberhalb dieser mit steigender Temperatur dramatisch zu.^[9, 10] Eine Druckerhöhung führt in jedem Fall zu einer Abnahme des $\text{p}K_w$ -Wertes. Der $\text{p}K_w$ -Wert kann auf Reaktionen einen Einfluss haben, denn im Bereich hoher Werte der Dissoziationskonstante ($K_w > 10^{-14}$) werden ionische Mechanismen bevorzugt, bei kleinen Werten eher nichtionische Mechanismen.

Die **dynamische Viskosität** η beschreibt die innere Reibung eines Mediums. Sie kann zur Abschätzung der in überkritischem Wasser nur schwer zugänglichen Diffusionskoeffizienten dienen. Die dynamische Viskosität nimmt unterhalb der kritischen Temperatur mit zunehmender Temperatur stark ab (Verhalten einer Flüssigkeit), während sie oberhalb, besonders bei kleinen Dichten, mit steigender Temperatur wie bei einem Gas zunimmt.^[11, 12]

Der **Selbstdiffusionskoeffizient** D beschreibt den molekularen Transport innerhalb des Mediums, diese Größe gibt Aufschluss über die Teilchenmobilität. D nimmt erwartungsgemäß mit steigender Temperatur zu und mit steigendem Druck ab. Dadurch ist die Teilchenmobilität bei niedrigen Dichten hoch, ähnlich der von Gasen, und bei hohen Dichten niedrig wie bei Flüssigkeiten.^[13]

Das **Lösungsvermögen des Wassers** wird entscheidend von der Dichte und den damit verbundenen Stoffeigenschaften, besonders durch die relative statische Dielektrizitätskonstante ϵ_r und die Dissoziationskonstante K_w , beeinflusst. Unter Umgebungsbedingungen hat ϵ_r für Wasser einen hohen Wert und K_w ist ebenso relativ hoch. Wasser ist daher unter diesen Bedingungen sehr gut zum Lösen polarer oder ionischer Substanzen geeignet. Bei Temperaturerhöhung verbessert sich das Lösungsvermögen, die Dielektrizitätskonstante nimmt zwar ab, jedoch steigt die Dissoziationskonstante deutlich an.

Ganz anders zeigt sich das Verhalten im überkritischen Bereich. Hier nimmt die Dielektrizitätskonstante weiter ab, die Dissoziationskonstante wird jedoch sehr klein. Wasser wird somit unter überkritischen Bedingungen zum unpolaren und kaum dissoziierten Lösungsmittel. Daher ist die Löslichkeit von Salzen darin gering. Kohlenwasserstoffe wie Methan und Permanentgase wie Sauerstoff sind dagegen bei 25 MPa oberhalb 400 °C unbegrenzt mit Wasser mischbar.^[14, 15, 16] Es lösen sich in Wasser im Vergleich dazu bei 20 °C und 0,1 MPa Partialdruck des jeweiligen Gases: 0,023 g L⁻¹ Methan, 0,041 g L⁻¹ Sauerstoff und 0,402 g L⁻¹ Propen.^[17]

Dieses Verhalten macht Wasser zu einem interessanten Medium für chemische Reaktionen. Aufgrund der Homogenität des überkritischen Fluids laufen diese in überkritischem Wasser ohne durch Phasengrenzen hervorgerufene Stoffübergangs-limitierungen ab. Die Kombination aus flüssigkeitsähnlichen Dichten und gasähnlichen Viskositäten führt zu einer hohen Teilchenmobilität im überkritischen Medium und lässt hohe Raum-Zeit-Ausbeuten erwarten.^[18]

Der größte Vorteil von überkritischem Wasser ist wohl die enorme Variationsmöglichkeit der Lösungseigenschaften allein durch Druck und Temperatur, zwei Parameter, die verfahrenstechnisch sehr einfach zu handhaben sind. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, nicht nur durch die klassischen Parameter Druck, Temperatur und Konzentration Einfluss auf die Kinetik einer Reaktion zu nehmen, sondern auch durch die damit drastisch veränderbaren Lösungseigenschaften. Es ist auch möglich, Stoffe zu lösen und an anderer Stelle etwa durch einen Druckwechsel wieder abzuscheiden. Die Lösungseigenschaften des Mediums können somit innerhalb eines

Prozesses einem Lösungsmittelwechsel gleich verändert werden, ohne das eigentliche Lösungsmittel zu wechseln.

In Tabelle 3-1 sind einige charakteristische Stoffeigenschaften von Wasser bei unterschiedlichen Bedingungen gegenübergestellt.

Tabelle 3-1 Stoffeigenschaften von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.^[7, 8, 9, 11, 12, 13, 19]

$T/^\circ\text{C}$	25	250	400	400	400
p/MPa	0,1	5	25	50	0,1
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	0,997	0,80	0,17	0,58	0,0003
ε_r	78,5	27,1	5,9	10,5	1
$\text{p}K_w$	14,0	11,4	21,0	12,4	-
$c_p/\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	4,22	4,86	13,0	6,8	2,1
$\eta/\text{mPa s}$	0,89	0,11	0,03	0,07	0,02
$\lambda/\text{mW m}^{-1} \text{K}^{-1}$	608	620	160	438	55

Neben all den genannten Vorteilen entstehen bei der Verwendung von überkritischem Wasser naturgemäß auch Nachteile. Das Arbeiten bei Drücken über 22,1 MPa und Temperaturen über 374 °C – vorgegeben durch die kritischen Daten – bedingt höhere Investitionskosten. Zudem wirkt Wasser unter diesen Bedingungen, besonders in der Nähe des kritischen Punktes, sehr korrosiv. Dies erfordert Materialien, die der hohen Temperatur, dem erhöhten Druck und der Korrosion durch überkritisches Wasser gleichzeitig standhalten. Dies gilt neben den Materialien für Reaktor und Rohrleitungen auch für Katalysatormaterialien bei heterogen katalysierten Verfahren.

Als weiterer Nachteil erweist sich oft ein Mangel an Stoffdaten in diesem Druck- und Temperaturbereich. Für reines Wasser sind diese Daten in weiten Bereichen vorhanden, allerdings sind Daten wässriger Mischungen in der Literatur oft nicht verfügbar. Für die Nutzung der Vorteile, insbesondere der Reaktionsführung im homogenen Zustandsgebiet, ist aber die Kenntnis des Phasenverhaltens von entscheidender Bedeutung. Ebenso wichtig ist die Kenntnis der Dichte dieser Mischungen unter überkritischen Bedingungen, denn eine exakte kinetische Auswertung ist ohne die dichteabhängige Verweilzeit im Reaktor nicht möglich.

3.1.3 Phasenverhalten wässriger Mischungen

Das Phasendiagramm eines Reinstoffes, wie es für Wasser als p - T -Projektion in Abbildung 3-1 zu sehen ist, ist relativ einfach. Zwischen dem Tripelpunkt und dem kritischen Punkt wird der flüssige vom gasförmigen Zustandsbereich durch die Dampfdruckkurve abgegrenzt. Diese beschreibt die Koexistenz der beiden Phasen und entsteht aus dem Zusammenfallen von Tau- und Siedelinie. Die Dampfdruckkurve endet im kritischen Punkt, dort werden die maximalen Werte von Temperatur und Druck, die noch eine Koexistenz zwischen der Dampf- und der Flüssigphase zulassen, erreicht. Oberhalb dieser kritischen Werte sind die beiden Phasen nicht mehr zu unterscheiden, es liegt dort eine homogene fluide Phase vor. Dieser überkritische Bereich ist dadurch gekennzeichnet, dass weder durch Temperatur- noch durch Druckänderung ein Phasenerfall herbeigeführt werden kann.

Ein binäres System, wie es eine wässrige Mischung mit einer Komponente darstellt, besitzt aufgrund einer zweiten Komponente im Vergleich zu reinen Stoffen einen Freiheitsgrad mehr, wie der Gibbs'schen Phasenregel zu entnehmen ist:

$$F = K - P + 2 \quad (3-1)$$

F : Anzahl der Freiheitsgrade (unabhängigen Variablen) im System

K : Anzahl der Komponenten im System

P : Anzahl der Phasen im System

Dieser weitere Freiheitsgrad ist die Ursache für eine Reihe von Unterschieden zwischen Einstoffsystemen und binären Systemen. Im binären System bleiben Tau- und Siedelinie als voneinander getrennte Linien erhalten und treffen sich im kritischen Punkt. Der Verlauf der beiden Linien und die Lage des kritischen Punktes sind abhängig von der Zusammensetzung der Mischung. Dadurch ergibt sich für jede Zusammensetzung mindestens ein kritischer Punkt. Dieser muss weder das Maximum der Temperatur noch das Maximum des Druckes im p - T -Diagramm darstellen. Die kritischen Punkte sämtlicher Zusammensetzungen bilden im p - T - x -Raum die kritische Kurve des Systems. Diese kann je nach Stoffeigenschaften der beiden Komponenten sehr unterschiedlich sein. Ihre Lage in der p - T -Projektion wird in der Literatur dazu verwendet, die Systeme in sechs Typen nach *Van Konynenburg* und *Scott* zu klassifizieren.^[20, 21] Abbildung 3-2 zeigt die sechs Typen in einer Übersicht.

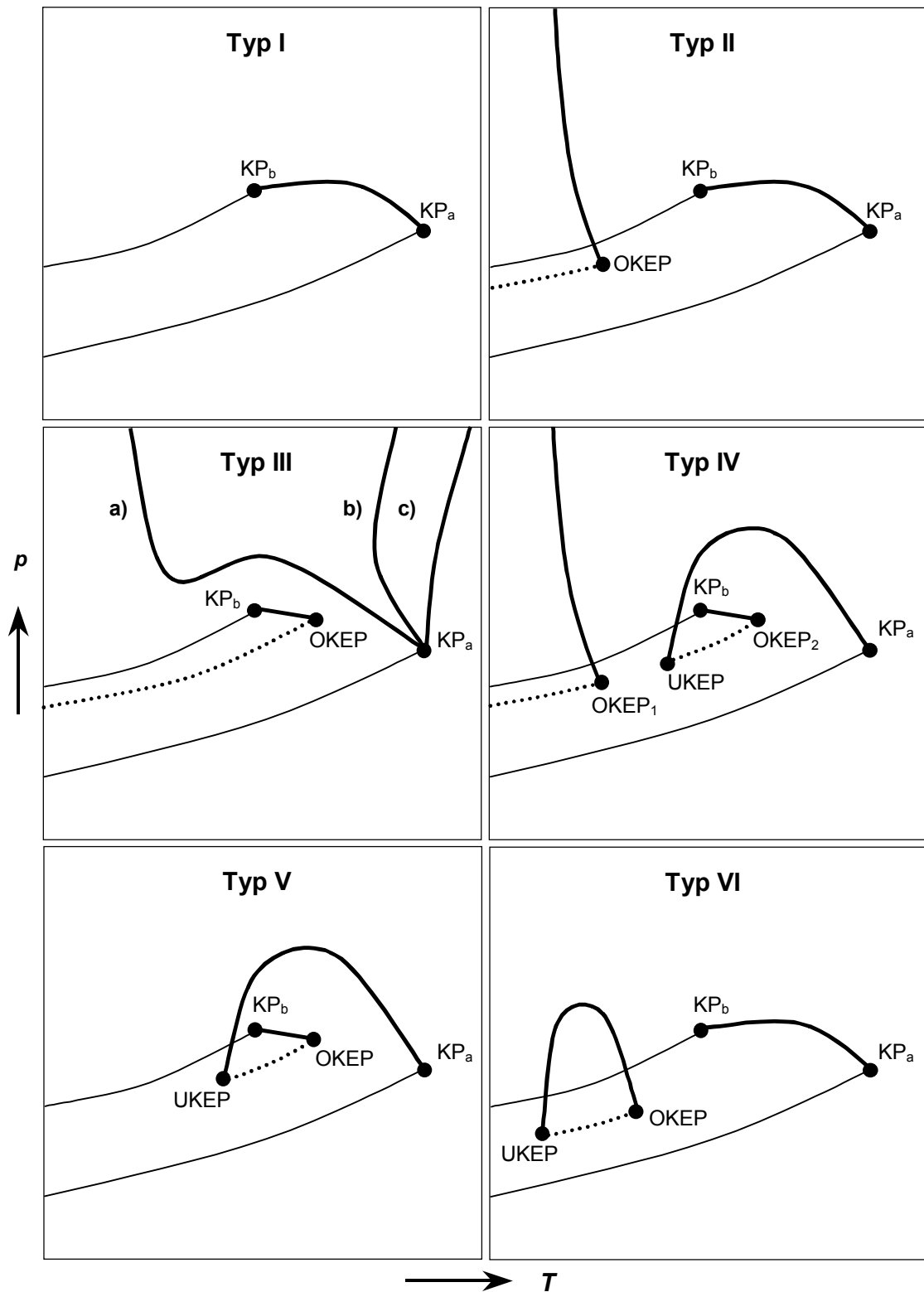


Abbildung 3-2 Klassifizierung der kritischen Kurven binärer Systeme nach *Van Konynenburg und Scott*. KP_a : kritischer Punkt des Reinstoffs a, KP_b : kritischer Punkt des Reinstoffs b, UKEP: unterer kritischer Endpunkt, OKEP: oberer kritischer Endpunkt, —: Dampfdruckkurve des Reinstoffs, —: kritische Kurve, : Dreiphasenlinie.

3.1.4 Anwendungsgebiete von überkritischem Wasser

Überkritische Fluide als Lösungsmittel sind erst in der zweiten Hälfte dieses Jahrhunderts mehr und mehr in den Blickpunkt gerückt. Neben den relativ bekannten industriellen Verfahren der Koffein- und Hopfenextraktion mit überkritischem Kohlendioxid werden heute die Lösungsmiteleigenschaften hauptsächlich in der überkritischen Fluidchromatographie (Supercritical Fluid Chromatography, SFC) und in Verfahren zur Erzeugung kleiner Partikel mit definierter Korngrößenverteilung (Rapid Expansion of Supercritical Solutions, RESS und Supercritical Antisolvent Process, SAS) technisch genutzt.^[22, 23]

Überkritisches Wasser hatte bei den technischen Verfahren bislang eine untergeordnete Rolle, lediglich bei der Abwasserbehandlung wurde in den letzten zehn Jahren verstärkt Forschung betrieben, was auf eine Verschärfung der gesetzlichen Vorgaben bei der Abwasserreinigung zurückzuführen ist. Es wurden Verfahren entwickelt, die mit Hilfe der überkritischen Nassoxidation (Supercritical Water Oxidation, SCWO) unter Zusatz von molekularem Sauerstoff schwer abbaubare toxische Stoffe in umweltverträglichere Substanzen (im Idealfall zu Kohlendioxid, Wasser und Mineralsäuren) überführt werden können. Solche Verfahren haben sich im kleinen Maßstab als wirtschaftlich erwiesen und werden sich wohl im Bereich der Behandlung von toxischen Problemstoffen etablieren.

Ein Hauptproblem ist bei den Verfahren der SCWO die Entstehung von Chlorid-Ionen, die in Verbindung mit dem an sich korrosiven Medium enorme Korrosionsprobleme aufwerfen. Diese Problematik scheint durch spezielle Reaktorkonstruktionen, wie beim SUWOX-Verfahren, gelöst zu sein. Hierbei findet ein schwimmender Reaktor aus Aluminiumoxid Verwendung, der von reinem Wasser umspült in einem Druckbehälter aus Edelstahl platziert ist. Die Reaktion findet im korrosionsbeständigen Innenreaktor statt, während der Edelmantel nur als Druckbehälter dient und vom reinen Wasser praktisch nicht angegriffen wird.^[24]

Als Lösungsmittel für die Synthesechemie wird überkritisches Wasser erst seit etwa zehn Jahren verwendet. Untersuchungen haben gezeigt, dass viele Reaktionen, die konventionell in organischen Lösungsmitteln ablaufen, ebenso überkritisches Wasser

als Reaktionsmedium nutzen können. Neben einigen Diels-Alder-Reaktionen zeigt sich überkritisches Wasser besonders für Hydrolysen, Hydratisierungen, Dehydratisierungen und Partialoxidationen als geeignet.^[25, 59, 61]

Einige Reaktionen, die in herkömmlichen Verfahren nur unter Zusatz von Mineralsäuren ablaufen, können aufgrund der hohen Dissoziationskonstante besonders in nahkritischem Wasser ohne diese Zusätze ablaufen (z. B. Hydrolysen).^[25] Dies ist bei der Verwendung von überkritischem Wasser neben dem Verzicht auf organische Lösungsmittel ein weiterer Beitrag zum integrierten Umweltschutz.

Partialoxidationen erscheinen besonders geeignet, da die Oxigenate durch das polare Lösungsmittel stabilisiert werden sollten. Zugleich ist überkritisches Wasser ein guter Wärmeträger, wodurch lokal entstehende Reaktionswärme abgeleitet wird und Hot-Spots vermindert werden. Bei kurzen Verweilzeiten sollte es daher gelingen, Partialoxidationsprodukte vermehrt abzufangen. Dies ist Gegenstand der Untersuchung in der vorliegenden Arbeit.

3.2 Heterogene Katalyse

Obwohl schon viel früher katalytische Reaktionen verwendet wurden, formulierte *Ostwald* gegen Ende des 19. Jahrhunderts zum ersten Mal eine strengere Definition der Katalyse: „Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert.“ Diese Definition wurde einige Jahre später durch *Bredig* insoweit ergänzt, dass der Katalysator sich bei der Reaktion nicht verändern darf oder zumindest am Ende der Reaktion in gleicher Art und Menge wie zu Beginn vorliegen muss.^[26] Diese historische Sichtweise kommt der heutigen schon sehr nahe.

Nach heutiger Sicht der Katalyse ist ein Katalysator ein Stoff, der in kleinen Substanzmengen einer Reaktion zugesetzt, diese beschleunigt und in seiner Art und Menge während der Reaktion im Wesentlichen unverändert bleibt. Der Katalysator kann jedoch lediglich die Geschwindigkeit der Reaktion verändern, nicht jedoch die Lage des Gleichgewichts, da beide Teilreaktionen, die Hin- und die Rückreaktion, gleichermaßen beeinflusst werden. Dennoch kann durch den Einsatz eines geeigneten Katalysators die gewünschte der möglichen Reaktionen gegenüber den unerwünschten beschleunigt und somit die Selektivität zum Zielprodukt verbessert werden. Dies ist die Ursache für die weite Verbreitung katalytischer Prozesse in der Chemischen Industrie.^[27]

Eine Einteilung der Katalyse erfolgt üblicherweise in homogene und heterogene Katalyse. Bei der homogenen Katalyse liegt der Katalysator in einer einheitlichen, meist flüssigen Phase neben den Reaktanten vor. Heterogen katalysierte Reaktionen zeichnen sich dadurch aus, dass zwischen Katalysator und Reaktionsgemisch eine Phasengrenze vorhanden ist. Meist liegt der Katalysator in fester Form und das Reaktionsgemisch flüssig oder gasförmig vor.

Ein Nachteil der heterogenen Katalyse gegenüber der homogenen ist das Auftreten von Stofftransportlimitierungen an der Oberfläche und in den Poren des Katalysators. Daher werden Heterogenkatalysatoren oft auf inerte Trägermaterialien aufgebracht und in Form von Pellets verwendet. Der wesentliche Vorteil hingegen liegt in ihrer leichten

Abtrennbarkeit vom Endprodukt, was im Vergleich zu homogenen Katalysatoren erhebliche Einsparungen in der Produktaufarbeitung mit sich bringt.

Nach ihrer Wirkung lassen sich Katalysatoren als reaktionsbeschleunigend und reaktionsverlangsamend einordnen. Meist ist eine Beschleunigung der Reaktion erwünscht, aber zur Verhinderung unerwünschter Reaktionen sind auch reaktionsverlangsamende Katalysatoren (Inhibitoren) von Bedeutung, etwa bei der Lagerung von Monomeren. Im Falle der Autokatalyse ist der Katalysator lediglich der Auslöser einer sich selbst katalysierenden Reaktion.

Die meisten Katalysatoren sind unter den Metallen und Metalloxiden zu finden. Besonders Metalle, die zu Wertigkeitsänderungen neigen (Cu, Fe, Co, Ni, Cr, V, Mo, Mn) und Edelmetalle wie Ag, Pt und Pd werden als Katalysatoren eingesetzt. Bei den Metalloxiden sind vor allem solche von Bedeutung, die sich durch Abweichungen ihrer Zusammensetzung von der Stöchiometrie auszeichnen (MgO, Al₂O₃, V₂O₅, Cr₂O₃, MnO, Fe₂O₃, CoO, NiO, CuO, ZnO).

Als wichtige Kenngrößen für Heterogenkatalysatoren sind Aktivität, Selektivität und Standzeit zu nennen.

Die Aktivität ist ein Maß für die Geschwindigkeit der Umsetzung. Sie wird üblicherweise in einer auf die Masse, das Volumen oder die Oberfläche des Katalysators bezogenen Reaktionsgeschwindigkeit angegeben.

Die Selektivität eines Katalysators gibt das Verhältnis der Geschwindigkeiten von konkurrierenden Reaktionen, die an ihm ablaufen, an. Eine Optimierung der Selektivität ist oft durch Zusätze (Promotoren) möglich, die entweder die gewünschte Reaktion beschleunigen oder die Nebenreaktion inhibieren.

Die Standzeit von Katalysatoren ist abhängig von verschiedenen Einflüssen. Ablagerungen auf der Oberfläche führen zu einer Verminderung der Aktivität und verkürzen die Standzeit, dies können kohlenstoffhaltige Rückstände sein (*Coking*) oder auch Fremdatome, die aktive Zentren blockieren (*Poisoning*). Der Einsatz bei hohen Temperaturen führt bei Metallkatalysatoren häufig zu einer Desaktivierung durch Vergrößerung der Kristallite, wodurch die Anzahl aktiver Zentren vermindert wird.

Auch eine chemische Veränderung des Katalysators kann zu einer Desaktivierung führen. Schließlich ist auch die Stabilität gegenüber mechanischer Belastung von großer Bedeutung. Dies wird vor allem in stark korrosiven Medien, wie überkritischem Wasser, zum ausschlaggebenden Aspekt.

3.2.1 Heterogene Katalyse in der technischen Chemie

Seit Beginn dieses Jahrhunderts hat die Heterogene Katalyse in der Chemischen Industrie ständig an Bedeutung gewonnen. Heute laufen über 80 % der technischen Prozesse katalytisch ab. Trotz der weitverbreiteten Verwendung gibt es jedoch noch keine geschlossenen Theorie der Katalyse, da die katalytische Wirkung aus einer Vielzahl von Effekten zusammengesetzt ist, die je nach Reaktion, Katalysator und Bedingungen in verschiedenem Maß auf die Reaktion Einfluss nehmen. Katalysatorforschung ist heute somit trotz modernster Technik größtenteils empirischer Natur. Daher werden in letzter Zeit immer häufiger Verfahren zur Katalysatorerprobung entwickelt, mit deren Hilfe eine Vielzahl verschiedener Katalysatoren in kürzester Zeit getestet können (High Throughput Screening).

Die erste heterogen katalysierte Reaktion in der chemischen Technik war 1868 die von *Deacon* entwickelte Chlorherstellung aus Salzsäure mit Sauerstoff an CuCl_2 . Es folgten eine Reihe wichtiger großtechnischer Verfahren, wie die Schwefelsäure- und Salpetersäure-Herstellung am Pt-Katalysator, die Ammoniaksynthese aus den Elementen am Fe-Katalysator oder die Methanolherstellung an CuO/ZnO aus Synthesegas. Später begann die Petrochemie an Bedeutung zu gewinnen.

Bei der Herstellung von chemischen Grundprodukten und Kraftstoffen wurden etliche katalytische Prozesse etabliert (Fischer-Tropsch-Synthese an Ni-Katalysatoren, Kohleverflüssigung an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$). Heute werden in der Petrochemie eine Reihe katalytischer Prozesse eingesetzt, die als Crack- und Reforming-Prozesse eine Vielzahl von Grundstoffen für die Chemische Industrie liefern. Als Katalysatoren kommen hierbei hauptsächlich geträgerte Pt-Katalysatoren (Catalytic Reforming), Zeolithe (Catalytic Cracking), geträgerte Ni-Katalysatoren (Hydrocracking) und geträgerte Co/Mo-Katalysatoren (Hydrofining) zum Einsatz.

Eines der wichtigsten Verfahren, bei dem ein Kupfersystem als Katalysator eingesetzt wird, ist die Methanolsynthese aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Als Katalysator dient ein ZnO/CuO Gemisch, wobei das Cu (I) in der ZnO Matrix verteilt vorliegt.

Andere wichtige Verfahren sind die Gewinnung von Butadien aus Buten und die Dehydrierung von Alkylbenzol zum Styrol an $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaCO}_3$ sowie die direkte Oxidation von Ethen zu Ethenoxid am Silberkatalysator. Diese Direktoxidation ist mit dem höheren Homologen Propen technisch nicht realisiert.

3.2.2 *Mechanismen der Heterogenen Katalyse*

Katalytische Prozesse unterscheiden sich von unkatalysierten vor allem durch die Teilnahme einer Substanz an der Reaktion, die nicht in der Stöchiometrie der Bruttoreaktionsgleichung auftaucht. Für den Ablauf einer katalysierten Reaktion lassen sich folgende Teilschritte formulieren:

- Adsorption einer oder mehrerer Komponenten an der Oberfläche des Katalysators
- Reaktion der adsorbierten Spezies mit dem Katalysator zu einem Intermediat
- Reaktion des Intermediates mit adsorbierten oder nicht adsorbierten Komponenten zum Produkt
- Desorption des Produktes von der Oberfläche des Katalysators

Der erste Teilschritt ist in vielen Fällen eine Chemisorption. Dabei werden durch die Wechselwirkungen mit den Katalysatormolekülen die Bindungen der adsorbierten Moleküle gelockert und ihre Reaktivität erhöht. Sind die Bindungen der adsorbierten Moleküle durch starke Wechselwirkungskräfte mit der Katalysatoroberfläche nahezu gelöst, kann man von einer dissoziativen Chemisorption sprechen. Dies ist zum Beispiel bei der Adsorption von Wasserstoff auf Platin der Fall.

Die Aktivität eines Katalysators hängt wesentlich von seiner Oberflächenstruktur ab. Die Oberfläche ist nicht eben, sondern ist in unterschiedlicher Weise zerklüftet, besitzt Hohlräume, Kanten und Terrassen. Aktive Zentren sind oft energiereiche Atome an exponierten Stellen, wie Stufenkanten. Somit führt eine Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit auch zu einer Veränderung der Katalysatoraktivität, was bei genauerem Kenntnis der molekularen Abläufe zur gezielten Optimierung des Katalysators genutzt werden kann.

Oftmals werden für eine Reaktion bestimmte Anordnungen der aktiven Zentren benötigt, während für eine unerwünschte Nebenreaktion eine andere Anordnung vorteilhaft ist. In diesem Fall kann die Oberfläche des Katalysators modifiziert werden, um die Selektivität zum gewünschten Produkt zu steigern. Beispielsweise lässt sich die Selektivität von Ethylenoxid bei der Direktoxidation von Ethen an Silberkatalysatoren dadurch erhöhen, dass kleine Mengen Chlor chemisorbiert werden oder dem

Katalysator eine geringe Menge an Gold zulegiert wird. Beides hat den Effekt, dass die Anzahl der für die Bildung von Ethylenoxid nötiger kleiner Silberensembles steigt, während die Anzahl von Quartettanordnungen der Silberatomen, die für die Totaloxidation benötigt werden, fällt.^[27]

Die Katalysatoroberfläche unterliegt jedoch Umorientierungen. In vielen Fällen verändert sich die Struktur während der Reaktion. Typischerweise muss ein Heterogenkatalysator deswegen zuerst eine Einfahrperiode durchlaufen, bevor er seine optimale Aktivität besitzt. Von Silberkatalysatoren sind Umorientierungen der Oberfläche bekannt, die erst während der Reaktion auftreten. Bei der Verwendung von Legierungen ist zu beachten, dass die Zusammensetzung an der Oberfläche nicht unbedingt mit der Zusammensetzung im Inneren übereinstimmt. Die Legierungsanteile mit niedrigerer Sublimationsenthalpie neigen dazu sich an der Oberfläche anzureichern. Dieser temperaturabhängige Effekt bewirkt beispielsweise im System Ni/Cu unterhalb 500 °C eine Anreicherung von 95 % Kupfer an der Oberfläche der Legierung.

3.2.3 Heterogene Katalyse in überkritischem Wasser

Neben den in Abschnitt 3.1 erwähnten allgemeinen Vorteilen der Prozessführung in überkritischem Wasser führt die Kombination von Heterogener Katalyse mit diesem Medium zu einer Reihe weiterer Vorteile, die im folgenden zusammengefasst sind.^[28]

Bei heterogen katalysierten Oxidationsreaktionen in überkritischem Wasser erlaubt es das Medium, den Reaktant in einer homogenen Phase im Gemisch mit dem Oxidationsmittel Sauerstoff am Katalysator vorliegen zu haben. Stoffübergangs-limitierungen durch Phasengrenzen zwischen Gas und Flüssigkeit entfallen somit und sowohl der Stoff- als auch der Wärmetransport an der Katalysatoroberfläche ist durch die Verwendung des überkritischen Mediums verbessert. Dies führt direkt zum nächsten Aspekt.

Bei der Durchführung von exothermen Reaktionen an einem Heterogenkatalysator sind Stoff- und Wärmetransport von entscheidender Bedeutung. Bei konventioneller Reaktionsführung kann durch Verwendung eines flüssigen Lösungsmittels durch dessen im Vergleich zu Gasen hohe Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit eine gute

Wärmeabfuhr gewährleistet werden. Jedoch sind die Diffusionskoeffizienten niedrig, so dass es zu einer Stofftransportlimitierung kommen kann. Dies tritt bei Reaktionsführung in der Gasphase nicht auf, jedoch sind hier wiederum die Wärmetransporteigenschaften schlecht, so dass es zur Ausbildung von Hot-Spots kommt. Überkritische Reaktionsmedien, wie überkritisches Wasser, zeichnen sich dadurch aus, dass sie flüssigkeitsähnliche Wärmetransporteigenschaften mit gasähnlichen Diffusionskoeffizienten kombinieren. Somit erscheinen überkritische Lösungsmittel ideal für heterogen katalysierte Reaktionen zu sein.

Die Verwendung von überkritischem Wasser bringt zudem eine gute Löslichkeit für organische Stoffe mit sich. Dies vermindert Verkokungen auf der Katalysatoroberfläche, da bereits die Vorstufen der Ablagerungen in Lösung gehalten werden. Die Katalysatorstandzeit kann hierdurch verlängert werden.

Überkritisches Wasser als Lösungsmittel führt jedoch auch zu den in Abschnitt 3.1 beschriebenen Nachteilen. Die hier eingesetzten Katalysatoren müssen der hohen Temperatur und den korrosiven Eigenschaften dieses Mediums standhalten. Die Materialauswahl für aktive Katalysatoren und Träger ist dadurch stark eingeschränkt.

3.3 Reaktionskinetik

3.3.1 Reaktionsgeschwindigkeit

Zur Beschreibung des Verlaufs einer Reaktion ist es zweckmäßig, die Reaktionsgeschwindigkeit als zeitliche Änderung der Konzentration eines reagierenden Stoffes zu definieren, d. h. die auf das Volumen bezogene Molzahl reagierender Teilchen pro Zeiteinheit. Im Falle einer Elementarreaktion ist die Reaktionsgeschwindigkeit r_i proportional zum Produkt der Reaktantenkonzentrationen:

$$r_i = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} = k \prod_{i=1}^m c_i^{\nu_i} \quad (3-2)$$

mit $i \dots m$ Reaktanten
 ν stöchiometrischer Koeffizient
 c molare Konzentration

Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich durch Druck und Temperatur beeinflussen. Der Geschwindigkeitskoeffizient k einer Reaktion ist im allgemeinen temperatur- und druckabhängig. Die Temperaturabhängigkeit von k wird durch die Aktivierungsenergie E_a beschrieben. Die Druckabhängigkeit von k wird durch das Aktivierungsvolumen wiedergegeben, das vom Volumen des aktivierten Komplexes abhängt. Zudem kann die Reaktionsgeschwindigkeit direkt über den Druck beeinflusst werden. Dies ist aufgrund der hohen Kompressibilität besonders bei Reaktionen in der Gasphase von Bedeutung.

3.3.2 Temperatureinfluss

Für die meisten Reaktionen kann die Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten und somit der Reaktionsgeschwindigkeit durch einen *Arrhenius*-Ansatz beschrieben werden:

$$k = A \cdot e^{(-E_a / RT)} \quad (3-3)$$

Die experimentelle Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a erfolgt durch Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ der logarithmierten Form von Gleichung (3-3). Durch Ermittlung der Steigung kann die Aktivierungsenergie direkt berechnet werden:

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad (3-4)$$

3.3.3 Druckeinfluss

Der Druckeinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion ist in zwei Anteilen zu betrachten, zum einen über die Konzentration der Reaktanten und andererseits über den Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion.

Die Druckerhöhung bei einer Gasphasenreaktion bewirkt eine Erhöhung der Reaktantenkonzentration, somit in der Regel auch der Reaktionsgeschwindigkeit und kann die Lage des Gleichgewichts beeinflussen. Dieser Effekt, der auch thermodynamischer Druckeffekt genannt wird, kann zur Steuerung der Gleichgewichtslage von Gasphasenreaktionen eingesetzt werden.

Bei Reaktionen in kondensierter Phase ist die Kompressibilität des Mediums sehr klein, somit hat eine Druckerhöhung keinen direkten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Allerdings lässt sich der Geschwindigkeitskoeffizient k ebenfalls durch den Druck beeinflussen. Dieser indirekte, als kinetischer Druckeffekt bekannte Einfluss ist mit der Theorie des aktivierten Komplexes zu erklären.

Für die Reaktion $A \rightleftharpoons B$ gibt die *van 't-Hoff*'sche Gleichung den Druckeinfluss auf die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion wieder:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta V^0}{RT} \quad (3-5)$$

Die Standardvolumenänderung $\Delta V^0 = V_B - V_A$ ist unter der Berücksichtigung des Molvolumens des aktivierten Komplexes V^\ddagger als die Differenz zwischen dem Aktivierungsvolumen der Hinreaktion $\Delta V_{\text{hin}}^{\ddagger 0}$ und dem der Rückreaktion $\Delta V_{\text{rück}}^{\ddagger 0}$ anzusehen:

$$\Delta V^0 = \Delta V_{\text{hin}}^{\ddagger 0} - \Delta V_{\text{rück}}^{\ddagger 0} \quad (3-6)$$

Wird nun die Gleichgewichtskonstante K in Gleichung (3-5) durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten für Hin- und Rückreaktion $k_{\text{hin}}/k_{\text{rück}}$ und die Standardvolumenänderung ΔV^0 durch die Differenz der Aktivierungsvolumina für Hin- und Rückreaktion ersetzt (Gleichung (3-6)), so ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial \ln k_{\text{hin}}}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \ln k_{\text{rück}}}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V_{\text{hin}}^{\neq 0}}{RT} + \frac{\Delta V_{\text{rück}}^{\neq 0}}{RT} \quad (3-7)$$

Da sich $\Delta V_{\text{hin}}^{\neq 0}$ nur auf Hinreaktion und $\Delta V_{\text{rück}}^{\neq 0}$ nur auf die Rückreaktion auswirkt, kann Gleichung (3-7) in zwei unabhängige Gleichungen getrennt werden:

$$\left(\frac{\partial \ln k_{\text{hin}}}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V_{\text{hin}}^{\neq 0}}{RT} \quad (3-8)$$

$$\left(\frac{\partial \ln k_{\text{rück}}}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V_{\text{rück}}^{\neq 0}}{RT} \quad (3-9)$$

Unter der Annahme, dass $\Delta V^{\neq 0}$ im betrachteten Bereich unabhängig vom Druck ist, ergibt sich nach Integration in den Grenzen p_0 bis p jeweils für Hin- und Rückreaktion:

$$\ln \frac{k(p)}{k(p_0)} = -\frac{\Delta V^{\neq 0}}{RT} (p - p_0) \quad (3-10)$$

Analog der Bestimmung der Aktivierungsenergie ergibt sich durch Auftragung der gemessenen Werte für $\ln \frac{k(p)}{k(p_0)}$ gegen p eine Gerade, aus deren Steigung $\Delta V^{\neq 0}$ hervorgeht.

Wenn das molare Volumen des aktivierten Komplexes kleiner ist als das der Edukte (negatives Aktivierungsvolumen), führt eine Druckerhöhung zur Beschleunigung der Reaktion und umgekehrt.

Das Aktivierungsvolumen lässt sich in zwei Terme aufteilen, den reaktionsspezifischen (intrinsischen) und den solvensspezifischen (extrinsischen) Term:

$$\Delta V^{\neq 0} = \Delta V^{\neq 0}_R + \Delta V^{\neq 0}_S \quad (3-11)$$

Der reaktionsspezifische Term $\Delta V^{\neq 0}_R$ beschreibt die Unterschiede in der Molekülgröße zwischen dem Ausgangszustand und dem Übergangszustand. Hierin enthalten sind Informationen zu Veränderungen der Bindungslängen und -winkel sowie zur Zahl der Bindungen.

Der solvensspezifische Term $\Delta V^{\neq 0}_S$ enthält die Wechselwirkungen der reagierenden Moleküle mit dem Lösungsmittel, das in Form der Solvathülle am Reaktionsablauf beteiligt ist. Wird die Polarität zum aktivierten Komplex hin stärker, so verstärken sich die attraktiven Wechselwirkungen und die Solvathülle verdichtet sich um den aktivierten Komplex.

Während bei Reaktionen in flüssiger Phase der reaktionsspezifische Term den solvensspezifischen Term aufgrund der Inkompressibilität des Lösungsmittels überwiegt, ist dies im Falle eines überkritischen Fluides als Lösungsmittel umgekehrt. Durch dessen hohe Kompressibilität kommen Lösungsmittelleffekte viel stärker zum Tragen und bewirken die bei Reaktionen in überkritischen Fluiden oft sehr großen Werte der Aktivierungsvolumina.

Liefern die Aktivierungsvolumina bei Reaktionen in flüssiger Phase wertvolle mechanistische Hinweise, so ist die Interpretation bei Reaktionen in überkritischen Fluiden durch die erhebliche Überlagerung der Lösungsmittelleffekte und zudem durch die stark temperatur- und druckabhängigen Stoffeigenschaften des Fluids selbst stark erschwert. Eine Interpretation auf herkömmliche Weise ist oft nicht möglich.

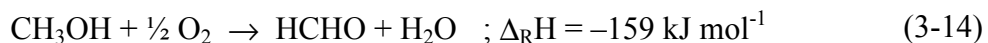
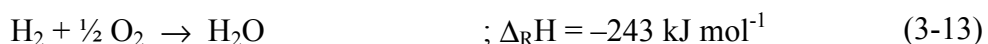
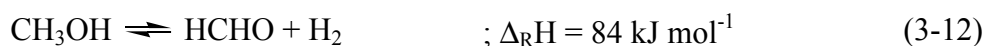
3.4 Stand der Forschung: Partialoxidationen

3.4.1 Partialoxidation von Methanol

3.4.1.1 Methanoloxidation in der Gasphase

Die Partialoxidation von Methanol zu Formaldehyd wird technisch seit vielen Jahren in großem Maßstab durchgeführt. Es haben sich dabei zwei Verfahren etabliert. Zum einen die Oxydehydrierung von Methanol in Gegenwart metallischer Silberkatalysatoren und zum anderen die reine Oxidation an eisenhaltigen MoO₃-Katalysatoren.^[29]

Die Oxydehydrierung läuft in zwei Teilreaktionen ab. Im Primärschritt findet die Dehydrierung des Methanols statt. Im folgenden Schritt wird der entstandene Wasserstoff durch den Sauerstoff der zugeführten Luft oxidiert, woraus die Gesamtreaktionsgleichung der Oxydehydrierung (3-14) resultiert:



Im technischen Verfahren werden bevorzugt Silberkristalle in dünnen Schichten oder Silbernetze als Katalysator verwendet. Wegen des Explosionsbereichs des gasförmigen Reaktionsgemischs zwischen 6,7 % und 36,5 % Methanol in Luft wird dieses Verfahren bei einem Methanol-Gehalt oberhalb der Explosionsgrenze durchgeführt. Bei 600 bis 720 °C wird die unterstöchiometrische Luftmenge so eindosiert, dass die Temperatur im Reaktor konstant bleibt. Unter 650 °C wird Methanol nur unvollständig umgesetzt, während bei höheren Temperaturen praktisch vollständiger Umsatz erreicht wird. Durch Zugabe von Wasserdampf wird zudem eine Umsatzsteigerung, eine verminderte Verkokung des Katalysators und eine höhere Lebensdauer durch geringere Rekristallisation des Katalysators erreicht. Das Reaktionsgas wird nach dem Reaktor schnell abgekühlt und mit Wasser durch Gegenstromabsorption gewaschen. Die Selektivität bezüglich Formaldehyd beträgt bei diesem Verfahren 98 % bei 94 % Umsatz, als Nebenprodukte treten CO und CO₂ auf.

Die zweite Verfahrensvariante besteht aus einer reinen Oxidation des Methanols nach Gleichung (3-14). Als Katalysator findet hierbei ein Gemisch aus Fe_2O_3 und MoO_3 Verwendung, das unter Reaktionsbedingungen erst das katalytisch aktive Eisen-(III)-molybdat bildet. In diesem Verfahren wird der Methanoldampf bei 350 bis 450 °C im Röhrenofen über den Katalysator geleitet. Die Reaktionsgase werden anschließend abgekühlt und mit Wasser ausgewaschen. Die Selektivität des Verfahrens bezüglich Formaldehyd beträgt um 93 % bei einem Umsatz von etwa 97 %. Als Nebenprodukt tritt hier außer CO und CO_2 auch Ameisensäure auf, die durch einen nachgeschalteten Ionenaustauscher entfernt wird.

3.4.1.2 *Methanoxidation in überkritischem Wasser*

Methanol findet großes Interesse als Modellsubstanz zur Untersuchung von Abbaugeschwindigkeiten in SCWO-Prozessen, da es in der chemischen Technik ein weitverbreitetes Lösungsmittel darstellt.

Die durchgeführten Untersuchungen liegen bei typischen Drücken von 24 bis 25 MPa und Temperaturen zwischen 450 und 650 °C, also im Bereich niedriger Wasserdichten bis $0,1 \text{ g cm}^{-3}$. Bei Methanol-Eingangskonzentrationen von bis zu 1 % (mol mol^{-1}) zeigte sich im unteren Temperaturbereich kaum Umsatz. Bei Temperaturen oberhalb von 550 °C wird Methanol jedoch nahezu vollständig umgesetzt.^[30] Es ist anzunehmen, dass die Abbaureaktionen bei diesen niedrigen Dichten überwiegend radikalisch verlaufen. Eine Stabilisierung ionischer Spezies ist in diesem Bereich der Wasserdichte kaum denkbar. Die Verwendung einer überstöchiometrischen Menge Sauerstoff, wie es bei SCWO-Prozessen üblich ist, und Verweilzeiten im Bereich von 10 s liefern als Hauptprodukte Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff. Formaldehyd wird in der Regel nicht gefunden.^[31, 32] Diese radikalischen Mechanismen zum Abbau von Methanol in überkritischem Wasser sind eingehend untersucht und modelliert worden.^[33, 34]

Formaldehyd konnte mit Hilfe der Raman-Spektroskopie eine Schlüsselrolle als Intermediat der Abbaureaktion von Methanol zugewiesen werden.^[35] Aufgrund der gegenüber Methanol höheren Reaktivität des Formaldehyd wird dieser allerdings bei den relativ langen Verweilzeiten der SCWO-Prozesse meist nicht detektiert.

Experimente mit kürzeren Verweilzeiten im Bereich um 1 s ergaben bei Temperaturen von 500 bis 600 °C jedoch Ausbeuten von bis zu 24 % (mol mol⁻¹) Formaldehyd neben Kohlenmonoxid und Kohlendioxid.^[36]

3.4.2 *Partialoxidation von Methan*

3.4.2.1 *Methanoxidation in der Gasphase*

Eine direkte Oxidation von Methan zu Methanol wäre von bedeutendem technischen Interesse, denn Methanol ist eines der wichtigsten Zwischenprodukte in der chemischen Industrie. Erste Untersuchungen zur Direktoxidation unter erhöhtem Druck wurden bereits in den 30er Jahren unternommen. Dabei wurden bei 390 °C und 10 MPa diskontinuierliche Versuche durchgeführt, die Ausbeuten bis 22 % lieferten.^[37]

Seitdem wurden viele verschiedene Untersuchungen durchgeführt, vor allem um den Mechanismus der selektiven Methanoxidation aufzuklären. Es wurden dabei Temperaturen zwischen 100 und 500 °C bei Drücken zwischen 5 und 350 MPa untersucht. Die Ausbeuten an Methanol lagen meist im Bereich von 20 %, in Einzelfällen auch darüber.^[38, 39]

Neben diesen Untersuchungen des radikalischen Oxidationsmechanismus gab es auch eine Reihe Untersuchungen zur katalytischen Direktoxidation von Methan.^[40, 41] Erst in den letzten Jahren wurden diese Untersuchungen auch unter einem mehr technischen Aspekt gesehen und verstärktes Augenmerk auf die Optimierung der Methanol-Ausbeute gelegt.^[42] Untersuchungen an einem Kupferkatalysator ergaben bei 475 °C, 14 MPa und Umsätzen von 1 bis 3 % Methanol-Selektivitäten um 50 %.^[43]

Da der wichtigste Verwendungszweck des Methanols die Herstellung von Formaldehyd ist, liegt es nah, auch die direkte Partialoxidation von Methan zu Formaldehyd zu untersuchen. Es wurde von einer Umsetzung an einem MoO₃-Katalysator berichtet, der bei 2 bis 5 % Umsatz eine Selektivität von 20 bis 50 % liefert.^[44]

Trotz intensiver Forschung ist ein technisches Verfahren der partiellen Oxidation von Methan zu Methanol oder zu Formaldehyd bis jetzt nicht realisiert. Die hohe

Stabilität des Methans bis 600 °C und eine hohe Zerfallsgeschwindigkeit der Oxigenate stehen einer technischen Realisierung im Weg.

Methanol wird technisch seit 1923 aus Synthesegas hergestellt:



Seitdem haben sich verschiedene Verfahren etabliert, die Metalloxide als Katalysatoren einsetzen (ZnO/Cr₂O₃, CuO/ZnO und Mischkatalysatoren auf Cu/Zn/Al-Oxid-Basis). Die verschiedenen Verfahren arbeiten bei 5 bis 25 MPa und Temperaturen zwischen 200 und 350 °C. Es werden bei Verweilzeiten von 1 bis 2 s kleine Umsätze von 12 bis 15 % bei einmaligem Reaktordurchgang erreicht, wodurch die Nebenprodukte gering gehalten werden. Methanol wird in diesem Kreislaufprozess durch Kondensation ausgeschleust.

Formaldehyd wird wie in Abschnitt 3.4.1.1 beschrieben aus Methanol hergestellt.

3.4.2.2 *Methanoxidation in überkritischem Wasser*

Die meisten Untersuchungen zur Methanoxidation in überkritischem Wasser wurden im Zusammenhang mit den SCWO-Prozessen durchgeführt. Da das Ziel dieser Verfahren eine möglichst vollständige Umsetzung ist, sind die Hauptprodukte ausnahmslos Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Es existieren für diese Abbaureaktionen allerdings umfangreiche kinetische Untersuchungen, die neben den Elementarreaktionen ausgehend vom Methan zum Teil auch die Elementarreaktionen von Kohlenmonoxid und Wasserstoff ausgehend miteinbeziehen.^[45, 46] Typische Reaktionsbedingungen sind hierbei 25 MPa und Temperaturen von 450 bis 650 °C, nur vereinzelt wurden Untersuchungen bei Temperaturen um 400 °C durchgeführt.^[47] Messungen bei höheren Drücken sind selten, da SCWO-Prozesse im nahkritischen Druckbereich angesiedelt sind. *Hirth* untersuchte die Druckabhängigkeit der Methanoxidation bis 100 MPa und stellte ein Selektivitätsmaximum für Methanol bei 60 MPa fest.^[48] Einige Autoren berücksichtigen auch die Kompressibilität des Mediums bei der Erstellung von kinetischen Modellen.^[49]

Trotz der Vielzahl der Untersuchungen im Bereich der SCWO gibt es eine Reihe von Arbeiten, die sich mit der selektiven Oxidation zu Methanol befassen. Dabei hat sich gezeigt, dass die Gegenwart von überkritischem Wasser den Methan-Umsatz im Vergleich zur Gasphasenreaktion herabsetzt und die Selektivität erhöht. Hohe Methan/Sauerstoff-Verhältnisse sind ebenso selektivitätssteigernd.^[50] Allerdings scheinen die Selektivitäten zu Methanol mit steigendem Umsatz an Sauerstoff zu sinken.^[51]

Typische Bedingungen für diese Untersuchungen der Partialoxidation von Methan zu Methanol sind 25 MPa und 400 bis 450 °C. Dabei werden meist 1 bis 5 % des Methans bei erheblich unterstöchiometrischem Einsatz von Sauerstoff umgesetzt. Unter den Produkten findet sich oft auch Wasserstoff.^[52]

In einigen Arbeiten wurden auch katalytische Einflüsse auf die selektive Oxidation untersucht. Als heterogene Katalysatoren kamen dabei geträgerte Cr_2O_3 und MnO_2 -Katalysatoren zum Einsatz. Bei diesen Versuchen wurden als Nebenprodukte auch Ameisensäure und Essigsäure gefunden.^[53, 54]

3.4.3 Partialoxidation von Propen

3.4.3.1 Propenoxidation in der Gasphase

Eine Direktoxidation von Propen zu Propylenoxid analog der technischen Herstellung von Ethylenoxid aus Ethen am Silberkontakt wäre aus technischer Sicht wünschenswert. Die Ergebnisse intensiver Forschung zeigen allerdings nur wenige technisch interessante Möglichkeiten.

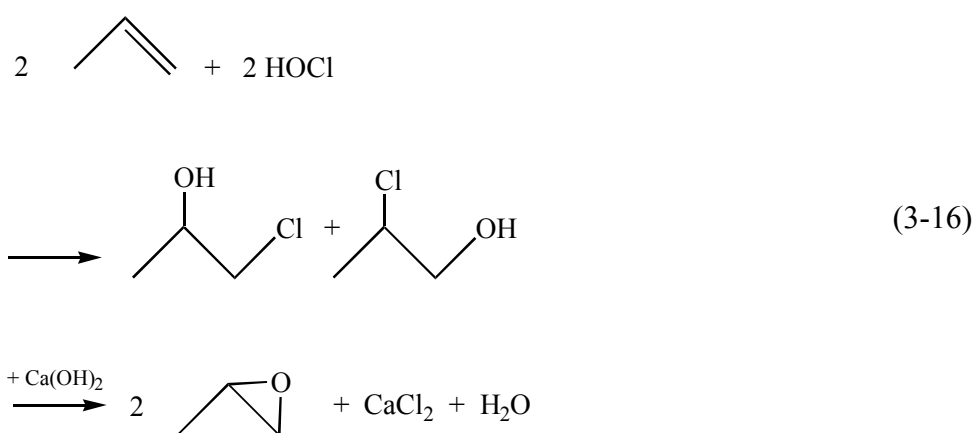
In den meisten Fällen wurde versucht, den Silberkatalysator durch den Zusatz von Promotoren wie Natriumsalzen oder AuCl_3 zu optimieren.^[55] Ein Zusatz von Wasserdampf erhöht die Selektivität der Direktoxidation offenbar deutlich.^[56] In diesem Verfahren wurde ein geträgerter Silberkatalysator verwendet, der mit Kalzium- und Bariumsalzen dotiert war. Mit einem Anteil von bis zu 25 % (L L^{-1}) Wasserdampf wurde Propylenoxid mit Selektivitäten bis zu 50 % erhalten.

Bei einem ähnlichen Verfahren wurde beschrieben, der Zusatz von Spuren CrCl_3 erhöhe die Selektivität und in Verbindung mit Spuren HCl wurden Selektivitäten bis zu 62 % bei einer Ausbeute von etwa 1 % erreicht.^[57]

Das am wertvollsten erscheinende Verfahren wird in überkritischem Propen an einem geträgerten Silberkatalysator durchgeführt. Hierbei werden bei Umsätzen unter 5 % Selektivitäten von mehr als 20 % erreicht und bei Umsätzen unter 1 % sogar Selektivitäten von nahezu 100 %. Als selektivitätssteigernd hat sich in diesem Fall neben dem überkritischen Medium auch ein Zusatz von 1,2-Dichlorethan erwiesen.^[58]

Eine Direktoxidation von Propen zu Propylenoxid in technischem Maßstab ist trotz dieser intensiven Forschung in den letzten Jahren bislang noch nicht realisiert. Die Oxidation von Propen ergibt meist in hoher Selektivität die Totaloxidationsprodukte und Acrolein, da der Wasserstoff der allylständigen Methylgruppe leicht oxidiert wird. Zwar taucht in den Produktgemischen auch das gewünschte Propylenoxid auf, das Verfahren ist jedoch aufgrund der geringen Selektivität und der durch die Vielzahl an verschiedenen Nebenprodukten aufwendigen Aufarbeitung nicht wirtschaftlich.

Propylenoxid wird technisch überwiegend nach dem Chlorhydrin-Verfahren hergestellt. Dabei wird Propen mit einer wässrigen Chlorklösung bei 0,3 MPa und 35 bis 50 °C umgesetzt. Das entstandene Gemisch aus α - und β -Chlorhydrin wird danach im Alkalischen zu Propylenoxid dehydrochloriert.^[29]



Das Propylenoxid wird anschließend mit Dampf aus dem Reaktionsgemisch extrahiert und destillativ aufgearbeitet. Die Selektivität erreicht bei diesem Verfahren etwa 90 %. Neben diesem gibt es in der Technik noch indirekte Oxidations-Verfahren, die auf der Übertragung des peroxidischen Sauerstoffs eines organischen Hydroperoxids oder einer Peroxycarbonsäure auf das Propen beruhen.

Forschungsergebnisse über eine partielle Oxidation von Propen in überkritischem Wasser sind in der Literatur nicht bekannt. Aus den dargelegten günstigen Einflüssen von zugesetztem Wasserdampf und der erfolgversprechenden Durchführung der Direktoxidation in überkritischem Propen erhebt sich die Fragestellung, wie die Partialoxidation in überkritischem Wasser verläuft. Diese Untersuchungen sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

4 Experimenteller Teil

4.1 Versuchsanlage

4.1.1 Mechanischer Aufbau

Zur Durchführung von Partialoxidationen in überkritischem Wasser wurde eine computergesteuerte, kontinuierliche Hochdruckanlage aufgebaut, die es erlaubt, flüssige und gasförmige organische Substanzen zu einem Wasserstrom zu dosieren. Die Versuchsanlage wurde für Reaktionsbedingungen bis 500 °C und 40 MPa bei Massenströmen, die je nach der Dichte des verwendeten Reaktionsmediums Verweilzeiten von 0,5...60 s im Reaktor zulassen, ausgelegt. Bei der Auslegung standen die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Reaktionen von Methanol, Methan und Propen im Vordergrund, jedoch kann durch geringfügige Modifikationen ein breites Spektrum an organischen Substanzen verwendet werden. Sauerstoff wird aus sicherheitstechnischen Gründen nicht gasförmig sondern in Form einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung, die in einem Vorreaktor vollständig zersetzt wird, zudosiert. Neben den sicherheitstechnischen Vorteilen (Vermeidung des Umgangs mit hochkomprimiertem Sauerstoff) hat dieses zuvor bereits erfolgreich eingesetzte Verfahren^[59, 60, 61] auch Vorteile bezüglich der Investitionskosten, da die Anschaffung eines explosionsgeschützten Hochdruckkompressors entfällt.

4.1.1.1 Hochdruckteil

Abbildung 4-1 zeigt das Fließbild des Hochdruckteils der Versuchsanlage für die Verwendung von Methanol oder anderen dünnflüssigen organischen Substanzen. Die wässrige Wasserstoffperoxidlösung wird aus einem Vorratsbehälter, der auf einer Waage steht, mit einer Membrankolbenpumpe gefördert. Zur Einregelung eines gewünschten Massenstromes liest das Steuerungsprogramm das Waagsignal in konstanten Zeitabständen aus, berechnet den Ist-Wert und steuert den Motor der Pumpe über einen Frequenzumrichter mit der erforderlichen Drehzahl an, um den Sollwert zu erreichen. Ein nach der Pumpe angebrachter Pulsationsdämpfer minimiert die durch das Wirkprinzip der Membrankolbenpumpe vorgegebenen Druckschwankungen auf $\pm 0,1$ MPa. Nach dem Durchlaufen eines elektrisch beheizten Strömungsrohres, das als Vorreaktor die Wasserstoffperoxidlösung bei 250 °C in Wasser und Sauerstoff zersetzt,

wird die sauerstoffhaltige Lösung in einer Rohrleitung durch eine Salzschnmelze aus Kaliumnitrat und Natriumnitrit geführt. Dieses Salzbad ist mittels Heizpatronen elektrisch beheizt und bringt die durchströmende Lösung auf Reaktionstemperatur. Danach gelangt diese über ein Mischungsstück in den Reaktor.

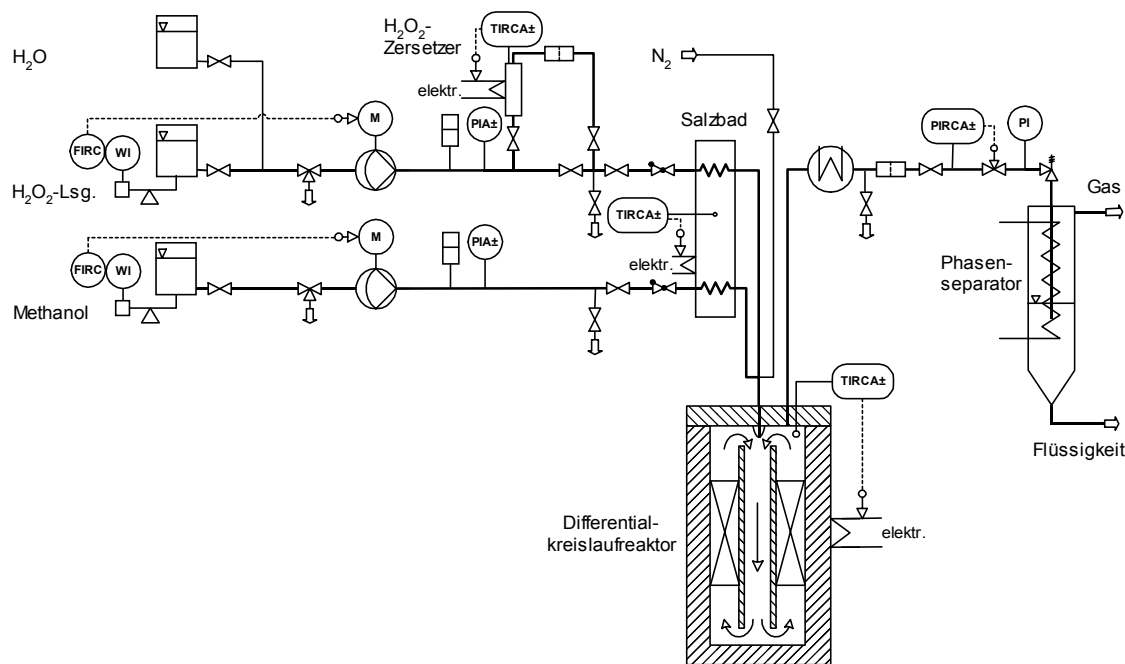


Abbildung 4-1 Hochdruckteil der Versuchsanlage zur Verwendung von Methanol.

Methanol wird auf die gleiche Weise mit einer Membrankolbenpumpe gefördert und die Druckschwankungen durch einen Pulsationsdämpfer ausgeglichen. Der Methanolstrom wird ebenso durch das Salzbad geführt, wodurch er auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt wird. Anschließend werden beide Flüssigkeitsströme im Mischungsstück unmittelbar vor dem Reaktoreingang zusammengeführt und gelangen in den Treibstrahlreaktor (Abschnitt 4.2). Alle stark temperaturbelasteten Rohrleitungen und Verbindungsstücke vor und nach dem Reaktor, sowie dieser selbst, sind aus der Nickelbasislegierung Inconel[®] 625 gefertigt. Diese Legierung hat sich unter den Reaktionsbedingungen als ausreichend korrosionsbeständig erwiesen.^[62]

Nach dem Austritt aus dem Reaktor wird die Reaktionslösung in einem Doppelrohrwärmetauscher mit Brauchwasser gekühlt. Dieser besteht aus etwa 2,5 m spiralförmig gewickelter Hochdruckrohrleitung in einem durchspülten Metallzylinder. Anschließend wird die Reaktionslösung nach Passieren eines Feinfilters zweistufig auf Umgebungsdruck entspannt. Im ersten Schritt wird der Anlagendruck mittels eines

pneumatischen Regelventils über das Steuerungsprogramm eingeregelt. Der Druckabfall beträgt hier nur maximal 5 MPa, um die mechanisch belasteten Teile des Regelventils vor Kavitation zu schützen. Die Hauptlast der Entspannung auf Umgebungsdruck trägt ein federbelastetes Überströmventil, mit dessen Hilfe ein konstanter Druck nach dem pneumatischen Regelventil eingestellt wird.

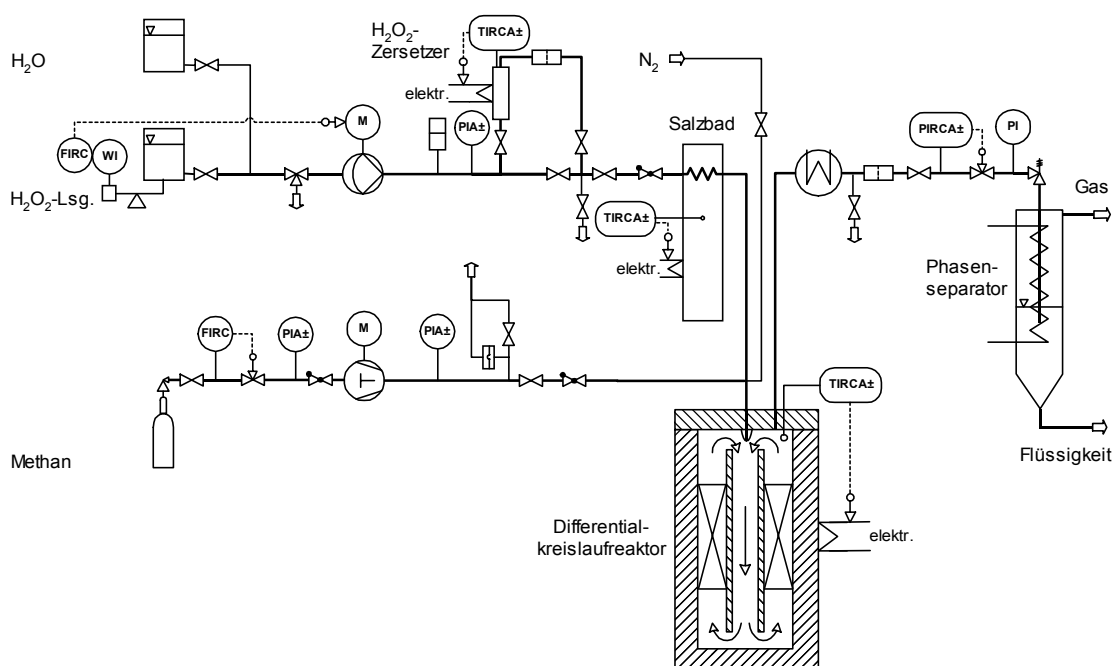


Abbildung 4-2 Hochdruckteil der Versuchsanlage zur Verwendung von Methan.

Die Förderung von Methan erfolgt über einen saugseitig geregelten Membrankompressor (Abbildung 4-2). Dabei wird Methan einer handelsüblichen Stahlflasche entnommen und der gewünschte Massenstrom durch einen über das Steuerungsprogramm bedienbaren Massendurchflussregler eingestellt. Der Massendurchflussregler ist bei einem Vordruck von 4 MPa auf Durchflussmengen bis zu 200 g h^{-1} kalibriert. Der Kompressor saugt die zur Verfügung stehende Menge an Methan an und komprimiert diese auf den Anlagendruck. Im stationären Betrieb gelangt somit die saugseitig eingestellte Menge Methan unter dem entsprechenden Anlagendruck über ein Rückschlagventil in den Reaktor. Das Rückschlagventil gewährleistet, dass im Falle eines Druckunterschiedes beim Anfahren der Anlage oder beim Ausfallen des Kompressors kein wässriges Medium in die Methanleitungen gelangen kann. Die hohe Genauigkeit dieser Art der Gasdosierung wurde in Vorversuchen bestätigt. Dabei wurden verschiedene Durchflüsse am Massendurchflussregler eingestellt und der Gasstrom am Ausgang der Anlage

gemessen. Die Abweichung des gemessenen Gasstromes vom eingestellten war kleiner 1 %. Lediglich bei extrem niedrigen Massenströmen, die bei den durchgeführten Versuchen nicht erreicht wurden, kommt es zu einem Absinken des Kompressorvordruckes unter den minimal zulässigen Wert von 2 MPa. Dies führt durch die verwendeten Alarmfunktionen und Sicherheitsabschaltungen zu einer Abschaltung des Kompressors, um Beschädigungen an diesem zu vermeiden. Die druckseitigen Gasleitungen sind zusätzlich zu den installierten Alarmfunktionen und Sicherheitsabschaltungen durch eine Berstscheibe abgesichert.

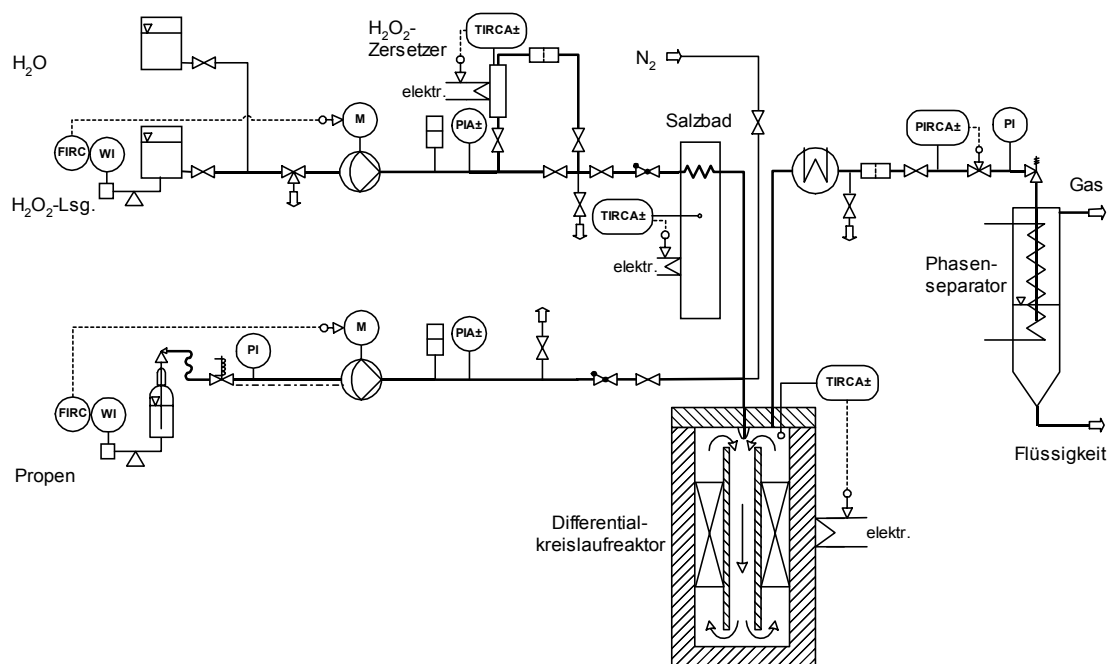


Abbildung 4-3 Hochdruckteil der Versuchsanlage zur Verwendung von Propen.

Propen kann als Flüssiggas nicht mit einem Kompressor gefördert werden, da es bei der Kompression verflüssigt werden würde und der Kompressor somit keine Förderwirkung hätte. Es wird daher ähnlich wie Methanol mit einer Membrankolbenpumpe flüssig gefördert (Abbildung 4-3). Dazu wird Propen aus einer 27 L-Stahlflasche („Campinggasflasche“) mit Steigrohr flüssig entnommen und durch eine gekühlte Leitung dem ebenfalls gekühlten Pumpenkopf der Membrankolbenpumpe zugeführt. Diese Flasche wurde gewählt, um sie auf einer elektronischen Waage standfest platzieren zu können. Das Massensignal der Waage wird wie bei der Förderung von Methanol vom Steuerungsprogramm ausgelesen, das den Massenstrom errechnet und die Membrankolbenpumpe über den zugehörigen Frequenzumrichter mit der zur Einregelung des erwünschten Massenstromes erforderlichen Drehzahl ansteuert. Die

Entnahme von Propen erfolgt über eine spiralförmig gebogenen Leitung, um die Gasflasche von der Umgebung mechanisch weitgehend zu entkoppeln, da es sonst zu Beeinträchtigungen des Waagensignals kommen würde. Aus Sicherheitsgründen ist direkt nach der Spiralleitung ein stromlos geschlossenes Magnetventil angebracht, das vom Steuerungsprogramm geöffnet wird und bei einem Alarmzustand oder Ausfall des Programms die Propenleitung schließt. Gleichzeitig erlaubt das Programm das Einschalten der Pumpe nur bei bereits geöffnetem Magnetventil, um Beschädigungen an der Pumpenmembran zu vermeiden. Die Kühlung des Propens erfolgt im Gegenstrom mit einem Ethylenglykol/Wasser Gemisch (40 % (g g⁻¹)), das durch einen Kryostaten bei -20 °C gehalten wird. Das Kühlmittel durchströmt zuerst den Pumpenkopf, danach den Außenraum einer Doppelrohrkonstruktion, um die innenliegende Propenleitung zu kühlen und zum Schluss der Kühlstrecke einen speziell angefertigten Kühlkörper am Magnetventil. Dadurch wird verhindert, dass sich das Magnetventil während des Betriebs der Versuchsanlage durch die vom Elektromagneten abgegebene Wärme erhitzt.

Nach der Kompression in der Pumpe gelangt das flüssige Propen zum Pulsationsdämpfer, für den zur Verwendung von Propen eine geeignete Blasenmembran aus Viton zur Verfügung steht. Das Standardmaterial EPDM, ein Ethen/Propen Copolymer, ist zur Verwendung von wässrigen Medien und Alkoholen, wie Methanol, bestens geeignet, führt jedoch bei der Verwendung mit Propen zu einer starken Quellung und zur Unbrauchbarkeit der Blasenmembran. Alternativ kann an die Versuchsanlage auch ohne den Pulsationsdämpfer für Propen betrieben werden, da bei niedrigen Massenströmen der Pumpenhub und somit die Druckschwankung gering ist und diese nicht die regelungstechnisch bedingte Schwankung von $\pm 0,1$ MPa übersteigt. Für die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente mit Propen wurde aufgrund der geringen Massenströme auf den Pulsationsdämpfer verzichtet. Nach einem Kontaktmanometer und einem Spülausgang gelangt das flüssige Propen bei Anlagendruck über ein Rückschlagventil in das Mischungsstück unmittelbar vor dem Reaktor.

4.1.1.2 Niederdruckteil

Der Reaktorausstrag gelangt nach der Entspannung in einen Intensivkühler aus Glas, der als Phasenseparator dient und wird dort bei 5 °C in Flüssig- und Gasphase aufgetrennt (Abbildung 4-4). Ein Kryostat hält hierzu die umlaufende Kühlflüssigkeit, bestehend aus einem Ethylenglykol/Wasser-Gemisch, auf konstanter Temperatur. Der Flüssigkeitsstand in diesem Phasenseparator wird mittels eines nachgeschalteten Überlaufgefäßes konstant gehalten. Dies ist zur exakten Gasstrommessung unbedingt notwendig, da ein Sinken oder Steigen des Flüssigkeitsstandes im Phasenseparator zu einem Einsaugen bzw. Verdrängen der Gasphase und somit zu einer Verfälschung der nachfolgenden Gasstrommessung führen würde. Aus dem Ablauf des Überlaufgefäßes wird die Probe der Flüssigphase entnommen. Die restliche Flüssigkeit wird danach auf direktem Weg dem Abfallsammelbehälter zugeführt.

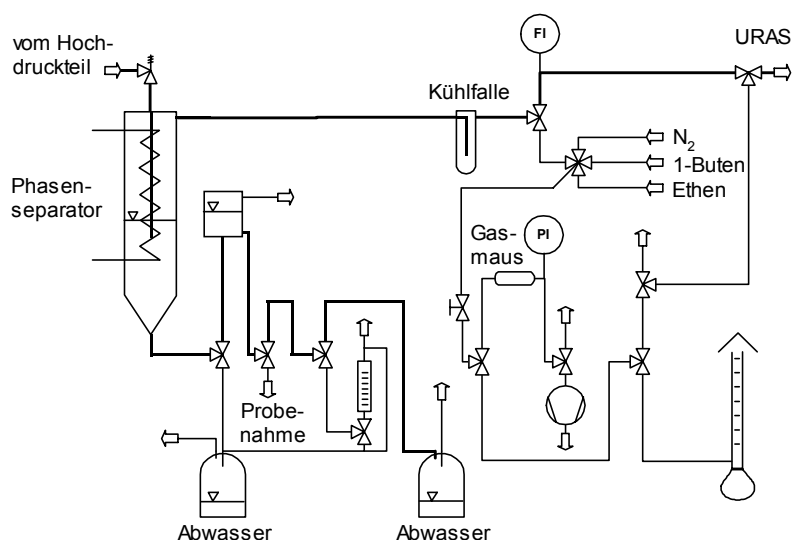


Abbildung 4-4 Niederdruckteil der Versuchsanlage.

Die Gasphase durchströmt nach dem Phasenseparator eine Kühlfalle bei etwa -40 °C . Dieser wird durch Ethanol gekühlt, welches mit flüssigem Stickstoff in einem Dewar-Gefäß abgekühlt wurde. Diese Kühlfalle dient dazu, den im Gasstrom enthaltenen Wasserdampf auszufrieren, um eine optimale Funktion der nachfolgenden Online-Gasanalytik zu gewährleisten. Der so getrocknete Gasstrom kann auf zwei Wegen weitergeleitet werden. Bei einem hohen Gasstrom ($> 300\text{ mL min}^{-1}$) wird dieser durch einen Gaszähler geleitet und nachfolgend dem Infrarot-Absorptionsmessgerät und dem magnetomechanischen Sauerstoff-Analysator zugeführt. Bei sehr großen Gasströmen

(> 2000 mL min⁻¹) kommt es durch den Strömungswiderstand in den Geräten zu einem leichten Druckanstieg im Niederdruckteil der Anlage, was zu einer Beeinflussung des Flüssigkeitsstandes im Phasenseparator führt. Daher wird bei diesen Gasströmen ein paralleler Weg zur Abluft geöffnet, um die Gasmenge abzuführen. Bei niedrigen Gasströmen kann die Gasstrommessung nicht mit dem Gaszähler durchgeführt werden, da dieser eine Mindestdurchflussmenge benötigt. Der Gasstrom wird in diesem Fall durch das Gasdosiersystem geleitet, das hauptsächlich zur Entnahme von Gasproben mit Gassammelbehältern dient. Dort wird die Messung mit Hilfe eines Seifenblasenströmungsmessers durchgeführt.

Zur Entnahme einer Gasprobe wird ein mit Schnellkupplungen angeschlossener Gassammelbehälter aus Edelstahl zuerst evakuiert und danach wahlweise über ein Fünfwegeventil mit Reaktorgas oder einem der bereitgestellten Standardgasen befüllt. Ein hochempfindlicher Drucksensor mit elektronischer Anzeige ermöglicht die exakte Bestimmung des Druckes im Gassammelbehälter. Mit einem Nadelventil lässt sich der Durchfluss manuell variieren, um den beim Befüllen gewünschten Druck exakt einstellen zu können. Um auch Gasproben bei hohen Gasströmen entnehmen zu können, kann das verwendete Dreiwegeventil, das zwischen Gaszähler und Gasdosiersystem mit Seifenblasenströmungsmesser umstellt, auch beide Wege gleichzeitig öffnen, so dass trotz einer Probenahme der hohe Gasstrom abgeführt werden kann.

4.1.2 Mess- und Regeltechnik

Der Betrieb der gesamten Hochdruckanlage wird über einen Personalcomputer geregelt. Als Software wird dazu das Programm *Visual Designer 3.0* der Firma *Intelligent Instrumentation* eingesetzt. Mit dieser Software wurde ein komplexes Regelungsprogramm mit umfangreichen Alarmfunktionen sowie Sicherheitsabschaltungen für die aufgebaute Anlage programmiert. Diese Art der Anlagensteuerung hat zwei wesentliche Vorteile. Zum einen ist eine flexible und unkomplizierte Anpassung der Geräteanschlüsse und Messbereiche, z. B. bei einer Erweiterung oder einem Umbau, möglich, zum anderen bietet diese Art der Regelung die Möglichkeit der automatisierten Messwerterfassung.

Das Programm *Visual Designer 3.0* ist aus zwei Teilprogrammen zusammengesetzt. Der Teil *Diagram* dient zur objektorientierten Programmierung der gewünschten Funktionen. In diesem Teilprogramm können vorgefertigte Bausteine per Drag and

Drop zusammgefügt und mit entsprechenden Signalleitungen verbunden werden. Dies ermöglicht eine einfache und schnelle Programmierung auch komplexer Regelungsaufgaben. Der Teil *Run* bildet die eigentliche, einem Prozessleitsystem ähnliche Programmoberfläche, die dem Bediener der Versuchsanlage zur Verfügung steht. Eine Vielzahl von Informationen kann mit Hilfe von verschiedenen Anzeigemodulen, die frei den Bedürfnissen angepasst werden können, auf dem Bildschirm dargestellt werden. In Abbildung 4-5 ist ein Screenshot der Programmoberfläche zu sehen. Unterhalb der allgemeinen Bedienelemente links oben sind die Bedienelemente für die Heizungen des Salzbad, des Reaktors und des Vorreaktors angebracht, auf der rechten Seite sind die Elemente für Druckregelung, Pumpen- und Kompressorsteuerung zu finden. Bei allen regelungsrelevanten Messwerten ist neben der farblich hervorgehobenen Ist-Wert-Anzeige auch ein Chart zu sehen, in dem der zeitliche Verlauf des Ist-Wertes visualisiert wird.

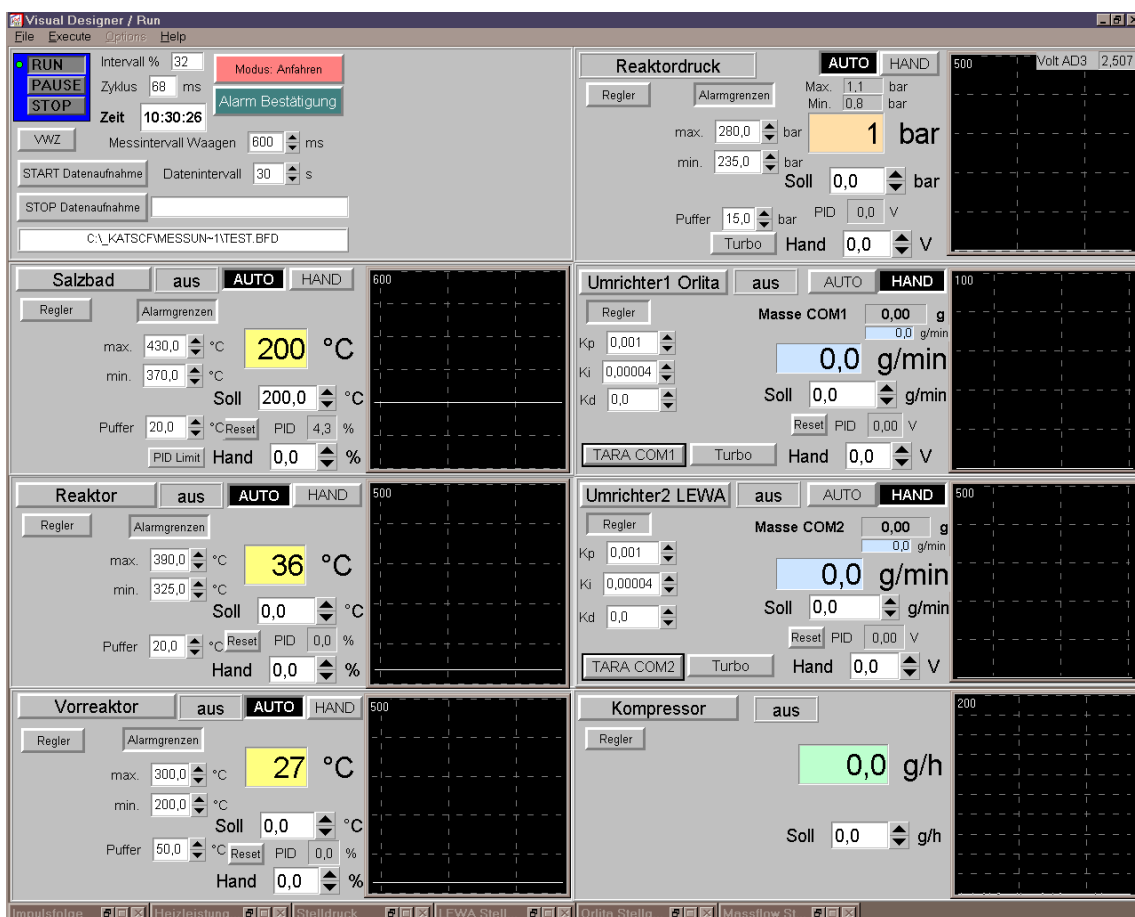


Abbildung 4-5 Screenshot des mit Hilfe der Software *Visual Designer 3.0* eigens programmierten Steuerungsprogramms zur Regelung der Anlage.

Um diese eigens programmierte Steuerungssoftware mit den einzelnen Geräten verbinden zu können, wurde ein handelsüblicher Personalcomputer mit den erforderlichen Einsteckkarten ausgerüstet, welche die notwendigen digitalen und analogen Ein- und Ausgänge bereitstellen. Es wurde eine Multifunktions-Karte der Firma *Intelligent Instrumentation* verwendet, die mit zwei Zusatzmodulen für analoge Ausgänge und zusätzliche digitale Ein- und Ausgänge versehen wurde. Insgesamt stehen somit je 8 analoge Ein- und Ausgänge sowie 16 digitale Eingänge und 32 digitale Ausgänge zur Verfügung. In einem Schaltschrank sind die außerdem erforderlichen Relais, Sicherungen, Schutzschalter, Frequenzumrichter, aber auch die Anschlussmodule für analoge Eingänge, Leiterplatten für den Anschluss digitaler Eingänge und eine zusätzliche speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) untergebracht. Diese SPS steht über eine Watchdog-Schaltung mit dem Personalcomputer in Kontakt und überwacht dessen einwandfreie Funktion. Bei einem Ausfall des Personalcomputers hebt die SPS die Freigabe der Geräte auf, wodurch der Betrieb der Anlage sicher gestoppt wird. Gleichzeitig ist somit sichergestellt, dass bei ausgeschaltetem Personalcomputer keine der Geräte unbeabsichtigt eingeschaltet werden können.

Die Regelung des Salzbadetes bedarf einer speziellen Verschaltung. Bei Betrieb der Anlage wird die Regelung vom Steuerungsprogramm übernommen, bei dessen Ausfall oder bei Stillstand der Anlage muss das Salzbad jedoch auf einer Minimaltemperatur von 200 °C gehalten und kontinuierlich gerührt werden. Dieser Standby-Betrieb wird gewährleistet, indem die SPS in einem der genannten Fälle die Regelung an einen zweiten externen Temperaturregler übergibt und die Freigabe für den Rührmotor aufrechterhält. Abbildung 4-6 zeigt die Blockschaltung der Anlage, wodurch die Freigabe der Geräte und Heizungen durch die Watchdog-Schaltung und die parallel ausgeführte Salzbadansteuerung ersichtlich wird. Der Rührmotor der Salzschnmelze läuft immer, sofern nicht ein unterer Grenzwertalarm der Salzbadtemperatur vorliegt.

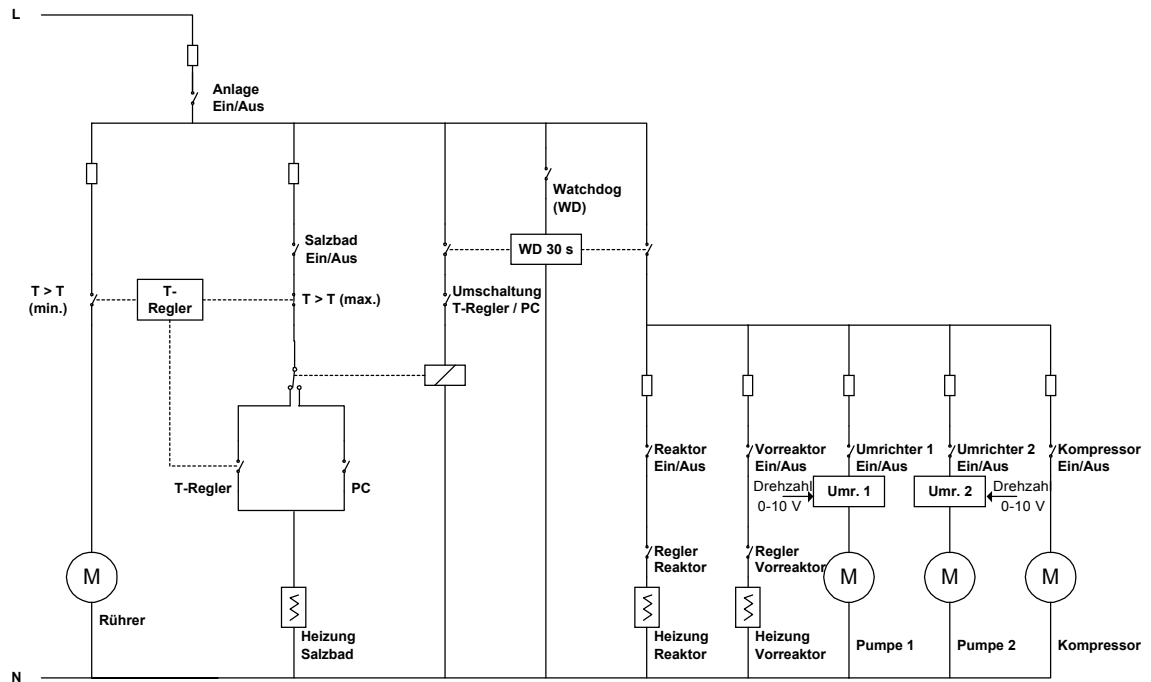


Abbildung 4-6 Blockschaltung der Hochdruckanlage.

Um ein Höchstmass an Sicherheit beim Betrieb der Anlage zu gewährleisten, wurde eine komplexe Struktur von optischen und akustischen Alarmen kombiniert mit Stromabschaltfunktionen. Der Reaktordruck sowie die Temperaturen des Reaktors, Vorreaktors und Salzbad werden fortlaufend und die Hochdruckzuleitungen der wässrigen und organischen Flüssigkeiten sowie die Hoch- und Niederdruckseite des Kompressors mit Grenzwertkontakten überwacht. Außerdem sind Fehlerkontakte der beiden Frequenzumrichter und beider Pumpen sowie eine zweite Überwachung der Salzbadtemperatur angeschlossen.

Bei Erreichen eines Alarmzustandes von Reaktordruck oder den Temperaturen erfolgt zunächst eine optische und akustische Alarmausgabe. Erst bei Überschreiten einer am Bildschirm einstellbaren Differenz zwischen dem Ist-Wert und dem Alarmgrenzwert, dem „Puffer“, erfolgt die Stromabschaltung der unterschiedlichen Geräte. Somit kann bei Erreichen des Alarmzustandes ein manueller Eingriff erfolgen, um den Zustand zu korrigieren. Die Alarmkontakte der Kontaktmanometer führen konstruktionsbedingt zu einer unmittelbaren Sicherheitsabschaltung.

4.2 Treibstrahlreaktor

4.2.1 Vorversuche

Vor der eigentlichen Auslegung des Reaktors wurde das Treibstrahlprinzip für Flüssigkeiten anhand von verschiedenen Glasmodellen unterschiedlicher Geometrie überprüft, da Treibstrahlreaktoren in der Literatur zwar häufig beschrieben, jedoch meist für Gasmischungen dimensioniert sind.^[63,64] Dazu wurde eine Versuchsanordnung gewählt, in der Wasser bei Umgebungsbedingungen aus einem erhöhten Behälter durch den hydrostatischen Druck angetrieben in den Modellreaktor strömt.^[65] Mittels Schwebekörper wurde die Strömung innerhalb des Treibstrahlreaktors sichtbar gemacht und die Durchmischung überprüft. Es wurden außerdem Verdrängungsmarkierungen durchgeführt, wodurch das Verweilzeitverhalten ermittelt werden konnte. In Verbindung mit Literaturdaten^[66] wurde so die optimale Reaktorgeometrie für den Bau des Treibstrahlreaktors ermittelt.

4.2.2 Auslegung

Der eingesetzte Treibstrahlreaktor (Abbildung 4-7) wurde, sofern nicht anders erwähnt, einschließlich seinen Einbauten aus der Nickelbasislegierung Inconel[®] 625 gefertigt. Er besteht aus dem zylindrischen Hauptkörper mit einer 20 mm durchmessenden Bohrung und einem aufgeflanschten Deckel. Die Abdichtung erfolgt über einen federunterstützten C-Ring aus Inconel[®] X 750, der zum Schutz vor Korrosion mit Silber überzogen ist. Im Deckel sind drei Hochdruckanschlüsse für die Rohrleitungen der ein- und austretenden Stoffströme, sowie für ein Thermoelement, das die Temperatur im Innenraum des Reaktors misst, angebracht. An der Unterseite des Deckels ist für den eintretenden Strom eine Düse mit 0,6 mm freier Öffnung eingeschraubt.

In der Bohrung des Reaktorhauptkörpers befindet sich ein Einsteckrohr, das durch lasergeschnittene Ringronden aus einem Hastalloy[®] C 22 Drahtgeflecht zentriert wird. Diese Ringronden dienen gleichzeitig dazu, die Katalysatorschüttung im Außenraum zu fixieren. Die untere Ringronde liegt auf einer Verdickung des Durchmessers im Einsteckrohr auf, während die obere durch einen Spannring, der im oberen Bereich der Reaktorbohrung angebracht wird, in einem konstanten Abstand zum Deckel des Reaktors gehalten wird. Zusätzlich ist die Länge des Einsteckrohres so bemessen, dass

es exakt zwischen Boden und Deckel passt und es so bei geschlossenem Reaktor nicht aus seiner zentrierten Lage geraten kann. An beiden Enden des Einsteckrohres ist die Rohrwand jeweils bis auf vier Stützen ausgefräst, um die Umlenkung des umlaufenden Stromes zu ermöglichen. Das Gesamtvolumen beträgt 16 cm^3 , davon stehen im Außenraum ca. 8 cm^3 für die Katalysatorschüttung zur Verfügung.

4.2.3 Funktionsweise

Das senkrecht von oben eintretende Reaktionsgemisch gelangt durch die Düse in den Innenraum des Einsteckrohres und strömt darin nach unten. Am Boden wird der Strahl umgelenkt und strömt im Außenraum, wo die Katalysatorschüttung zwischen den beiden Ringronden gehalten wird, wieder nach oben. Im oberen Bereich wird das im Außenraum aufsteigende Gemisch vom eintretenden Strahl angesaugt und mit diesem im Einsteckrohr wieder nach unten gerissen. Ein Teil des Reaktorinhalts tritt durch den Ausgang im Deckel aus dem Reaktor aus. In Abbildung 4-7 wird das Funktionsprinzip in der Schnittzeichnung des Treibstrahlreaktors ersichtlich.

In einem 1:1-Plexiglas-Modell des Treibstrahlreaktors wurden die Strömungsverhältnisse und die Durchmischungseigenschaften sichtbar gemacht. Dazu wurde das Modell anstelle des Reaktors in die Versuchsanlage eingebaut, verschiedene konstante Massenströme Wasser bei 0,1 MPa und $25 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt und über ein Septum am Mischungsstück vor dem Reaktoreingang ein Farbstoff injiziert. Mit Hilfe einer Digitalkamera konnte bei einem niedrigen Massenstrom von $33,5 \text{ g min}^{-1}$, was einer Verweilzeit von 28,3 s entspricht, eine Sequenz der Vermischung im Reaktor erfasst werden. Die relativ lange Verweilzeit wurde gewählt, um innerhalb der von der Kamera für die Sequenzaufnahme vorgegebene Zeitdauer von 3 s etwa ein Umlauf zu erzielen.

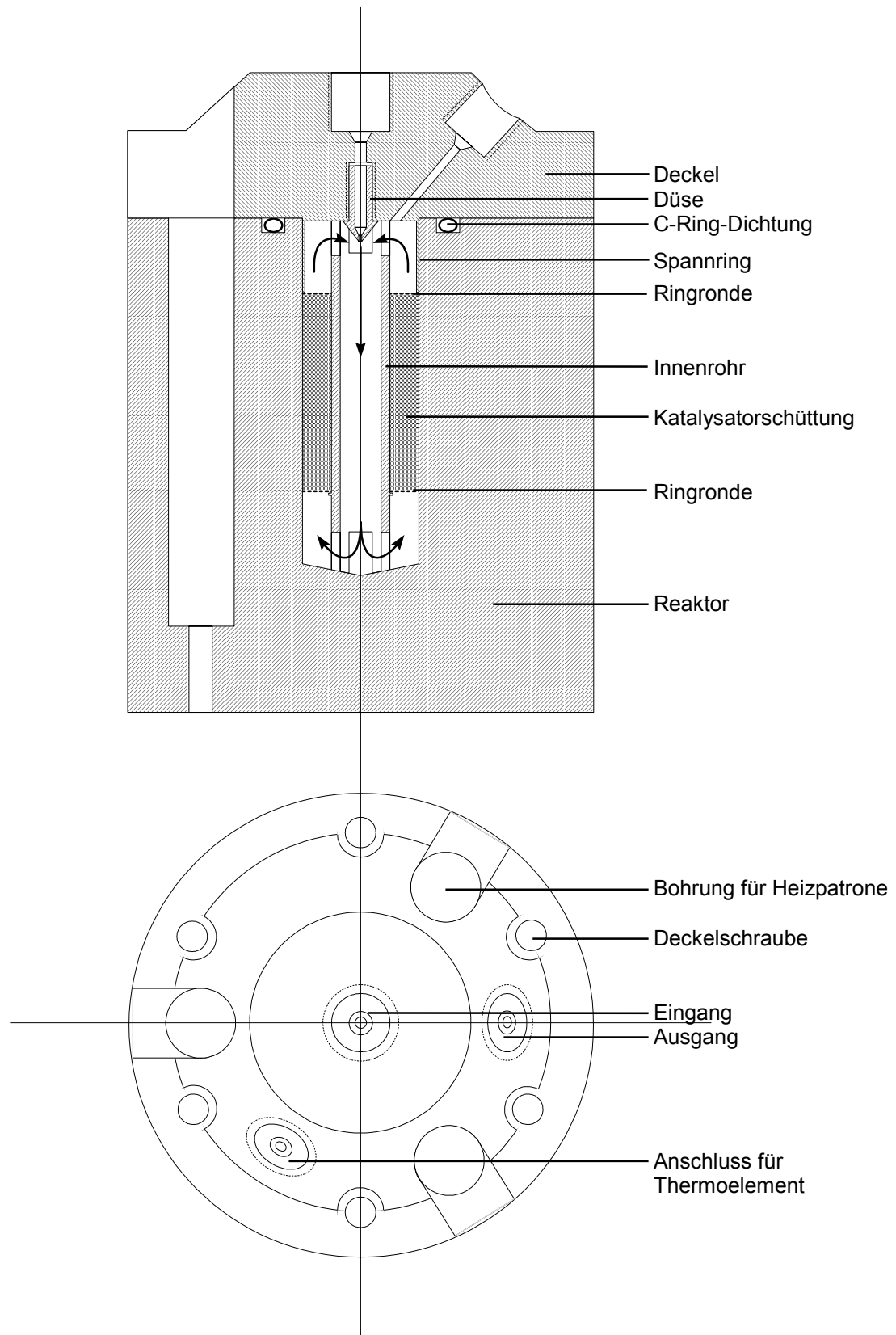


Abbildung 4-7 Schnittzeichnung des Treibstrahlreaktors.

Abbildung 4-8 zeigt die erhaltenen Aufnahmen, es ist der oben beschriebene Mischungsvorgang zu sehen. Die rote Färbung des Reaktorinhalts nimmt nach der Vermischung im ersten Umlauf zudem nur sehr langsam ab, was auf ein ideales Rührkesselverhalten hindeutet.

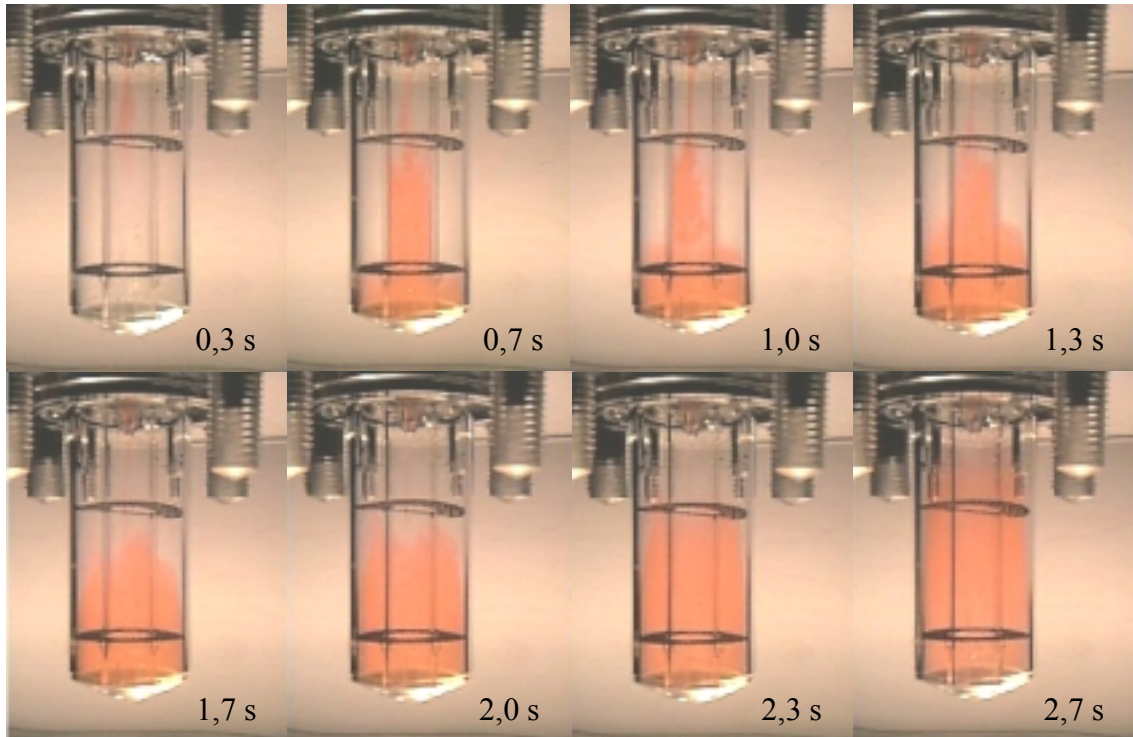


Abbildung 4-8 Markierungsversuch im Treibstrahlreaktor.

Um das Verweilzeitverhalten des Reaktors exakt zu bestimmen, wurden im Anschluss Markierungsexperimente mit Essigsäure als Tracer durchgeführt. Somit konnte das vorliegende Verweilzeitverhalten auch quantitativ erfasst und zum Vergleich mit dem Verhalten für ideale Reaktoren herangezogen werden.

4.2.4 Verweilzeitverhalten

Das Verweilzeitverhalten des Reaktors wurde bei verschiedenen konstanten Wasserströmen durch Stoßmarkierung mit konzentrierter Essigsäure untersucht und die Konzentration der Lösung möglichst unmittelbar nach dem Reaktor mittels einer Leitfähigkeitsmesszelle bestimmt. Es wurden sowohl Experimente bei Umgebungsbedingungen als auch unter Reaktionsbedingungen durchgeführt. Dazu wurde die Versuchsanlage modifiziert, um den Tracer in den Reaktor injizieren und die Leitfähigkeit der Lösung möglichst nah am Reaktorausgang messen zu können.

4.2.4.1 Verweilzeitverhalten bei Umgebungsbedingungen

Im Falle der Experimente bei Umgebungsbedingungen wurde das Verbindungsstück am Reaktoreingang mit einem Septum versehen und mit einer Injektionspritze der Tracer eingebracht. Der Wasserstrom wurde über einen Bypass am Salzbad vorbeigeführt und bei Umgebungstemperatur in den Reaktor geleitet (Abbildung 4-9). Direkt nach dem Reaktorausgang befindet sich ein T-Stück, dessen seitlicher Anschluss bei normalem Betrieb der Anlage verschlossen ist. Zur Leitfähigkeitsmessung wurde hier eine kurze Kapillarleitung zur Messzelle gelegt. Es wurde eine sehr kleine Leitfähigkeitsmesszelle (Innenvolumen 1 mL) verwendet, die über ihr elektronisches Anzeigergerät mit dem Steuerungsprogramm verbunden ist. Somit kann das Leitfähigkeitssignal direkt mit Hilfe einer zuvor bestimmten Kalibrierkurve für den auftretenden Konzentrationsbereich in den Konzentrationsverlauf umgerechnet und aufgezeichnet werden.

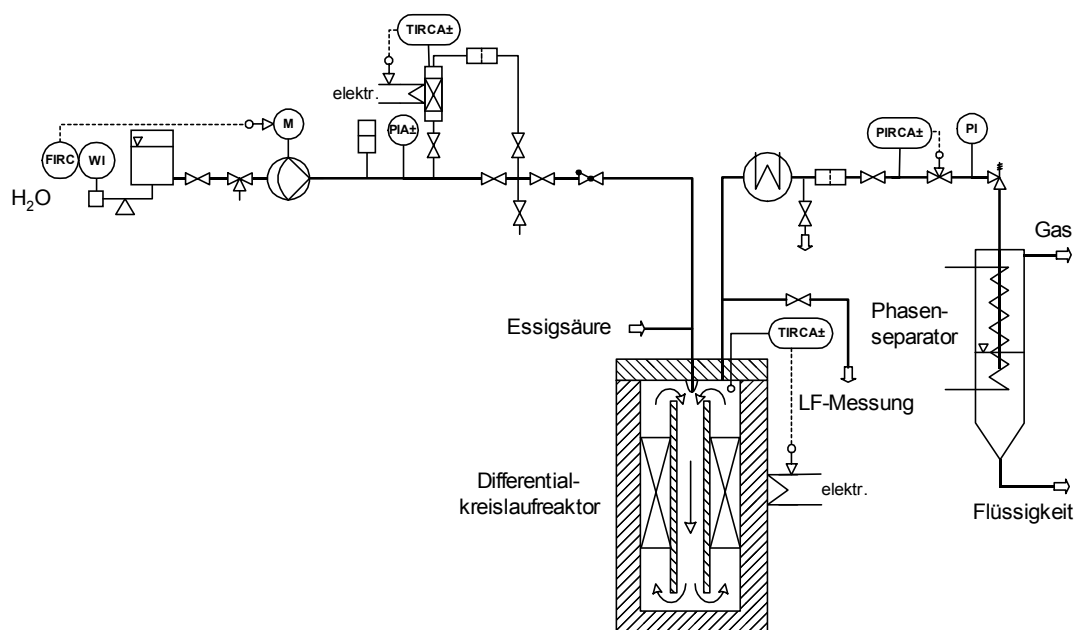


Abbildung 4-9 Aufbau zur Verweilzeitmessung am Reaktor bei Umgebungsbedingungen.

Das eigentliche Experiment wurde durchgeführt, indem bei einem konstanten Wasserstrom etwa 1 mL Essigsäure stoßartig injiziert wurde. Gleichzeitig wurde am Steuerungsprogramm die Datenaufnahme der Leitfähigkeitsmessung gestartet. Bei niedrigen Massenströmen wurde der gesamte Reaktorausgang durch die Kapillarleitung geleitet, während bei hohen Strömen diese parallel zur Hauptleitung geöffnet war. Der durch die Leitfähigkeitsmesszelle laufende Volumenstrom wurde jeweils bestimmt und

das Volumen der Kapillarleitung vom Reaktorausgang bis zur Messzelle geometrisch berechnet. Damit wurde unter der Annahme eines idealen Strömungsrohrverhaltens in der Anschlussleitung bis zur Messzelle eine Zeitkorrektur durchgeführt, wodurch das Verweilzeitverhalten des Reaktors innerhalb der Versuchsanlage bestimmt werden konnte.

In Abbildung 4-10 ist das Ergebnis der Stoßmarkierungsexperimente für drei verschiedene Verweilzeiten gezeigt. Die erhaltenen Verweilzeitverteilungskurven liegen in der normierten Auftragung dicht an der Kurve eines idealen Rührkessels. Der verwendete Treibstrahlreaktor wurde daher als idealer Rührkesselreaktor betrachtet.

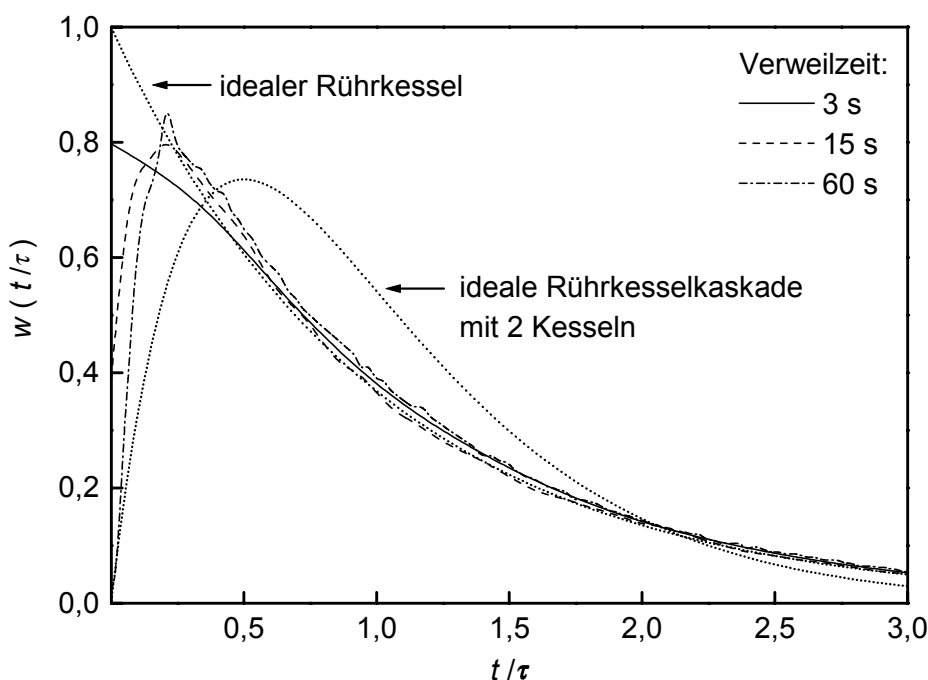


Abbildung 4-10 Verweilzeitverteilung des Treibstrahlreaktors bei Umgebungsbedingungen.

4.2.4.2 Verweilzeitverhalten bei Reaktionsbedingungen

Im Falle der Experimente bei Reaktionsbedingungen wurde eine Handspindelpresse über eine Kapillarleitung an das Verbindungsstück am Reaktoreingang angeschlossen (Abbildung 4-11). Für die Entnahme der Probe nach dem Reaktor musste die Kapillarleitung durch eine Leitung mit Kühler und Überströmventil ersetzt werden, um den zu entnehmenden Teilstrom auf Umgebungsbedingungen abzukühlen und zu entspannen. Das Überströmventil ist dem des Hauptstromes baugleich, der Kühler

besteht analog dem der Hauptleitung aus einer gewickelten Kapillarleitung in einem kleineren, mit Brauchwasser durchströmten Stahlzylinder. Nach der Entspannung wird die Probe analog den Messungen bei Umgebungsbedingungen der Leitfähigkeitsmesszelle zugeführt.

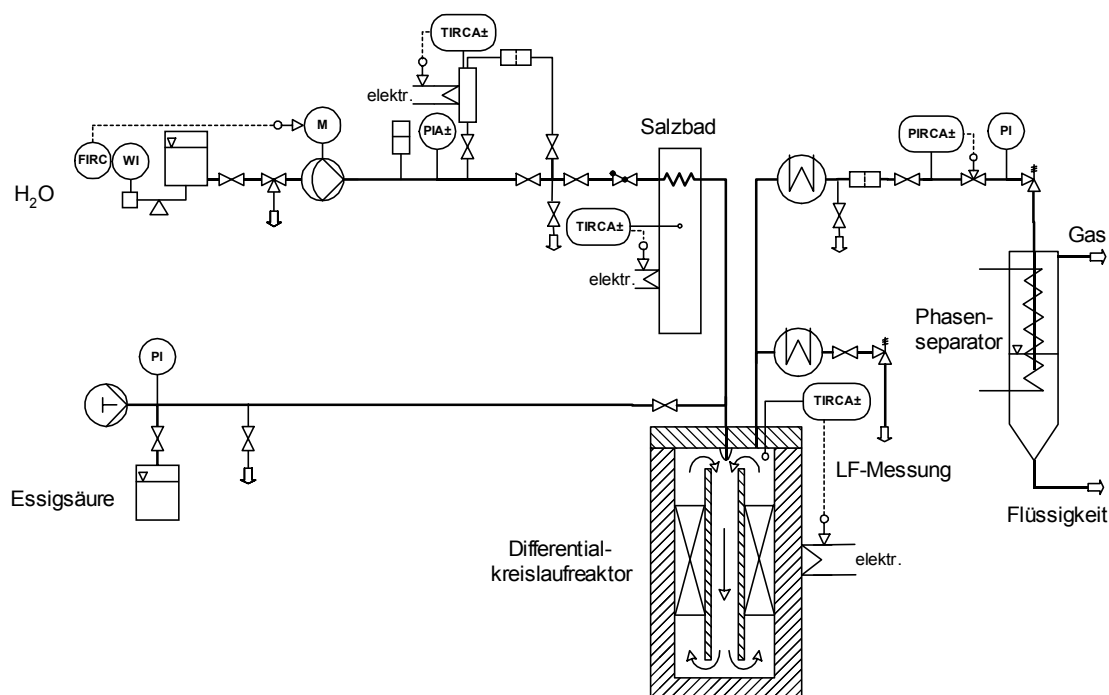


Abbildung 4-11 Aufbau zur Verweilzeitmessung am Reaktor bei Reaktionsbedingungen.

Die Handspindelpresse wurde mit konzentrierter Essigsäure befüllt und ein Vordruck von 50 MPa erzeugt. Durch kurzzeitiges Öffnen des Ventils zur Versuchsanlage hin konnte bei Reaktionsbedingungen (z. B. 30 MPa und 450 °C) ein Tracer-Impuls in den stationären Wasserstrom aufgegeben werden.

Diese Experimente waren allerdings aufgrund des Totvolumens nach dem Reaktor nicht auswertbar. Dies hat zwei Ursachen:

Zum einen ist das Strömungsverhalten im Kühler und vor allem im Überströmventil nicht als eine ideale Kolbenströmung anzusehen, wie das in der Kapillarleitung bei Umgebungsbedingungen angenommen werden konnte, sondern gleicht vielmehr dem eines realen Rührkessels. Zudem kommt es zu einer erheblichen Dichtedifferenz des Mediums vor und nach dem Kühler. Diese Differenz hat zur Folge, dass das Totvolumen in der kalten Zone (Flüssigkeitsdichte etwa 1 g cm^{-3}) gegenüber der heißen Reaktorzone (Flüssigkeitsdichte etwa $0,15 \text{ g cm}^{-3}$ bei oben genannten Bedingungen) um

ein Vielfaches größer erscheint. Wird das Totvolumen zu 2,5 mL abgeschätzt, so nimmt die darin enthaltene Flüssigkeit in der Reaktorzone ein Volumen von etwa 16 mL ein. Somit liegt unter diesen Bedingungen die Größe des Totvolumens in der gleichen Größenordnung wie das Reaktorvolumen, was zu einer erheblichen, nicht korrigierbaren Verfälschung der Verweilzeitverteilung führt.

Die Messungen bei Umgebungsbedingungen haben zuverlässig gezeigt, dass der Reaktor sich nahezu ideal verhält und keinerlei Toträume oder Kurzschlüsse zeigt. Es wurde daher für Reaktionsbedingungen ebenso ein ideales Rührkesselverhalten angenommen. Die unter Reaktionsbedingungen geringere Viskosität sowie die höhere Selbstdiffusion des überkritischen Wassers verbessern die Vermischung im Reaktor sogar noch, wodurch die getroffene Annahme gerechtfertigt erscheint.

4.3 Sichtzelle

Um die Vorteile der Reaktionsführung in überkritischem Wasser (keine Stofftransportlimitierung durch Phasenübergänge) ausnutzen zu können, ist es erforderlich, im Reaktor eine homogen fluide Reaktionslösung zu erzeugen. Die Kenntnis der Siedelinie solcher Lösungen ist hierbei von besonderem Interesse. Zur Auslegung der Anlage und zur Berechnung der Verweilzeit im Reaktor ist es außerdem erforderlich, die Dichte der Reaktionslösung zu kennen. Phasengleichgewichte und Dichtewerte von binären oder ternären überkritischen wässrigen Lösungen sind jedoch oft nicht bekannt. Daher wurden für die wässrigen Lösungen der Edukte und für die der erwarteten Hauptprodukte Phasengleichgewichte und Dichtemessungen in einer Sichtzellenapparatur durchgeführt.

Abbildung 4-12 zeigt die verwendete Apparatur, die für Bedingungen bis 50 MPa und 450 °C ausgelegt ist. Sie besteht im wesentlichen aus der Sichtzelle, ein zylindrischer, elektrisch beheizter Autoklav aus Inconel[®] 625, der an beiden Stirnseiten mit Saphirfenstern verschlossen ist, und zwei Handspindelpressen, die zur Förderung zweier nicht mischbaren Flüssigkeiten und zur Druckerzeugung dienen. Der Inhalt der Zelle wird mittels eines Magnetrührstäbchens im Inneren, das zum Korrosionsschutz mit Inconel[®] 625 ummantelt ist, durch einen drehbaren Starkmagneten von außen gerührt.

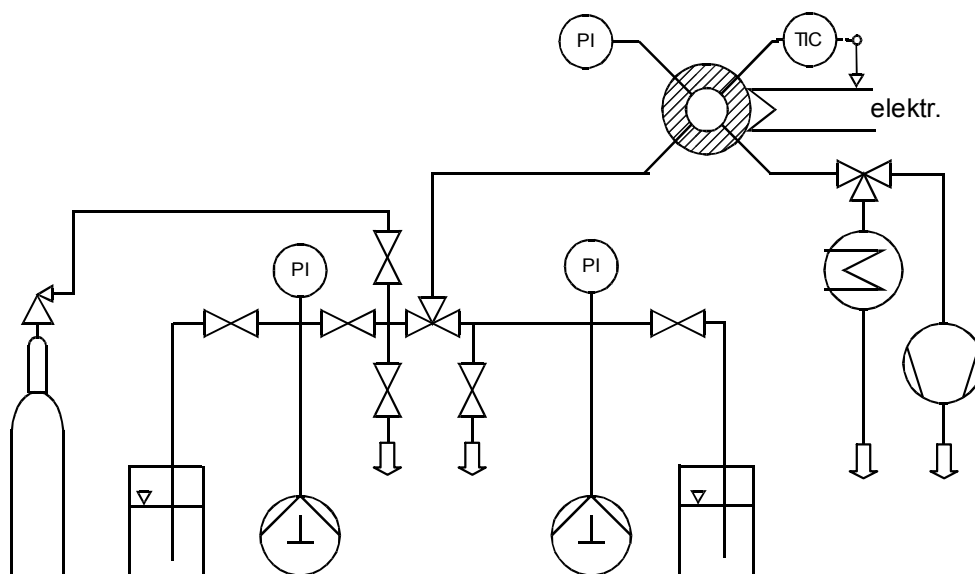


Abbildung 4-12 Apparatur zur Bestimmung von Phasengleichgewichten und Dichten.

Gase können in dieser Apparatur auch gehandhabt werden, jedoch können diese nur in der evakuierten Zelle vorgelegt werden. Ein definiertes Zudosieren in die gefüllte Zelle ist nicht möglich. Auf die Vorgehensweise und die Details im Aufbau dieser Apparatur soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter eingegangen werden.^[67, 68, 69] Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abschnitt 5.1 zusammengefasst.

4.4 Korrosionsanlage

Zur Untersuchung der Stabilität anorganischer Materialien in überkritischen wässrigen Medien steht in der Arbeitsgruppe eine kontinuierlich betriebene Apparatur zur Verfügung, die in Abbildung 4-13 dargestellt ist.^[62] Diese Apparatur wird zur Stabilitätsuntersuchung der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Katalysatoren benutzt. Sie besteht im wesentlichen aus einem elektrisch beheizten Autoklaven mit 250 mL Innenvolumen, der aus Inconel[®] 625 gefertigt ist. Mit einer Membrankolbenpumpe werden wässrige Lösungen aus einem mit Stickstoff belasteten Vorratsbehälter durch eine Vorwärmzone in den Autoklaven gefördert. Die Vorwärmzone besteht aus einem Hochdruckrohr, das mittels einer Widerstandsheizung direkt beheizt wird. Bei Verwendung von Wasserstoffperoxidlösung wird diese in der Vorwärmzone zu Wasser und Sauerstoff zersetzt und es gelangt eine sauerstoffhaltige

wässrige Lösung in den Autoklaven. In dessen Innenraum befindet sich ein Probenhalter, an dem die Metallkatalysatoren befestigt werden.

Nach dem Autoklaven wird die wässrige Lösung in einem Doppelrohrwärmetauscher im Gleichstrom mit Brauchwasser gekühlt und danach mittels eines Überströmventils auf Umgebungsdruck entspannt. Von der ausgetragenen Lösung werden Proben entnommen und durch Atomabsorptionsspektroskopie auf Metall-Ionen untersucht.

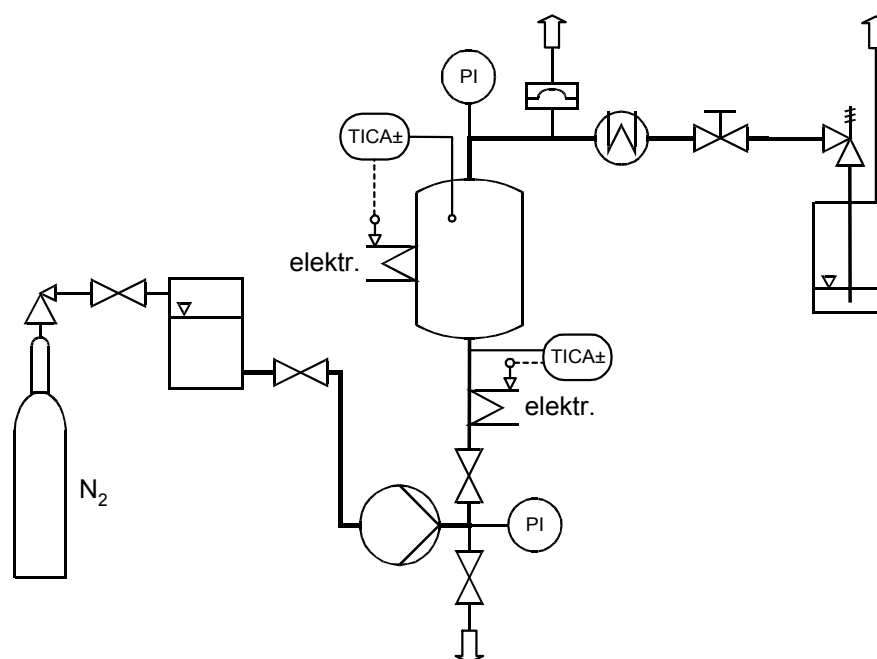


Abbildung 4-13 Versuchsanlage zur Durchführung von Korrosionsuntersuchungen.

Die eingesetzten Vollkatalysatoren aus Kupfer und der Silber-Kupfer-Legierung eutektischer Zusammensetzung wurden in dieser Anlage auf ihre Korrosionseigenschaften untersucht und ebenso wie die im Treibstrahlreaktor eingesetzten Katalysatoren vor und nach ihrem Einsatz mit verschiedenen oberflächensensitiven Untersuchungsmethoden charakterisiert.^[70]

4.5 Analytik

4.5.1 Gasphase

Gasförmige Reaktionsprodukte werden im Falle von Sauerstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid direkt nach der Phasenseparation online analysiert. Dazu steht ein magnetomechanischer Sauerstoff-Analysator (Magnos 16, Firma *Hartmann & Braun*)

zur Verfügung. Kohlenmonoxid und Kohlendioxid werden mit Hilfe eines Infrarot-Absorptionsmessgeräts (Uras 14, Firma *Hartmann & Braun*) ebenfalls online detektiert. Es werden jeweils die Volumenanteile dieser Gase im Gasstrom gemessen. Diese Geräteeinheit erlaubt es außerdem, den Druck in der Reaktionsgasleitung zu messen. Dies wurde genutzt, um den momentanen Umgebungsdruck bei jeder Messung zu bestimmen.

Der Volumenstrom der Gasphase wird bei hohen Volumenströmen mit einem der Online-Analytik vorgeschalteten Gaszähler und bei niedrigen Volumenströmen mit Hilfe eines Seifenblasenströmungsmessers bestimmt.

Zur Quantifizierung der Kohlenwasserstoffe, die sich in der Gasphase befinden, steht ein Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor der Firma *Varian* (Modell 3700) zur Verfügung. Dieser wurde zur Bestimmung der Gase umgebaut^[65] und mit einem automatisierten Gasdosiersystem in Anlehnung an *Deans*^[71, 72] versehen. Die Probe wird zur Analyse mittels eines Gassammelbehälters aus dem Reaktorgas entnommen, ein internes Standardgas hinzugegeben (Abschnitt. 4.1.1.2) und sofort danach in die Probenschleife des GC-FID eingesetzt und analysiert. Dazu wird über das automatisierte Gasdosiersystem die Probe aus dem Gassammelbehälter ausgespült und auf die Säule aufgegeben.

Analysenbedingungen des GC-FID, *Varian* Modell 3700:

- Säule: Firma *Hewlett Packard*, HP-Plot Q (Divinylbenzol/Styrol-Copolymer), 30 m, $\varnothing_{\text{innen}}$ 0,32 mm
- Trägergas: Helium
- Detektor: Flammenionisationsdetektor, *Varian*
- Injektortemperatur: 200 °C
- Detektortemperatur: 250 °C
- Säulentemperatur: 100 °C (Methanoxidation), 150 °C (Propenoxidation)
- Interner Standard: Ethen (Methanoxidation), 1-Buten (Propenoxidation)
- Probenaufgabedauer: 1 s (Methanoxidation), 0,5 s (Propenoxidation)

Die Auswertung der Chromatogramme erfolgt mit der Software *Flexichrom II*[®] der Firma *SIR Consulting*.

4.5.2 Flüssigphase

4.5.2.1 GC-MS

Zur qualitativen Analyse der wässrigen Proben steht ein Gaschromatograph mit gekoppeltem Massenspektrometer zur Verfügung (Firma *Fisons* GC 8060 MS CB). Um die anfallenden Proben mit einem Gehalt von mehr als 95 % (g g^{-1}) Wasser reproduzierbar analysieren zu können, musste dieses jedoch zuerst mit einer speziell entwickelten Vorverdampfungseinheit, dem Gasdosiersystem *UniVap* in Anlehnung an *Deans*^[71] und einem automatischen Probengeber ausgerüstet werden. Eine direkte Aufgabe dieser Proben würde zu einem Abkühlen des Injektors, somit zu einer inhomogenen Probenverdampfung und letztendlich zu schlechter Reproduzierbarkeit führen. In Abbildung 4-14 ist eine schematische Darstellung des Vorverdampfungs- und Gasdosiersystems gezeigt.

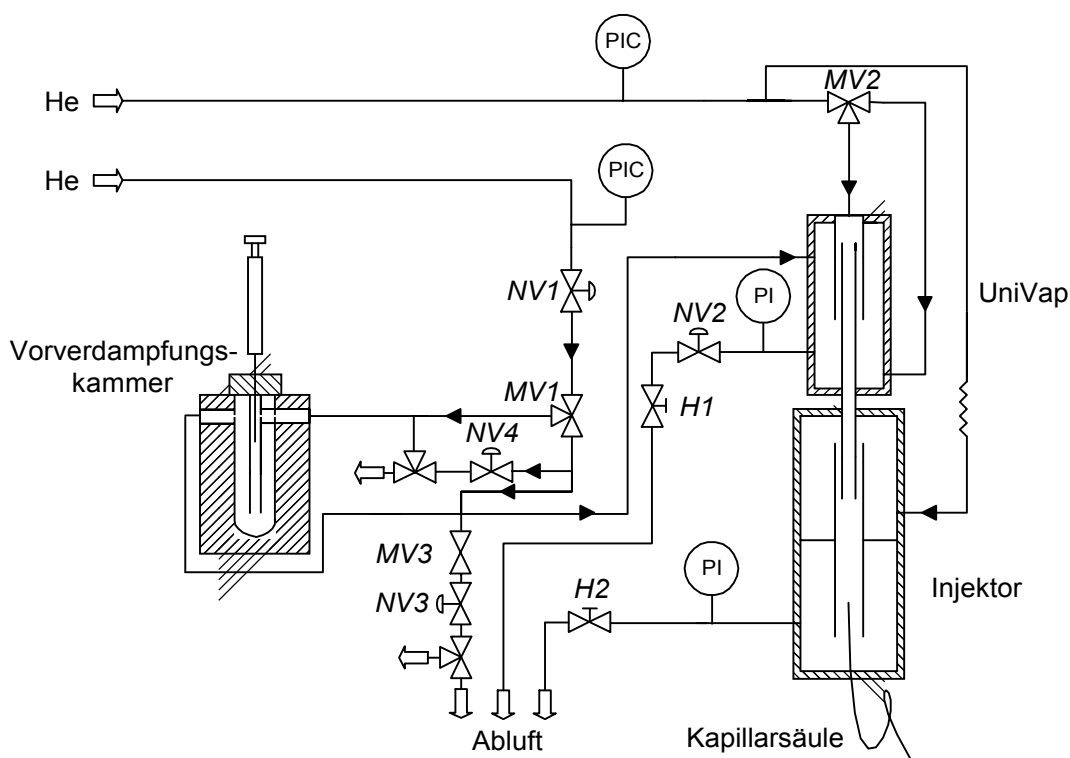


Abbildung 4-14 Schematische Darstellung des Vorverdampfungs- und Gasdosiersystems am GC-MS.

Das Gasdosiersystem besteht aus drei Timer-gesteuerten Magnetventilen (MV 1, MV 2 und MV 3) und dem zentralen Bauteil *UniVap*. Dieses Bauteil ist aus zwei ineinandergreifenden Kapillaren in einem Gehäuse mit mehreren Anschlüssen

aufgebaut. Über den Ringspalt zwischen den Kapillaren entsteht im strömenden System ein Druckabfall. Durch Schaltung der Magnetventile im Sinne einer Umkehr der Druckverhältnisse wird dies zur Probenaufgabe genutzt.

Im Normalzustand fließt der Trägergasstrom über MV 2 durch die Kapillare des *UniVap* dem Druckgefälle nach teils durch den Ringspalt über den Außenraum und teils über den Injektor auf die Kapillarsäule. Nach einer Probeninjektion in die Vorverdampfungskammer wird MV 1 umgeschaltet, so dass die Probe in der Kammer eine definierte Zeit verweilt und vollständig verdampfen kann. Danach schaltet MV 1 zurück und die Probe wird aus der Vorverdampfungskammer über eine beheizte Leitung in das Gasdosiersystem gespült. Dort gelangt sie zunächst in den Außenraum des Gasdosiersystems und erst durch kurzzeitiges Umschalten von MV 2, was eine Einleitung des Trägergasstromes in den Außenraum bewirkt, wird Probensubstanz von dort durch den Ringspalt in die Kapillare gespült und somit auf die Säule aufgegeben. Die Probenmenge kann über die Schaltdauer dieses Vorgangs beliebig eingestellt werden. Nach der Probenaufgabe wird zum Spülen der Vorverdampfungskammer MV 3 für eine gewisse Zeit geöffnet. Danach steht das System für die nächste Probenaufgabe bereit.

Analysenbedingungen des GC-MS, *Fisons GC 8060 MS CB*:

- Säule: Fused Silica FFAP-Kapillarsäule der Firma *CS GmbH*, 50 m, $\varnothing_{\text{innen}}$ 0,32 mm, $\varnothing_{\text{außen}}$ 0,46 mm
- Trägergas: Helium
- Detektor: Quadrupol, *Fisons MD 800*
- Injektortemperatur: 250 °C
- Quellentemperatur: 280 °C
- Säulentemperatur: verschieden
- Temperatur des Gasaufgabesystems: 250 °C
- Temperatur der Vorverdampfungskammer: 225 °C
- Automatischer Probengeber: LS 20, Firma *Siemens*
- Probenaufgabedauer: 2 s

Die Chromatogramme wurden mit der Software *Masslab*[®] 1.27 der Firma *Fisons* ausgewertet.

4.5.2.2 GC-FID

Zur quantitativen Analyse flüssiger Reaktionsprodukte wie Methanol steht ein Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor der Firma *DANI* (Modell 3800) zur Verfügung. Dieses ist bereits früher mit einer Vorverdampfungseinheit für wässrige Proben, einem Gasdosiersystem und einem automatischen Probengeber analog des am GC-MS beschriebenen Systems ausgestattet worden.^[61] Als interner Standard wird 1,4-Dioxan verwendet.

Analysenbedingungen des GC-FID, *DANI* Modell 3800:

- Säule: Fused Silica FFAP-Kapillarsäule der Firma *CS GmbH*, 25 m, $\varnothing_{\text{innen}}$ 0,32 mm, $\varnothing_{\text{außen}}$ 0,46 mm
- Trägergas: Stickstoff
- Detektor: Flammenionisationsdetektor, *Fisons* EL 980
- Injektortemperatur: 250 °C
- Detektortemperatur: 280 °C
- Säulentemperatur: 110 °C
- Temperatur des Gasaufgabesystems: 250 °C
- Temperatur der Vorverdampfungskammer: 225 °C
- Interner Standard: 5 % (g g⁻¹) 1,4-Dioxan
- Automatischer Probengeber: LS 20, Firma *Siemens*
- Probenaufgabedauer: 1 s

Die Chromatogramme werden mit der Software *Flexichrom II*[®] der Firma *SIR Consulting* ausgewertet.

4.5.2.3 UV/VIS

Formaldehyd wird in der wässrigen Phase UV/VIS-spektrometrisch bestimmt. Dazu wird es in einer *Hantzsch*-Synthese mit Acetylaceton und Ammoniak zum gelben Farbstoff 3,5-Diacetyl-1,4-dihydrolutidin umgesetzt.^[73, 74] Dieser Farbstoff zeigt ein Absorptionsmaximum bei 412 nm und lässt sich in hoher Verdünnung sehr gut UV/VIS-spektrometrisch bestimmen. Diese schon bei 40 °C ablaufende Reaktion ist hochspezifisch auf Formaldehyd, es gibt kaum Störeinflüsse, selbst Acetaldehyd stört

nur in sehr großen Konzentrationen durch die langsamere Bildung von 3,5-Diacetyl-1,4-dihydrocollidin (Absorptionsmaximum bei 388 nm).

In Abbildung 4-15 ist der schematische Verlauf der Reaktion gezeigt. Acetylaceton (1) reagiert zum einen im Sinne einer *Knoevenagel*-Kondensation mit Formaldehyd zur Verbindung (2) und zum anderen mit Ammoniak zum β -Aminoalkenon (3), welches als Enamin mit (2) im Sinne einer *Michael*-Addition zu 3,5-Diacetyl-1,4-dihydrocollidin (4) reagiert.

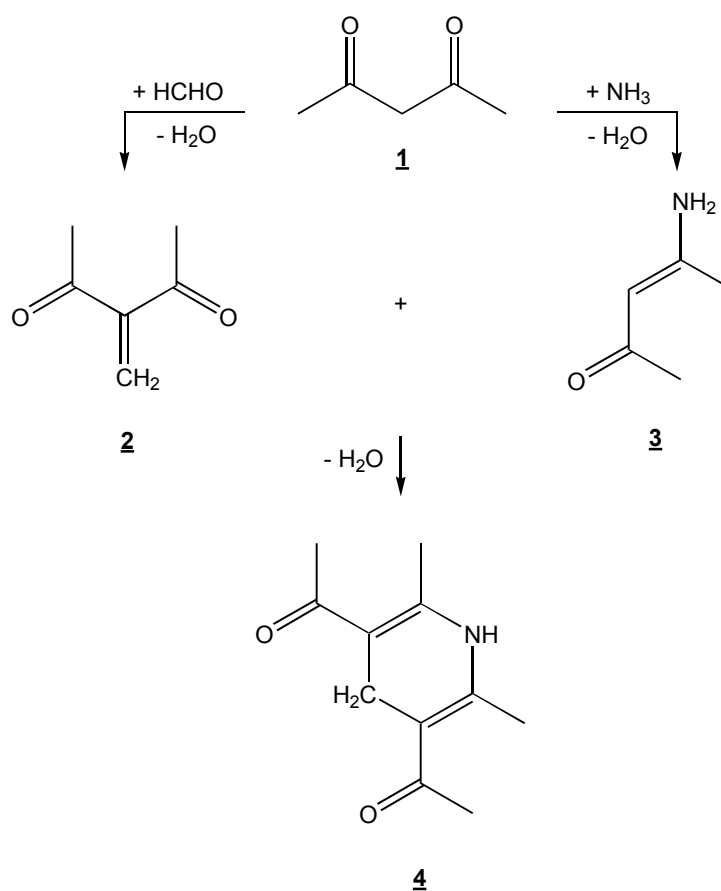


Abbildung 4-15 Reaktionsschema der *Hantzsch*-Synthese.

Da die Reaktion ein sehr empfindlicher Nachweis für Formaldehyd darstellt und der gebildete Farbstoff in Wasser nur begrenzt löslich ist, werden die wässrigen Proben zunächst verdünnt und danach mit den beiden Reagenzlösungen (Komponente 1: Ammoniumacetat in Wasser; Komponente 2: Acetylaceton und Essigsäure in Wasser) versetzt. Anschließend werden die Proben 30 min bei 40 °C im Wasserbad erwärmt und nach einer Abkühlzeit von ebenfalls 30 min im UV/VIS-Spektrometer Lambda PE 16 der Firma *Perkin-Elmer* analysiert.

4.5.2.4 HPLC

Zur Analyse der Reaktionsprodukte bei der Propenoxidation stand ein HPLC System der Firma *Varian* mit einer Kationen-Austauschersäule und einem Brechungsindex-Detektor zur Verfügung. Mit diesem System konnten die entstandenen Reaktionsprodukte durch Retentionszeitenvergleich identifiziert und nach einer Kalibrierung quantitativ bestimmt werden. In Tabelle 4-1 sind die in den Proben identifizierten Komponenten und ihre Retentionszeiten aufgelistet.

Tabelle 4-1 Übersicht der Retentionszeiten der kalibrierten Komponenten.

Retentionszeit / min	Substanz
17,206	Formaldehyd
17,884	Ameisensäure
19,717	Essigsäure
20,501	Ethandiol
21,583	1,2-Propandiol
22,698	Acetaldehyd
23,805	Methanol
26,752	Ethanol
27,561	Allylkohol
28,340	Propionaldehyd
29,125	2-Propanol
29,544	Aceton
33,631	1-Propanol

Analysenbedingungen des HPLC Systems, *Varian*:

- Eluent: 0,001 mol L⁻¹ Schwefelsäure
- Entgaser: Degasys, Firma *Uniflows Co.*
- Eluentpumpe: Pro Star 210, Firma *Varian*
- Eluent Durchfluss: 0,5 mL min⁻¹
- Säule: ION-300 Kationen-Austauschersäule, Firma *Interaction Chromatography, Inc.*
- Säulentemperatur: 35 °C
- Automatischer Probengeber: Marathon, Firma *Spark*
- Brechungsindex Detektor: Pro Star 350, Firma *Varian*

Die Chromatogramme werden mit der Software *Star Chromatography Workstation*, Version 5 der Firma *Varian* ausgewertet.

4.5.2.5 *pH-Wert Messung*

Zur Untersuchung des pH-Wertes der wässrigen Reaktionslösungen wurde ein pH-Wert Messgerät pH 330/SET mit Einstabmesskette der Firma *WTW* verwendet.

4.5.2.6 *AAS*

Die flüssigen Proben wurden mit einem Atomabsorptionsspektrometer AA-1275 der Firma *Varian* auf die Metall-Ionen von Silber und Kupfer (Katalysatormaterial) sowie Nickel und Chrom (Reaktormaterial) untersucht.

4.5.2.7 *Titration*

Der Gehalt der eingesetzten Wasserstoffperoxidlösungen wurde cerimetrisch bestimmt. Als Indikator wurde Ferroin verwendet.

Zur Bestimmung des exakten Gehalts der eingesetzten Formalin-Lösung wurde diese mit einer Natriumsulfit-Lösung versetzt, wobei Formaldehyd in das Bisulfit-Addukt überführt wird, und anschließend mit 1 N Salzsäure gegen Thymolphthalein titriert.^[73]

4.6 **Versuchsprogramme**

Sämtliche Versuche wurden im Rahmen von Versuchsprogrammen durchgeführt, die eine Vergleichbarkeit sowohl der einzelnen Versuche als auch der verwendeten Katalysatoren untereinander gewährleisten. Zudem wurde die Probenahme standardisiert, um Fehler durch unterschiedliche Vorgehensweisen während der Probenahme zu minimieren und so eine höchstmögliche Reproduzierbarkeit zu erreichen.

Die Versuchsprogramme decken bewusst einen großen Parameterbereich ab, um Abhängigkeiten der kinetischen Größen von den einzelnen Parametern sichtbar machen zu können.

4.6.1 *Standardisierte Probenahme*

Nach Erreichen des stationären Betriebs der Versuchsanlage, was durch den online gemessenen Gehalt an CO, CO₂ und O₂ im Reaktorgas ersichtlich war, wurde zuerst der aktuelle Umgebungsdruck und die Labortemperatur notiert. Danach wurden (falls möglich) drei Gasproben mit Hilfe des Gassammelbehälters entnommen. Dazu wurde dieser mehrfach evakuiert und mit Reaktorgas durchspült, anschließend mit Hilfe des Präzisionsdrucksensors und des in der Gasentnahmestation integrierten Nadelventils auf 600 mbar mit Reaktorgas befüllt und danach mit Standardgas (z. B. Ethen) auf 1000 mbar aufgefüllt. Diese Gasproben wurden danach sofort nacheinander im GC-FID analysiert. Währenddessen wurde der Gasstrom am Ausgang der Versuchsanlage zweifach gemessen, bei ausreichend hohen Gasströmen mit dem angeschlossenen Gaszähler, bei niedrigen Gasströmen mit Hilfe des Seifenblasenströmungsmessers. Danach wurde eine Flüssigprobe entnommen und die Werte der Online-Gasmessung notiert. Nach dieser Prozedur wurden die Parameter umgestellt und bei erneuter Konstanz der Messwerte der Phasenseparator geleert, bevor die nächste Probenahme erfolgte.

4.6.2 *Versuchsprogramm für Methanol*

4.6.2.1 *Versuche ohne Katalysator*

Zunächst wurde untersucht, ob Methanol unter den Reaktionsbedingungen in überkritischem Wasser stabil ist oder schon ohne Zusatz von Sauerstoff oder die Anwesenheit von Katalysatoren Reaktionen eingeht. Dazu wurde bei verschiedenen Anteilen Methanol ($x(\text{CH}_3\text{OH}) = 2, 5, 10, 20$ und 40 %) ein Gesamtstrom von 50 g min^{-1} bei 450 °C und einem Druck von 30 MPa eingestellt.

Danach wurde die Reaktion von Methanol mit Sauerstoff unter den Bedingungen des überkritischen Wassers untersucht. Dazu wurde ein Versuchsprogramm durchlaufen, das aus Blöcken mehrerer Versuchsreihen bestand. Innerhalb der einzelnen Reihe wurde ein Parameter variiert. Dieser wird im folgenden als primärer Variationsparameter bezeichnet. Zwischen den Reihen wurde jeweils ein anderer Parameter verändert, der als sekundärer Variationsparameter bezeichnet wird, und danach die gleiche primäre Variation durchgeführt. Die nicht variierten Parameter wurden auf Standardwerten

konstant gehalten. Eine Ausnahme bildete hierbei die Verweilzeit. Die Verweilzeiten ergaben sich aus Massenstrom, Druck und Temperatur (Dichte des Wassers), außer bei den Messreihen, in denen die Verweilzeit als sekundärer Parameter eingesetzt wurde.

Bei der Durchführung einer Versuchsreihe wurde zunächst der primäre Parameter variiert, danach der sekundäre Parameter umgestellt und erneut die primäre Variation durchgeführt. Es wurden Versuchsreihen mit folgenden primären und sekundären Parametern, deren Werte in Tabelle 4-2 zusammengestellt sind, durchlaufen:

- $T - \dot{m}$ -Variation
- $p - \dot{m}$ -Variation
- $T - \tau$ -Variation
- $p - \tau$ -Variation
- $x(\text{CH}_3\text{OH}) - T$ -Variation
- $x(\text{O}_2) - T$ -Variation
- $x(\text{CH}_3\text{OH}), x(\text{O}_2) - T$ -Variation

Tabelle 4-2 Übersicht der Versuchsparameter für die unkatalysierte Methanoxidation.

Parameter	primäre Variation	sekundäre Variation	Standardwert
$T / ^\circ\text{C}$	375, 400, 425, 450, 475, 500	425, 450, 475	450
p / MPa	22, 24, 26, 30, 32, 35	--	30
$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	--	50, 100	50
τ / s	--	3, 6	variabel
$x(\text{CH}_3\text{OH})$	0,125, 0,250, 0,500, 1,000, 2,000, 4,000	--	2
$x(\text{O}_2)$	2,000, 1,000, 0,500, 0,250, 0,125, 0,063	--	0,125
$x(\text{CH}_3\text{OH}), x(\text{O}_2)$	0,125, 0,200, 0,500, 1,000, 1,500, 2,000	--	16

4.6.2.2 Versuche mit Katalysator

Das Versuchsprogramm wurde für die Untersuchung der katalysierten Reaktion wie folgt gestaltet. In der Temperaturreihe wurden jeweils bei 390, 420 und 450 °C Druckvariationen bei drei verschiedenen Massenströmen und einem konstanten Methanol/Sauerstoff-Verhältnis von 2 durchgeführt, schematisch dargestellt in Abbildung 4-16.

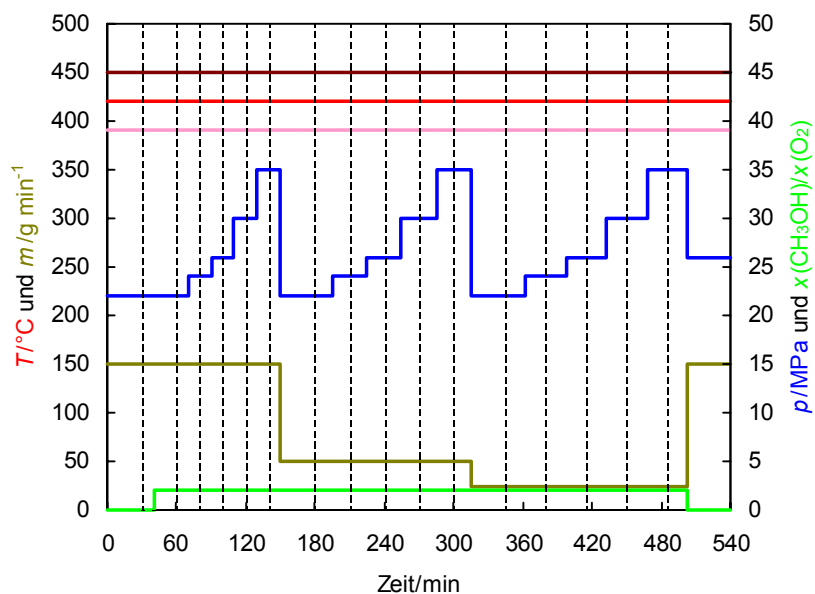


Abbildung 4-16 Schematische Darstellung des Katalysatorprogramms zur Methanoloxidation, Temperaturreihe (----- Beginn der Probenahme).

Außerdem wurden bei einer Temperatur von 420 °C in der Stöchiometriereihe die entsprechenden Variationen von Druck und Massenstrom bei Methanol/Sauerstoff-Verhältnissen von 4, 8 und 16 realisiert (Abbildung 4-17).

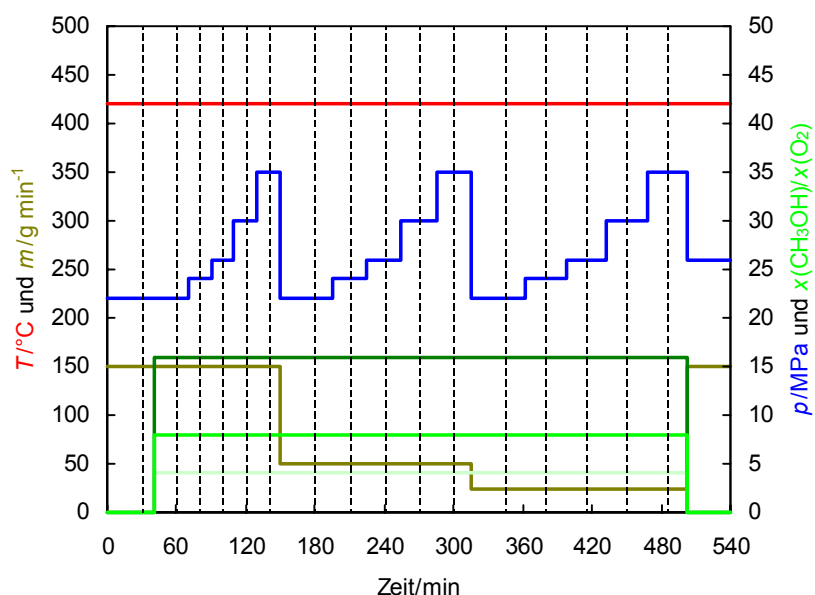


Abbildung 4-17 Schematische Darstellung des Katalysatorprogramms zur Methanoloxidation, Stöchiometriereihe (----- Beginn der Probenahme).

Dieses Versuchsprogramm wurde für alle verwendeten Katalysatoren gleichermaßen angewendet, so dass diese untereinander vergleichbar waren. Es kamen die folgenden Katalysatoren zum Einsatz:

- Späne des Reaktormaterials Inconel[®] 625 (> 0,4 mm)
- Kupfer-Bleche (3 x 3 mm)
- Kupfer-Stäbchen (Ø 2 x 10 mm)
- Bleche der eutektischen Silber/Kupfer-Legierung (3 x 3 mm)

Die Katalysatoren wurden vor dem Einbau und nach dem Ausbau gewogen. Es wurden je ca. 10 g eingesetzt, eine Ausnahme bildete das Reaktormaterial, da die Späne bereits mit ca. 3 g den zur Verfügung stehenden Katalysatorraum im Reaktor ausfüllte.

4.6.3 Versuchsprogramm für Methan

4.6.3.1 Versuche ohne Katalysator

Die Stabilität von Methan in reinem überkritischen Wasser ist im relevanten Druck- und Temperaturbereich hinreichend bekannt. Bei 60 MPa und Temperaturen bis zu 600 °C wurden bei Verweilzeiten von 60 min und einer Ausgangskonzentration von 9 % (mol mol⁻¹) Methan in Wasser keine nennenswerte Umsätze gefunden.^[75] Auf eine weitere Untersuchung konnte daher im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden.

Die Reaktion von Methan mit Sauerstoff in überkritischem Wasser wurde ähnlich der Reaktion von Methanol mit Hilfe eines Versuchsprogramms aus einer Anzahl von Versuchsreihen durchgeführt. Die Werte der primär und sekundär variierten Parameter sowie der Standardwerte sind Tabelle 4-3 zu entnehmen. Die durchgeführten Versuchsreihen sind in der folgenden Liste zusammengestellt.

- $T - \dot{m}$ -Variation
- $p - \dot{m}$ -Variation
- $x(\text{O}_2) - \dot{m}$ -Variation
- $x(\text{CH}_4) - \dot{m}$ -Variation
- $T - \tau$ -Variation
- $p - \tau$ -Variation
- $x(\text{O}_2) - T$ -Variation
- $x(\text{CH}_4) - T$ -Variation
- $x(\text{CH}_4), x(\text{O}_2) - T$ -Variation

Tabelle 4-3 Übersicht der Versuchsparameter für die unkatalysierte Methanoxidation.

Parameter	primäre Variation	sekundäre Variation	Standardwert
$T / ^\circ\text{C}$	375, 400, 425, 450, 475, 500	425, 450, 475	450
p / MPa	22, 24, 26, 30, 32, 35	--	30
$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	--	25, 50, 100	50
τ / s	--	3, 6	variabel
$x(\text{CH}_4)$	0,125, 0,250, 0,500, 1,000, 2,000, 4,000	--	2
$x(\text{O}_2)$	2,000, 1,000, 0,500, 0,250, 0,125, 0,063	--	0,125
$x(\text{CH}_4), x(\text{O}_2)$	0,125, 0,200, 0,500, 1,000, 1,500, 2,000	--	16

4.6.3.2 Versuche mit Katalysator

Das Versuchsprogramm wurde für die Untersuchung der katalysierten Reaktion verkürzt. In einer Versuchsreihe wurde jeder der Katalysatoren zuerst einer Temperaturvariation von 375...450 °C, danach einer Druckvariation zwischen 22 und 35 MPa, darauf eine Massenstromvariation zwischen 25 und 100 g min⁻¹ und letztlich einer Variation des Methan/Sauerstoff-Verhältnisses von 2...32 unterzogen. Die während den Messungen konstant gehaltenen Parameter betragen: 450 °C, 30 MPa, 50 g min⁻¹ und Methan/Sauerstoff 16 (Abbildung 4-18).

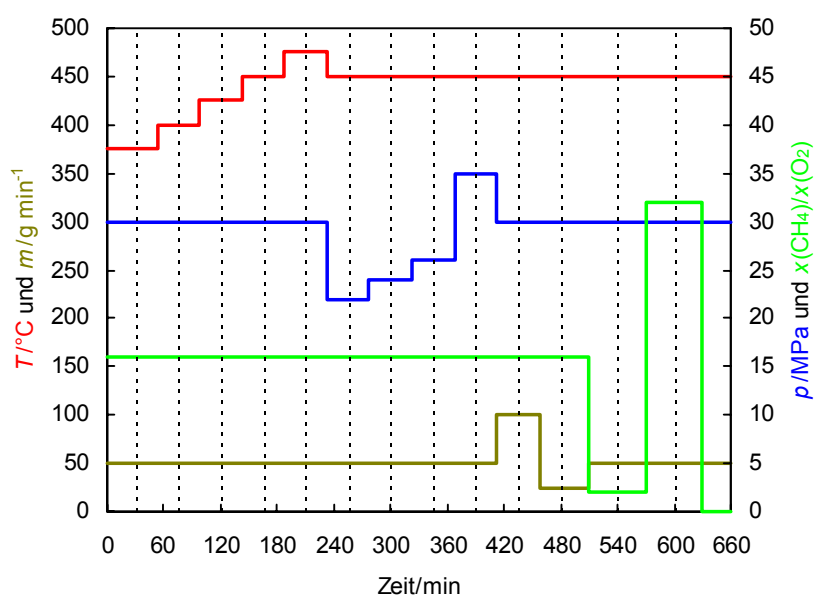


Abbildung 4-18 Schematische Darstellung des Katalysatorprogramms zur Methanoxidation (----- Beginn der Probenahme).

Auch bei der Oxidation von Methan wurden mit Hilfe des Versuchsprogramms alle Katalysatoren den gleichen Bedingungen ausgesetzt, um die Vergleichbarkeit untereinander zu gewährleisten.

Es wurden die folgenden Katalysatoren verwendet:

- Späne des Reaktormaterials Inconel[®] 625 (> 0,4 mm)
- Kupfer-Bleche (3 x 3 mm)
- Bleche der eutektischen Silber/Kupfer-Legierung (3 x 3 mm)
- Trägerkatalysator, Pd auf Al₂O₃ (Kugeln, Ø 1,6...1,7 mm), Firma *Südzucker*

Die Katalysatoren wurden vor dem Einbau und nach dem Ausbau gewogen. Es wurden bei den Blechen je ca. 10 g eingesetzt, von den Spänen des Reaktormaterials und dem geträgerten Pd-Katalysator wurden je ca. 3 g eingesetzt.

4.6.4 *Versuchsprogramm für Propen*

4.6.4.1 *Versuche ohne Katalysator*

Um die Stabilität von Propen in nah- und überkritischem Wasser zu untersuchen, wurde zunächst eine Versuchsreihe ohne Zusatz von Sauerstoff und ohne Verwendung von Katalysatoren durchgeführt. Dazu wurden bei einem Druck von 30 MPa, einem Gesamtmassenstrom von 50 g min⁻¹ und einem Molanteil Propen von 2 % Temperaturen von 200 bis 450 °C eingestellt.

Danach wurde zur Untersuchung der Reaktion von Propen mit Sauerstoff ein Versuchsprogramm ähnlich den bei Methanol (Abschnitt 4.6.2) und Methan (Abschnitt 4.6.3) beschriebenen durchgeführt. Die Werte der primär und sekundär variierten Parameter sowie die Standardwerte sind in Tabelle 4-4 zusammengestellt. Es wurden die folgenden Versuchsreihen durchgeführt:

- $T - \dot{m}$ -Variation
- $p - \dot{m}$ -Variation
- $T - \tau$ -Variation
- $p - \tau$ -Variation
- $x(\text{C}_3\text{H}_6) - T$ -Variation
- $x(\text{O}_2) - T$ -Variation
- $x(\text{C}_3\text{H}_6), x(\text{O}_2) - T$ -Variation

Tabelle 4-4 Übersicht der Versuchsparameter für die unkatalysierte Propenoxidation.

Parameter	primäre Variation	sekundäre Variation	Standardwert
$T / ^\circ\text{C}$	300, 325, 350, 375, 400, 425, 450, 475	425, 450, 475	425
p / MPa	20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 35	--	30
$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	--	100	100
τ / s	--	3	variabel
$x(\text{C}_3\text{H}_6)$	0,500, 1,000, 2,000, 4,000	--	1
$x(\text{O}_2)$	1,000, 0,500, 0,250, 0,125, 0,0625, 0,0313	--	0,5
$x(\text{C}_3\text{H}_6), x(\text{O}_2)$	0,200, 0,500, 1,000, 2,000	--	2

4.6.4.2 Versuche mit Katalysator

Für die Untersuchung der heterogen katalysierten Reaktion wurde das in Abbildung 4-19 schematisch dargestellte Versuchsprogramm durchgeführt. Nach einer Temperaturvariation von 300 bis 450 °C wurde der Druck zwischen 20 und 35 MPa, anschließend der Gesamtmassenstrom zwischen 50 und 150 g min⁻¹ und abschließend das Propen/Sauerstoff Verhältnis von 0,5 bis 16 variiert. Als Standardbedingungen wurden 425 °C, 30 MPa, 100 g min⁻¹ und Propen/Sauerstoff 2 eingestellt.

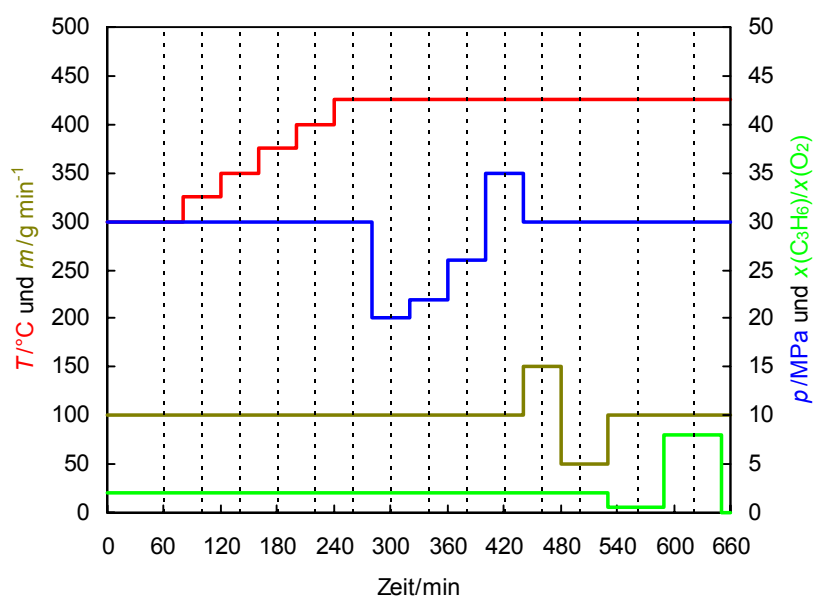


Abbildung 4-19 Schematische Darstellung des Katalysatorprogramms zur Propenoxidation (----- Beginn der Probenahme).

Es wurde der folgende Katalysator verwendet:

- Kupfer-Bleche (3 x 3 mm)

Der Katalysator wurden vor dem Einbau und nach dem Ausbau gewogen. Es wurden von den Kupfer-Blechen ca. 10 g eingesetzt.

5 Ergebnisse

5.1 Phasenverhalten und Dichtemessungen

Die Untersuchung der Phasengleichgewichte beschränkte sich auf die Bestimmung der Siedelinie, um sicherzustellen, dass unter den Reaktionsbedingungen im Reaktor ein homogenes System vorliegt. Es wurden ausschließlich binäre wässrige Systeme der in Tabelle 5-1 aufgeführten Substanzen mit einem Anteil von 5 % (g g⁻¹) vermessen.

Tabelle 5-1 Auf ihr Phasenverhalten untersuchte, binäre, wässrige Systeme.

C ₁	C ₂	C ₃
Methanol		Propen
Formaldehyd	Acetaldehyd	Propionaldehyd
Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure
	1,2-Ethandiol	1,2-Propandiol

Die untersuchten flüssigen Edukte und Produkte zeigten erwartungsgemäß ein Verhalten des Typs I in der Klassifizierung nach *Van Konynenburg* und *Scott*.^[20] Ein typisches Beispiel für ein solches Verhalten zweier vollständig mischbarer Flüssigkeiten ist das System Wasser/Methanol^[68], das in Abbildung 5-1 dargestellt ist.

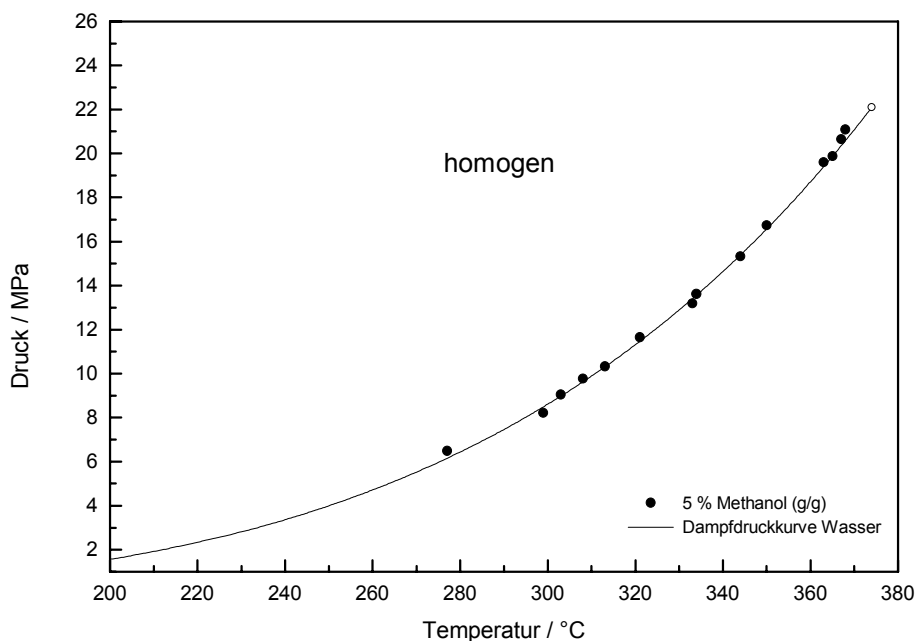


Abbildung 5-1 Phasengrenze zwischen dem homogenen und dem zweiphasigen Zustandsgebiet im System Wasser/Methanol.

Das System Wasser/Propen zeigte das typische Verhalten eines Gas/Flüssig-Gleichgewichtes und ist in Übereinstimmung mit der Literatur dem Typ III zuzuordnen.^[76] In Abbildung 5-2 wird die Tendenz der Phasengrenzl原因en, bei abnehmenden Temperaturen zu höheren Drücken zu laufen, deutlich. Dabei sind die Kurven niedrigerer Propenanteile zu moderateren Bedingungen verschoben.^[69] Eine komplette Darstellung aller untersuchten Systeme ist im Anhang zu finden.

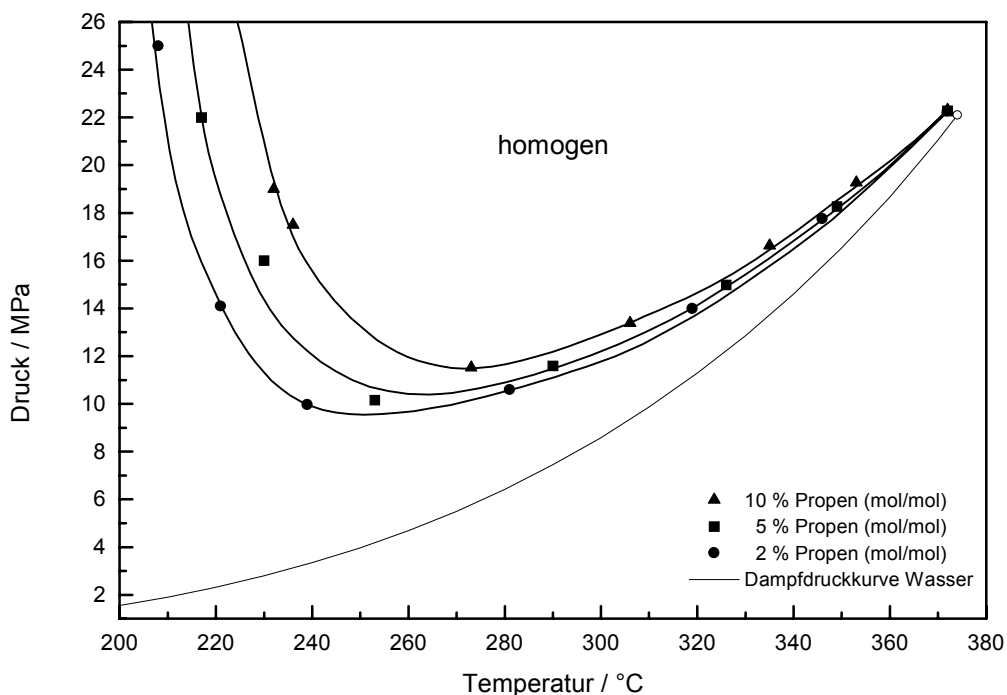


Abbildung 5-2 Phasengrenzen zwischen dem homogenen und dem zweiphasigen Zustandsgebiet im System Wasser/Propen bei verschiedenen Propenanteilen.

Tabelle 5-2 Auf ihren Dichteverlauf untersuchte, binäre, wässrige Systeme.

C ₁	C ₂	C ₃
Methanol	Acetaldehyd	Propionaldehyd
Formaldehyd	1,2-Ethandiol	Propionsäure
		1,2-Propandiol

Die Untersuchung der Dichten der in Tabelle 5-2 Systeme ergab in den meisten Fällen eine nur geringe Abweichung zur Dichte von reinem Wasser. Als typisches Beispiel ist in Abbildung 5-3 der Dichteverlauf einer wässrigen Lösung von 5 % (g g⁻¹) 1,2-Propandiol gezeigt.

Bei Substanzen, die sich während der Messung zersetzen (z. B. Formaldehyd) ist eine stärkere Abweichung von der Dichte des reinen Wassers zu erkennen, was auf die Entstehung gasförmiger Zersetzungsprodukte, wie CO und H₂, zurückzuführen ist. Die Zusammenstellung aller durchgeführten Dichtemessungen ist im Anhang zu finden.

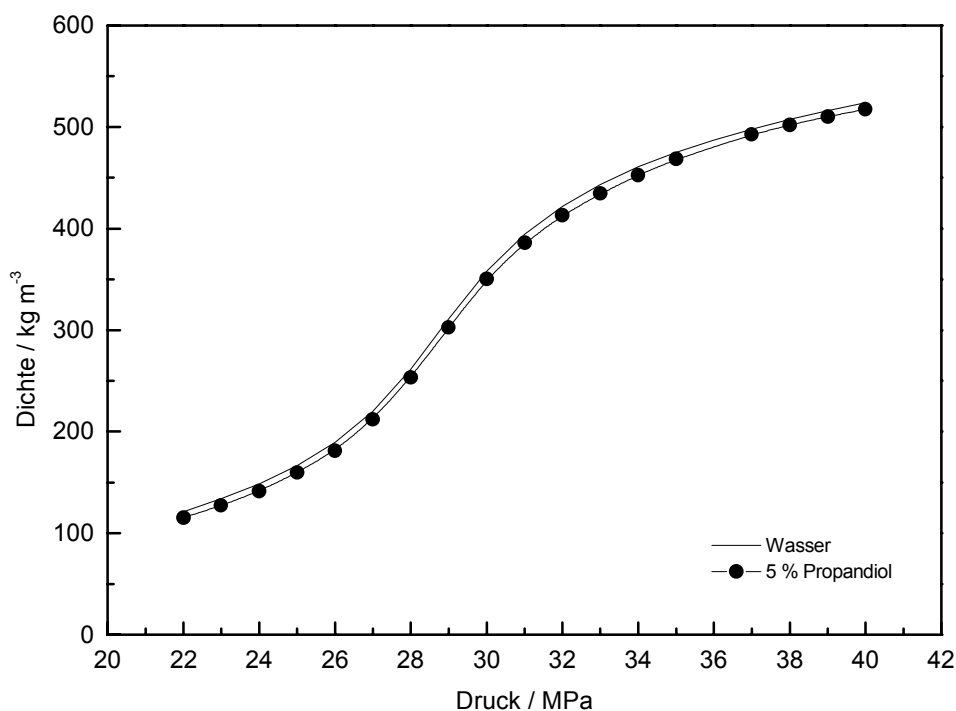


Abbildung 5-3 Dichteverlauf einer wässrigen Lösung von 5 % (g g⁻¹) 1,2-Propandiol bei 400 °C im Vergleich zur Dichte von reinem Wasser.

Da der Anteil von organischen und gasförmigen Komponenten, wie CO, CO₂ oder O₂, im Reaktor klein im Vergleich zum Anteil des Wassers und zudem variabel ist, weiterhin die Dichtemessungen der Mischungen flüssiger Substanzen keine wesentlichen Abweichungen von der Wasserdichte ergaben, wurde für die Auslegung der Anlage und alle Berechnungen die Dichte des reinen Wassers verwendet.

5.2 Katalysatoruntersuchungen

Um das Korrosionsverhalten der eingesetzten Metallkatalysatoren in sauerstoffhaltigen wässrigen Lösungen aufzuklären, wurden diese in der in Abschnitt 4.4 vorgestellten Korrosionsanlage untersucht. Es wurden dabei mehrere Katalysatorproben einer Art in dem Autoklaven befestigt und die Anlage mit einer wässrigen Lösung von 3 % (g g^{-1}) Wasserstoffperoxid über einen Zeitraum von 65 h betrieben. Als Druck wurde dabei jeweils 25 MPa gewählt, die Temperaturen wurden sowohl im unterkritischen (330 und 360 °C) als auch im überkritischen Bereich (390, 420 und 450 °C) eingestellt.

Die zu den Korrosionsuntersuchungen eingesetzten Proben von Kupfer und der eutektischen Silber/Kupfer-Legierung, wurden vor und nach der Exposition gewogen und mit verschiedenen oberflächensensitiven Methoden (REM, EDX, XRD, GIXD) untersucht. Es war zu beobachten, dass die Proben nach der Exposition jeweils mit Oxidschichten bedeckt waren, die in unterschiedlichen Zusammensetzungen aus CuO und Cu₂O bestanden. Die eutektische Silber-Kupfer-Legierung wies dabei einen höheren Anteil von CuO auf als die reinen Kupfer-Katalysatoren. Die Oxidschichten waren zum Teil nur schwach haftend und blätterten vereinzelt ab, wodurch das Wägergebnis beeinträchtigt wurde. Tendenziell kam es aber durch die aufragende Korrosion während der Exposition zu einer Massenzunahme der Proben.

Die zur heterogen katalysierten Partialoxidation von Methanol, Methan und Propen eingesetzten Katalysatoren wurden vor und nach der Exposition in ähnlicher Weise mit verschiedenen Methoden untersucht (REM, XRD, GIXD). Dabei zeigten sich ähnliche Ergebnisse, wie sie aus den Korrosionsuntersuchungen bereits bekannt waren. Eine ausführliche Darstellung dieser Ergebnisse gibt *Lappas*^[70], daher soll im Rahmen dieser Arbeit auf die detaillierte Charakterisierung der Katalysatoren nicht weiter eingegangen werden.

5.3 Auswertung der Versuchsergebnisse zur Partialoxidation

Die in diesem Abschnitt dargestellten Gleichungen dienen zur Auswertung der aus den Versuchen zur Partialoxidation erhaltenen Ergebnissen. Die Größen sind in den gleichen Einheiten verwendet, wie sie auch im Anhang angegeben sind. Da dies nicht immer SI-Einheiten sind, ergeben sich Umrechnungsfaktoren, die in den Gleichungen als Faktoren ohne Einheit erscheinen.

Eine der wichtigsten Größen für die Bestimmung der Kinetik ist die Verweilzeit τ im Reaktionsraum. Sie berechnet nach Gleichung (5-1) aus dem freien Reaktorvolumen, dem Gesamtmassenstrom am Reaktoreingang und der Dichte unter Reaktionsbedingungen.

$$\tau = \frac{V_R \cdot \rho_{p,T}}{\dot{m}(\text{ges})_0} \cdot 0,06 \quad (5-1)$$

τ = Verweilzeit in s

V_R = Freies Volumen des Reaktors in cm^3

$\rho_{p,T}$ = Dichte unter Reaktionsbedingungen in kg m^{-3}

$\dot{m}(\text{ges})_0$ = Gesamtmassenstrom am Reaktoreingang in g min^{-1}

dabei ist:

$$V_R = V_{R,0} - V_{\text{Kat}} \quad (5-2)$$

$V_{R,0}$ = Leervolumen des Reaktors (ohne Katalysator) = 16 cm^3

V_{Kat} = Katalysatorvolumen in cm^3

und:

$$V_{\text{Kat}} = \frac{m_{\text{Kat}}}{\rho_{\text{Kat}}} \quad (5-3)$$

m_{Kat} = Katalysatormasse in g

ρ_{Kat} = Katalysatordichte in g cm^{-3}

Die Berechnung der Massenanteile der organischen Komponente und des Sauerstoffs einer gedachten Einheit von 1 Mol Teilchen am Reaktoreingang erfolgt nach den Gleichungen (5-4) und (5-5).

$$w(\text{org})_0 = \frac{m(\text{org})}{m(\text{org}) + m(\text{O}_2) + m(\text{H}_2\text{O})} \cdot 100 \quad (5-4)$$

$$w(\text{O}_2)_0 = \frac{m(\text{O}_2)}{m(\text{org}) + m(\text{O}_2) + m(\text{H}_2\text{O})} \cdot 100 \quad (5-5)$$

Der restliche Anteil der Gesamtmasse ist Wasser:

$$w(\text{H}_2\text{O})_0 = 100 \% - w(\text{org})_0 - w(\text{O}_2)_0 \quad (5-6)$$

$w(\text{org})_0$ = Massenanteil organische Komponente am Reaktoreingang in %

$w(\text{O}_2)_0$ = Massenanteil Sauerstoff am Reaktoreingang in %

$w(\text{H}_2\text{O})_0$ = Massenanteil Wasser am Reaktoreingang in %

$m(\text{org})$ = Masse organische Komponente in g

$m(\text{O}_2)$ = Masse Sauerstoff in g

$m(\text{H}_2\text{O})$ = Masse Wasser in g

mit:

$$m(\text{org}) = n(\text{org}) \cdot M(\text{org}) \quad (5-7)$$

$$m(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) \cdot M(\text{O}_2) \quad (5-8)$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) \quad (5-9)$$

$n(\text{org})$ = Stoffmenge organische Komponente in mol

$n(\text{O}_2)$ = Stoffmenge Sauerstoff in mol

$n(\text{H}_2\text{O})$ = Stoffmenge Wasser in mol

$M(\text{org})$ = molare Masse der organischen Komponente in g mol^{-1}

$M(\text{O}_2)$ = molare Masse des Sauerstoffs in g mol^{-1}

$M(\text{H}_2\text{O})$ = molare Masse des Wassers in g mol^{-1}

und:

$$n(\text{org}) = \frac{x(\text{org})_0 \cdot 1 \text{ mol}}{100} \quad (5-10)$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{x(\text{O}_2)_0 \cdot 1 \text{ mol}}{100} \quad (5-11)$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{(100 - x(\text{org})_0 - x(\text{O}_2)_0) \cdot 1 \text{ mol}}{100} \quad (5-12)$$

$x(\text{org})_0$ = Stoffmengenanteil organische Komponente am Reaktoreingang in %

$x(\text{O}_2)_0$ = Stoffmengenanteil Sauerstoff am Reaktoreingang in %

Die Stoffmengenströme der organischen Komponente und des Sauerstoffs berechnen sich aus dem Gesamtmassenstrom, dem jeweiligen Massenanteil und der entsprechenden molaren Masse:

$$\dot{n}(\text{org})_0 = \frac{w(\text{org})_0 \cdot \dot{m}(\text{ges})_0}{M(\text{org})} \cdot 10 \quad (5-13)$$

$$\dot{n}(\text{O}_2)_0 = \frac{w(\text{O}_2)_0 \cdot \dot{m}(\text{ges})_0}{M(\text{O}_2)} \cdot 10 \quad (5-14)$$

$\dot{n}(\text{org})_0$ = Stoffmengenstrom organische Komponente am Reaktoreingang in mmol min^{-1}

$\dot{n}(\text{O}_2)_0$ = Stoffmengenstrom Sauerstoff am Reaktoreingang in mmol min^{-1}

Die Dichte des Abgasstromes wird zur Errechnung des Massenstroms in der Gasphase benötigt. Ausgehend von der Dichte normaler Luft bei Standardbedingungen errechnet sie sich durch Korrektur der mittleren molaren Masse des Abgases und wird auf die jeweiligen Bedingungen zum Zeitpunkt der Messung umgerechnet (Gleichung (5-15))

$$\rho(\text{Gas}) = \rho(\text{Luft}) \cdot \frac{p(\text{Messung}) \cdot T^0}{p^0 \cdot T(\text{Messung})} \cdot \frac{\sum_i \phi_i \cdot M_i}{100 \cdot M(\text{Luft})} \quad (5-15)$$

- $\rho(\text{Gas})$ = Dichte des Abgasstromes in g L^{-1}
 $\rho(\text{Luft})$ = Dichte der Luft bei Standardbedingungen = $1,2928 \text{ g L}^{-1}$
 $p(\text{Messung})$ = Luftdruck zum Zeitpunkt der Messung in mbar
 $T(\text{Messung})$ = Lufttemperatur zum Zeitpunkt der Messung in K
 p^0 = Luftdruck bei Standardbedingungen = 1013 mbar
 T^0 = Lufttemperatur bei Standardbedingungen = 273,15 K
 ϕ_i = Volumenanteil des Stoffes i in %
 M_i = molare Masse des Stoffes i in g mol^{-1}
 $M(\text{Luft})$ = molare Masse der Luft = $28,95 \text{ g mol}^{-1}$

Der Massenstrom des Abgases wird nach Gleichung (5-16) aus dem gemessenen Volumenstrom und der errechneten Dichte des Abgases bestimmt. Der Massenstrom der Flüssigkeit ergibt sich aus der Differenz des eingebrachten Gesamtmassenstromes und dem Massenstrom des Abgases (Gleichung (5-17)).

$$\dot{m}(\text{Gas}) = \frac{\dot{V}(\text{Gas}) \cdot \rho(\text{Gas})}{1000} \quad (5-16)$$

$$\dot{m}(\text{Fl}) = \dot{m}(\text{ges})_0 - \dot{m}(\text{Gas}) \quad (5-17)$$

- $\dot{m}(\text{Gas})$ = Massenstrom des Abgases in g min^{-1}
 $\dot{m}(\text{Fl})$ = Massenstrom der Flüssigkeit nach dem Reaktor in g min^{-1}
 $\dot{V}(\text{Gas})$ = Volumenstrom des Abgases in mL min^{-1}

Der Stoffmengenstrom der Komponente i im Abgasstrom errechnet sich nach folgender Gleichung:

$$\dot{n}_i(\text{Gas}) = \frac{\dot{V}(\text{Gas}) \cdot \phi_i}{100} \cdot \frac{T^0 \cdot p(\text{Messung})}{V_M \cdot p^0 \cdot T(\text{Messung})} \quad (5-18)$$

- $\dot{n}_i(\text{Gas})$ = Stoffmengenstrom der Komponente i im Abgas in mmol min^{-1}
 ϕ_i = Volumenanteil der Komponente i im Abgas in %
 V_M = molares Volumen eines idealen Gases = $22,414 \text{ L mol}^{-1}$

Der Stoffmengenstrom der Komponente i in der flüssigen Phase ergibt sich aus dem Massenstrom der austretenden Flüssigkeit, dem Massenanteil der Komponente i und deren molaren Masse (Gleichung(5-19)).

$$\dot{n}_i(\text{Fl}) = \frac{\dot{m}(\text{Fl}) \cdot w_i}{M_i} \cdot 10 \quad (5-19)$$

$\dot{n}_i(\text{Fl})$ = Stoffmengenstrom der Komponente i in der Flüssigkeit in mmol min^{-1}

w_i = Massenanteil der Komponente i in der Flüssigkeit in %

Die Wiederfindung des Kohlenstoffes Wf_C errechnet sich aus der Summe aller Kohlenstoffatome nach dem Reaktor im Verhältnis zur Anzahl der Kohlenstoffatome im organischen Edukt:

$$Wf_C = \frac{\sum_i \dot{n}_i \cdot z_i}{\dot{n}(\text{org})_0 \cdot z(\text{org})} \cdot 100 \quad (5-20)$$

Wf_C = Wiederfindung des Kohlenstoffes in %

z_i = Anzahl der Kohlenstoffatome in der Komponente i

$z(\text{org})$ = Anzahl der Kohlenstoffatome im organischen Edukt

Der Umsatz berechnet sich aus der umgesetzten Stoffmenge der organischen Komponente im Verhältnis zur eingesetzten Stoffmenge (Gleichung(5-21)) und nach Gleichung (5-22) bezogen auf Sauerstoff.

$$U(\text{org}) = \frac{\dot{n}(\text{org})_0 - \dot{n}(\text{org})}{\dot{n}(\text{org})_0} \cdot 100 \quad (5-21)$$

$$U(\text{O}_2) = \frac{\dot{n}(\text{O}_2)_0 - \dot{n}(\text{O}_2)}{\dot{n}(\text{O}_2)_0} \cdot 100 \quad (5-22)$$

$U(\text{org})$ = Umsatz organische Komponente in %

$U(\text{O}_2)$ = Umsatz Sauerstoff in %

$\dot{n}(\text{org})$ = Stoffmengenstrom organische Komponente am Reaktorausgang in mmol min^{-1}

$\dot{n}(\text{O}_2)$ = Stoffmengenstrom Sauerstoff am Reaktorausgang in mmol min^{-1}

Der Stoffmengenstrom des organischen Eduktes nach der Reaktion kann, sofern der Wert nicht in einer zuverlässigen Messung zugänglich ist und alle Reaktionsprodukte quantitativ erfasst werden, durch die Differenz des eingesetzten Stoffmengenstroms und der Summe aller Stoffmengenströme der Produkte errechnet werden:

$$\dot{n}(\text{org}) = \dot{n}(\text{org})_0 - \sum_P \dot{n}_P \quad (5-23)$$

\dot{n}_P = Stoffmengenstrom des Produktes P in mmol min^{-1}

Die Ausbeute berechnet sich unter der Berücksichtigung der stöchiometrischen Koeffizienten nach Gleichung (5-24).

$$A_P = \frac{\dot{n}_P \cdot \nu(\text{org})}{\dot{n}(\text{org})_0 \cdot \nu_P} \cdot 100 \quad (5-24)$$

A_P = Ausbeute des Produktes P in %

$\nu(\text{org})$ = stöchiometrischer Koeffizient des organischen Eduktes

ν_P = stöchiometrischer Koeffizient des Produktes P

Aus Umsatz und Ausbeute ergibt sich die Selektivität des Produktes zu:

$$S_P = \frac{\dot{n}_P \cdot \nu(\text{org})}{(\dot{n}(\text{org})_0 - \dot{n}(\text{org})) \cdot \nu_P} \cdot 100 \quad (5-25)$$

S_P = Selektivität des Produktes P in %

Es gilt der Zusammenhang:

$$A_P = \frac{S_P \cdot U(\text{org})}{100} \quad (5-26)$$

Es hat sich gezeigt, dass die untersuchten Reaktionen bereits ohne Katalysator ablaufen und dadurch eine Trennung zwischen der katalysierten und der unkatalysierten Reaktion praktisch nicht möglich ist. Daher wurde bei der Berechnung der Raumzeit, der Raumzeitausbeute und der Reaktionsgeschwindigkeit auch bei Verwendung eines Heterogenkatalysators die Größe jeweils auf das freie Reaktorvolumen bezogen. Die unterschiedlichen Versuchsreihen sind somit besser vergleichbar.

Die Raumzeit ist das Verhältnis des freien Volumens im Reaktor zum Stoffmengenstrom des Eduktes:

$$RZ = \frac{V_R}{\dot{n}(\text{org})_0} \cdot 60 \quad (5-27)$$

RZ = Raumzeit im Reaktor in L s mol^{-1}

V_R = Freies Volumen im Reaktor in mL

Die Raumzeitausbeute ist das Verhältnis des erhaltenen Produktmolenstromes zum freien Reaktorvolumen.

$$RZA_P = \frac{\dot{n}_P}{V_R} \cdot 60 \quad (5-28)$$

RZA_P = volumenbezogene Raumzeitausbeute des Produktes P in $\text{mol h}^{-1} \text{L}^{-1}$

Die Reaktionsgeschwindigkeit kann analog der Umsatzberechnung sowohl auf das organische Edukt als auch auf Sauerstoff bezogen berechnet werden:

$$r(\text{org}) = \frac{\dot{n}(\text{org})_0 \cdot U(\text{org})}{V_R} \cdot 0,6 \quad (5-29)$$

$$r(\text{O}_2) = \frac{\dot{n}(\text{O}_2)_0 \cdot U(\text{O}_2)}{V_R} \cdot 0,6 \quad (5-30)$$

$r(\text{org})$ = Reaktionsgeschwindigkeit der organischen Komponente in $\text{mol h}^{-1} \text{L}^{-1}$

$r(\text{O}_2)$ = Reaktionsgeschwindigkeit von Sauerstoff in $\text{mol h}^{-1} \text{L}^{-1}$

Die Ermittlung der Aktivierungsenergie und des Aktivierungsvolumens erfolgt wie im Abschnitt 3.3 beschrieben nach den Gleichungen (3-4) und (3-10).

Die Gesamtreaktionsordnung ($a + b$) der Reaktion wird mit Hilfe der Versuchsreihen bestimmt, in denen die Konzentration des organischen Eduktes und des Sauerstoffes gleichzeitig variiert wurde. Dabei wird angenommen, dass sich das Verhältnis der beiden Edukte während der Reaktion nicht verändert. Dies ist bei kleinen Umsätzen gegeben.

Mit $x(\text{org}) = x(\text{O}_2)$ vereinfacht sich der allgemeine Potenzansatz:

$$r = k \cdot x(\text{org})^a \cdot x(\text{O}_2)^b \quad (5-31)$$

zu Gleichung (5-32).

$$r = k \cdot x(\text{org})^{a+b} \quad (5-32)$$

Die logarithmierte Form von Gleichung (5-32):

$$\ln r = \ln k + (a + b) \cdot \ln x(\text{org}) \quad (5-33)$$

zeigt, dass durch Auftragung von $\ln r$ gegen $\ln x(\text{org})$ die Summe der beiden partiellen Reaktionsordnungen aus der Steigung der Regressionsgerade erhalten wird. Dies entspricht der Gesamtreaktionsordnung ($a + b$).

Die partiellen Reaktionsordnungen werden mit Hilfe der Isolationsmethode bestimmt. Zu diesem Zweck werden Versuchsreihen ausgewählt, in denen sich nur die Konzentration des isolierten Eduktes deutlich ändert. Die anderen Edukte liegen im Überschuss vor und ändern sich praktisch nicht. So lässt sich die partielle Reaktionsordnung für das isolierte Edukt nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudoerster Ordnung bestimmen.

Aus dem allgemeinen Potenzansatz kann zunächst die partielle Reaktionsordnung von Sauerstoff bestimmt werden, in dem Versuchsreihen herangezogen werden, in denen die

Konzentrationsänderung des organischen Eduktes vernachlässigt werden kann. Mit dieser Vernachlässigung vereinfacht sich Gleichung (5-31) zu:

$$r = k \cdot x(\text{O}_2)^b \quad (5-34)$$

und ergibt in der logarithmierten Form Gleichung (5-35).

$$\ln r = \ln k + b \cdot \ln x(\text{O}_2) \quad (5-35)$$

Durch Auftragung von $\ln r$ gegen $\ln x(\text{O}_2)$ wird aus der Steigung direkt die partielle Reaktionsordnung von Sauerstoff b erhalten.

Die Bestimmung der partiellen Reaktionsordnung des organischen Eduktes kann prinzipiell auf analogem Weg erfolgen. Da in den durchgeführten Versuchsreihen Sauerstoff meist unterstöchiometrisch eingesetzt wurde, ist die Bedingung des Überschusses einer Komponente nur für das organische Edukt, meist jedoch nicht für Sauerstoff erfüllt. Deshalb wird zur Bestimmung der partiellen Reaktionsordnung des organischen Eduktes im Falle von Methanol auf eine indirekte Methode zurückgegriffen.

Die Reaktionsordnung des organischen Eduktes wird mit Hilfe der Bilanzgleichung für einen ideal durchmischten, kontinuierlich betriebenen Rührkessel ermittelt. Für den Fall einer Reaktion erster Ordnung gilt dort der in Gleichung (5-36) wiedergegebene Zusammenhang.

$$\frac{U}{100 - U} = -k \cdot \tau \quad (5-36)$$

Ergibt sich bei Auftragung von $\frac{U}{100 - U}$ gegen τ eine Gerade durch den Ursprung, so ist der Reaktion durch einen Ansatz erster Ordnung bezüglich des organischen Eduktes sinnvoll. Da die Raumzeit und die Verweilzeit linear abhängig sind, kann die Auftragung auch gegen die Raumzeit erfolgen.

5.4 Partialoxidation von Methanol

5.4.1 *Unkatalysierte Reaktion von Methanol*

5.4.1.1 *Stabilitätsuntersuchung von Methanol*

Die Stabilitätsuntersuchung von Methanol in überkritischem Wasser ergab bei 450 °C, 30 MPa und Anteilen bis zu 40 % (mol mol⁻¹) Methanol nur minimalen Umsatz beim eingestellten Massenstrom von 50 g min⁻¹, der einer Verweilzeit von etwa 3 s entspricht. Es ist hierbei zu berücksichtigen, dass bei einer Feed-Zusammensetzung von bis zu 40 % (mol mol⁻¹) gearbeitet wurde und somit bei der Verweilzeitberechnung der Dichteeinfluss der organischen Komponente nicht mehr vernachlässigt werden kann. Der Umsatz betrug um 2 %, lediglich bei der höchsten Konzentration um 5 %. Als Reaktionsprodukte wurden Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff detektiert. Der bei diesen Versuchen erhaltene Gasstrom war allerdings so niedrig, dass der Mindestdurchfluss der Online-Analytik unterschritten wurde und die erhaltenen Werte für die Anteile von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid lediglich qualitativen Charakter haben. Wasserstoff konnte mittels Knallgasprobe nachgewiesen werden.

Als qualitatives Ergebnis ist festzustellen, dass Methanol bei Abwesenheit von Sauerstoff in überkritischem Wasser unter den Reaktionsbedingungen relativ stabil ist. Es werden lediglich Spuren von Wasserstoff, Formaldehyd, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid gebildet. Die Darstellung der Grafiken für Umsatz, Ausbeute und Selektivität sind im Anhang zu finden.

5.4.1.2 *Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Methanol-Oxidation*

Zur Untersuchung der partiellen Oxidation von Methanol wurden die in Abschnitt 4.6.2 beschriebenen Versuchsreihen durchgeführt. Aus den erhaltenen Messergebnissen wurden die Werte für Umsatz, Ausbeute und Selektivität nach den in Abschnitt 5.3 dargestellten Gleichungen berechnet. Es ist zu beachten, dass alle berechneten Selektivitäten und Ausbeuten auf Methanol bezogen sind, da ein Teil des eingesetzten Sauerstoffs zu Wasser reagiert und dadurch im Produktstrom nicht erfasst werden kann. Die Ergebnisse der unkatalysierten Reaktion werden im folgenden dargestellt, eine ausführliche tabellarische und grafische Darstellung der Versuchsergebnisse ist aus Gründen der Übersicht im Anhang zu finden.

Der Umsatz bezüglich Methanol war durch den unterstöchiometrisch zudosierten Sauerstoff je nach Verhältnis der beiden Stoffströme limitiert. Dies ist bei der Betrachtung der Umsatzwerte zu berücksichtigen. Als Hauptprodukte treten bei allen Versuchen Kohlenmonoxid und Formaldehyd, bei sauerstoffreicher Feed-Zusammensetzung auch Kohlendioxid auf. Als weitere Produkte wurden in diesen Versuchsreihen Ameisensäure und Ethandiol quantitativ erfasst. Wasserstoff konnte qualitativ durch eine Knallgasprobe nachgewiesen werden. Da außer Spuren von Methan keine weiteren Produkte nachgewiesen werden konnten, wurde der zu 100 % fehlende Volumenanteil des Reaktionsgases als Wasserstoff angenommen.

- *Temperatureinfluss*

Der Temperatureinfluss wurde in zwei Versuchsreihen mit konstantem Gesamt-massenstrom und mit konstanter Verweilzeit untersucht. Dabei wurde ein Methanol-Sauerstoff-Verhältnis von 16:1 gewählt, um die Partialoxidation zu begünstigen. Dies hat zur Folge, dass der höchstmögliche Methanol-Umsatz bei einem stöchiometrischen Bezug auf das Zielprodukt Formaldehyd auf 12,5 % begrenzt ist.

Sauerstoff wird in diesen Versuchsreihen praktisch vollständig umgesetzt. Der Umsatz von Methanol steigt mit der Temperatur sowohl bei konstantem Massenstrom als auch bei konstanter Verweilzeit von 11 auf nahezu 15 % an. Eine Überschreitung der Umsatzgrenze von 12,5 % ist mit der Bildung von Ethandiol zu erklären, da diese Reaktion einen geringeren Sauerstoffbedarf hat.

Die Selektivität bezüglich Formaldehyd erreicht bei moderater Temperatur und kurzer Verweilzeit rund 35 % und fällt mit steigender Temperatur bei konstantem Massenstrom auf 25 % ab. Dieser Trend ist bei konstanter Verweilzeit noch ausgeprägter, da der gegenläufige, dichtebedingte Verweilzeit-Effekt entfällt. Die mit zunehmender Temperatur sinkende Dichte führt bei konstantem Massenstrom zu abnehmender Verweilzeit. Bei einer Verweilzeit von 3 s und 22 MPa erreicht die Selektivität von Formaldehyd 40 %.

Ameisensäure verhält sich im Trend ähnlich wie Formaldehyd. Die Selektivität sinkt bei moderater Temperatur und 3 s Verweilzeit von nahe 20 auf 5 % ab. Die Bildung von Ethandiol setzt oberhalb von 425 °C verstärkt ein. Die Selektivität steigt von 5 bis auf 20 % bei hoher Temperatur an.

Auch die Bildung von Kohlenmonoxid wird von hohen Temperaturen begünstigt. Die Selektivität steigt von 20 bis auf über 40 % bei 500 °C an. Kohlendioxid wird durch den großen Überschuss von Methanol nur untergeordnet gebildet. Die Selektivität liegt konstant bei etwa 5 % und zeigt weder eine deutliche Abhängigkeit von der Verweilzeit noch vom Gesamtmassenstrom.

- *Druckeinfluss*

Zur Untersuchung des Druckeinflusses wurden ebenfalls zwei Versuchsreihen bei konstantem Gesamtmassenstrom und konstanter Verweilzeit durchgeführt. Das Methanol-Sauerstoff-Verhältnis wurde analog der Untersuchung des Temperatureinflusses zu 16:1 gewählt, wodurch der Umsatz von Methanol entsprechend auf 12,5 % begrenzt war.

Der Umsatz von Sauerstoff erfolgt bei allen Messungen außer bei der niedrigsten Verweilzeit ($< 0,1$ s) vollständig. Der Umsatz von Methanol steigt mit dem Druck von 11 auf 13 % an, da mit der Druckerhöhung eine Dichteerhöhung, die zu längeren Verweilzeiten führt, einhergeht. Bei konstanter Verweilzeit ist der Umsatz unabhängig vom Druck.

Die Selektivität von Formaldehyd fällt sowohl bei konstanter Verweilzeit mit zunehmendem Druck zugunsten der Selektivität von Ethandiol ab. Diese steigt entsprechend an und erreicht bei hohem Druck und hoher Verweilzeit etwa 15 %. Die abfallende Selektivität von Formaldehyd wird bei konstantem Gesamtmassenstrom noch deutlicher, da hierbei gleichzeitig die Verweilzeit steigt. Dagegen ergeben kurze Verweilzeiten < 1 s bei moderatem Druck Formaldehyd-Selektivitäten von über 40 %. Die Selektivitäten von Ameisensäure, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid sind bei konstanter Verweilzeit weitgehend unabhängig vom Druck. Kohlenmonoxid wird mit einer Selektivität von 40 %, Ameisensäure mit einer Selektivität von 5-10 % und Kohlendioxid mit 5 % Selektivität gebildet.

- *Konzentrationseinfluss*

Der Einfluss der Eduktkonzentrationen wurde in drei Versuchsreihen untersucht. Dazu wurden bei sonst konstanten Bedingungen die Konzentrationen von Methanol, von Sauerstoff und von beiden Edukten gleichzeitig bei gleichem Verhältnis variiert. In

diesen Versuchsreihen wurden durch die Variation der Eduktkonzentrationen Methanol-Sauerstoff-Verhältnisse von 1:1 bis 32:1 realisiert.

Der **Einfluss der Methanolkonzentration** wurde bei einem Sauerstoffanteil von 0,125 % (mol mol^{-1}) untersucht. Dabei wurde der Methanolanteil bis auf 4 % (mol mol^{-1}) erhöht. Im Anhang sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe gegen die Methanolkonzentration und gegen das Methanol-Sauerstoff-Verhältnis aufgetragen.

Die Umsätze von Sauerstoff erreichen in dieser Versuchsreihe nicht in allen Fällen 100 %. Beim niedrigsten Methanolgehalt von 0,125 % (mol mol^{-1}) und 425 °C wird lediglich ein Umsatz von 20 % erreicht. Mit steigendem Methanolgehalt steigt der Umsatz an und ist ab einem Methanol-Sauerstoff-Verhältnis von 8:1 vollständig. Eine Temperaturerhöhung führt zu einer Umsatzsteigerung, der vollständige Sauerstoff-Umsatz wird dann schon bei kleinerem Überschuss von Methanol erreicht.

Der Umsatz von Methanol steigt mit zunehmendem Methanolgehalt zusammen mit dem Sauerstoff-Umsatz an und durchläuft beim Erreichen des vollständigen Sauerstoff-Umsatzes ein Maximum. Danach fällt der Methanol-Umsatz aufgrund des weiter steigenden Methanol-Sauerstoff-Verhältnisses wieder ab. Das Maximum des Umsatzes liegt bei der niedrigsten Temperatur mit 21 % nahe dem maximal erreichbaren Wert von 25 % für das Methanol-Sauerstoff-Verhältnis von 8:1. Bei höheren Temperaturen verschiebt sich das Maximum zu niedrigeren Methanolgehalten, der Abstand zum maximal erreichbaren Umsatz vergrößert sich jedoch. Beim niedrigsten Methanolgehalt, der einem Verhältnis von 1:1 entspricht, wird mit 50 % lediglich die Hälfte des maximal möglichen Methanol-Umsatzes erreicht.

Die höchste Formaldehyd-Selektivität von 44 % wird bei 425 °C und einem Methanol-Sauerstoff-Verhältnis von 2:1 erhalten. Zunehmende Temperatur und steigende Methanolkonzentration verringern die Selektivität. Bei den Methanolanteilen, die das Umsatzmaximum zeigen, durchläuft die Selektivität von Formaldehyd ein Minimum. Niedriger Umsatz, hohe Verdünnung und moderate Temperaturen begünstigen die Formaldehyd-Selektivitäten.

Die Selektivität von Ameisensäure verhält sich im Trend ähnlich der Formaldehyd-Selektivität, die maximalen Werte werden mit 20 % bei niedrigen Konzentrationen und Temperaturen gefunden. Die Ethandiol-Selektivität steigt mit zunehmendem Methanolgehalt bis auf 20 % bei einem Verhältnis von 32:1 an, da für dessen Bildung weniger Sauerstoff benötigt wird. Kohlenmonoxid zeigt ein Selektivitätsmaximum im Bereich des Umsatzmaximums von Methanol, bei der höchsten Temperatur erreicht die Selektivität nahezu 60 %. Kohlendioxid erreicht der höchsten Temperatur von 475 °C und niedrigem Methanolgehalt Selektivitäten von maximal 15 %. Bei höherem Methanolgehalt sowie bei tieferen Temperaturen liegt die Selektivität immer unter 10 %.

Der **Einfluss der Sauerstoffkonzentration** wurde ebenfalls im Bereich von Methanol-Sauerstoff-Verhältnissen von 1:1 bis 32:1 untersucht. Jedoch wurde in dieser Versuchsreihe der Methanolanteil auf 2 % (mol mol^{-1}) konstant gehalten. Dies führte zu insgesamt höheren Gesamtkonzentrationen als in der Versuchsreihe zur Bestimmung des Einflusses der Methanolkonzentration. Dadurch wurden bei einigen Einstellungen instabile Betriebspunkte erreicht, wodurch die Streuung der Messwerte zunimmt. Andererseits war der Gasstrom bei kleinen Sauerstoffkonzentrationen sehr niedrig, wodurch die Online-Analytik die minimale Durchflussmenge erreichte. Im Anhang sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe gegen die Sauerstoffkonzentration sowie gegen das Methanol-Sauerstoff-Verhältnis aufgetragen.

Die Sauerstoff-Umsätze sind in dieser Reihe außer bei einem Methanol-Sauerstoff-Verhältnis von 1:1 vollständig, da im Bereich höherer Gesamtkonzentration gearbeitet wurde. Bei diesem Verhältnis ist eine Umsatzsteigerung mit zunehmender Temperatur zu erkennen, bei der höchsten Temperatur beträgt der Umsatz 95 %. Der Methanol-Umsatz steigt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt kontinuierlich an. Bei einem Methanol-Sauerstoff-Verhältnis von 1:1 und 475 °C werden 75 % erreicht.

Die Selektivität bezüglich Formaldehyd zeigt den schon in der vorhergehenden Versuchsreihe gefundenen Trend. Die höchsten Werte von 32 % werden auch hier bei der niedrigsten Temperatur und der niedrigsten Eduktkonzentration, die mit dem kleinsten Umsatz einhergeht, erhalten. Bei höheren Umsätzen fällt die Selektivität ab.

Einen ähnlichen Trend zeigen die Selektivitäten von Ameisensäure und Ethandiol. Jedoch wird bei höheren Temperaturen vermehrt Ethandiol gebildet. Die Selektivität von Kohlenmonoxid steigt zunächst mit zunehmendem Sauerstoffgehalt bis auf 63 % bei 475 °C an und fällt dann wieder ab. In diesem Bereich zeigt die Selektivität von Kohlendioxid einen deutlichen Anstieg, da das Methanol-Sauerstoff-Verhältnis durch den zunehmenden Sauerstoffanteil bis auf 1:1 abfällt.

Der **Einfluss der Gesamtkonzentration** wurde in einer Versuchsreihe durch Variation der beiden Eduktkonzentrationen bei einem gleichbleibenden Methanol-Sauerstoff-Verhältnis von 1:1 untersucht. Die Grenzbereiche sind auch in dieser Messreihe problematisch, da niedrige Gesamtkonzentrationen in sehr kleinen Gasströmen und hohe Eduktkonzentrationen in einem instabilen Betriebsverhalten des Reaktors resultieren.

Die Umsätze von Sauerstoff und Methanol steigen in ähnlichem Verlauf mit zunehmender Gesamtkonzentration an. Auch eine steigende Temperatur erhöht den Umsatz. Bei 475 °C liegt der Sauerstoff-Umsatz etwa 10 % über dem Methanol-Umsatz und beide laufen in eine Sättigung bei 80 und 90 %.

Die Selektivitäten von Formaldehyd und Ameisensäure zeigen einen ähnlichen Verlauf. Beide fallen mit zunehmender Gesamtkonzentration ab. Formaldehyd zeigt bei 425 °C die höchste Selektivität von 46 %, während die Selektivität von Ameisensäure in der gleichen Messung 22 % erreicht. Ethandiol konnte bei 425 und 450 °C nicht detektiert werden und war bei der höchsten Temperatur nur in Spuren vorhanden.

Kohlenmonoxid und Kohlendioxid zeigen in ihrem Selektivitätsverlauf jeweils ein Maximum. Bei moderaten Temperaturen ist Kohlenmonoxid begünstigt, dort werden maximal 60 % erreicht. Bei 475 °C gewinnt die Bildung von Kohlendioxid zunehmend an Bedeutung und erreicht mit 47 % Selektivität den gleichen Wert wie von Kohlenmonoxid.

- *Zusammenfassende Betrachtung*

Es zeigte sich, dass der Umsatz von Methanol mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Gehalt an Sauerstoff steigt. Ebenso führt eine Erhöhung des Methanolgehalts zu einer Umsatzsteigerung. Wird jedoch der vollständige Sauerstoffumsatz erreicht, so fällt der Umsatz bei weiterer Erhöhung des Methanolgehalts wieder ab.

Die Selektivität bezüglich Formaldehyd ist bei moderaten Bedingungen und entsprechend niedrigen Umsätzen hoch. Sie fällt mit zunehmender Temperatur, Eduktkonzentration, Verweilzeit und zunehmendem Druck ab. Ein ähnliches Verhalten zeigt die Selektivität von Ameisensäure. Diese fällt mit steigender Temperatur und Eduktkonzentration, zeigt sich jedoch unabhängig vom Druck. Ethandiol zeigt eine steigende Selektivität mit zunehmender Temperatur, Verweilzeit und zunehmendem Methanolgehalt, eine Erhöhung des Sauerstoffanteils führt zu einer Verminderung der Selektivität. Die Selektivität von Kohlenmonoxid erreicht ist in fast allen Einstellungen, besonders bei drastischen Bedingungen, die höchsten Werte. Sie nimmt mit steigender Temperatur, steigendem Methanolgehalt und steigender Verweilzeit zu. Kohlendioxid zeigt sich in seinem Selektivitätsverhalten unabhängig von Druck und Temperatur. Eine Erhöhung des Umsatzes und des Sauerstoffgehalts führen jedoch zu einem deutlichen Anstieg der Selektivität.

Tabelle 5-3 Übersicht der maximalen Selektivitäten bei der unkatalysierten Methanoloxidation in %.

Bedingungen	U_{Methanol}	$S_{\text{Formaldehyd}}$	$S_{\text{Ameisensäure}}$	$S_{\text{Ethandiol}}$	$S_{\text{Kohlenmonoxid}}$	$S_{\text{Kohlendioxid}}$
425 °C; 30 MPa; 50 g min ⁻¹ ; MeOH/O ₂ : 0,2/0,2	7,2	46,0	22,3	0,0	22,8	6,4
475 °C; 30 MPa; 50 g min ⁻¹ ; MeOH/O ₂ : 3,5/0,125	7,7	27,5	3,4	20,5	33,4	6,3
475 °C; 30 MPa; 50 g min ⁻¹ ; MeOH/O ₂ : 2,625/1	46,5	7,2	3,3	5,4	63,3	22,2
475 °C; 30 MPa; 50 g min ⁻¹ ; MeOH/O ₂ : 1,5/1,5	80,9	3,4	2,6	0,7	46,0	47,2

Tabelle 5-3 gibt einen Überblick über die erreichten Maximalwerte der Selektivitäten beim jeweiligen Umsatz und den eingestellten Bedingungen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Temperaturerhöhung zu einer Umsatzsteigerung führt. Dabei fallen die Selektivitäten von Formaldehyd und Ameisensäure, während die von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Ethandiol ansteigen. Eine Erhöhung des Druckes sowie eine Erhöhung der Verweilzeit machen sich in einer leichten Verschlechterung der Selektivität von Formaldehyd zugunsten der Selektivität von Ethandiol bemerkbar. Mit zunehmendem Methanolgehalt durchläuft der Umsatz ein Maximum, während mit zunehmendem Sauerstoffgehalt der Umsatz kontinuierlich ansteigt. In diesem Fall wird vermehrt Kohlendioxid gebildet.

Zunehmende Eduktkonzentrationen führen zu höherem Umsatz und somit zu Verschlechterung der Selektivitäten der Partialoxidationsprodukte zugunsten der Selektivitäten von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid.

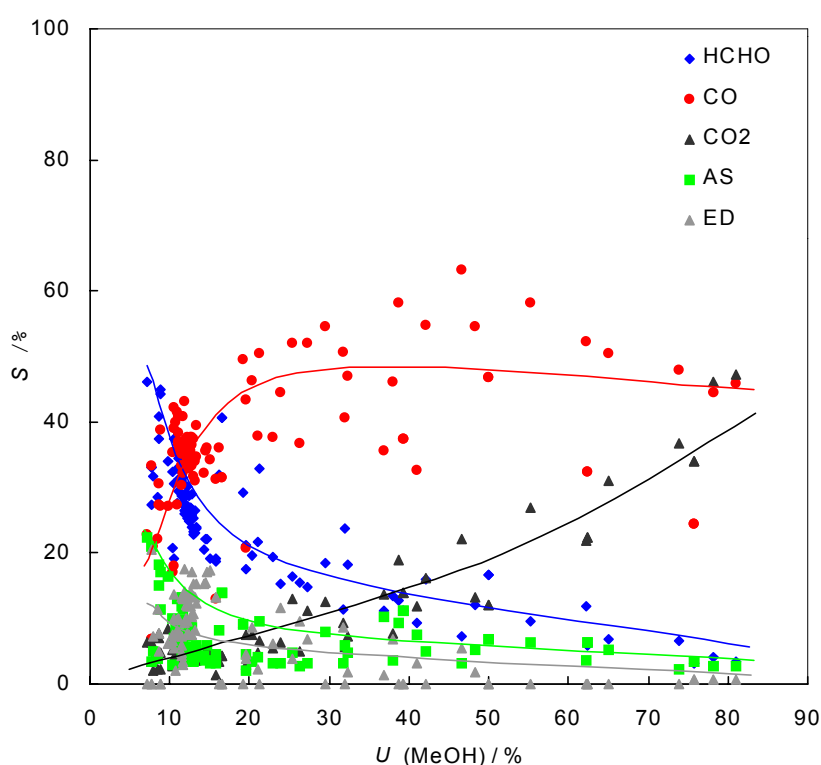


Abbildung 5-4 Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der unkatalysierten Methanol-Oxidation.

In Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der unkatalysierten Methanol-Oxidation, das in Abbildung 5-4 dargestellt ist, zeigt sich das typische Problem des Abfangens eines Zwischenproduktes. Nur bei sehr niedrigen Umsätzen von unter 10 % ist die Selektivität von Formaldehyd höher als die von Kohlenmonoxid und fällt mit zunehmendem Umsatz stark ab. Die Selektivität von Kohlenmonoxid steigt dagegen rasch an und bleibt bei Umsätzen über 25 % auf einem Niveau von etwa 50 %. Lediglich zu hohen Umsätzen hin fällt die Kurve leicht ab zugunsten der dort ansteigenden Selektivität von Kohlendioxid. Die Selektivitäten von Ameisensäure und Ethandiol zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die von Formaldehyd, liegen aber deutlich niedriger.

5.4.2 *Katalysierte Reaktion von Methanol*

Zur Untersuchung der partiellen Oxidation von Methanol an verschiedenen Heterogenkatalysatoren wurden die in Abschnitt 4.6.2 beschriebenen Versuchsreihen mit den dort aufgeführten Katalysatoren durchgeführt. Aus den erhaltenen Messergebnissen wurden die Werte für Umsatz, Selektivität und Raumzeitausbeute nach den in Abschnitt 5.3 dargestellten Gleichungen berechnet. Anschließend wurden die partiellen Reaktionsordnungen sowie die Einflüsse der Versuchsparameter auf die Aktivierungsenergie und das Aktivierungsvolumen bestimmt. Die Einflüsse der Katalysatoren werden im folgenden dargestellt, eine ausführliche tabellarische und grafische Darstellung der Versuchsergebnisse sind aus Gründen der Übersicht im Anhang zu finden.

5.4.2.1 *Einfluss des Katalysators auf die Methanol-Oxidation*

Der Sauerstoffumsatz steigt in diesen Versuchsreihen mit der Verweilzeit und der Temperatur. Bei drastischen Bedingungen werden 100 % erreicht. Der höchste Methanolumsatz wird ohne Katalysator erzielt. Bei moderaten Temperaturen liegen die Umsätze unter Verwendung eines Katalysators deutlich tiefer, während bei der höchsten Temperatur die Umsätze aller Versuchsreihen etwa das gleiche Niveau erreichen. Als Reaktionsprodukte konnten in diesen Versuchsreihen Formaldehyd, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid quantitativ erfasst werden. Die Analytik für die Bestimmung von Ethandiol und Ameisensäure stand zu dieser Zeit nicht zu Verfügung. Diese Produkte werden in der Darstellung der katalysierten Reaktion vernachlässigt.

Die Selektivität von Formaldehyd sinkt mit zunehmender Verweilzeit und zunehmendem Sauerstoffgehalt, bei mittleren Temperaturen wird die höchste Selektivität erreicht. Kupfer zeigt die schlechteste Selektivität für Formaldehyd, ohne Katalysator werden die höchsten Werte erreicht. Die günstigsten Bedingungen für hohe Selektivitäten sind moderate Temperaturen, kurze Verweilzeiten und die unkatalysierte Reaktion.

Die Selektivität von Kohlenmonoxid steigt mit zunehmender Temperatur und zunehmender Verweilzeit. Auch hier liefert die unkatalysierte Reaktion die höchsten Selektivitäten während Kupfer die niedrigsten aufweist. Die Selektivitäten der

Silber/Kupfer-Legierung liegen dazwischen. Kohlendioxid steigt ebenso wie Kohlenmonoxid mit zunehmender Verweilzeit, besonders auch mit steigendem Sauerstoffgehalt. Kupfer hat für Kohlendioxid deutlich die besten Selektivitätswerte, die Silber/Kupfer-Legierung und das Reaktormaterial Inconel[®] 625 zeigen niedrigere Werte und die niedrigsten Werte werden ohne Katalysator erreicht.

Wie in den Maximalwerten der Selektivitäten in Tabelle 5-4 gezeigt, vermindern Kupfer und die Silber/Kupfer-Legierung die Selektivität von Formaldehyd. Die höchsten Werte werden ohne Katalysator erreicht.

Tabelle 5-4 Übersicht der maximalen Selektivitäten bei der katalysierten Methanolveroxidation in %.

Bedingungen	Katalysator	U_{Methanol}	$S_{\text{Formaldehyd}}$	$S_{\text{Kohlenmonoxid}}$	$S_{\text{Kohlendioxid}}$
450 °C; 35 MPa; 25 g min ⁻¹ ; MeOH/O ₂ : 2/1	ohne	54,6	5,1	55,4	39,4
420 °C; 24 MPa; 150 g min ⁻¹ ; MeOH/O ₂ : 2/1	ohne	0,9	75,0	9,6	15,4
450 °C; 22 MPa; 25 g min ⁻¹ ; MeOH/O ₂ : 2/1	ohne	37,4	12,5	67,0	20,5
390 °C; 35 MPa; 50 g min ⁻¹ ; MeOH/O ₂ : 2/1	Cu-Stäbe	9,1	1,4	0,0	98,6

Mit der Silber/Kupfer-Legierung werden ähnlich hohe Selektivitäten für Kohlenmonoxid erreicht wie bei der unkatalysierten Reaktion. Kupfer hat bei Formaldehyd und Kohlenmonoxid die niedrigsten Selektivitäten, bei Kohlendioxid jedoch die höchsten.

Beim Vergleich der Selektivitäts-Umsatz-Diagramme (Abbildung 5-5 bis Abbildung 5-9) wird deutlich, welche Einflüsse die verwendeten Katalysatoren im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion auf die Oxidation von Methanol haben. Diese Diagramme enthalten die Messpunkte der Versuchsreihen zur Temperaturvariation bei einem konstantem Methanol-Sauerstoff-Verhältnis von 2. Es sind klare Tendenzen im Selektivitäts-Umsatz-Verhalten zu erkennen, die durch die durchgezogenen Linien angedeutet werden.

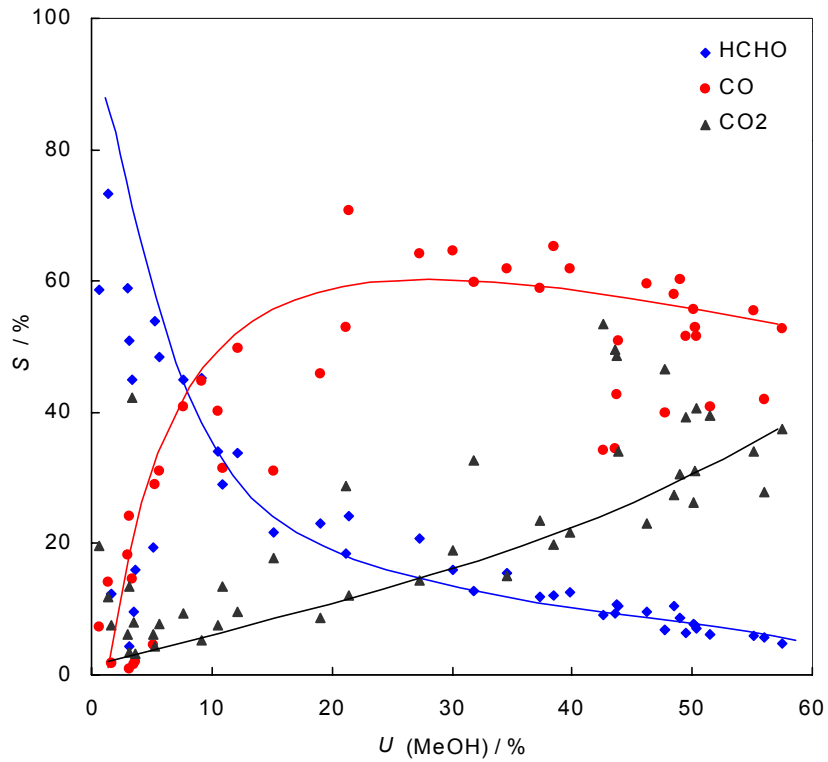


Abbildung 5-5 Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der Methanol-Oxidation, Methanol-Sauerstoff-Verhältnis: 2, Versuchsreihen zur katalysierten Reaktion, zum Vergleich ohne Katalysator.

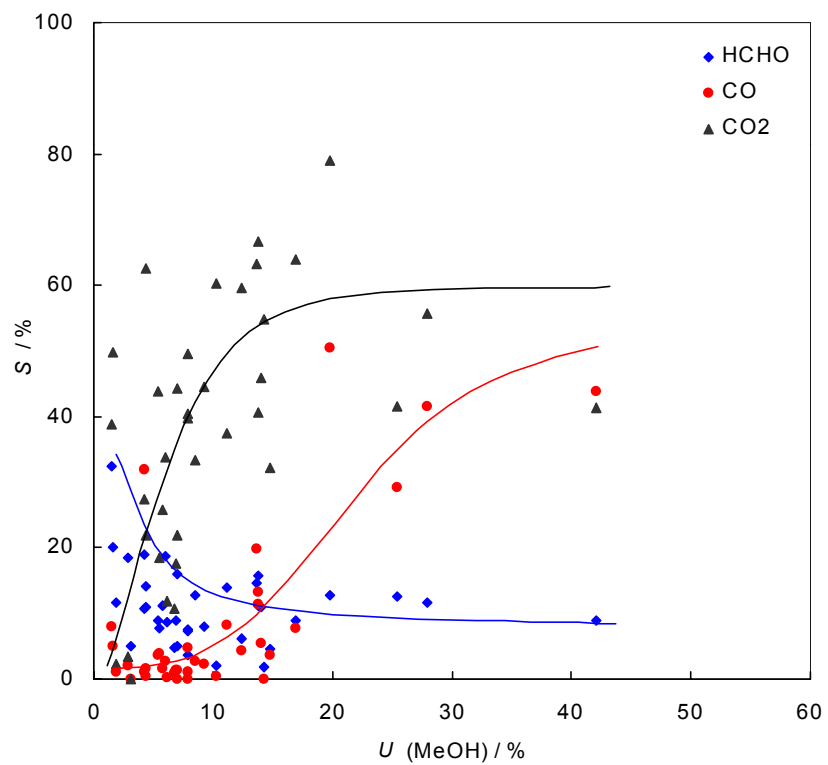


Abbildung 5-6 Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der Methanol-Oxidation bei Verwendung von Spänen des Reaktormaterials Inconel® 625, Methanol-Sauerstoff-Verhältnis: 2.

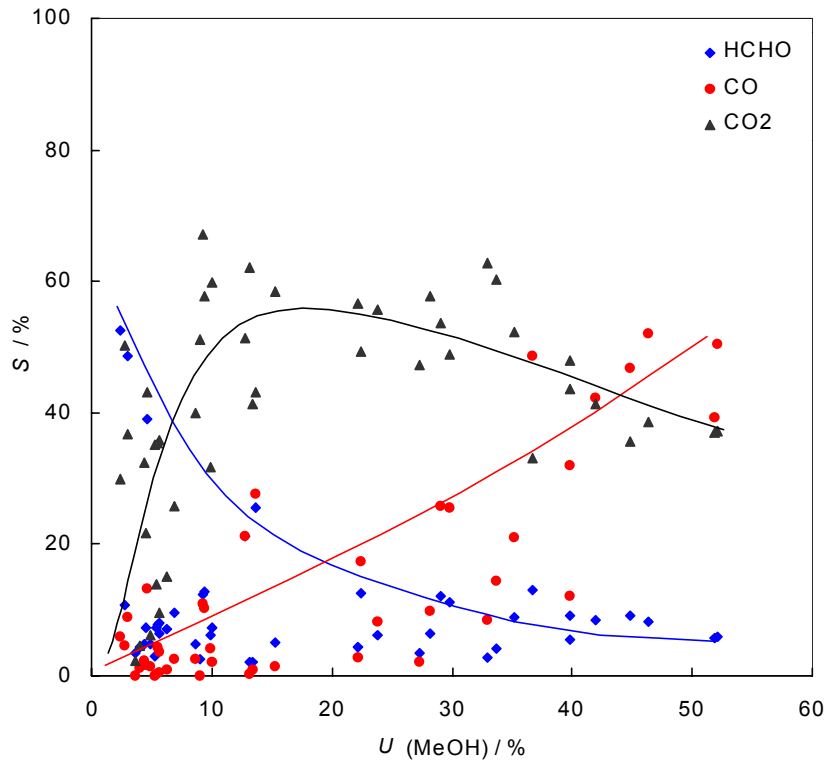


Abbildung 5-7 Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der Methanol-Oxidation bei Verwendung von Cu-Bleichen als Katalysator, Methanol-Sauerstoff-Verhältnis: 2.

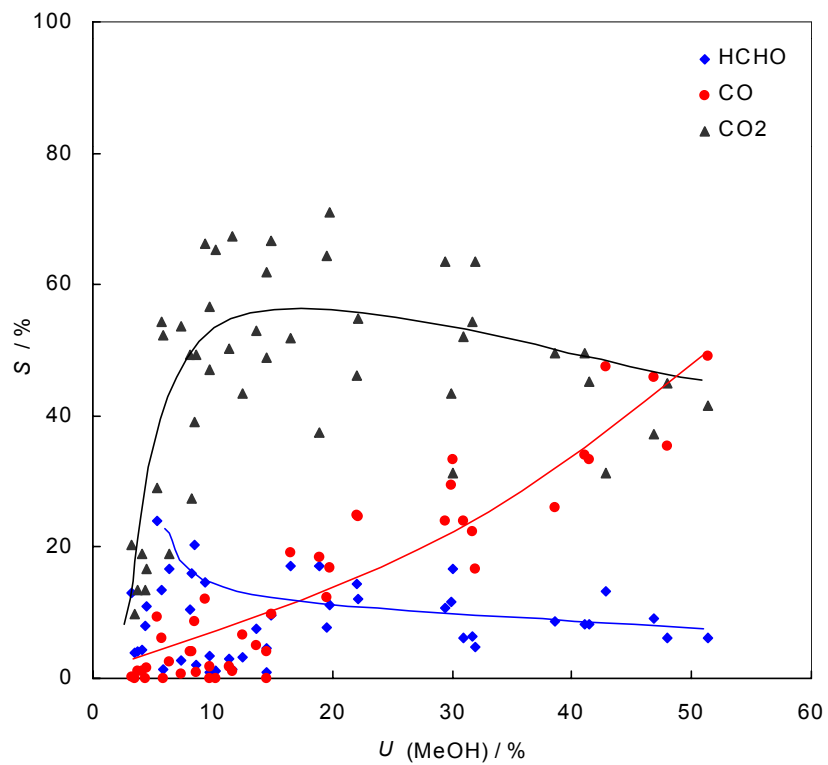


Abbildung 5-8 Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der Methanol-Oxidation bei Verwendung von Cu-Stäben als Katalysator, Methanol-Sauerstoff-Verhältnis: 2.

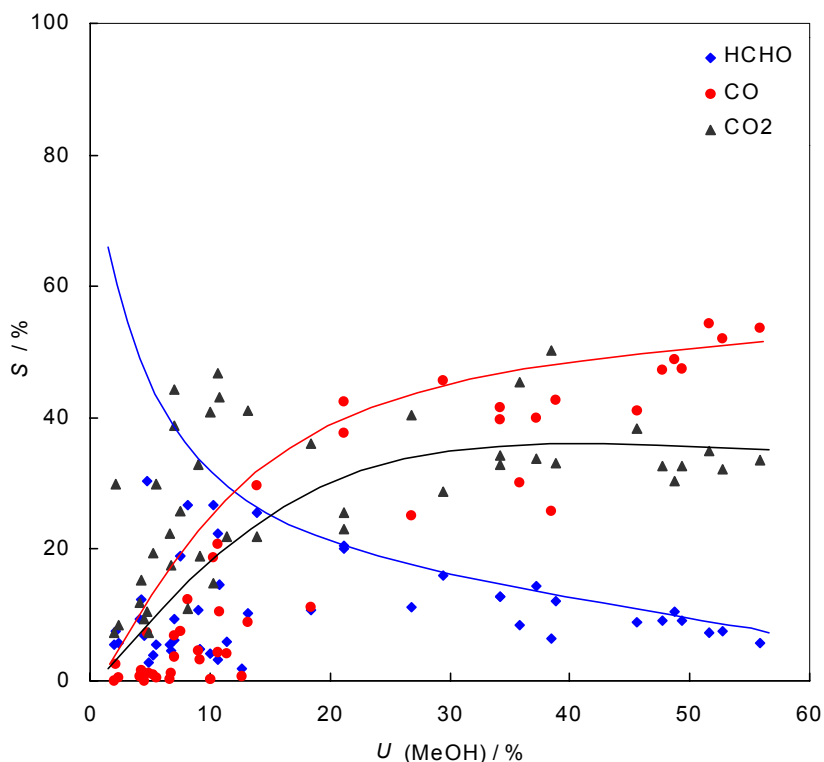


Abbildung 5-9 Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der Methanol-Oxidation bei Verwendung von Ag/Cu-Bleichen als Katalysator, Methanol-Sauerstoff-Verhältnis: 2.

Im Falle der unkatalysierten Reaktion ist bei sehr kleinen Umsätzen die höchste Selektivität bezüglich Formaldehyd zu verzeichnen. Diese fällt jedoch stark mit dem Umsatz ab. Die Selektivität von Kohlendioxid steigt dagegen langsam mit dem Umsatz an, während die Selektivität von Kohlenmonoxid sehr schnell auf hohe Werte ansteigt und danach langsam abfällt. Das Reaktormaterial Inconel[®] 625 erhöht die Selektivität von Kohlendioxid drastisch, schon bei niedrigen Umsätzen steigt diese stark an. Die Selektivität von Formaldehyd wird im Gegenzug deutlich vermindert. Kohlenmonoxid wird erst bei höheren Umsätzen vermehrt gebildet. Sehr deutlich ist zu sehen, wie auch die beiden Kupfer-Katalysatoren die Bildung von Kohlendioxid begünstigen, die Selektivität steigt ebenso wie bei Inconel[®] 625 stark an und fällt danach leicht ab. Bei Umsätzen von mehr als 45 % wird jedoch wieder mehr Kohlenmonoxid als Kohlendioxid gebildet. Der Silber-Kupfer-Katalysator zeigt hingegen auch schon bei niedrigen Umsätzen sowohl eine hohe Kohlendioxid- als auch eine hohe Kohlenmonoxid-Selektivität, hier nehmen die beiden Selektivitäten einen ähnlichen Verlauf. Die Selektivität von Kohlenmonoxid liegt jedoch immer höher als die von Kohlendioxid.

5.4.2.2 Partielle Reaktionsordnungen der Methanol-Oxidation

Die Ermittlung der partiellen Reaktionsordnungen von Methanol und Sauerstoff erfolgte, wie in Abschnitt 5.3 beschrieben, zuerst für Sauerstoff auf direktem Weg und danach für Methanol mittels einer indirekten Methode. Dieses Verfahren wurde gewählt, da Sauerstoff zur Steigerung der Selektivität meist unterstöchiometrisch eingesetzt und dadurch erheblich umgesetzt wurde. Somit ist die Annahme eines konstanten Sauerstoffanteils vor und nach der Reaktion zur Bestimmung der partiellen Reaktionsordnung von Methanol auf direktem Weg nicht gerechtfertigt. Methanol hingegen kann bei einer Variation des Sauerstoffanteils aufgrund des geringen Umsatzes als konstant angesehen werden. Da in der Literatur für die Oxidation von Methanol in überkritischem Wasser bereits kinetische Daten vorhanden sind und diese auf eine Reaktionsordnung von 0 für Sauerstoff und 1 für Methanol hindeuten, erschien diese Vorgehensweise sinnvoll.

Die partielle Reaktionsordnung von Sauerstoff wurde aus den Versuchsreihen zur Druck-Massenstrom-Variation bei unterschiedlichen Eingangskonzentrationen von Sauerstoff berechnet. Nach Gleichung (5-35) wurde die Reaktionsordnung direkt durch Ermittlung der Steigung in der Auftragung $\ln r$ gegen $\ln x(\text{O}_2)$ erhalten. Für drei Gesamtmassenströme wurde je bei fünf Drücken die Reaktionsordnung ermittelt. Tabelle 5-5 zeigt die gemittelten Werte der Reaktionsordnung für Sauerstoff für verschiedene Katalysatoren und ohne Katalysator. Eine ausführliche Darstellung aller erhaltenen Werte ist im Anhang zu finden.

Tabelle 5-5 Partielle Reaktionsordnungen b für Sauerstoff bei unterschiedlichen Gesamtmassenströmen.

$T = 420 \text{ °C}$	$b (150 \text{ g min}^{-1})$	$b (50 \text{ g min}^{-1})$	$b (25 \text{ g min}^{-1})$	b (gemittelt)
ohne Katalysator	-0,2	0,0	0,1	0,0
Cu-Bleche	0,2	0,4	0,4	0,3
Ag/Cu-Bleche	-0,1	0,2	0,2	0,1

Die erhaltenen partiellen Reaktionsordnungen ohne den Einsatz eines Katalysators liegen sehr nahe bei 0. Für die weiteren Berechnungen wird hierbei der Wert 0 für die partielle Reaktionsordnung von Sauerstoff verwendet. Die etwas höheren Werte bei

Verwendung der Silber-Kupfer-Legierung und des Kupfers können als Hinweise auf weitere Reaktionen, wie Korrosion der Katalysatoren, gedeutet werden. Der mit abnehmendem Gesamtmassenstrom zu verzeichnende Anstieg der Werte für die partielle Reaktionsordnung ist möglicherweise auch mit diesen bei höheren Verweilzeiten stärkeren Korrosionsphänomenen zu erklären. Es werden für die weiteren Berechnungen die Werte 0,3 im Falle der Cu-Katalysatoren und 0,1 im Falle der Silber-Kupfer-Legierung als partielle Reaktionsordnung von Sauerstoff verwendet.

Das Vorliegen einer partiellen Reaktionsordnung von 1 für Methanol wurde indirekt durch eine Auftragung gemäß Gleichung (5-36), die für einen ideal durchmischten, kontinuierlich betriebenen Rührkessel gilt, bestätigt. In der Literatur gibt es bereits Hinweise für ein Vorliegen dieser Reaktionsordnung für Methanol bei der Oxidation in überkritischem Wasser. Zu diesen Berechnungen wurden sowohl die Daten der Druck-Temperatur-Variation als auch die der Druck-Stöchiometrie-Variation herangezogen.

Bei Auftragung von $\frac{U}{100-U}$ gegen die Raumzeit ergeben sich für jeden der fünf Drücke Ursprungsgeraden bei drei Temperaturen bzw. bei drei Feed-Zusammensetzungen. Dabei fällt auf, dass die Werte des höchsten Druckes bei 35 MPa von diesen Geraden abweichen. Dies ist damit zu erklären, dass hierbei jeweils die höchste Verweilzeit und entsprechend der höchste Umsatz zu verzeichnen ist. Die Annahme einer konstanten Sauerstoffkonzentration ist in diesen Messpunkten nicht mehr zulässig. Daher wurden diese Werte für die Regression nicht verwendet.

In Tabelle 5-6 sind die von 22 bis 30 MPa gemittelten Regressionsdaten bei den verschiedenen Temperaturen und in Tabelle 5-7 die von 22 bis 30 MPa gemittelten Regressionsdaten bei verschiedenen Feed-Zusammensetzungen dargestellt. In diesem Bereich wurde für alle Katalysatoren das Vorliegen einer Reaktionsordnung von 1 bezüglich Methanol bestätigt. Eine ausführliche Darstellung aller erhaltenen Werte ist im Anhang zu finden.

Tabelle 5-6 Achsenabschnitte $\frac{U}{100\%-U}$ und Bestimmtheitsmaße R^2 zur Ermittlung der Reaktionsordnung für Methanol bei unterschiedlichen Temperaturen.

$\frac{x(\text{CH}_3\text{OH})}{x(\text{O}_2)} = 2$	390 °C		420 °C		450 °C		gemittelt	
	$\frac{U}{100-U}$	R^2	$\frac{U}{100-U}$	R^2	$\frac{U}{100-U}$	R^2	$\frac{U}{100-U}$	R^2
ohne Katalysator	-0,06	0,87	-0,04	0,96	0,05	0,95	-0,02	0,92
Inconel® 625	0,01	0,80	0,04	0,92	-	-	0,02	0,86
Cu-Bleche	0,03	0,91	0,02	0,91	-0,03	0,96	0,01	0,93
Cu-Stäbe	0,02	0,96	0,00	0,97	0,06	0,91	0,03	0,95
Ag/Cu-Bleche	0,03	0,92	-0,03	0,98	0,00	0,92	0,00	0,94

Tabelle 5-7 Achsenabschnitte $\frac{U}{100-U}$ und Bestimmtheitsmaße R^2 zur Ermittlung der Reaktionsordnung für Methanol bei unterschiedlichen Stöchiometrien ($\frac{x(\text{CH}_3\text{OH})}{x(\text{O}_2)}$).

T = 420 °C	16		8		4		gemittelt	
	$\frac{U}{100-U}$	R^2	$\frac{U}{100-U}$	R^2	$\frac{U}{100-U}$	R^2	$\frac{U}{100-U}$	R^2
ohne Katalysator	0,03	0,70	0,04	0,66	0,05	0,88	0,04	0,75
Cu-Bleche	0,04	0,59	0,00	0,93	0,01	0,89	0,02	0,80
Ag/Cu-Bleche	0,02	0,85	0,02	0,83	-0,01	0,74	0,01	0,81

In Tabelle 5-8 sind die Werte der partiellen Reaktionsordnungen, die zu weiteren Berechnungen verwendet wurden, zusammengestellt. Die von 0 unterschiedlichen Reaktionsordnungen in Falle der Katalysatoren steht möglicherweise mit Korrosionserscheinungen der Katalysatorproben in Zusammenhang. Da diese Phänomene aber unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen nicht von der eigentlichen Reaktion zu trennen sind, wurden die Reaktionsordnungen wie berechnet verwendet.

Tabelle 5-8 Partielle Reaktionsordnungen von Methanol a und Sauerstoff b für weitere Berechnungen.

Katalysator	a	b
ohne Katalysator, Inconel® 625	1,0	0,0
Kupfer	1,0	0,3
Silber-Kupfer	1,0	0,1

5.4.2.3 Aktivierungsenergien und -volumina der Methanol-Oxidation

Die Berechnung der Aktivierungsenergien und Aktivierungsvolumina erfolgte durch die mathematische Auswertung der Gleichungen (3-4) und (3-10). Auf eine grafische Auftragung wurde verzichtet, da diese keine weiteren Informationen beinhaltet.

Die Aktivierungsenergien wurden aus den Druck-Temperatur-Variationsreihen bei verschiedenen Massenströmen bestimmt. Für jeden der Katalysatoren konnte so ein Wert der Aktivierungsenergie für drei verschiedene Massenströme bei je fünf Drücken berechnet werden. Zudem wurden die Berechnungen sowohl auf den Umsatz Methanol bezogen als auch auf den von Sauerstoff bezogen durchgeführt. In den folgenden Abbildungen und Tabellen sind jeweils die diesbezüglich gemittelten Werte dargestellt.

In Tabelle 5-9 sind die berechneten Aktivierungsenergien ohne die Verwendung eines Katalysators in Abhängigkeit von Druck und Gesamtmassenstrom gezeigt. Die Abnahme des Massenstromes ist entgegengesetzt proportional zur Zunahme der Verweilzeit und bewirkt eine deutliche Erniedrigung der Aktivierungsenergie vor allem bei moderaten Drücken. Bei höheren Drücken ist dieser Effekt weniger ausgeprägt. Die Zunahme des Druckes geht aufgrund der Dichte ebenfalls mit einer Erhöhung der Verweilzeit einher und bewirkt ebenfalls eine drastische Abnahme der Aktivierungsenergie. Die Dichte nimmt zwischen 22 MPa und 35 MPa bei 420 °C etwa um den Faktor 3 ab und die Verweilzeit um den entsprechenden Faktor zu. Im Vergleich mit der Variation des Gesamtmassenstromes, der einem Faktor von 6 in der Verweilzeit entspricht, nehmen die Aktivierungsenergien bei der Druckvariation dennoch stärker ab, was nur als Druckeinfluss auf die Aktivierungsenergie gedeutet werden kann. Niedrige Aktivierungsenergien werden folglich bei niedrigen Verweilzeiten und hohen Drücken erreicht.

Tabelle 5-9 Aktivierungsenergien ohne Katalysator in kJ mol^{-1} bei unterschiedlichen Drücken und Massenströmen, $\frac{x(\text{CH}_3\text{OH})}{x(\text{O}_2)} = 2$.

Massenstrom in g min^{-1}	22 MPa	24 MPa	26 MPa	30 MPa	35 MPa	gemittelt
150	139	75	46	47	4	62
50	124	60	47	23	9	53
25	37	27	16	3	7	18
gemittelt	100	54	37	25	7	44

Bei der Verwendung von Katalysatoren erreichen die Aktivierungsenergien insgesamt weniger extreme Werte, diese liegen im Bereich von 30 bis 80 kJ mol⁻¹ wie aus Tabelle 5-10 hervorgeht. Den Werten ist zu entnehmen, dass bei Verwendung der Cu-Bleche ein leichter Anstieg der Aktivierungsenergien mit zunehmender Verweilzeit und mit zunehmendem Druck stattfindet. Im Mittel über alle gemessenen Werte liegt die Aktivierungsenergie bei Verwendung der Cu-Bleche sogar höher als im unkatalysierten Fall. Die anderen untersuchten Katalysatoren und auch Inconel[®] 625 zeigen eine sehr ähnliche Tendenz, wobei bei Verwendung des Reaktormaterials Inconel[®] 625 die niedrigsten Werte auftreten.

Tabelle 5-10 Aktivierungsenergien bei Verwendung von verschiedenen Katalysatoren in kJ mol⁻¹ bei unterschiedlichen Drücken und Massenströmen, $\frac{x(\text{CH}_3\text{OH})}{x(\text{O}_2)} = 2$.

Katalysator	Massenstrom in g min ⁻¹	22 MPa	24 MPa	26 MPa	30 MPa	35 MPa	gemittelt
Inconel [®] 625	150	39	29	18	59	46	38
	50	42	26	10	35	97	42
	25	-16	9	12	44	21	14
	gemittelt	22	21	13	46	55	31
Cu-Bleche	150	27	27	30	47	80	42
	50	41	55	62	77	92	65
	25	68	63	66	81	86	73
	gemittelt	45	49	53	68	86	60
Cu-Stäbe	150	21	65	38	88	64	55
	50	23	36	49	76	49	47
	25	45	48	40	62	79	55
	gemittelt	30	50	42	75	64	52
Ag/Cu-Bleche	150	29	92	54	85	89	70
	50	64	52	66	83	78	69
	25	66	52	51	65	61	59
	gemittelt	53	66	57	78	76	66

In Abbildung 5-10 ist der Verlauf der Aktivierungsenergie ohne Katalysator in Abhängigkeit von Gesamtmassenstrom und Druck dem Verlauf bei Verwendung von Cu-Blechen gegenübergestellt.

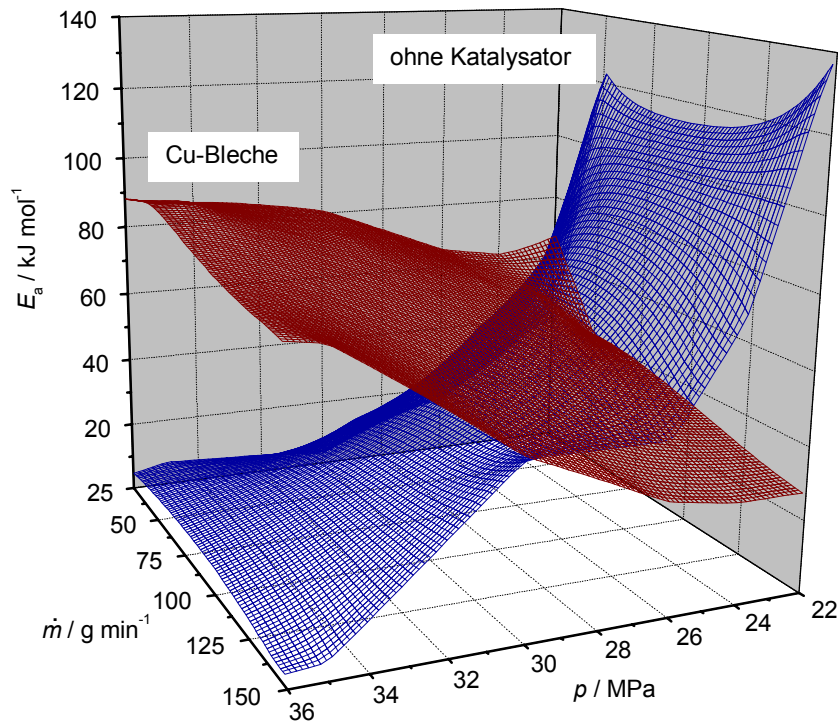


Abbildung 5-10 Verlauf der Aktivierungsenergie ohne Katalysator und mit Cu-Blechen in Abhängigkeit vom Gesamtmassenstrom und vom Druck.

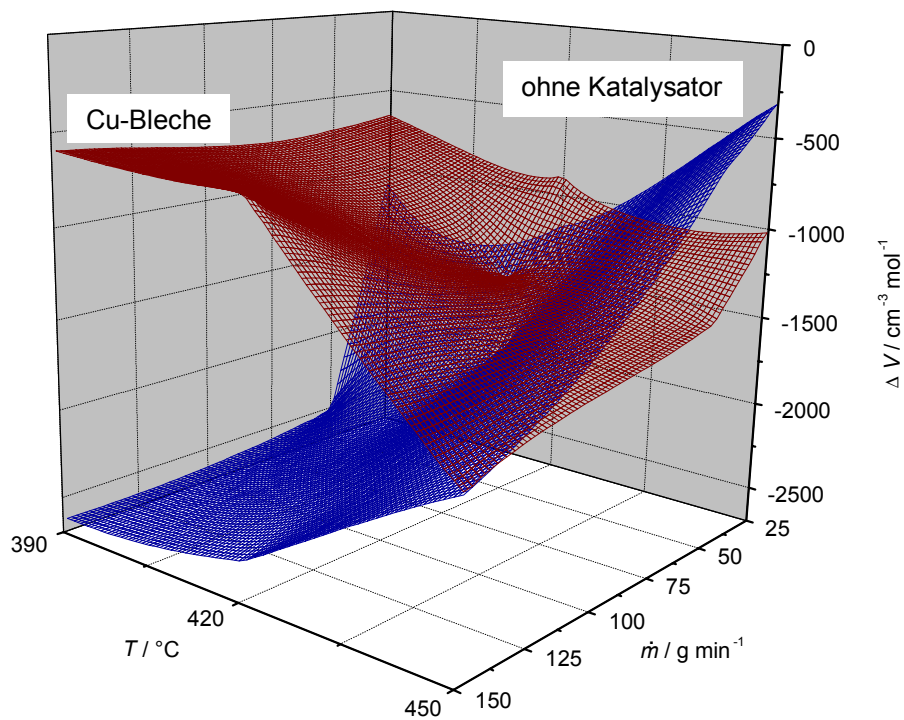


Abbildung 5-11 Verlauf der Aktivierungsvolumina ohne Katalysator und mit Cu-Blechen in Abhängigkeit vom Gesamtmassenstrom und von der Temperatur.

Die Aktivierungsvolumina wurden sowohl aus den Druck-Temperatur-Variationsreihen als auch aus den Druck-Stöchiometrie-Variationsreihen jeweils bei verschiedenen Massenströmen bestimmt. Für die verschiedenen Katalysatoren konnte so ein Wert des Aktivierungsvolumens für drei verschiedene Massenströme bei je drei Temperaturen und zusätzlich bei drei Feed-Zusammensetzungen berechnet werden. Zudem wurden die Berechnungen, wie bei der Berechnung der Aktivierungsenergien, sowohl auf den Umsatz von Methanol als auch auf den von Sauerstoff bezogen durchgeführt. In den folgenden Abbildungen und Tabellen sind jeweils die diesbezüglich gemittelten Werte verwendet.

Tabelle 5-11 Aktivierungsvolumina ohne Katalysator in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ bei unterschiedlichen Temperaturen und Massenströmen, $\frac{x(\text{CH}_3\text{OH})}{x(\text{O}_2)} = 2$.

Massenstrom in g min^{-1}	390 °C	420 °C	450 °C	gemittelt
150	-2628	-2493	-1793	-2305
50	-2521	-1832	-614	-1656
25	-1066	-1171	-308	-848
gemittelt	-2072	-1832	-905	-1603

Alle gemessenen Aktivierungsvolumina liegen im negativen Bereich. Dabei erreichen die Werte zum Teil sehr hohe Beträge, wie sie in überkritischen Medien häufig beobachtet werden. Bei der Interpretation dieser Werte ist daher der starke Lösungsmiteinfluss zu berücksichtigen.

Die Aktivierungsvolumina ohne Katalysator zeigen ähnlich wie bei den Aktivierungsenergien einen Verlauf der dem bei Verwendung eines Katalysators entgegengesetzt ist. Auch werden ohne Katalysator extremere Werte erreicht. Wie der Tabelle 5-11 zu entnehmen ist, werden bei moderaten Temperaturen und hohem Massenstrom die höchsten Beträge erreicht. Dort liegen die Aktivierungsvolumina im Bereich von $-2500 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$. Mit steigender Temperatur und sinkendem Massenstrom fällt das Aktivierungsvolumen ab. Bei 450 °C und 25 g min^{-1} liegt das Aktivierungsvolumen im Bereich von $300 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$.

Tabelle 5-12 Aktivierungsvolumina bei Verwendung verschiedener Katalysatoren in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ bei unterschiedlichen Temperaturen und Massenströmen, $\frac{x(\text{CH}_3\text{OH})}{x(\text{O}_2)} = 2$.

Katalysator	Massenstrom in g min^{-1}	390 °C	420 °C	450 °C	gemittelt
Inconel® 625	150	-749	-1074	-935	-919
	50	-204	-1250	-925	-793
	25	-545	-751	--	-648
	gemittelt	-499	-1025	-930	-787
Cu-Bleche	150	-598	-622	-1780	-1000
	50	-701	-1404	-1430	-1178
	25	-657	-874	-1004	-845
	gemittelt	-652	-966	-1405	-1008
Cu-Stäbe	150	-797	-1658	-1800	-1418
	50	-489	-1139	-1970	-1199
	25	-1036	-1069	-859	-988
	gemittelt	-774	-1289	-1543	-1202
Ag/Cu-Bleche	150	-687	-1473	-1863	-1341
	50	-893	-1141	-1255	-1096
	25	-605	-1458	-717	-927
	gemittelt	-728	-1357	-1278	-1121

Tabelle 5-13 Aktivierungsvolumina in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ bei unterschiedlichen Stöchiometrien ($\frac{x(\text{CH}_3\text{OH})}{x(\text{O}_2)}$), $T = 420 \text{ °C}$.

Katalysator	Massenstrom in g min^{-1}	16	8	4	gemittelt
ohne	150	-1120	-1750	-1847	-1572
	50	-470	-1762	-1139	-1124
	25	-187	-353	-693	-411
	gemittelt	-592	-1288	-1226	-1035
Cu-Bleche	150	-2442	-1908	-2567	-2306
	50	-2830	-2391	-2234	-2485
	25	-347	-458	-755	-520
	gemittelt	-1873	-1586	-1852	-1770
Ag/Cu-Bleche	150	-2329	-2426	-2356	-2371
	50	-551	-466	-737	-585
	25	-480	-554	-502	-512
	gemittelt	-1120	-1149	-1199	-1156

Bei Verwendung eines Katalysators liegt die überwiegende Anzahl der Werte für das Aktivierungsvolumen zwischen -500 und $-1500 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Bei Verwendung der Cu- und Ag-Cu-Katalysatoren ist eine Zunahme des Betrags des Aktivierungsvolumens mit steigender Temperatur festzustellen. In Abbildung 5-11 ist der Verlauf des Aktivierungsvolumens bei Verwendung von Cu-Blechen dem gegensätzlichen Verlauf ohne Katalysator in Abhängigkeit von Massenstrom und Temperatur gegenüber gestellt. Inconel[®] 625 zeigt diesbezüglich keine einheitliche Tendenz. Eine Verringerung des Massenstromes führt bei allen Katalysatoren zu niedrigeren Beträgen des Aktivierungsvolumens. Diese Tendenz ist verstärkt bei hohen Temperaturen festzustellen.

Die in Tabelle 5-13 gezeigte Variation des Methanol-Sauerstoff-Verhältnisses führt bei Verwendung eines Katalysators zu keiner signifikanten Änderung der Aktivierungsvolumina. Ohne Katalysator ist eine leichte Abnahme des Betrags des Aktivierungsvolumens mit zunehmendem Methanol-Sauerstoff-Verhältnis zu verzeichnen. Auch in dieser Versuchsreihe zeigt sich die deutliche Abnahme des Betrags des Aktivierungsvolumens mit abnehmendem Massenstrom.

Tabelle 5-14 gibt abschließend einen Überblick über die erhaltenen, gemittelten Werte für Aktivierungsenergie und Aktivierungsvolumen bei Verwendung verschiedener Katalysatoren und ohne Katalysator. Die Größenordnung der Aktivierungsenergie spricht dabei deutlich für eine katalysierte Reaktion, auch ohne Katalysator. Dies ist durch Wandkatalyse zu erklären.

Tabelle 5-14 Gemittelte Aktivierungsenergien E_a in kJ mol^{-1} und Aktivierungsvolumina $\Delta V^{\neq 0}$ in $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei verschiedenen Katalysatoren, $\frac{x(\text{CH}_3\text{OH})}{x(\text{O}_2)} = 2$.

Katalysator	ohne	Inconel [®] 625	Cu-Bleche	Cu-Stäbe	Ag/Cu-Bleche
E_a , gemittelt	44	31	60	52	66
$\Delta V^{\neq 0}$, gemittelt	-1603	-787	-1008	-1202	-1121

5.5 Partialoxidation von Methan

5.5.1 *Unkatalysierte Reaktion von Methan*

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Verhalten von Methan in reinem überkritischen Wasser nicht weiter untersucht, da die Stabilität von Methan unter diesen Bedingungen, wie in Abschnitt 4.6.3.1 dargestellt, ausreichend bekannt ist.

5.5.1.1 *Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Methan-Oxidation*

Zur Untersuchung der partiellen Oxidation von Methan wurden die in Abschnitt 4.6.3 beschriebenen Versuchsreihen durchgeführt. Die Ergebnisse der Methanol-Oxidation zeigten, dass die unkatalysierte Reaktion einen erheblichen Anteil an der Gesamtreaktion ausmacht und nicht von der katalysierten Reaktion zu trennen ist. Daher wurde bei der Untersuchung der Partialoxidation von Methan verstärkt die unkatalysierte Reaktion untersucht. Aus den Versuchsreihen ohne die Verwendung eines Katalysators wurden die Gesamtreaktionsordnung, die partiellen Reaktionsordnungen sowie die Aktivierungsenergien und -volumina bestimmt. In den Versuchsreihen zur heterogen katalysierten Reaktion wurden dann in erster Linie die Einflüsse der Katalysatoren auf Umsatz und Selektivität herausgearbeitet.

Im folgenden sollen zunächst die Einflüsse der Versuchsparameter auf Umsatz, Selektivität und Ausbeute bei der unkatalysierten Reaktion vorgestellt werden. Wie bei der Auswertung der Versuchsergebnisse der Methanol-Oxidation sind auch hier die Umsätze stets auf die organische Komponente bezogen. Daher ist jeweils eine Umsatzlimitierung von Methan durch den zur Verfügung stehenden Sauerstoff gegeben. Eine ausführliche tabellarische und grafische Darstellung der Versuchsergebnisse ist aus Gründen der Übersicht im Anhang zu finden.

Der Umsatz von Methan ist im Vergleich zum Methanol-Umsatz bei der Untersuchung der Methanol-Oxidation relativ gering. Der Umsatz von Sauerstoff variiert von gering bei niedrigen Temperaturen bis vollständig bei hohen Temperaturen. Als Reaktionsprodukte wurden lediglich Methanol, Formaldehyd, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid detektiert.

- *Temperatureinfluss*

Der Temperatureinfluss wurde analog den Versuchen zur Methanol-Oxidation in zwei Versuchsreihen mit konstantem Gesamtmassenstrom und mit konstanter Verweilzeit untersucht. Dabei wurde ein Methan-Sauerstoff-Verhältnis von 16:1 gewählt, um die Partialoxidation im Vergleich zur Totaloxidation zu begünstigen. Der maximale Methan-Umsatz ist in Bezug auf das Zielprodukt Methanol entsprechend auf 12,5 % limitiert.

Der Sauerstoffverbrauch ist je nach Temperatur gering bis vollständig. Die Reaktion „startet“ bei einer Temperatur von etwa 425 °C, darunter findet kaum Umsatz statt. Oberhalb dieser Temperatur steigt der Sauerstoff-Umsatz steil an und erreicht nahezu 100 %. Der Methanol-Umsatz steigt mit zunehmender Temperatur von nahe 0 auf etwa 5 % an.

Die Selektivität bezüglich Methanol erreicht bei 375 °C und dementsprechend niedrigen Umsätzen eine Selektivität von bis zu 24 %. Mit zunehmender Temperatur, besonders nach dem „Starten“ der Reaktion nimmt die Selektivität auf bis zu 7 % ab. Besonders stark sinkt auch die Selektivität bezüglich Formaldehyd oberhalb von 425 °C. Bei moderaten Temperaturen wird Formaldehyd mit einer Selektivität von rund 35 % gebildet, bei 500 °C liegt die Selektivität nur noch bei 5 %.

Die Selektivitäten der Totaloxidationsprodukte Kohlenmonoxid und Kohlendioxid steigen mit zunehmender Temperatur an. Kohlenmonoxid ist oberhalb von 425 °C mit deutlichem Abstand das Hauptprodukt der Reaktion. Bei 500 °C wird Kohlenmonoxid mit einer Selektivität von etwa 70 % gebildet. Die Selektivität von Kohlendioxid erreicht aufgrund des hohen Methan-Sauerstoff-Verhältnisses nur 15 %. Im Vergleich der beiden Reihen mit konstantem Massenstrom und konstanter Verweilzeit ist deutlich der Verweilzeit-Einfluss zu erkennen. Bei konstanter Verweilzeit steigt die Selektivität von Kohlendioxid nur minimal von 12 auf 15 %. In der Reihe mit konstantem Massenstrom ist dies bei 25 g min⁻¹ ähnlich. In den höheren Einstellungen, die kürzeren Verweilzeiten entsprechen, steigt die Selektivität bezüglich Kohlendioxid von nahe 0 auf 15 % an.

- *Druckeinfluss*

Der Druckeinfluss auf die partielle Oxidation von Methan wurde ebenfalls in zwei Versuchsreihen bei konstantem Gesamtmassenstrom und konstanter Verweilzeit durchgeführt. Das Methan-Sauerstoff-Verhältnis wurde analog der Untersuchung des Temperatureinflusses zu 16:1 gewählt, wodurch sich die oben beschriebene Umsatzlimitierung bezüglich Methan ergibt.

Der Umsatz zeigt sich bei diesen Versuchsreihen deutlich druckabhängig. Bei einer konstanten Verweilzeit von 6 s steigt der Sauerstoff-Umsatz von 55 % bei 22 MPa auf über 99 % bei Drücken oberhalb 30 MPa an. Bei 3 s Verweilzeit steigt der Umsatz ausgehend von 15 % bei 22 MPa steil an und erreicht bei 30 MPa bereits einen Sauerstoff-Umsatz von 95 %. Der Umsatz von Methan steigt dementsprechend an und erreicht maximal 5 %.

Das Produktspektrum lässt ebenfalls eine Druckabhängigkeit erkennen. Die Selektivität bezüglich Formaldehyd nimmt mit zunehmendem Druck deutlich ab. Wie auch schon bei den Versuchsreihen zur Methanol-Oxidation erkennbar, verläuft die Formaldehyd-Bildung entgegengesetzt zum Umsatz. Interessanterweise steigt die Selektivität bezüglich Methanol bei kurzen Verweilzeiten mit zunehmendem Druck leicht an. Hier ist die Abnahme der Selektivität bezüglich Formaldehyd besonders stark. Bei 6 s Verweilzeit zeigt sie sich jedoch nahezu druckunabhängig. Bei kurzen Verweilzeiten scheint hoher Druck die Partialoxidation in Richtung Methanol zu lenken während moderater Druck die Bildung von Formaldehyd begünstigt.

Die Selektivität von Kohlenmonoxid nimmt mit steigendem Druck zu und erreicht Werte von 55 % bei 3 s und 59 % bei 6 s Verweilzeit. Dabei ist der Anstieg mit dem Druck bei der kurzen Verweilzeit stärker, entsprechend gegensätzlich dem Verlauf der Selektivität bezüglich Formaldehyd. Die Bildung von Kohlendioxid wird ebenfalls durch steigenden Druck begünstigt, bei 6 s Verweilzeit steigt die Selektivität von 10 auf 20 % an.

- *Konzentrationseinfluss*

Der Einfluss der Eduktkonzentrationen wurde in drei Versuchsreihen untersucht, in denen die Konzentrationen von Methan, Sauerstoff und von beiden Edukten gleichzeitig bei gleichem Verhältnis variiert wurden. Es wurden dabei Methan-Sauerstoff-Verhältnisse von 1:1 bis 32:1 realisiert. Aus Gründen der Übersicht sind die grafischen Darstellungen der Ergebnisse dieser Versuchsreihen im Anhang zu finden.

Der **Einfluss der Methankonzentration** wurde wie in den Versuchsreihen der Methanol-Oxidation bei einem konstantem Sauerstoffanteil von 0,125 % (mol mol^{-1}) untersucht. Dabei wurde der Methananteil bis auf 4 % (mol mol^{-1}) erhöht.

Der Sauerstoff-Umsatz steigt mit zunehmendem Methangehalt an. Bei 425 °C steigt er langsam bis auf 62 % bei einem Methangehalt von 4 % (mol mol^{-1}), während bei 475 °C bereits bei etwa 1 % (mol mol^{-1}) der Sauerstoff vollständig umgesetzt wird. Der Umsatz von Methan verhält sich entsprechend. Bei der höchsten Temperatur führen kleine Methanolanteile aufgrund der hohen Reaktivität und des geringen Methanüberschusses zum höchsten Umsatz, dort werden 14 % bei einem Methan-Sauerstoff-Verhältnis von 4 erreicht.

Die höchste Selektivität bezüglich Methanol (30 %) wird bei 425 °C und einem Methan-Sauerstoff-Verhältnis von 32:1 erhalten. Mit zunehmender Temperatur verringert sich die Selektivität jedoch. Bei zunehmendem Gesamtmassenstrom, entsprechend abnehmender Verweilzeit, erhöht sich die Selektivität bezüglich Methanol leicht. Für das Zielprodukt Methanol sind also hohe Methan-Sauerstoff-Verhältnisse, kurze Verweilzeiten und moderate Temperaturen günstig. Formaldehyd zeigt ein entgegengerichtetes Verhalten. Hier wird die höchste Selektivität von 71 % bei einem Methan-Sauerstoff-Verhältnis von 1:1 und der niedrigsten Gesamtkonzentration erhalten. In dieser Einstellung ist allerdings der Umsatz kleiner als 1 %. Die Selektivität bezüglich Formaldehyd wird also durch moderate Temperaturen, niedrige Methan-Sauerstoff-Verhältnisse und kurze Verweilzeiten begünstigt.

Kohlenmonoxid wird außer bei sehr kleinen Umsätzen als Hauptprodukt gebildet. Die Selektivitäten sind nahezu unabhängig von der Methankonzentration. Lediglich bei sehr kleinen Konzentrationen sinkt die Selektivität etwas ab. Bei 425 °C liegt die Selektivität

um 45 %, bei der höchsten Temperatur um 65 %. Die höchste Selektivität bezüglich Kohlenmonoxid wird bei einem Methan-Sauerstoff-Verhältnis von 16:1 erhalten, dort werden 70 % erreicht. Bei kürzeren Verweilzeiten sinken die Werte ab.

Kohlendioxid zeigt bei niedrigen Methan-Sauerstoff-Verhältnissen und der höchsten Temperatur eine entsprechend hohe Selektivität. Bei 475 °C und einem Methan-Sauerstoff-Verhältnis von 4:1 erreicht die Selektivität 27 %. Bei höheren Methan-Sauerstoff-Verhältnissen sinkt sie wieder ab. Dieser Effekt wird jedoch von einem noch ansteigenden Umsatz überlagert, so dass es in einigen Versuchsreihen zu einem Minimum in der Selektivität kommt.

Der **Einfluss der Sauerstoffkonzentration** wurde im Bereich von Methan-Sauerstoff-Verhältnissen zwischen 1:1 und 32:1 untersucht. Im Gegensatz zu den voran beschriebenen Versuchsreihen wurde in dieser der Methananteil auf 2 % (mol mol^{-1}) konstant gehalten. Dadurch wurde der Bereich höherer Gesamtkonzentrationen abgedeckt.

Der Umsatz von Sauerstoff ist bei geringen Konzentrationen und hohen Verweilzeiten sowie bei hohen Temperaturen nahezu vollständig und fällt mit zunehmendem Sauerstoffangebot ab. Zu kürzeren Verweilzeiten und niedrigeren Temperaturen hin verringert sich der Sauerstoff-Umsatz ebenso. Der Umsatz an Methanol nimmt mit steigendem Sauerstoffgehalt bis zu einem Methan-Sauerstoff-Verhältnis von 16:1 kontinuierlich zu und erreicht dort bei 475 °C 28 %. Beim höchsten Methan-Sauerstoff-Verhältnis sinkt der Umsatz von Methan wieder ab.

Die Selektivität bezüglich Methanol liegt bei hohen Methan-Sauerstoff-Verhältnissen und kurzen Verweilzeiten oder auch bei moderaten Temperaturen über 20 % und sinkt mit zunehmendem Sauerstoffangebot ab. Dieses Ergebnis deckt sich mit den vorangegangenen Beobachtungen. Auch Formaldehyd zeigt wie schon zuvor gesehen die höchsten Selektivitäten bei kurzen Verweilzeiten, moderaten Temperaturen und niedrigen Methan-Sauerstoff-Verhältnissen. Die höchste Selektivität wird in diesen Versuchsreihen mit 38 % bei 425 °C und einer Verweilzeit von 3,6 s erreicht.

Kohlenmonoxid und Kohlendioxid sind die deutlichen Hauptprodukte in diesen Versuchsreihen. Die Selektivität bezüglich Kohlenmonoxid liegt jeweils zwischen 40 und 60 %. Kohlendioxid wird verstärkt bei hohen Temperaturen und langen Verweilzeiten gebildet. Dabei steigt die Selektivität bezüglich Kohlendioxid mit zunehmendem Sauerstoffgehalt bis zu einem Methan-Sauerstoff-Verhältnis von 2:1 an und fällt bei einem Methan-Sauerstoff-Verhältnis von 1:1 wieder deutlich ab. Dies geht mit den abnehmenden Methan-Umsätzen einher.

Der **Einfluss der Gesamtkonzentration** wurde in einer Versuchsreihe durch Variation der beiden Eduktkonzentrationen bei gleichbleibenden Methan-Sauerstoff-Verhältnis (1:1) untersucht. Die Umsätze von Sauerstoff und Methanol zeigen hierbei in ähnlichem Verlauf. Der Umsatz von Sauerstoff liegt jedoch stets deutlich über dem von Methan, da nicht nur das Zielprodukt Methanol, sondern vermehrt die Totaloxidationsprodukte Kohlenmonoxid und Kohlendioxid gebildet werden. Die Umsatzkurven zeigen bei niedrigen Konzentrationen einen Anstieg, der bei Konzentrationen über 1 % (mol mol^{-1}) abflacht. Die Maximalwerte des Umsatzes betragen bei einer Eduktkonzentration von 2 % (mol mol^{-1}) und der höchsten Temperatur von 475 °C 49 % für Sauerstoff und 28 % für Methan.

In dieser Versuchsreihe zeigt Formaldehyd das typische Verhalten. Bei der niedrigsten Temperatur und der kleinsten Gesamtkonzentration wird mit 71 % die höchste Selektivität bei einem Umsatz von kleiner 1 % erhalten. Die Selektivität bezüglich Methanol steigt mit zunehmender Gesamtkonzentration leicht an und erreicht Werte um 5 %, diese werden bei der höchsten Temperatur auch schon bei sehr kleinen Gesamtkonzentrationen erzielt.

Kohlenmonoxid und Kohlendioxid sind die Hauptprodukte der Reaktion. Besonders Kohlendioxid wird bei der höchsten Temperatur und der größten Gesamtkonzentration in starkem Maße gebildet. Die Selektivität erreicht dort 57 %. Kohlenmonoxid zeigt bei der niedrigsten Temperatur bei einer Konzentration von 0,5 % (mol mol^{-1}) ein Maximum und erreicht hier eine Selektivität von 63 %:

- *Zusammenfassende Betrachtung*

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Umsatz von Methan ähnlich dem von Methanol bei dessen Oxidation mit steigender Temperatur und Verweilzeit zunimmt. Dabei fällt die Selektivität bezüglich Formaldehyd ab, die Methanol-Selektivität steigt leicht an und bei hohem Umsatz sind Kohlenmonoxid und Kohlendioxid je nach Methan-Sauerstoff-Verhältnis die Hauptprodukte der Reaktion. Der Druck übt einen ähnlichen Einfluss auf das Produktspektrum aus. Mit steigendem Druck fällt die Selektivität bezüglich Formaldehyd und bei kurzen Verweilzeiten steigt die Bildung von Methanol leicht an. Die Bildung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid wird durch den höheren Druck begünstigt.

Steigende Eduktkonzentrationen führen zu höheren Umsätzen und zur vermehrten Bildung der Totaloxidationsprodukte. Besonders bei hohem Sauerstoffangebot wird in größeren Mengen Kohlendioxid gebildet. Bei niedrigem Sauerstoffangebot wird Kohlenmonoxid bevorzugt. Tabelle 5-15 zeigt die erreichten Maximalwerte der Selektivitäten beim jeweiligen Umsatz und den eingestellten Bedingungen.

Tabelle 5-15 Übersicht der maximalen Selektivitäten bei der unkatalysierten Methanoxidation in %.

Bedingungen	U_{Methan}	S_{Methanol}	$S_{\text{Formaldehyd}}$	$S_{\text{Kohlenmonoxid}}$	$S_{\text{Kohlendioxid}}$
425 °C; 30 MPa; 50 g min ⁻¹ ; CH ₄ /O ₂ : 4/0,125	1,7	30,7	19,8	45,3	4,2
425 °C; 30 MPa; 50 g min ⁻¹ ; CH ₄ /O ₂ : 0,125/0,125	0,1	0,0	71,3	28,7	0,0
500 °C; 30 MPa; 50 g min ⁻¹ ; CH ₄ /O ₂ : 2/0,125	4,7	7,0	5,0	71,1	16,9
475 °C; 30 MPa; 50 g min ⁻¹ ; CH ₄ /O ₂ : 2/2	27,7	4,1	4,5	34,6	56,8

Das in Abbildung 5-12 dargestellte Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der unkatalysierten Methan-Oxidation zeigt den Charakter von Methanol und Formaldehyd als Zwischenprodukte der Partialoxidation des Methans. Bei sehr kleinen Umsätzen ist die Selektivität von Formaldehyd hoch, fällt aber mit steigendem Umsatz sehr schnell ab. Methanol erreicht die höchsten Werte im Bereich von 2 bis 5 % und fällt danach ebenso

wieder ab. Ab diesem Umsatzbereich ist Kohlenmonoxid das Hauptprodukt und erst bei Umsätzen größer 20 % ist Kohlendioxid, dessen Selektivität mit steigendem Umsatz kontinuierlich zunimmt, gegenüber Kohlenmonoxid bevorzugt.

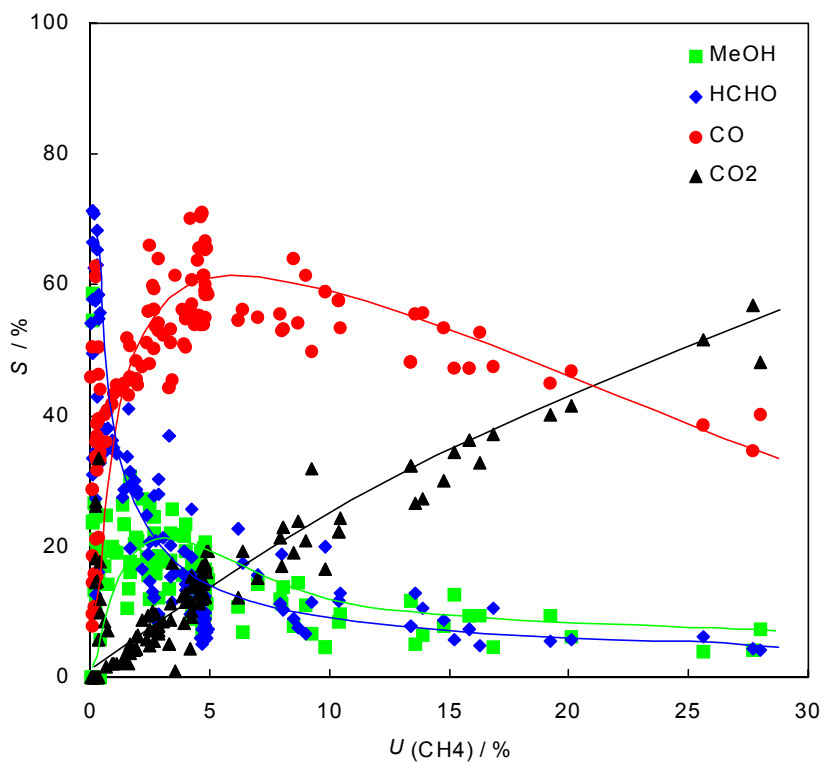


Abbildung 5-12 Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der unkatalysierten Methan-Oxidation.

5.5.1.2 Gesamtreaktionsordnung der Methan-Oxidation

Die Gesamtreaktionsordnung der Methan-Oxidation konnte aufgrund des geringen Umsatzes, wie in Abschnitt 5.3 beschrieben, direkt bestimmt werden. Der Umsatz von Methan und Sauerstoff lag in der Versuchsreihe zur Variation der Gesamtkonzentration stets unter 2 %. Dadurch war die Bedingung $x(\text{CH}_4) = x(\text{O}_2)$ in guter Näherung erfüllt.

Die Gesamtreaktionsordnung wurde bei je drei Temperaturen aus der Steigung der Regressionsgeraden für $\ln r(\text{CH}_4)$ gegen $\ln x(\text{CH}_4)$ und $\ln r(\text{O}_2)$ gegen $\ln x(\text{O}_2)$ bestimmt und arithmetisch gemittelt. In Tabelle 5-16 sind die Ergebnisse der Gesamtreaktionsordnung bei einem Druck von 30 MPa zusammengefasst.

Tabelle 5-16 Gesamtreaktionsordnung ($a + b$) der Methan-Oxidation für verschiedene Temperaturen.

$T / ^\circ\text{C}$	$(a + b) (\text{CH}_4)$	$(a + b) (\text{O}_2)$	$(a + b) \text{ (gemittelt)}$
425	1,6	1,5	1,5
450	1,6	1,8	1,7
475	1,5	1,7	1,6

Das Bestimmtheitsmaß R der Regressionsgeraden ist hierbei jeweils $> 0,95$. Die Mittelung über das Temperaturintervall von 425 °C bis 475 °C ergibt für die Gesamtreaktionsordnung ($a + b$) einen Wert von 1,6.

5.5.1.3 Partielle Reaktionsordnungen der Methan-Oxidation

Die partielle Reaktionsordnung von Sauerstoff b wurde aus der Versuchsreihe zur Konzentrations-Massenstrom-Variation ($x(\text{O}_2)$ - \dot{m}) bei konstanter Temperatur und aus der Reihe zur Konzentrations-Temperatur-Variation ($x(\text{O}_2)$ - T) bei konstantem Gesamtmassenstrom, wie in Abschnitt 5.3 beschrieben, direkt bestimmt. Daraus resultieren die partiellen Reaktionsordnungen von Sauerstoff bei drei Gesamtmassenströmen (30 MPa, 450 °C), sowie bei drei Temperaturen (30 MPa, 50 g min⁻¹). Tabelle 5-17 gibt einen Überblick über die erhaltenen partiellen Reaktionsordnungen für Sauerstoff.

Tabelle 5-17 Partielle Reaktionsordnung b von Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen und Gesamtmassenströmen.

b (425 °C)	b (450 °C)	b (475 °C)	b (gemittelt)
0,2	0,4	0,6	0,4
b (25 g min ⁻¹)	b (50 g min ⁻¹)	b (100 g min ⁻¹)	b (gemittelt)
0,3	0,4	0,3	0,3

Die Bestimmtheitsmaße R der Regressionsgeraden liegen bei den berechneten Werten jeweils $> 0,90$. Die beiden Werte für die partielle Reaktionsordnung bei 450 °C und 50 g min⁻¹ sind identisch und nur zur Verdeutlichung der Tendenzen doppelt aufgeführt.

Die Gesamtmittelung über den Temperaturbereich von 425 bis 475 °C ergibt daher unter einfacher Berücksichtigung dieser Werte eine partielle Reaktionsordnung für Sauerstoff von 0,4. Dabei ist zu erkennen, dass der Gesamtmassenstrom und somit die Verweilzeit praktisch keinen Einfluss auf die partielle Reaktionsordnung von Sauerstoff hat. Die Temperatur übt jedoch, wie schon bei der Methanol-Oxidation gesehen, einen deutlichen Einfluss aus. Die partielle Reaktionsordnung nimmt mit steigender Temperatur von 0,2 auf 0,6 zu.

Die Ermittlung der partiellen Reaktionsordnung von Methan a konnte analog der Bestimmung von b aus der Versuchsreihe zur Konzentrations-Massenstrom-Variation ($x(\text{CH}_4)$ - \dot{m}) bei konstanter Temperatur und aus der Reihe zur Konzentrations-Temperatur-Variation ($x(\text{CH}_4)$ - T) bei konstantem Gesamtmassenstrom erfolgen. Entsprechend resultieren hieraus die partiellen Reaktionsordnungen von Methan bei drei Gesamtmassenströmen (30 MPa, 450 °C), sowie bei drei Temperaturen (30 MPa, 50 g min⁻¹). Tabelle 5-18 gibt einen Überblick über die erhaltenen partiellen Reaktionsordnungen für Methan.

Tabelle 5-18 Partielle Reaktionsordnung a von Methan bei verschiedenen Temperaturen und Gesamtmassenströmen.

a (425 °C)	a (450 °C)	a (475 °C)	a (gemittelt)
1,9	1,1	0,9	1,3
a (25 g min ⁻¹)	a (50 g min ⁻¹)	a (100 g min ⁻¹)	a (gemittelt)
1,0	1,1	1,6	1,2

Während die partielle Reaktionsordnung von Sauerstoff mit steigender Temperatur zunimmt, fällt die partielle Reaktionsordnung von Methan mit zunehmender Temperatur deutlich ab. Mit steigendem Gesamtmassenstrom und somit kürzeren Verweilzeiten nimmt sie dagegen zu. Die Bestimmtheitsmaße R der Regressionsgeraden liegen bei den berechneten Werten jeweils $> 0,93$. Bei der Mittelung aller erhaltenen Werte ist wiederum zu beachten, dass der Wert von a bei 450 °C mit dem bei 50 g min⁻¹ identisch ist und somit nur einfach in die Mittelwertberechnung eingeht. Als Ergebnis resultiert für die partielle Reaktionsordnung von Methan a somit ein Wert von 1,3 im betrachteten Parameterbereich.

Die Summe der partiellen Reaktionsordnungen von Methan und Sauerstoff $a + b = 1,7$ stimmt gut mit der zuvor bestimmten Gesamtreaktionsordnung $(a + b) = 1,6$ der partiellen Oxidation von Methan überein.

Tabelle 5-19 Vergleich der partiellen Reaktionsordnungen a und b mit der unabhängig davon bestimmten Gesamtreaktionsordnung $(a + b)$ der Methan-Oxidation.

a	b	$(a + b)$
1,3	0,4	1,6

Die weiteren Berechnungen der Aktivierungsgrößen erfolgte mit den in Tabelle 5-19 gezeigten Werten der partiellen Reaktionsordnungen für Methan und Sauerstoff. Diese Werte wurden auch für die Berechnung der Aktivierungsgrößen der katalysierten Methan-Oxidation verwendet.

5.5.1.4 Aktivierungsenergien und -volumina der Methan-Oxidation

Die Aktivierungsenergien und Aktivierungsvolumina wurden durch die mathematische Auswertung der Gleichungen (3-4) und (3-10) bestimmt. Auf eine grafische Darstellung wurde hierbei verzichtet.

Die Aktivierungsenergien wurden aus den Versuchsreihen der Temperatur-Massenstrom-Variation und der Temperatur-Verweilzeit-Variation bestimmt. Daraus ergeben sich die Aktivierungsenergien bei 30 MPa für drei verschiedene Gesamtmassenströme und zusätzlich für zwei verschiedene Verweilzeiten über ein Temperaturintervall von 375 bis 500 °C. Die Werte wurden jeweils auf Methan und auf Sauerstoff bezogen berechnet und arithmetisch gemittelt. In Tabelle 5-20 sind die Ergebnisse dieser Berechnungen zusammengestellt.

Die Regressionsgeraden weisen im Falle der Temperatur-Massenstrom-Variation Bestimmtheitsmaße $R > 0,95$ und im Falle der Temperatur-Verweilzeit-Variation $R > 0,84$ auf. Ähnlich wie bei der Methanol-Oxidation ist auch hier zu beobachten, dass die Aktivierungsenergien mit zunehmender Verweilzeit (abnehmendem Massenstrom) abnehmen.

Tabelle 5-20 Aktivierungsenergien E_a der Methan-Oxidation ohne Katalysator in kJ mol^{-1} bei verschiedenen Gesamtmassenströmen und Verweilzeiten, 30 MPa, Methan-Sauerstoff-Verhältnis: 16.

\dot{m} in g min^{-1}	E_a (CH_4)	E_a (O_2)	E_a (gemittelt)
100	265	300	283
50	236	247	242
25	217	222	220
τ in s	E_a (CH_4)	E_a (O_2)	E_a (gemittelt)
3	220	263	242
6	183	240	212

Aus diesen Werten der Aktivierungsenergie lässt sich ein Mittelwert über das Temperaturintervall von 375 bis 500 °C von 240 kJ mol^{-1} bilden.

Um die Abhängigkeit vom Methan-Sauerstoff-Verhältnis zu untersuchen, wurden die Aktivierungsenergien zusätzlich in der Versuchsreihe zur Konzentrations-Temperatur-Variation berechnet. Somit wurden für sechs verschiedene Methan-Sauerstoff-Verhältnisse die Aktivierungsenergien in einem Temperaturintervall von 425 bis 475 °C erhalten. Die Werte wurden wiederum auf Methan und auf Sauerstoff bezogen berechnet und arithmetisch gemittelt. Tabelle 5-21 zeigt die Ergebnisse dieser Berechnungen.

Tabelle 5-21 Aktivierungsenergien E_a der Methan-Oxidation ohne Katalysator in kJ mol^{-1} bei verschiedenen Methan-Sauerstoff-Verhältnissen, 2 % (mol mol^{-1}) Methan, 30 MPa, 50 g min^{-1} .

$x(\text{O}_2)$ in % (mol mol^{-1})	$E_a(\text{CH}_4)$	$E_a(\text{O}_2)$	E_a (gemittelt)
2	509	418	464
1	376	413	395
0,5	339	371	355
0,25	308	331	320
0,125	235	255	245
0,0625	158	171	165

Es ist zu erkennen, dass die Aktivierungsenergien mit steigendem Methan-Sauerstoff-Verhältnis abnehmen. Dabei liegen die auf Sauerstoff bezogenen Werte enger zusammen als die auf Methan bezogenen. Im Mittel über den Temperaturbereich von 425 bis 475 °C beträgt die Aktivierungsenergie 324 kJ mol^{-1} . Die Bestimmtheitsmaße der Regressionsgeraden dieser Berechnungen liegen bei $R > 0,92$.

Die Aktivierungsvolumina wurden aus den Versuchsreihen der Druck-Massenstrom-Variation und der Druck-Verweilzeit-Variation bestimmt. Daraus resultieren die Aktivierungsvolumina bei 450 °C für drei verschiedene Gesamtmassenströme und für zwei verschiedene Verweilzeiten über einen Druckbereich von 22 bis 35 MPa. Die Werte wurden jeweils auf Methan und auf Sauerstoff bezogen berechnet und arithmetisch gemittelt. Tabelle 5-22 zeigt die Ergebnisse dieser Berechnungen.

Tabelle 5-22 Aktivierungsvolumina $\Delta V^{\neq 0}$ der Methan-Oxidation ohne Katalysator in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ bei verschiedenen Gesamtmassenströmen und Verweilzeiten, 450 °C, Methan-Sauerstoff-Verhältnis: 16.

\dot{m} in g min^{-1}	$\Delta V^{\neq 0} (\text{CH}_4)$	$\Delta V^{\neq 0} (\text{O}_2)$	$\Delta V^{\neq 0}$ (gemittelt)
100	-2982	-3087	-3035
50	-2210	-2228	-2219
25	-2173	-2251	-2212
τ in s	$\Delta V^{\neq 0} (\text{CH}_4)$	$\Delta V^{\neq 0} (\text{O}_2)$	$\Delta V^{\neq 0}$ (gemittelt)
3	-1887	-1918	-1903
6	-1887	-1854	-1871

Die berechneten Aktivierungsvolumina liegen im negativen Bereich und weisen hohe Beträge auf. Entsprechend den Tendenzen bei der Methanol-Oxidation nehmen bei der Methan-Oxidation ebenfalls die Aktivierungsvolumina mit steigender Verweilzeit, entsprechend sinkendem Massenstrom, ab. Der Mittelwert über den Druckbereich von 22 bis 35 MPa ergibt einen Wert des Aktivierungsvolumens von $-2248 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$. Die Bestimmtheitsmaße der Regressionsgeraden zur Berechnung der Aktivierungsenergien liegen jeweils bei $R > 0,97$.

5.5.2 *Katalysierte Reaktion von Methan*

Die heterogen katalysierte Partialoxidation von Methan wurde mit Hilfe der in Abschnitt 4.6.3 dargestellten Versuchsreihen und der dort aufgeführten Heterogenkatalysatoren untersucht. Die erhaltenen Messergebnisse dienen als Basis für die Berechnung der Werte für Umsatz, Selektivität und Raumzeitausbeute, die unter Verwendung der in Abschnitt 5.3 beschriebenen Gleichungen erfolgte. Daran anschließend wurden die Einflüsse der Versuchsbedingungen auf die Werte der Aktivierungsenergien und -volumina für jeden der Katalysatoren untersucht. Dabei wurden die Reaktionsordnungen verwendet, die in den Versuchsreihen zur unkatalysierten Reaktion bestimmt wurden. Vergleichend wurde die partielle Reaktionsordnung von Sauerstoff bei Verwendung der verschiedenen Katalysatoren berechnet.

Im folgenden Abschnitt werden zunächst die Einflüsse der verwendeten Katalysatoren auf das Umsatz-Selektivitäts-Verhalten dargestellt. Eine ausführliche tabellarische und grafische Darstellung der Messergebnisse ist aus Gründen der Übersicht im Anhang zu finden.

5.5.2.1 *Einfluss des Katalysators auf die Methan-Oxidation*

Der Umsatz von Methanol steigt erwartungsgemäß mit der Temperatur, der Verweilzeit, dem Sauerstoffanteil und auch dem Druck an. Dabei ist eine Abstufung zwischen den untersuchten Katalysatoren zu erkennen. Der deutlich höchste Umsatz wird ohne Katalysator erreicht. Einen geringeren Umsatz zeigen die Späne des Reaktormaterials und die Bleche der Ag/Cu-Legierung. Mit den Cu-Bleichen wurde ein noch geringerer Umsatz erzielt. Der geträgerte Pd-Katalysator zeigte mit Abstand den geringsten Umsatz. Der Abstand der Umsatzkurve ohne Verwendung eines Katalysators zu den vergleichbaren Umsatzkurven der Versuche unter Verwendung eines Katalysators nimmt mit steigendem Sauerstoffanteil zu.

Der höchste Umsatz von Methanol wird mit 11,5 % bei 450 °C, 30 MPa und einem Methan-Sauerstoff-Verhältnis von 2:1 erreicht. Der Umsatz von Sauerstoff steigt entsprechend dem Methanol-Umsatz an und erreicht bei steigendem Methan-Sauerstoff-Verhältnis Maximalwerte von 90 % ohne Katalysator, 40 % bei den Spänen des

Reaktormaterials und den Ag/Cu-Blechen sowie 20 % bei den Cu-Blechen. Der Sauerstoff-Umsatz bei dem geträgerten Pd-Katalysator geht mit steigendem Methan-Sauerstoff-Verhältnis auf etwa 1 % zurück.

Die Selektivität bezüglich Methanol fällt mit steigender Temperatur in den Versuchsreihen ohne Katalysator und mit Spänen des Reaktormaterials Inconel[®] 625. In den restlichen Fällen steigt die Selektivität leicht an, wobei die Ag/Cu-Legierung bei 425 °C ein Maximum zeigt. Steigender Druck hat bei den Versuchsreihen mit Katalysatoren steigende Selektivität bezüglich Methanol zur Folge, während dies in den Reihen ohne Katalysator nicht beobachtet wird. Die Verweilzeit und die Eduktkonzentrationen zeigen keinen merklichen Einfluss auf die Methanol-Selektivität. Bei den Versuchsreihen ist die Selektivität von Methanol in der Regel ohne Katalysator am höchsten und bei Verwendung des Pd-Katalysators am niedrigsten.

Die Formaldehyd-Selektivität zeigt ähnlich der bezüglich Methanol die schon aus den Versuchsreihen ohne Katalysator bekannten Tendenzen. Besonders kurze Verweilzeiten und moderate Bedingungen führen zu hohen Selektivitäten. Ein steigendes Methan-Sauerstoff-Verhältnis hat eine Erhöhung der Selektivität zur Folge. Mit Kupfer werden die höchsten, mit dem geträgerten Pd-Katalysator die niedrigsten Selektivitäten bezüglich Formaldehyd erzielt.

Die Selektivität bezüglich Kohlenmonoxid steigt mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Druck an. Dabei fällt auf, dass die kupferhaltigen Systeme auch bei moderaten Temperaturen und Drücken eine hohe Selektivität aufweisen. Mit steigendem Methan-Sauerstoff-Verhältnis fällt die Selektivität leicht ab. Im Verhalten der Katalysatoren zeigt sich der Trend, der bereits bei den Selektivitäten bezüglich Methanol gefunden wurde. Die höchsten Selektivitäten werden ohne Katalysator erreicht. Die Verwendung der untersuchten Katalysatoren, besonders die des Pd-Katalysators, führt zur Absenkung der Selektivität. Eine Ausnahme bilden die kupferhaltigen Katalysatoren bei moderaten Bedingungen, dort liegen die Selektivitäten über denen ohne Katalysator.

Die Selektivität bezüglich Kohlendioxid steigt wie in den Versuchsreihen zuvor auch mit den zunehmenden Größen Temperatur, Verweilzeit, Druck und Sauerstoffanteil an. Dabei zeigt sich deutlich die katalytische Aktivität des Pd-Katalysators. Hiermit werden

mit großem Abstand die höchsten Selektivitäten bezüglich Kohlendioxid (um 80 %) erzielt. In den Versuchsreihen mit den restlichen Katalysatoren und ohne Katalysator wurden Selektivitäten unterhalb von 25 % erreicht. Dieser Wert wird ohne Katalysator beim höchsten Sauerstoffangebot (Methan-Sauerstoff-Verhältnis 1:1) erhalten.

Tabelle 5-23 Maximale Umsätze und Selektivitäten der katalysierten Methanoxidation in %.

Bedingungen	Katalysator	U_{Methan}	S_{Methanol}	$S_{\text{Formaldehyd}}$	$S_{\text{Kohlenmonoxid}}$	$S_{\text{Kohlendioxid}}$
450 °C; 30 MPa; 50 g min ⁻¹ ; CH ₄ /O ₂ : 2/1	ohne	11,4	1,6	1,0	5,8	3,0
375 °C; 30 MPa; 50 g min ⁻¹ ; CH ₄ /O ₂ : 2/0,125	Inconel®	0,2	71,0	12,1	16,9	0,0
450 °C; 22 MPa; 50 g min ⁻¹ ; CH ₄ /O ₂ : 2/0,125	ohne	0,3	21,2	57,6	21,2	0,0
375 °C; 30 MPa; 50 g min ⁻¹ ; CH ₄ /O ₂ : 2/0,125	AgCu	< 0,1	0,0	0,0	100,0	0,0
450 °C; 30 MPa; 50 g min ⁻¹ ; CH ₄ /O ₂ : 2/1	Pd, getr.	2,3	3,5	7,0	5,8	83,7

Tabelle 5-23 gibt einen Überblick über die maximal erreichten Selektivitäten der verschiedenen Produkte bei der heterogen katalysierten Methan-Oxidation. Es wird deutlich, dass die Zielprodukte Methanol und Formaldehyd bevorzugt ohne Katalysator oder bei Verwendung des Reaktormaterials begünstigt sind. Die eingesetzten Katalysatoren und besonders der geträgerte Pd-Katalysator begünstigen verstärkt die Totaloxidation.

Die maximalen Raumzeitausbeuten der Zielprodukte werden ohne Katalysator erreicht und liegen für Methanol bei 3,2 mol h⁻¹ L⁻¹ (450 °C, 30 MPa, 50 g min⁻¹, CH₄/O₂: 2/1) und für Formaldehyd bei 2,3 mol h⁻¹ L⁻¹ (450 °C, 30 MPa, 100 g min⁻¹, CH₄/O₂: 2/0,125).

Ein Vergleich der Selektivitäts-Umsatz-Diagramme (Abbildung 5-13 bis Abbildung 5-17) zeigt, welche Einflüsse die verwendeten Katalysatoren auf die Oxidation von Methan haben. Diese Diagramme beinhalten in den jeweiligen Versuchsreihen weniger Messpunkte als die vergleichbaren Diagramme der Methanol-Oxidation, da die Methan-Oxidation verstärkt unkatalysiert untersucht wurde. Dennoch sind klare Tendenzen zu erkennen, die durch die durchgezogenen Linien angedeutet sind.

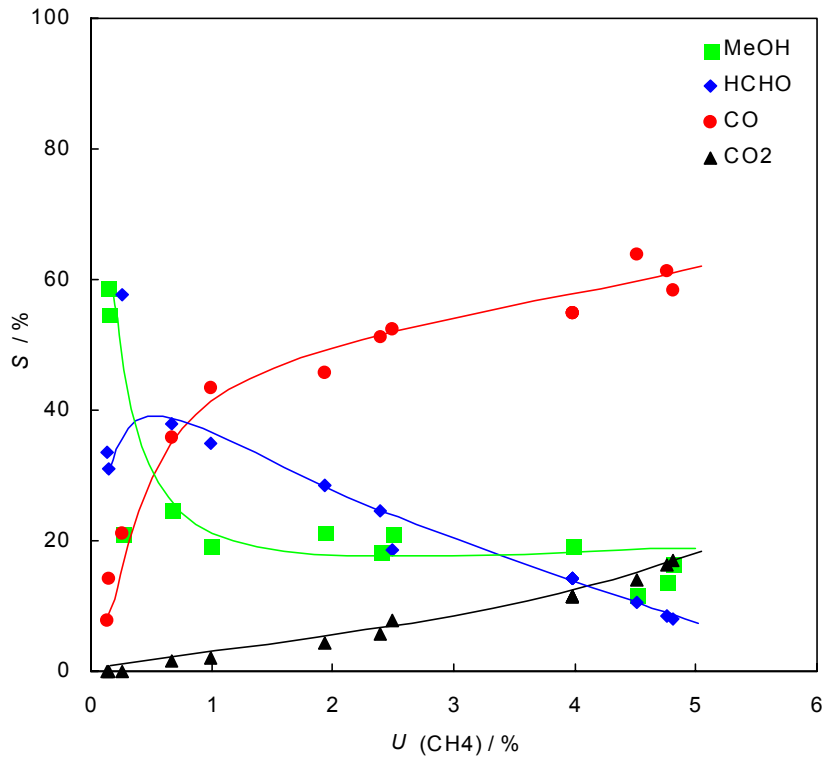


Abbildung 5-13 Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der Methan-Oxidation, Versuchsreihen zur katalysierten Reaktion, zum Vergleich ohne Katalysator.

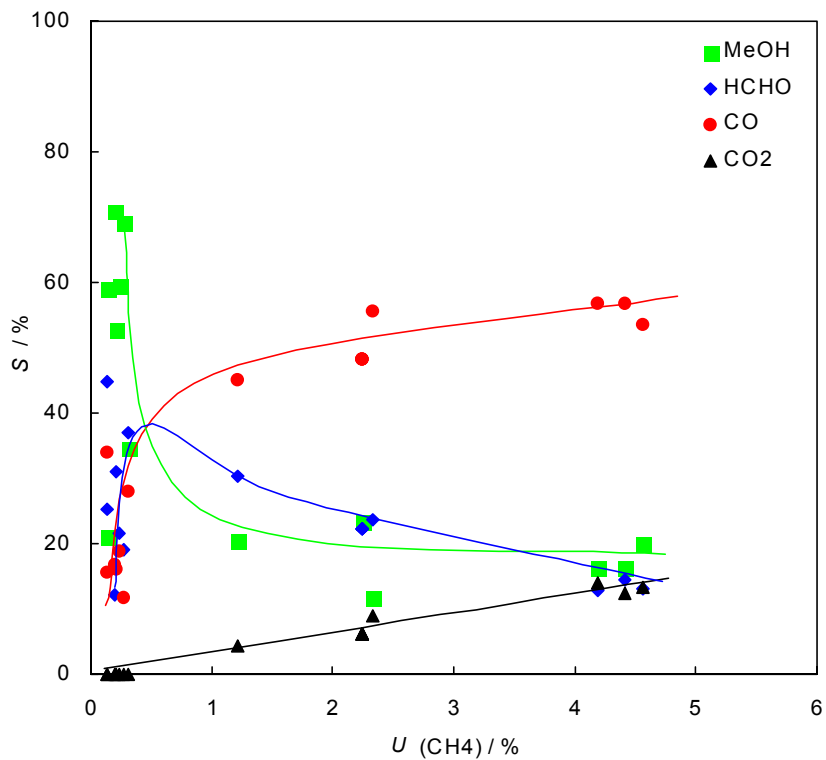


Abbildung 5-14 Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der Methan-Oxidation bei Verwendung von Spänen des Reaktormaterials Inconel® 625.

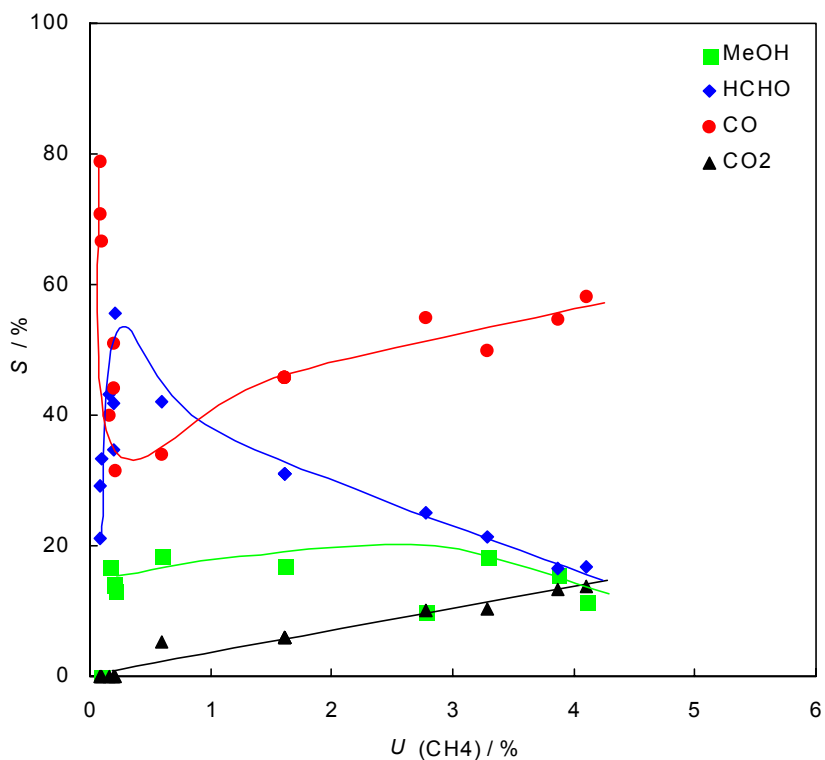


Abbildung 5-15 Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der Methan-Oxidation bei Verwendung von Cu-Bleichen als Katalysator.

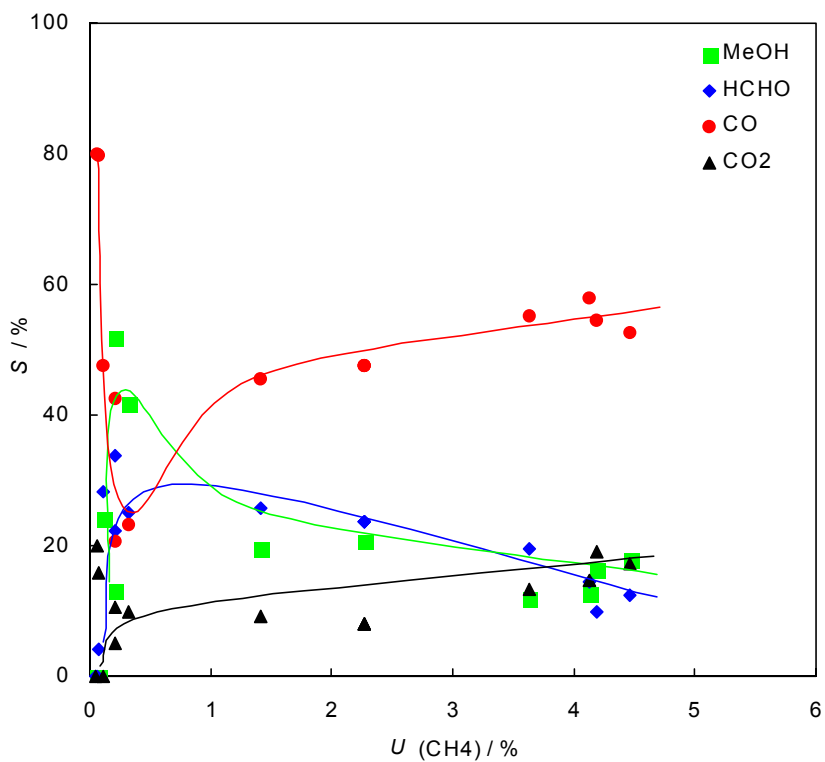


Abbildung 5-16 Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der Methan-Oxidation bei Verwendung von Ag/Cu-Bleichen als Katalysator.

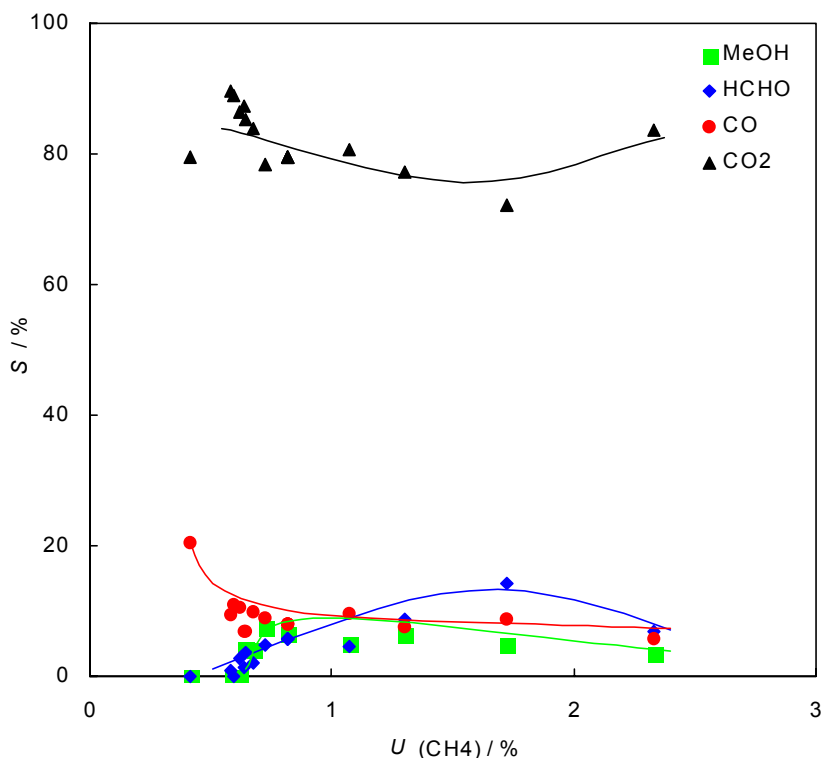


Abbildung 5-17 Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der Methan-Oxidation bei Verwendung des geträgerten Pd-Katalysators.

Die unkatalysierte Reaktion zeigt bei sehr kleinen Umsätzen eine hohe Selektivität bezüglich Methanol, die mit steigendem Umsatz sehr schnell auf ein Niveau von 20 % abfällt. Die Selektivität bezüglich Formaldehyd steigt parallel dazu zuerst an, durchläuft ein Maximum unterhalb eines Methan-Umsatzes von 1 % und fällt danach steil ab.

Kohlenmonoxid und Kohlendioxid steigen mit zunehmendem Umsatz an. Dabei ist Kohlenmonoxid oberhalb von 1 % Umsatz das Hauptprodukt der Reaktion. Kohlendioxid steigt aufgrund des in den Versuchsreihen oft hohen Methan-Sauerstoff-Verhältnis nur langsam an. Das Reaktormaterial Inconel[®] 625 zeigt ein sehr ähnliches Selektivitäts-Umsatz-Verhalten.

Die Verwendung des Ag/Cu-Katalysators bewirkt im unteren Umsatzbereich eine leicht verminderte Selektivität bezüglich Methanol und eine deutliche Erhöhung der Selektivität bezüglich Kohlenmonoxid. Hier treten Werte für die Selektivität bezüglich Kohlenmonoxid von bis zu 80 % auf, bevor mit steigendem Methan-Umsatz unterhalb von 1 % ein Minimum durchlaufen wird. Auch die Selektivität bezüglich Kohlendioxid ist gegenüber der unkatalysierten Reaktion erhöht.

Bei Anwesenheit von Kupfer wird zudem die Selektivität bezüglich Methanol deutlich vermindert. Auch bei geringen Umsätzen liegen die Selektivitäten lediglich um 20 %. Stattdessen ist im diesem Umsatzbereich die Bildung von Kohlenmonoxid bevorzugt. Die Selektivitäten bezüglich Formaldehyd und Kohlendioxid zeigen hier keine signifikanten Unterschiede zum unkatalysierten Fall.

Der geträgerte Pd-Katalysator zeigt ein völlig anderes Selektivitäts-Umsatz-Verhalten. Die Selektivität bezüglich Kohlendioxid liegt im abgedeckten Umsatzbereich um 80 %. Die Selektivitäten der restlichen Reaktionsprodukte bewegen sich im Bereich zwischen 5 und 15 %. Dabei ist bei niedrigsten Umsätzen Kohlenmonoxid etwas bevorzugt, während bei höheren Umsätzen etwas mehr Formaldehyd gebildet wird. Dieser Katalysator lenkt die Reaktion somit drastisch in Richtung des Totaloxidationsproduktes Kohlendioxid.

5.5.2.2 Partielle Reaktionsordnungen der katalysierten Methan-Oxidation

Die partielle Reaktionsordnung von Sauerstoff wurde aus den Versuchsreihen der katalysierten Reaktion nach den in Abschnitt 5.3 beschriebenen Gleichungen für jeden der eingesetzten Katalysatoren bestimmt. Dazu wurden die Werte der Versuchsreihen mit einem Methan-Sauerstoff-Verhältnis von 2 bis 32 verwendet. Tabelle 5-24 fasst die Ergebnisse dieser Berechnungen zusammen.

Tabelle 5-24 Partielle Reaktionsordnungen b für Sauerstoff bei 450 °C, 30 MPa, 50 g min⁻¹ und einem Methananteil von 2 % (mol mol⁻¹).

Katalysator	b
ohne Katalysator	0,4
Inconel [®] 625	0,3
Ag/Cu-Bleche	0,3
Cu-Bleche	0,5
Pd, geträgert	0,8
gemittelt (ohne Pd)	0,4

Es zeigt sich, dass der verwendete Wert der partiellen Reaktionsordnung von Sauerstoff von 0,4, der aus den unkatalysierten Versuchen ermittelt wurde, sehr gut mit den hier ermittelten Werten übereinstimmt. Eine Ausnahme macht der Pd-Katalysator, der mit 0,8 eine deutlich höhere Reaktionsordnung von Sauerstoff aufweist. Diese liegt vermutlich in der starken Tendenz dieses Katalysators, die Totaloxidation zu begünstigen, begründet. Daher wurde dieser Wert nicht in die Mittelung miteinbezogen.

5.5.2.3 Aktivierungsenergien und -volumina der katalysierten Methan-Oxidation

Für die Berechnung der Aktivierungsenergien und Aktivierungsvolumina nach den Gleichungen (3-4) und (3-10) wurden die Temperatur- und Druckvariationen der Versuchsreihen für jeden der Katalysatoren und zum Vergleich ohne Katalysator verwendet. Die Aktivierungsenergien wurden somit für das Temperaturintervall von 375 bis 475 °C und die Aktivierungsenergien für das Druckintervall von 22 bis 35 MPa ermittelt. Die Werte wurden jeweils sowohl auf den Umsatz von Methanol und Sauerstoff bezogen berechnet und arithmetisch gemittelt.

Tabelle 5-25 Aktivierungsenergien E_a bei Verwendung von verschiedenen Katalysatoren in kJ mol^{-1} bei 30 MPa, 50 g min^{-1} und einem Methan-Sauerstoff-Verhältnis von 16.

Katalysator	E_a (CH_4)	E_a (O_2)	E_a (gemittelt)
ohne Katalysator	254	258	256
Inconel [®] 625	171	229	200
Ag/Cu-Bleche	271	310	290
Cu-Bleche	192	191	192
Pd, geträgert	21	36	29

Die Aktivierungsenergien (Tabelle 5-25) liegen mit Ausnahme des geträgerten Pd-Katalysators (29 kJ mol^{-1}) im Bereich zwischen 200 und 300 kJ mol^{-1} und somit nicht im Bereich von Aktivierungsenergien heterogen katalysierter Systeme. Dies lässt den Schluss zu, dass die Methan-Oxidation im Gegensatz zur Methanol-Oxidation praktisch nicht katalysiert verläuft. Der niedrige Wert des geträgerten Pd-Katalysators zeigt, dass dieser Katalysator sehr wohl eine Aktivität besitzt. Wie in Abschnitt 5.5.2.1 erläutert,

wird in diesem Fall in erster Linie Kohlendioxid gebildet, so dass der Wert der Aktivierungsenergie in Bezug auf die Totaloxidation zu verstehen ist.

Die Aktivierungsvolumina (Tabelle 5-26) liegen sowohl mit als auch ohne Katalysator im Bereich zwischen -2300 und $-3200 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Der Pd-Katalysator stellt auch bei den Aktivierungsvolumina eine Ausnahme dar. In diesem Fall ist der Betrag mit $-598 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ wesentlich kleiner.

Tabelle 5-26 Aktivierungsvolumina $\Delta V^{\neq 0}$ bei Verwendung von verschiedenen Katalysatoren in $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$, 50 g min^{-1} und einem Methan-Sauerstoff-Verhältnis von 16.

Katalysator	$\Delta V^{\neq 0} (\text{CH}_4)$	$\Delta V^{\neq 0} (\text{O}_2)$	$\Delta V^{\neq 0}$ (gemittelt)
ohne Katalysator	-2317	-2341	-2329
Inconel [®] 625	-2324	-2572	-2448
Ag/Cu-Bleche	-2835	3551	-3193
Cu-Bleche	-2266	-2345	-2306
Pd, geträgert	-415	-781	-598

Die dicht zusammen liegenden Werte der Aktivierungsvolumina deutet ebenfalls darauf hin, dass die untersuchten Katalysatoren kaum Aktivität bezüglich der Methan-Oxidation zeigen. Der bei Verwendung des Pd-Katalysators erhaltene Wert hebt sich davon deutlich ab. In diesem Fall wurde bevorzugt Kohlendioxid gebildet.

5.6 Partialoxidation von Propen

5.6.1 *Unkatalysierte Reaktion von Propen*

5.6.1.1 *Stabilitätsuntersuchung von Propen*

Die Stabilitätsuntersuchung von Propen in überkritischem Wasser zeigt, dass Propen unter diesen Bedingungen bereits ohne die Anwesenheit von Sauerstoff eine Reaktion eingeht. Bei 350 °C, 30 MPa und einem Gesamtmassenstrom von 50 g min⁻¹, der unter den genannten Bedingungen einer Verweilzeit von 3 s entspricht, wurden maximale Propen-Umsätze von bis zu 3,0 % erreicht. Als Reaktionsprodukte traten ausschließlich 2-Propanol und geringe Mengen Kohlendioxid auf. 2-Propanol war im Fall des maximalen Umsatzes mit einer Selektivität von nahe 99 % Hauptprodukt der Reaktion. In Tabelle 5-27 sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zur Stabilitätsuntersuchung von Propen gezeigt.

Tabelle 5-27 Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen von Propen bei 30 MPa, 50 g min⁻¹ und einem Propengehalt von 2 % (mol mol⁻¹).

<i>T</i> / °C	τ / s	<i>U</i> (Propen) / %	2-Propanol		CO ₂	
			<i>S</i> / %	<i>A</i> / %	<i>S</i> / %	<i>A</i> / %
200	17,0	0,07	20,0	0,01	80,0	0,06
250	15,9	0,11	41,2	0,04	58,8	0,06
300	14,4	0,50	91,6	0,46	8,4	0,04
325	13,5	1,37	96,9	1,32	3,1	0,04
350	12,4	2,68	98,3	2,63	1,7	0,05
375	10,7	3,02	98,8	2,99	1,2	0,04
400	6,9	0,47	90,7	0,42	9,3	0,04
425	3,6	0,14	71,3	0,10	28,7	0,04
450	2,9	0,14	65,5	0,09	36,5	0,05

Die Versuchsreihe wurde über einen großen Temperaturbereich von 200 bis 450 °C durchgeführt, da eine Reaktion von Propen aufgrund der Doppelbindung schon bei niedrigeren Temperaturen zu erwarten war. Es wurde dabei darauf geachtet, dass die Reaktionsmischung unter den Versuchsbedingungen noch einphasig war. Dies ist aus

dem Phasendiagramm des Systems Wasser/Propen in Abbildung 5-2, S.67, zu entnehmen. Bei 30 MPa ist die Mischung aus 2 % (mol mol^{-1}) ab einer Temperatur von etwa 200 °C homogen.

Da der Gesamtmassenstrom konstant gehalten wurde, sinken die Verweilzeiten mit zunehmender Temperatur deutlich ab. Daher zeigen sowohl Umsatz als auch Selektivität bezüglich 2-Propanol ein Maximum in der Versuchsreihe. Wie in Abbildung 5-18 zu sehen, steigt der Umsatz von Propen sowohl mit der Temperatur als auch mit der Verweilzeit an. Die angedeutete Fläche in der Abbildung ist dabei nur als Tendenz der Messwerte zu verstehen. Die Ausbeute von Kohlendioxid bleibt in der Versuchsreihe praktisch konstant. Dies deutet darauf hin, dass die beiden Reaktionsprodukte 2-Propanol und Kohlendioxid unabhängig voneinander gebildet werden.

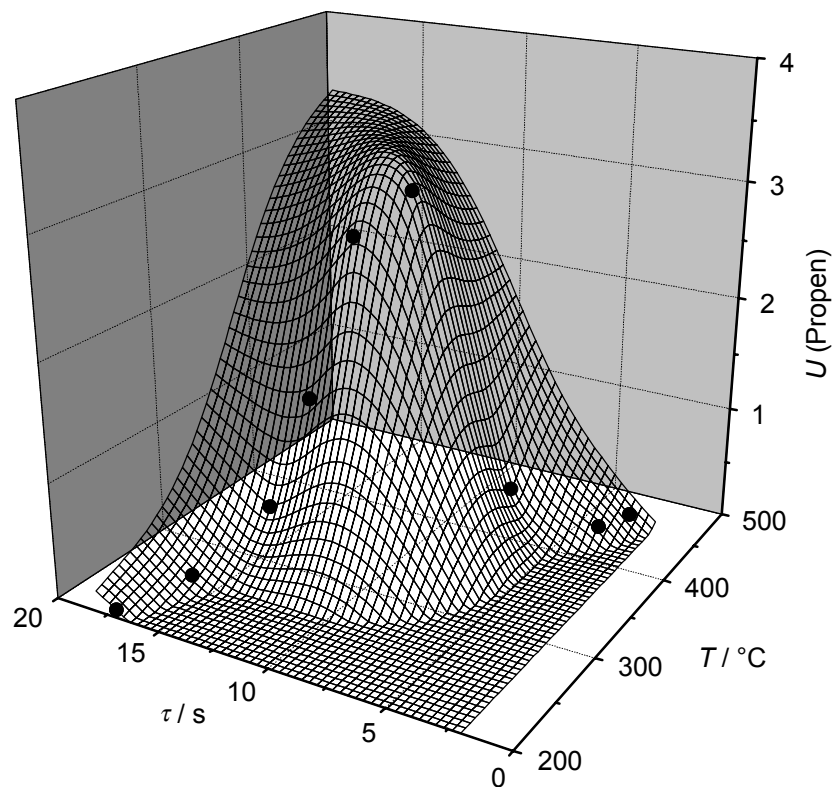


Abbildung 5-18 Umsatz von Propen in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit.

5.6.1.2 Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Propen-Oxidation

Die Untersuchung der Partialoxidation von Propen erfolgte mit Hilfe der in Abschnitt 4.6.4 beschriebenen Versuchsreihen. Aus den erhaltenen Messwerten wurden Umsatz, Ausbeute und Selektivität nach den in Abschnitt 5.3 dargestellten Gleichungen berechnet. Alle berechneten Selektivitäten und Ausbeuten wurden auf Propen bezogen, da der eingesetzte Sauerstoff in praktisch allen Versuchen vollständig verbraucht wurde. Ein Teil des Sauerstoffs reagiert zudem zu Wasser und entzieht sich somit einer Quantifizierung. Der Umsatz an Propen ist somit in Abhängigkeit des meist unterstöchiometrisch eingesetzten Sauerstoffes limitiert, was bei der Betrachtung der Umsätze beachtet werden muss. Aus diesen Versuchsreihen wurden anschließend die partielle Reaktionsordnung von Propen sowie die Aktivierungsenergien und Aktivierungsvolumina der Reaktion bestimmt. Durch den vollständigen Sauerstoffumsatz war in diesen Versuchsreihen die Bestimmung der partiellen Reaktionsordnung von Sauerstoff und der Gesamtreaktionsordnung nicht möglich.

Als Reaktionsprodukte wurden bei diesen Versuchsreihen neben den Edukten Propen und Sauerstoff die in Tabelle 5-28 dargestellten Produkte quantitativ erfasst. Die nachfolgende Darstellung der Ergebnisse der unkatalysierten Reaktion beschränkt sich zur besseren Übersicht auf die Hauptprodukte der Reaktion. Eine ausführliche tabellarische und grafische Darstellung der Versuchsergebnisse mit allen erfassten Produkten ist im Anhang zu finden.

Tabelle 5-28 Übersicht der quantitativ erfassten Reaktionsprodukte der Propen-Oxidation.

Kohlenstoffanzahl	Produkte
C ₁	Methan, Methanol, Formaldehyd, Ameisensäure, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid
C ₂	Ethan, Ethen, Ethanol, Ethandiol, Acetaldehyd, Ethylenoxid, Essigsäure
C ₃	Propan, 1-Propanol, 2-Propanol, 1,2-Propandiol, Propionaldehyd, Allylalkohol, Aceton

Die erhaltene Flüssigphase war bei allen Versuchsreihen durch einen intensiv scharfen Geruch gekennzeichnet und nur bei einer Reaktionstemperatur von 450 °C und darüber

klar. Unterhalb dieser Temperatur war die flüssige Phase oft getrübt und bei noch niedrigeren Temperaturen trat als zweite Phase eine gelbgrüne, ölige Flüssigkeit auf. Bei 425 °C war dies besonders bei hohen Gesamtkonzentrationen und hohen Drücken (und somit hohen Verweilzeiten) zu beobachten. Die Analyse dieser öligen Flüssigkeit mittels GC-MS ergab, dass es sich dabei um ein Gemisch aus niederen Polymeren des Propens, Polypropenglykolen und Anteile der in der wässrigen Phase auftretenden Reaktionsprodukten handelt. Eine Quantifizierung dieser Phase, die im Vergleich zur wässrigen Phase nur ein sehr kleines Volumen ausmachte, war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Die Auswertung der Flüssigphase erfolgte ausschließlich mit der wässrigen Phase. Versuchseinstellungen, die eine Trübung und Bildung der zweiten Phase zeigten, sind in den Tabellen der Messergebnisse im Anhang gekennzeichnet.

Der Propen-Umsatz steigt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt und fällt mit steigendem Propenanteil ab. In Abhängigkeit von Druck und Temperatur zeigen sich Schwankungen im Umsatz, obwohl der Sauerstoff-Umsatz konstant 100 % beträgt. Dabei ist die Tendenz mit zunehmendem Druck leicht steigend, während mit der Temperatur keine Tendenz zu erkennen ist. Unterhalb der kritischen Temperatur des Wassers werden die höchsten Werte von bis zu 60 % in einem Umsatzmaximum erreicht. Diese Unstetigkeiten im Umsatzverlauf von Propen deuten auf eine Reaktion hin, die ohne Sauerstoff als Reaktionspartner abläuft.

- *Temperatureinfluss*

Der Temperatureinfluss auf die Partialoxidation von Propen wurde in zwei Versuchsreihen mit konstantem Gesamtmassenstrom (100 g min^{-1}) und konstanter Verweilzeit (3 s) jeweils in einem Temperaturbereich von 300 bis 475 °C durchgeführt. Das Propen-Sauerstoff-Verhältnis lag dabei jeweils bei 2.

Bei konstanter Verweilzeit steigt die Selektivität bezüglich Kohlenmonoxid mit zunehmender Temperatur von 2 auf 18 % und die bezüglich Acetaldehyd von 8 auf 14 % deutlich an. Die Selektivität des Zielproduktes 1,2-Propandiol sinkt in diesem Bereich von 43 auf 15 % ab. Die Selektivitäten bezüglich Ameisensäure (8 % bei 300°C) und Essigsäure (5 % bei 300°C) fallen mit steigender Temperatur auf nahe 0 %

ab. Die restlichen Reaktionsprodukte werden mit Selektivitäten kleiner als 5 % gebildet. Formaldehyd erreicht bei 450 °C gerade diesen Wert.

- *Druckeinfluss*

Der Druckeinfluss wurde in zwei Versuchsreihen mit konstanter Verweilzeit (3 s) und konstantem Gesamtmassenstrom (100 g min^{-1}) ermittelt. Es wurde dabei ein Druckbereich von 20 bis 35 MPa erfasst. Das Propen-Sauerstoff-Verhältnis wurde wie auch in den Versuchsreihen der Temperaturvariation auf 2 eingestellt.

Steigender Druck führt in diesem Bereich bei einer konstanten Verweilzeit und einer Temperatur von 425 °C zu einem Absinken der Selektivitäten bezüglich Kohlenmonoxid (30 auf 15 %) und bezüglich Acetaldehyd (20 auf 15 %) im betrachteten Bereich. Die Selektivität bezüglich 1,2-Propandiol steigt hingegen von 12 auf 18 % an. In diesen Reihen hebt sich Formaldehyd ein wenig von den anderen Nebenprodukten ab und zeigt eine Selektivität von etwa 10 % mit leicht fallender Tendenz.

- *Konzentrationseinfluss*

Der Einfluss der Eduktkonzentrationen auf die Propenoxidation wurde in drei Versuchsreihen untersucht, in denen die Eingangskonzentrationen von Propen, Sauerstoff und von beiden Edukten gleichzeitig bei gleichem Verhältnis variiert wurden. Es wurden insgesamt Propen-Sauerstoff-Verhältnisse von 1 bis 32 realisiert.

Der **Einfluss der Propenkonzentration** wurde bei einem konstantem Sauerstoffanteil von 0,5 % (mol mol^{-1}) untersucht. Dabei wurde der Propengehalt zwischen 0,5 und 4 % (mol mol^{-1}) variiert, was Propen-Sauerstoff-Verhältnissen von 1 bis 8 entspricht.

Mit steigender Propenkonzentration steigen auch die Selektivitäten bezüglich Acetaldehyd und bezüglich des Zielproduktes 1,2-Propandiol bis auf etwa 25 % bei 425 °C und 4 % (mol mol^{-1}) Propen an. Da der Umsatz von Propen jedoch mit steigendem Propengehalt deutlich fällt, wird beim kleinsten Propenanteil von 0,5 % (mol mol^{-1}) die höchste Ausbeute (7,5 %) erhalten.

Propan wird in dieser Reihe mit zunehmendem Propengehalt auch mit einem nennenswerten Anteil gebildet. Die Selektivität bezüglich Propan steigt beim höchsten Propengehalt und 475 °C bis auf nahe 8 % an. Ethen wird in dieser Reihe ebenfalls bei der höchsten Temperatur, allerdings mit sinkendem Propenanteil, vermehrt gebildet. Die Selektivität bezüglich Ethen erreicht bei 0,5 % (mol mol⁻¹) Propen 7 %.

Der **Einfluss der Sauerstoffkonzentration** wurde bei Propen-Sauerstoff-Verhältnissen von 1 bis 32 untersucht. Im Unterschied zu der voran beschriebenen Versuchsreihe wurde in dieser der Propenanteil bei 1 % (mol mol⁻¹) konstant gehalten. Um stabile Betriebszustände zu erhalten, wurden die Sauerstoffanteile von 1 % auf 0,03125 % (mol mol⁻¹) abgesenkt. Somit wurde der Bereich niedriger Gesamtkonzentrationen abgedeckt.

Steigender Sauerstoffgehalt führt zu einer Zunahme an Totaloxidationsprodukten. Die Selektivität bezüglich Kohlendioxid steigt an und die bezüglich Kohlenmonoxid erreicht bei 475 °C mehr als 30 %. Die Selektivitäten bezüglich Formaldehyd, Acetaldehyd, Propan und dem Zielprodukt 1,2-Propandiol zeigen bei niedrigem Sauerstoffgehalt Maxima. Bei steigender Temperatur und hohen Sauerstoffanteilen nimmt zudem die Bildung von Propan zu. Die maximale Ausbeute von 1,2-Propandiol wird mit 8 % bei 425 °C und 1 % (mol mol⁻¹) Sauerstoff erreicht.

Der **Einfluss der Gesamtkonzentration** wurde in einer Versuchsreihe durch Variation der beiden Eduktkonzentrationen von 0,2 bis 2 % (mol mol⁻¹) bei einem konstanten Propen-Sauerstoff-Verhältnis von 1 untersucht.

Es zeigen sich in dieser Versuchsreihe nur geringe Auswirkungen der Gesamtkonzentration auf das Selektivitäts-Verhalten der Propen-Oxidation. Die Selektivitäten bezüglich Kohlenmonoxid und Formaldehyd fallen mit zunehmender Konzentration leicht ab. Die deutlichste Absenkung zeigt Acetaldehyd, dessen Selektivität bei 450 °C von 17 auf 9 % abnimmt. Die restlichen Reaktionsprodukte zeigen keine nennenswerten Tendenzen. Die Ausbeuten der Hauptprodukte liegen bei 9 % für 1,2-Propandiol, 11 % für Acetaldehyd (jeweils bei 425 °C) und bei 22 % für Kohlenmonoxid bei 475 °C.

- Zusammenfassende Betrachtung

Die Partialoxidation von Propen führt zu einer Vielzahl von Reaktionsprodukten. Dabei spielen neben der Oxidation noch weitere Reaktionen eine Rolle, die zu den beobachteten Umsatz-Schwankungen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck führen. Bei niedrigen Temperaturen und hohen Konzentrationen – Bedingungen, die auch die Bildung des Zielproduktes 1,2-Propandiol begünstigen – erscheint im Reaktorausstrag als zweite Flüssigphase eine gelbgrüne, ölige Flüssigkeit, in der Polypropenglykole und niedere Polymere des Propens gefunden wurden.

Höhere Temperaturen begünstigen die Bildung von Kohlenmonoxid und Acetaldehyd, steigender Sauerstoffanteil zudem die Bildung von Kohlendioxid. Niedrige Temperaturen und hohe Drücke bei hohen Propen-Sauerstoff-Verhältnissen hingegen führen zur bevorzugten Bildung des Zielproduktes 1,2-Propandiol. In Tabelle 5-29 sind die maximalen Umsätze und Selektivitäten der Hauptprodukte zusammengestellt.

Tabelle 5-29 Maximale Umsätze und Selektivitäten der Hauptprodukte bei der unkatalysierten Propenoxidation in %.

Bedingungen	U_{Propen}	$S_{1,2\text{-Propandiol}}$	$S_{\text{Acetaldehyd}}$	$S_{\text{Formaldehyd}}$	S_{Propan}	S_{CO}	S_{CO_2}
300 °C, 30 MPa, 240 g min ⁻¹ , C ₃ H ₆ /O ₂ : 1:0,5	34,7	44,2	9,9	1,8	1,2	2,6	3,6
425 °C, 30 MPa, 100 g min ⁻¹ , C ₃ H ₆ /O ₂ : 1:0,0625	38,7	27,4	48,0	19,6	15,6	9,0	1,8
425 °C, 30 MPa, 100 g min ⁻¹ , C ₃ H ₆ /O ₂ : 1:0,03125	4,3	15,6	29,1	31,2	13,4	1,8	1,1
475 °C, 30 MPa, 100 g min ⁻¹ , C ₃ H ₆ /O ₂ : 0,2:0,2	59,9	7,0	12,5	7,6	5,0	37,5	7,1
425 °C, 30 MPa, 100 g min ⁻¹ , C ₃ H ₆ /O ₂ : 2:2	72,0	11,9	5,9	3,6	3,8	23,0	9,8

Das in Abbildung 5-19 dargestellt Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der unkatalysierten Propen-Oxidation zeigt das Verhalten der Hauptprodukte der Reaktion. Bei niedrigen Umsätzen werden relativ hohe Selektivitäten von Acetaldehyd, 1,2-Propandiol, Formaldehyd und auch Propan erhalten. Mit steigendem Umsatz fallen diese jedoch rasch ab und die Totaloxidationsprodukte Kohlendioxid und besonders Kohlenmonoxid steigen an.

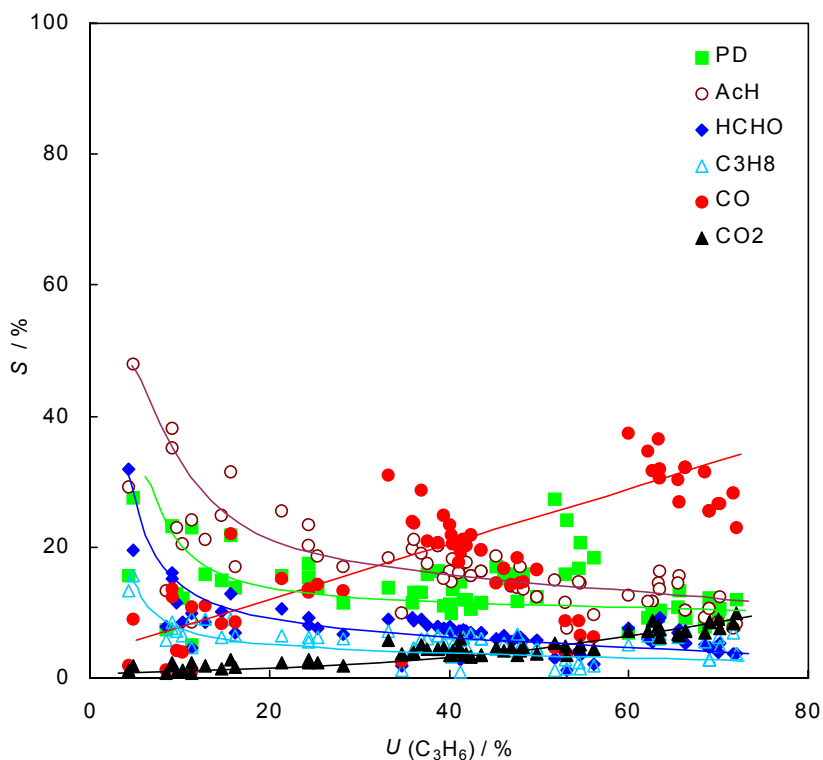


Abbildung 5-19 Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der unkatalysierten Propen-Oxidation.

5.6.1.3 Partielle Reaktionsordnungen der Propen-Oxidation

Die partielle Reaktionsordnung von Propen a der Propen-Oxidation wurde aus der Versuchsreihe zur Konzentrations-Temperatur-Variation ($x(\text{O}_2)$ - T), wie in Abschnitt 5.3 beschrieben, direkt bestimmt. Daraus resultieren die partiellen Reaktionsordnungen von Sauerstoff bei drei Temperaturen (30 MPa, 100 g min^{-1}). In Tabelle 5-30 sind die erhaltenen Werte bei den verschiedenen Temperaturen und der über den Bereich von 425 bis 475 °C gemittelte Wert dargestellt.

Tabelle 5-30 Partielle Reaktionsordnung a von Propen bei verschiedenen Temperaturen.

a (425 °C)	a (450 °C)	a (475 °C)	a (gemittelt)
0,1	0,2	0,3	0,2

Das Bestimmtheitsmaß der Regressionsgeraden war hierbei jeweils $R > 0,97$. Für die weiteren Berechnungen wurde der Mittelwert 0,2 als partielle Reaktionsordnung von Propen verwendet.

Der Umsatz von Sauerstoff war in allen Versuchsreihen vollständig, daher konnte keine Variation der Endkonzentration von Sauerstoff vorgenommen werden, um dessen Reaktionsordnung zu bestimmen. In der Literatur wurden für die Propen-Oxidation in der Gasphase Werte für die partiellen Reaktionsordnungen von Sauerstoff und Propen bestimmt.^[77] Die dort bestimmte partielle Reaktionsordnung von Propen $a = 0,2$ stimmt mit der in dieser Arbeit erhaltenen überein. Daher wurde für die weiteren Berechnungen dieser Arbeit die dort bestimmte partielle Reaktionsordnung von Sauerstoff $b = 0,3$ verwendet. Aus der Summe der beiden partiellen Reaktionsordnungen ergibt sich die Gesamtreaktionsordnung von 0,5. Tabelle 5-31 gibt die verwendeten partiellen Reaktionsordnungen und die Gesamtreaktionsordnung wieder.

Tabelle 5-31 Partielle Reaktionsordnungen von Propen und Sauerstoff für weitere Berechnungen.

a	$b^{[77]}$	$a + b$
0,2	0,3	0,5

5.6.1.4 Aktivierungsenergien und -volumina der Propen-Oxidation

Die Aktivierungsenergien und Aktivierungsvolumina der Propen-Oxidation wurden durch eine mathematische Auswertung der Gleichungen (3-4) und (3-10) bestimmt. Auf eine grafische Darstellung wurde, wie auch schon im vorangegangenen, verzichtet.

Aus den Versuchsreihen der Temperatur-Variation bei konstantem Massenstrom und der Temperatur-Variation bei konstanter Verweilzeit wurden die Aktivierungsenergien bestimmt. Im Gegensatz zu den Auswertungen bei der Methanol- und bei der Methan-Oxidation wurden hier lediglich die auf Propen bezogenen Werte berechnet, da der Umsatz von Sauerstoff jeweils 100 % betrug.

Die Temperatur-Variation bei konstanter Verweilzeit wurde im Bereich von 300 bis 450 °C durchgeführt. Über diesen großen Temperaturbereich war die Aktivierungsenergie uneinheitlich. Besonders zwischen dem unterkritischen und dem überkritischen Temperaturbereich zeigten sich Unterschiede. Aus diesem Grund erscheint es sinnvoll, den betrachteten Bereich in Teilbereiche zu unterteilen. Es wurden hier drei Bereiche, zwei davon unterhalb der kritischen Temperatur von Wasser,

gewählt. Tabelle 5-32 zeigt die berechneten Werte der Aktivierungsenergien für die drei Temperaturintervalle. Dabei lagen die Bestimmtheitsmaße der Regressionsgeraden bei $R > 0,95$.

Tabelle 5-32 Aktivierungsenergien E_a der Propen-Oxidation in verschiedenen Temperaturintervallen ohne Katalysator bei konstanter Verweilzeit von 3 s, 30 MPa, Propen-Sauerstoff-Verhältnis: 2.

T / °C	300...325	325...350	350...450
E_a / kJ mol ⁻¹	49	-3	-67

Die Bestimmung einer mittleren Aktivierungsenergie über den Temperaturbereich von 300 bis 450 °C ergibt einen Wert von -35 kJ mol^{-1} bei einem Bestimmtheitsmaß von $R = 0,66$.

Die Bestimmung der Aktivierungsenergien aus der Temperatur-Variation bei konstantem Gesamtmassenstrom wurde über einen noch größeren Temperaturbereich von 300 bis 475 °C durchgeführt. Die Unterteilung des Temperaturbereichs erfolgte hier in fünf Temperaturintervalle, die in Tabelle 5-33 gezeigt sind. Die Bestimmtheitsmaße der Regressionsgeraden lagen hier bei $R > 0,90$.

Tabelle 5-33 Aktivierungsenergien E_a der Propen-Oxidation in verschiedenen Temperaturintervallen ohne Katalysator bei konstantem Gesamtmassenstrom von 100 g min^{-1} , 30 MPa, Propen-Sauerstoff-Verhältnis: 2.

T / °C	300...350	350...375	375...425	425...450	450...475
E_a / kJ mol ⁻¹	20	0	-30	23	-6

Wird die Aktivierungsenergie in diesem Fall über das gesamte Temperaturintervall von 300 bis 475 °C ermittelt, so ergibt sich ein Wert von -3 kJ mol^{-1} bei einem Bestimmtheitsmaß von $R = 0,14$.

Die Aktivierungsvolumina wurden aus der Druck-Variation bei konstantem Gesamtmassenstrom und der Druck-Variation bei konstanter Verweilzeit ermittelt. Bei der Versuchsreihe mit einer konstanten Verweilzeit von 3 s zeigte sich, dass die Aktivierungsvolumina über den betrachteten Druckbereich von 20 bis 35 MPa nicht einheitlich waren. Daher wurde auch hier eine Unterteilung in Druckintervalle getroffen. Das Aktivierungsvolumen zeigt im Bereich des kritischen Druckes einen deutlich höheren Betrag als bei hohen Drücken (Tabelle 5-34). Die Bestimmung des Aktivierungsvolumens über den gesamten Druckbereich von 20 bis 35 MPa ergibt einen Wert von $-2040 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei einem Bestimmtheitsmaß von 0,92.

Tabelle 5-34 Aktivierungsvolumina $\Delta V^{\neq 0}$ der Propen-Oxidation in verschiedenen Druckbereichen ohne Katalysator in $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei konstanter Verweilzeit von 3 s, 425 °C, Propen-Sauerstoff-Verhältnis: 2.

p / MPa	20...24	28...35
$\Delta V^{\neq 0} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	-2542	-687

Die Druck-Variation bei konstantem Gesamtmassenstrom ergab eine einheitliche Tendenz des Aktivierungsvolumens. Bei dieser Reihe wurden Verweilzeiten zwischen 0,8 und 2,8 s erreicht. Der Betrag des Aktivierungsvolumens liegt hier deutlich niedriger (Tabelle 5-35). Die Bestimmtheitsmaße der Regressionsgeraden lagen in diesen Berechnungen bei $R > 0,87$.

Tabelle 5-35 Aktivierungsvolumen $\Delta V^{\neq 0}$ der Propen-Oxidation ohne Katalysator in $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei konstantem Gesamtmassenstrom von 100 g min^{-1} , 425 °C, Propen-Sauerstoff-Verhältnis: 2.

p / MPa	20...35
$\Delta V^{\neq 0} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	-118

5.6.2 *Katalysierte Reaktion von Propen*

Die heterogen katalysierte Partialoxidation von Propen wurde in der vorliegenden Arbeit am Beispiel eines Kupfer-Katalysators mit Hilfe der in Abschnitt 4.6.4 gezeigten Versuchsreihen untersucht. Die daraus resultierenden Ergebnisse für Umsatz, Selektivität und Raumzeitausbeute wurden unter Verwendung der in Abschnitt 5.3 dargestellten Gleichungen berechnet. Die Bestimmung der Aktivierungsenergien und Aktivierungsvolumina erfolgte unter Verwendung der in Abschnitt 5.6.1.3 vorgestellten partiellen Reaktionsordnungen für Propen und Sauerstoff.

Im folgenden Abschnitt werden die Einflüsse des Kupfer-Katalysators auf das Selektivitätsverhalten der Propen-Oxidation im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion dargelegt. Die tabellarische und grafische Darstellung der Messwerte ist im Anhang zu finden.

5.6.2.1 *Einfluss des Katalysators auf die Propen-Oxidation*

Der Umsatz von Sauerstoff war in diesen Versuchsreihen, wie auch in den vorangegangenen, jeweils mit und ohne die Verwendung des Katalysators vollständig. Der Propen-Umsatz zeigt in der überwiegenden Zahl der Messungen keinen nennenswerten Einfluss des Katalysators. Bei niedrigen Temperaturen ($T < 350$ °C) ist der Propen-Umsatz jedoch bei Verwendung des Kupfer-Katalysators kleiner (31 % bei 300 °C) als ohne Katalysator (42 %).

Das Selektivitätsverhalten zeigt in der Temperatur- und Druck-Variation nur geringe Unterschiede mit und ohne die Verwendung des Katalysators. Die Selektivität bezüglich den Kohlenwasserstoffen ist mit Kupfer geringer. Im Gegenzug werden Methanol, Formaldehyd und Kohlendioxid im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion leicht bevorzugt gebildet. Den deutlichsten Selektivitäts-Unterschied zeigt Formaldehyd bei niedrigen Temperaturen. Bei 300 °C steigt die Selektivität durch die Verwendung des Kupfers von 3 auf 12 % an.

Die Versuchsreihe zur Variation des Gesamtmassenstromes zeigt ähnlich geringe Tendenzen. Bei der Verwendung des Kupfer-Katalysators sinken die Selektivitäten bezüglich den Kohlenwasserstoffen leicht zugunsten des Totaloxidationsproduktes

Kohlendioxid. Die Unterschiede bei Methanol und Formaldehyd sind hier jedoch nicht zu erkennen.

Die Variation des Sauerstoffanteils und die Variation der Gesamtkonzentration zeigen jeweils ein ähnliches Bild. Mit Kupfer werden die Kohlenwasserstoffe leicht unselektiver zugunsten von Kohlendioxid gebildet. Bei der höchsten Konzentration der Edukte von je 2 % (mol mol^{-1}) ist die Selektivität bezüglich Ameisensäure ohne Katalysator deutlich höher als mit Kupfer. Tabelle 5-36 gibt einen Überblick über die maximal erreichten Umsätze und Selektivitäten.

Tabelle 5-36 Maximale Umsätze und Selektivitäten der Hauptprodukte bei der katalysierten Propenoxidation in %.

Bedingungen	U_{Propen}	$S_{1,2\text{-Propandiol}}$	$S_{\text{Acetaldehyd}}$	$S_{\text{Formaldehyd}}$	S_{KW}	S_{CO}	S_{CO_2}
300 °C; 30 MPa; 100 g min ⁻¹ ; C ₃ H ₆ /O ₂ : 1:0,5; ohne Kat.	41,9	42,6	18,5	2,8	2,1	3,7	5,8
425 °C; 30 MPa; 100 g min ⁻¹ ; C ₃ H ₆ /O ₂ : 1:0,5; Cu-Kat.	12,6	16,5	26,5	11,8	7,1	10,6	2,9
425 °C; 20 MPa; 100 g min ⁻¹ ; C ₃ H ₆ /O ₂ : 1:0,5; Cu-Kat.	28,3	13,9	23,0	12,4	9,4	25,7	9,3
425 °C; 20 MPa; 100 g min ⁻¹ ; C ₃ H ₆ /O ₂ : 1:0,5; ohne Kat.	35,9	11,4	19,7	9,1	13,7	23,8	3,7
425 °C; 30 MPa; 100 g min ⁻¹ ; C ₃ H ₆ /O ₂ : 1:2; Cu-Kat.	81,8	12,1	7,7	4,6	7,1	30,2	27,4
425 °C; 30 MPa; 100 g min ⁻¹ ; C ₃ H ₆ /O ₂ : 1:2; ohne Kat.	89,6	9,4	3,7	2,3	9,8	29,5	25,3

Es ist zu erkennen, dass das Zielprodukt 1,2-Propandiol bevorzugt bei niedriger Temperatur ohne Katalysator gebildet wird. Kupfer als Katalysator führt bei den gewählten Standardbedingungen zur Bildung von Acetaldehyd, bei niedrigen Drücken auch zu Formaldehyd. Hohe Sauerstoffanteile hingegen führen erwartungsgemäß zu den Totaloxidationsprodukten Kohlenmonoxid und Kohlendioxid.

Die höchste Raumzeitausbeute bezüglich dem Zielprodukt 1,2-Propandiol wird mit 36,5 mol h⁻¹ L⁻¹ bei 300 °C ohne Katalysator erhalten. Formaldehyd wird an Kupfer unter sonst gleichen Bedingungen mit 23,6 mol h⁻¹ L⁻¹ gebildet. Zum Vergleich liegen bei Kupfer die Raumzeitausbeuten von Kohlenmonoxid (10 mol h⁻¹ L⁻¹) und Kohlendioxid (28 mol h⁻¹ L⁻¹) in einer ähnlichen Größenordnung.

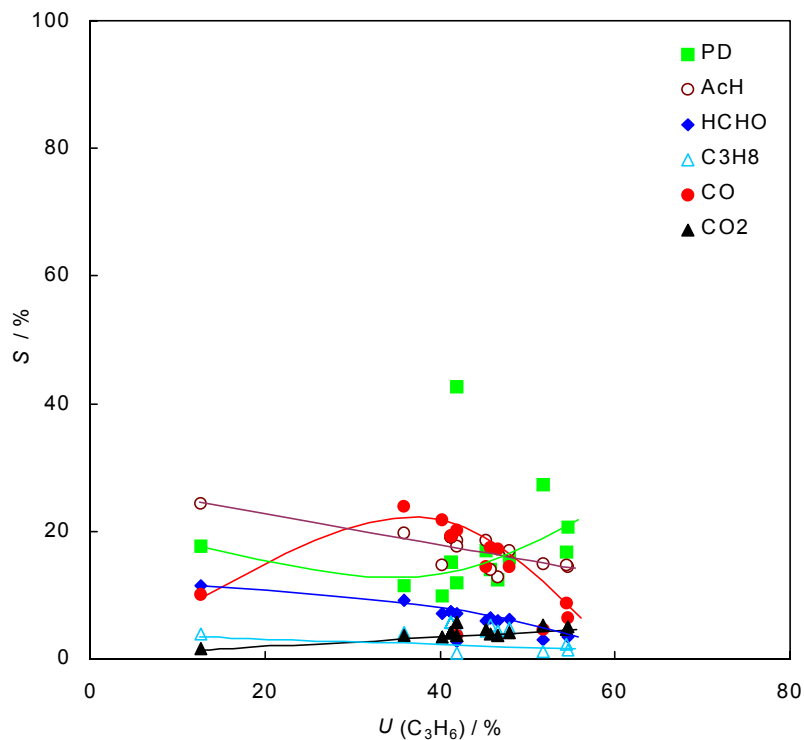


Abbildung 5-20 Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der Propen-Oxidation, Versuchsreihen zur katalysierten Reaktion, zum Vergleich ohne Katalysator.

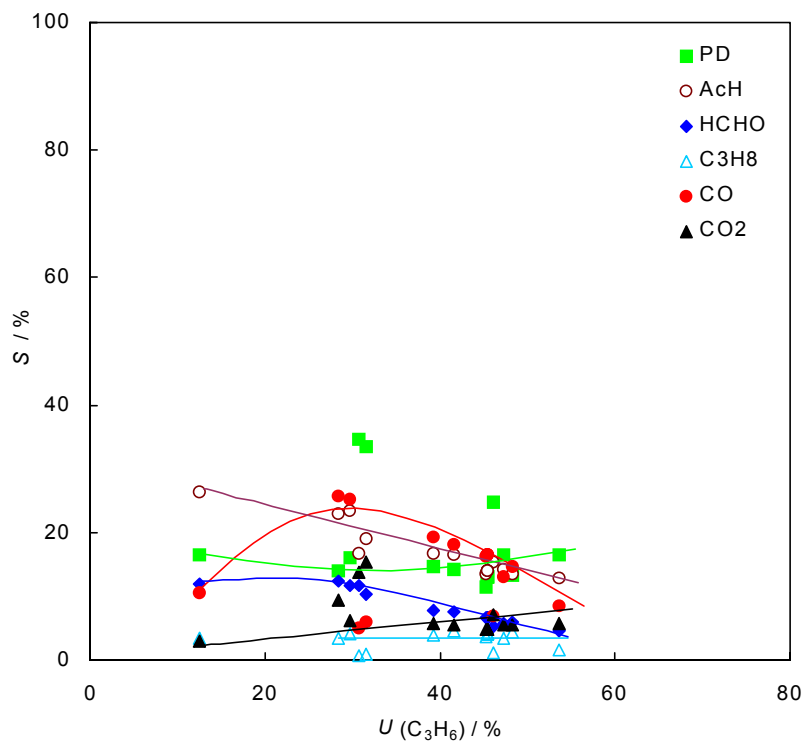


Abbildung 5-21 Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der Propen-Oxidation bei Verwendung von Cu-Blechen als Katalysator.

Der Vergleich der Selektivitäts-Umsatz-Diagramme in Abbildung 5-20 und Abbildung 5-21 unterstreicht die im vorangegangenen gezeigten Ergebnisse. Es sind vom Verlauf der Kurven kaum Unterschiede zwischen der Cu-katalysierten und der unkatalysierten Reaktion zu erkennen. Die Lage der Kurven ist bei Kupfer als Katalysator etwas zu geringeren Umsätzen verschoben.

5.6.2.2 Aktivierungsenergien und -volumina der katalysierten Propen-Oxidation

Die Berechnung der Aktivierungsenergien und Aktivierungsvolumina nach den Gleichungen (3-4) und (3-10) erfolgte, jeweils auf Propen bezogen, aus den Temperatur- und Druck-Variationen der Versuchsreihen mit Cu-Blechen und zum Vergleich ohne Katalysator.

Die Aktivierungsenergien zeigen einen deutlichen Unterschied unterhalb und oberhalb der kritischen Temperatur des Wassers. Daher wurde hier eine Unterteilung in zwei Temperaturintervalle vorgenommen. Tabelle 5-37 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen für die beiden Temperaturintervalle. Das Bestimmtheitsmaß der Regressionsgeraden zur Bestimmung der Aktivierungsenergien lag bei $R > 0,77$.

Tabelle 5-37 Aktivierungsenergien E_a der Propen-Oxidation in verschiedenen Temperaturintervallen ohne Katalysator und mit Cu-Blechen, 30 MPa, 100 g min^{-1} , Propen-Sauerstoff-Verhältnis: 2.

$T / ^\circ\text{C}$	300...375	375...425
$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$ (ohne Kat.)	13	-25
$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$ (Cu-Bleche)	29	-15

Die Aktivierungsenergien liegen, wie auch schon in Abschnitt 5.6.1.4 bei den Untersuchungen der unkatalysierten Reaktion gezeigt, bei niedrigen und sogar negativen Werten. Es ist zu erkennen, dass sich die Werte der unkatalysierten Reaktion nicht wesentlich von den Werten bei Verwendung des Kupfer-Katalysators unterscheiden. Dies weist auf einen geringen Einfluss des Kupfers auf die Reaktion hin.

Die Bestimmung der Aktivierungsvolumina bei der katalysierten Reaktion konnte über den untersuchten Druckbereich von 20 bis 35 MPa vorgenommen werden. Die erhaltenen Aktivierungsvolumina im Falle der unkatalysierten Reaktion und bei Verwendung der Cu-Blechen unterscheiden sich um den Faktor 2. Im Vergleich mit den Aktivierungsvolumina der unkatalysierten Reaktion, die bei in Abschnitt 5.6.1.4 gezeigt sind, weisen diese Werte jedoch relativ kleine Beträge auf. Tabelle 5-38 zeigt die erhaltenen Werte bei Verwendung von Cu-Blechen und zum Vergleich ohne Katalysator. Das Bestimmtheitsmaß der Regressionsgeraden zur Bestimmung der Aktivierungsvolumina lag hier bei $R > 0,92$.

Tabelle 5-38 Aktivierungsvolumina $\Delta V^{\neq 0}$ der Propen-Oxidation im Druckbereich von 20 bis 35 MPa ohne Katalysator und mit Cu-Blechen, 30 MPa, 100 g min⁻¹, Propen-Sauerstoff-Verhältnis: 2.

p / MPa	20...35
$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$ (ohne Kat.)	-120
$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$ (Cu-Bleche)	-261

6 Diskussion der Ergebnisse

6.1 Partialoxidation von Methanol

Die im Vorfeld durchgeführten Stabilitätsuntersuchungen von Methanol zeigten, dass Methanol unter den Reaktionsbedingungen in überkritischem Wasser eine hohe Stabilität aufweist. Es wurde bei Konzentrationen, die in der Größenordnung der Eduktkonzentrationen der Versuche zur Partialoxidation liegen, lediglich ein Umsatz von maximal 2 % festgestellt. Selbst bei wesentlich konzentrierteren Lösungen von 40 % (mol mol^{-1}) wurde nicht über 5 % Umsatz erreicht. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit anderen Arbeiten, in denen Methanol unter hydrolytischen Bedingungen untersucht wurde, überein.

Tester^[31] fand bei 544 °C und 6,6 s Verweilzeit einen Umsatz von 2,1 % und detektierte dabei Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff. Dies deutet auf eine Spaltung von Methanol in Kohlenmonoxid, bzw. Kohlendioxid und Wasserstoff hin. Untersuchungen von *Anitescu*^[32] ergaben, dass der Umsatz von Methanol bei 500 °C mindestens eine Größenordnung unterhalb dem der Oxidationsreaktion liegt. Hierbei wurden neben Kohlenmonoxid und Kohlendioxid Spuren von Methan detektiert. *Krammer*^[61] fand selbst bei einer Verweilzeit von 2 min keinen Methanolumsatz. Die Detektion von Spuren Formaldehyd in der vorliegenden Arbeit ist durch die Abreaktion von Methanol mit im Wasser gelöstem Luftsauerstoff zu erklären.

Diese Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen zeigten, dass eine Korrektur der bei Versuchen zur Partialoxidation durchgeführten Messungen nicht nötig ist und Methanol unter den Reaktionsbedingungen zur Partialoxidation in überkritischem Wasser als stabil betrachtet werden kann.

Die Messungen zur unkatalysierten Partialoxidation von Methanol ergaben, dass die Bildung von Formaldehyd unter den Bedingungen des überkritischen Wassers Teil eines komplexen Reaktionsnetzwerkes ist. Die detektierten Produkte deuten auf einen Methanolabbau hin, der über Formaldehyd zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid verläuft. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von *Brock*.^[36] Dort wurden Formaldehyd und Kohlenmonoxid als Zwischenprodukte der Methanol-Oxidation

identifiziert. Dabei wurden bei 550 °C Formaldehyd-Ausbeuten von bis zu 24 % gefunden. Hauptprodukte waren bei diesen Untersuchungen Kohlenmonoxid bei Verweilzeiten unter 1 s und Kohlendioxid bei höheren Verweilzeiten.

Die gefundenen Abhängigkeiten der Formaldehydbildung zeigen das typische Verhalten eines instabilen Zwischenproduktes. Die beste Formaldehydselektivität wird bei moderaten Temperaturen, kurzen Verweilzeiten, hohen Methanol-Sauerstoff-Verhältnissen und hoher Verdünnung erreicht. Dies sind gleichzeitig Bedingungen, die einen niedrigen Umsatz begünstigen. Da unter diesen Bedingungen zum Teil hohe Anteile von Formaldehyd zu finden waren, kann geschlossen werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Formaldehydbildung höher ist als die der nachfolgenden Oxidationsschritte. In der Literatur wird die Oxidation des Kohlenmonoxids zu Kohlendioxid als geschwindigkeitsbestimmender Schritt beschrieben.^[31, 32]

Neben Formaldehyd kann auch Ameisensäure gebildet werden, die ihrerseits in Kohlendioxid und Wasserstoff zerfällt. Dies ist neben dem Zerfall von Methanol eine zweite Quelle zur Entstehung von Wasserstoff innerhalb dieses Reaktionsnetzwerkes. Ameisensäure zeigt ähnliche Tendenzen wie Formaldehyd, was darauf hindeutet, dass sie eine ähnliche Rolle als Zwischenprodukt im Reaktionsnetzwerk einnimmt.

Der Umsatz steigt mit zunehmender Temperatur, Verweilzeit und Gesamtkonzentration an. Als Reaktionsprodukte sind dann vermehrt die Totaloxidationsprodukte Kohlenmonoxid und Kohlendioxid zu finden. Diese sind die stabilen Endprodukte des Reaktionsnetzwerkes.

Die in den Versuchsreihen festgestellte Bildung von Ethandiol ist ein besonders interessantes und neues Ergebnis. Diese Reaktion läuft offenbar parallel zu den Oxidationsreaktionen nach einem radikalischen Mechanismus ab. Es ist denkbar, dass dazu eine Rekombination zweier Methoxyradikale stattfindet, eine genauere Untersuchung dieser Reaktion steht noch aus. Ohne den Zusatz von Sauerstoff wurde diese Reaktion selbst bei hohen Methanolkonzentrationen nicht beobachtet. Bei niedrigen Sauerstoffanteilen ist die Selektivität der Ethandiolbildung am höchsten und sinkt mit steigendem Sauerstoffgehalt ab. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Reaktion durch Sauerstoff lediglich initiiert wird, wozu minimale Konzentrationen ausreichen.

Bei höheren Sauerstoffanteilen tritt der oxidative Abbau von Methanol in den Vordergrund und die Selektivität von Ethandiol nimmt ab. Hohe Temperaturen dagegen begünstigen die Bildung von Ethandiol.

Die Betrachtung der Untersuchungen zur heterogen katalysierten Reaktion zeigen, dass die Reaktion bereits durch das Reaktormaterial Inconel[®] 625 katalysiert wird. Dafür sprechen die in Abschnitt 5.4.2.3 vorgestellten geringen Werte der erhaltenen Aktivierungsenergien sowohl ohne Katalysator als auch mit der Schüttung von Spänen des Reaktormaterials. Dadurch kommt es stets zu einer Überlagerung der un- oder wandkatalysierten Reaktion und der eigentlich zu untersuchenden Cu-katalysierten Reaktion. Diese Überlagerung muss bei Interpretation der Ergebnisse stets berücksichtigt werden. Eine Aufhebung der Überlagerung ist im verwendeten Reaktor konstruktionsbedingt nicht möglich, da zum einen immer die Reaktorwand zugegen ist und zum anderen auch immer ein Teil des Reaktors aus strömungstechnischen Gründen unbefüllt bleiben muss.

Beim Vergleich der kinetischen Daten mit den Literaturwerten für die unkatalysierte Methanol-Oxidation zeigt sich, dass die gefundene partielle Reaktionsordnung von 1 für Methanol und 0 für Sauerstoff mit den Literaturdaten übereinstimmt.^[30, 31, 32, 35] *Anitescu*^[32] zeigte eine Temperaturabhängigkeit der partiellen Reaktionsordnung für Methanol auf. Während bei 400 °C eine partielle Reaktionsordnung von 1 angegeben wird, liegt diese im Temperaturbereich von 500 °C bei 1,6. Diese Temperaturabhängigkeit wurde in der vorliegenden Arbeit nicht gefunden.

Ein Vergleich mit Literaturwerten der partiellen Reaktionsordnungen bei der heterogen katalysierten Methanol-Oxidation liegt nicht vor. Allerdings erscheint die gefundene Variation der partiellen Reaktionsordnung von Sauerstoff in Abhängigkeit des verwendeten Katalysators (0,1 für Ag/Cu und 0,3 für Cu) sinnvoll, da in diesen Fällen besonders bei Kupfer eine Oxidbildung auf den Katalysatoroberflächen zustande kommt, die eine stärkere Einbindung von Sauerstoff in das Reaktionsgeschehen nahe legt.

Die Bestimmung der Aktivierungsenergien ergab bei allen Katalysatoren und auch ohne die Verwendung eines Katalysators Werte, die im Bereich heterogen katalysierter Reaktionen liegen. Die Aktivierungsenergien zeigen deutlich Abhängigkeiten vom Gesamtmassenstrom (Verweilzeit) und auch vom Druck. Diese sind jedoch für die Katalysatoren und ohne die Verwendung eines Katalysators unterschiedlich. Die Aktivierungsenergie nimmt ohne Katalysator mit steigendem Gesamtmassenstrom (abnehmender Verweilzeit) deutlich zu und mit zunehmendem Druck ab. Die Aktivierungsenergien bewegten sich im Bereich zwischen 140 und 3 kJ mol⁻¹.

Die Aktivierungsenergien bei den untersuchten Katalysatoren zeigen insgesamt eine geringere Abhängigkeit von Verweilzeit und Druck, die Werte liegen hier größtenteils zwischen 80 und 30 kJ mol⁻¹. Die Aktivierungsenergien zeigen zudem einen entgegengesetzten Verlauf. Mit steigendem Druck ist eine Zunahme der Aktivierungsenergie festzustellen, während mit zunehmendem Gesamtmassenstrom (abnehmende Verweilzeit) eine Abnahme der Aktivierungsenergie zu verzeichnen ist. Eine dreidimensionale Darstellung dieses unterschiedlichen Verhaltens zeigt Abbildung 5-10 (S. 98). Der Verlauf der Aktivierungsenergie bei Verwendung des Reaktormaterials Inconel[®] 625 ähnelt dabei in der Tendenz dem ohne die Verwendung eines Katalysators, jedoch liegen die Werte eher im Bereich der katalysierten Reaktion.

In der Literatur sind unterschiedliche Werte für die Aktivierungsenergien zu finden. Meist werden Werte angegeben, welche aus Messpunkten der unterschiedlichsten Versuchsbedingungen hervorgehen und somit keine Abhängigkeiten von Versuchsparametern erkennen lassen. *Anitescu*^[32] zeigte jedoch eine Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie auf. Im Bereich von 400 bis 500 °C fand er eine Zunahme der Aktivierungsenergie von 143 auf 254 kJ mol⁻¹ mit steigender Temperatur. Der Wert bei der niedrigsten Temperatur deckt sich sehr gut mit dem in dieser Arbeit ermittelten Wert der Aktivierungsenergie ohne die Verwendung eines Katalysators bei 22 MPa (139 kJ mol⁻¹). Die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie erklärt die bei anderen Arbeiten oft sehr hohen Werte von 179 kJ mol⁻¹ bei *Rice*^[35], 330 kJ mol⁻¹ bei *Brock*^[36] und 400 kJ mol⁻¹ bei *Tester*^[31], da diese Arbeiten bei höheren Temperaturen bis zu 590 °C durchgeführt wurden.

In der Arbeit von Rice^[35] wird eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Methanolkonzentration beschrieben. Mit zunehmender Konzentration im Bereich um 0,05 % (mol mol⁻¹) wurde eine Abnahme der Aktivierungsenergie gefunden. Dieses Ergebnis steht ebenfalls im Einklang mit den im Mittel niedrigeren Werten der vorliegenden Arbeit, da hier im Bereich bis 2 % (mol mol⁻¹) gearbeitet wurde.

Die Bestimmung der Aktivierungsvolumina wurden in allen Fällen negative Werte erhalten. Diese weisen in den meisten Fällen sehr hohe Beträge bis zu $-2600 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ auf, was bei der Verwendung überkritischer Medien häufig berichtet wird und auf den hohen Solvensanteil des überkritischen Mediums zurückzuführen ist. Die Beträge der Aktivierungsvolumina nehmen mit steigendem Gesamtmassenstrom (abnehmende Verweilzeit) in allen Fällen zu. Ein Einfluss der Methanol-Sauerstoff-Verhältnisse konnte nicht nachgewiesen werden. Bei der Temperaturabhängigkeit ist ähnlich wie bei den Aktivierungsenergien eine unterschiedliche Abhängigkeit der unkatalysierten und der katalysierten Reaktion festzustellen. Ohne die Verwendung eines Katalysators nehmen die Beträge der Aktivierungsenergie mit steigender Temperatur ab. Dagegen zeigen Versuche mit den unterschiedlichen Katalysatoren ein Ansteigen der Beträge mit der Temperatur. Das Reaktormaterial Inconel[®] 625 zeigt auch hier eine Zwischenstellung, denn es zeigt hier keine einheitliche Tendenz. Für die Aktivierungsvolumina sind in der Literatur keine Vergleichswerte vorhanden.

Die Selektivitäts-Umsatz-Diagramme, dargestellt in den Abbildungen Abbildung 5-5 bis Abbildung 5-9 (S. 90-92) zeigen deutlich die unterschiedlichen Einflüsse der verwendeten Katalysatoren. Die unkatalysierte Reaktion bringt bei niedrigen Umsätzen die höchsten Formaldehyd-Selektivitäten hervor und liefert bei höheren Umsätzen Kohlenmonoxid als Hauptprodukt. Bei Verwendung von Kupfer-Katalysatoren und auch bei Verwendung der Späne des Reaktormaterials ist dagegen Kohlendioxid bereits oberhalb geringer Umsätze deutlich favorisiert. Formaldehyd und Kohlenmonoxid werden deutlich unselektiver gebildet. Kohlenmonoxid wird erst bei hohen Umsätzen vermehrt gebildet, da hier der zur Verfügung stehende Sauerstoff nicht mehr zur Bildung von Kohlendioxid ausreicht. Die Silber-Kupfer-Legierung liegt in ihrem Verhalten dazwischen, zwar wird in diesem Fall auch vermehrt Kohlendioxid gebildet, jedoch bleibt Kohlenmonoxid das Hauptprodukt oberhalb eines Umsatzes von 10 %.

Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die im Falle der Kupfersysteme und der Nickelbasislegierung Inconel[®] 625 gebildeten Oxidschichten Sauerstoff für die Totaloxidation zu Kohlendioxid zur Verfügung stellen. Der Silberanteil in der eutektischen Silber-Kupfer-Legierung scheint die Totaloxidation weniger zu katalysieren, denn das Ergebnis ähnelt dem ohne Verwendung eines Katalysators. In diesem Fall kann lediglich die Reaktorwand einen katalytischen Einfluss ausüben, die Oxidation verläuft hier deutlich in Richtung der Zwischenprodukte Formaldehyd und Kohlenmonoxid.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die untersuchten Katalysatoren die Oxidation von Methanol in überkritischem Wasser spürbar beeinflussen. Kupfer katalysiert dabei die Totaloxidation zu Kohlendioxid und auch das verwendete Reaktormaterial Inconel[®] 625 zeigt einen katalytischen Effekt in diese Richtung. Die Silber-Kupfer-Legierung katalysiert die Bildung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, wobei Kohlenmonoxid etwas bevorzugt ist. Ohne die Verwendung eines Katalysators werden die besten Ergebnisse bezüglich der Bildung von Formaldehyd erreicht, hier tritt lediglich die katalytische Wirkung der Reaktorwand auf. Für eine gezielte Oxidation von Methanol zu Formaldehyd eignen sich die untersuchten Katalysatoren nicht.

Bei einem Vergleich mit dem in der Technik eingesetzten Gasphasenprozess zeigt sich, dass bei Verwendung von überkritischem Wasser als Reaktionsmedium das Umsatz-Selektivitäts-Verhalten des Gasphasenprozesses nicht erreicht werden kann. Während das technische Verfahren eine Formaldehyd-Selektivität von 98 % bei 94 % Umsatz erzielt, was einer Ausbeute von 94 % entspricht (Abschnitt 3.4.1.1), liegen die maximal erreichten Werte in den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit bei Formaldehyd-Ausbeuten um 8 % ($U_{\text{MeOH}} = 50 \%$, $S_{\text{Formaldehyd}} = 16 \%$ bei 475 °C und 30 MPa, ohne Katalysator). Im technischen Prozess wird dem Methanol-Luft-Gemisch Wasser zugesetzt, um den Umsatz und die Lebensdauer des Silberkatalysators zu erhöhen. Diese Tendenz der Umsatzerhöhung kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse für das Reaktionsmedium überkritisches Wasser nicht bestätigt werden.

6.2 Partialoxidation von Methan

Verschiedene Autoren haben gezeigt, dass Methan in überkritischem Wasser selbst bis zu hohen Drücken und Temperaturen stabil ist. *Hirth*^[48, 75] untersuchte die Stabilität von Methan bei 600 °C und 60 MPa in überkritischem Wasser. Dabei wurden über einen Zeitraum von 60 min und bei einem Wasser-Methan-Verhältnis von 10 lediglich 2,5 % des Methans umgesetzt. Dabei entstanden Kohlendioxid, Wasserstoff und geringe Mengen Ethen. *Lee*^[52] zeigte ebenfalls die Stabilität von Methan in Abwesenheit von Sauerstoff im Bereich von 400 bis 450 °C und 25 MPa auf. Auch *Dixon*^[54] beobachtete keinen Methan-Umsatz bei Abwesenheit von Sauerstoff im Bereich von 33 bis 44 MPa und 450 °C in überkritischem Wasser. Daher wurden in der vorliegenden Arbeit keine weiteren Stabilitätsuntersuchungen durchgeführt und Methan unter den Bedingungen des überkritischen Wassers als stabil erachtet.

Die Messungen zur unkatalysierten Methan-Oxidation zeigten, dass Methan in überkritischem Wasser zu Methanol partiell oxidiert werden kann. Bei Betrachtung der unkatalysierten Reaktion wurde eine maximale Selektivität bezüglich Methanol von 31 % bei einem Umsatz von 1,7 % bei 420 °C und einem Methan-Sauerstoff-Verhältnis von 32 erreicht. Der maximal erreichbare Umsatz beträgt in diesem Fall 6,25 %. Es treten dabei die Reaktionsprodukte auf, die auch bei der Methanol-Oxidation gefunden wurden. Dies spricht für eine Weiterreaktion des gebildeten Methanols.

Die gefundenen Maximalwerte der Selektivität treten bei Bedingungen auf, die auch von anderen Autoren beschrieben werden. *Lee*^[52] fand eine Selektivität bezüglich Methanol von 35 % bei 400 °C und 3,2 % Methan-Umsatz. Auch hier lag Sauerstoff mit einem Methan-Sauerstoff-Verhältnis von 95:5 stark unterstöchiometrisch vor. *Dixon*^[54] berichtet ebenfalls von steigender Methanol-Ausbeute bei zunehmendem Methan-Sauerstoff-Verhältnis.

Savage^[51] fand im Temperaturbereich von 350 bis 480 °C eine steigende Selektivität bezüglich Methanol bei steigendem Methan-Sauerstoff-Verhältnis und mit abnehmendem Umsatz, wie in der vorliegenden Arbeit bestätigt wurde. Eine Erhöhung der Selektivität bezüglich Methanol mit steigender Temperatur, wie *Savage* berichtet, konnte allerdings in dieser Arbeit nicht gefunden werden. Dies erscheint auch nicht

plausibel, denn der Umsatz steigt mit der Temperatur stark an. Die Messungen von *Savage* wurden allerdings diskontinuierlich durchgeführt, wodurch auch andere Einflüsse, wie die starken Druckunterschiede bei Aufheizen und Abkühlen oder die vergleichsweise lange Verweilzeit im Reaktor eine exakte Zuordnung der Abhängigkeiten schwierig macht.

Als Reaktionsprodukte werden bei allen Autoren Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, die Hauptprodukte bei hohen Temperaturen und hohen Umsätzen, sowie Methanol gefunden. *Lee*^[52] detektiert geringe Mengen Wasserstoff, die offenbar aus dem Wassergas-Gleichgewicht hervorgehen.

Formaldehyd wird bei keinem der Autoren als Reaktionsprodukt der partiellen Oxidation von Methan in überkritischem Wasser erwähnt. In der vorliegenden Arbeit wurde Formaldehyd bei niedrigen Umsätzen (< 1 %) mit Selektivitäten bis zu 70 % detektiert. Diese Werte wurden bei Methan-Sauerstoff-Verhältnissen von 1, niedrigen Gesamtkonzentrationen der Edukte und Verweilzeiten zwischen 3 und 4 s erreicht. Die durchgeführten Messungen anderer Autoren weisen meist einen hohen Methan-Überschuss und längere Verweilzeiten auf. Dies lässt den Schluss zu, dass Formaldehyd schnell und praktisch quantitativ weiterreagiert.

Bei Betrachtung der berechneten Werte für die Gesamtreaktionsordnung und der partiellen Reaktionsordnungen von Methan und Sauerstoff zeigt sich, dass die Summe der partiellen Reaktionsordnungen (1,7) mit der unabhängig davon bestimmten Gesamtreaktionsordnung (1,6) gut übereinstimmt. Dies zeigt die gute Reproduzierbarkeit der erhaltenen Ergebnisse.

Ein Vergleich mit den Literaturwerten ist in Tabelle 6-1 gezeigt. Es fällt auf, dass die Gesamtreaktionsordnung in allen Arbeiten zwischen 1,6 und 1,8 bestimmt wurde. Die partiellen Ordnungen weichen etwas mehr voneinander ab. Für Methan wurden partielle Reaktionsordnungen zwischen 1,0 und 1,8 gefunden, während die partiellen Reaktionsordnungen von Sauerstoff im Bereich zwischen 0 und 0,7 liegen. Die in der vorliegenden Arbeit bestimmten partiellen Reaktionsordnungen liegt somit jeweils nahe dem Mittelwert aller in der Literatur beschriebenen Werte.

Tabelle 6-1 Vergleich der berechneten partiellen Reaktionsordnungen und Aktivierungsenergien der Methan-Oxidation mit Literaturdaten.

	<i>Webley</i> ^[46]	<i>Steeper</i> ^[47]	<i>Lee</i> ^[52]	diese Arbeit	
$T / ^\circ\text{C}$	560...650	390...440	400...450	375...500	425...475
p / MPa	24,6	27,0	25,0	30,0	30,0
$x(\text{CH}_4)/x(\text{O}_2)$	0,6...2,2	0,6...3,3	40...67	16	2...32
a	1,0	1,8	1,3	1,3	
b	0,7	0,0	0,3	0,4	
$a + b$	1,7	1,8	1,6	1,7	
$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	179	251	400	240	324

Die ermittelten Aktivierungsenergien liegen im Bereich von 150 bis 510 kJ mol^{-1} . Die höchsten Werte werden bei einem Methan-Sauerstoff-Verhältnis von 1 erreicht, während die niedrigsten Werte beim höchsten Methan-Sauerstoff-Verhältnis (32) gefunden wird. Werden die Aktivierungsenergien über den jeweiligen Parameterraum der Versuchsreihe gemittelt, so ergeben sich die in Tabelle 6-1 gezeigten Werte von 240 und 324 kJ mol^{-1} .

Der Literaturwerte der Aktivierungsenergien zeigen eine Schwankungsbreite von 179 bis 400 kJ mol^{-1} . Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden konnte, ist die Aktivierungsenergie der Methan-Oxidation sowohl von der Verweilzeit als auch vom Methan-Sauerstoff-Verhältnis abhängig. Steigende Verweilzeiten führen zur leichten Abnahme der Aktivierungsenergie, während diese bei zunehmendem Methan-Sauerstoff-Verhältnis ansteigt (Abschnitt 5.5.1.4). Eine Mittelung über unterschiedliche Parameterräume kann somit zu unterschiedlichen Werten führen, was die starke Streuung der Literaturwerte erklärt.

Die erhaltenen Aktivierungsvolumina liegen wie auch schon bei der Methanol-Oxidation im negativen Bereich und weisen hohe Beträge auf. Die berechneten Werte zwischen -1850 und $-3100 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ liegen in einer Größenordnung, die für Reaktionen in überkritischen Medien typisch ist. Der hohe Solvensanteil der Aktivierungsenergie macht eine Interpretation dieser Werte jedoch schwierig. Es ist

allerdings zu beobachten, dass analog der Methanol-Oxidation die Aktivierungsvolumina der Methan-Oxidation mit steigender Verweilzeit abnehmen.

Bei den Ergebnissen der heterogen katalysierten Methan-Oxidation muss wie schon bei der Methanol-Oxidation davon ausgegangen werden, dass das Reaktormaterial Inconel[®] 625 selbst schon eine katalytische Aktivität besitzt. Dies zeigt sich auch hier in der im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion leicht abgesenkten Aktivierungsenergie (Tabelle 5-25). Insgesamt zeigen die Katalysatoren bei der Methan-Oxidation im Vergleich zur Methanol-Oxidation jedoch einen geringeren Einfluss. Die Aktivierungsenergien werden im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion nur wenig abgesenkt und liegen noch nicht im typischen Bereich für heterogen katalysierte Reaktionen.

Aki^[53] untersuchte die Methan-Oxidation bei 400 bis 475 °C, 25 MPa und Methan-Sauerstoff-Verhältnissen von 200 an Cr₂O₃/Al₂O₃- und MnO₂/CeO-Katalysatoren. Neben den für die Methan-Oxidation üblichen Reaktionsprodukten wurden hierbei auch Ameisensäure und Essigsäure, die in der vorliegenden Arbeit nicht nachgewiesen werden konnten, gefunden. Für die Aktivierungsenergien wurden dabei Werte von 40 bis 50 kJ mol⁻¹ bestimmt, die in der für heterogen katalysierte Reaktionen typischen Größenordnung liegen.

Die Selektivitäts-Umsatz-Diagramme (Abbildung 5-13 bis Abbildung 5-17) zeigen zwischen den Versuchsreihen ohne Katalysator und mit Reaktormaterial nur geringe Unterschiede, jedoch ist der Umsatz ohne Katalysator am höchsten. Die anderen Katalysatoren verringern die Selektivität zu den Zielprodukten. Bei Verwendung der Ag/Cu-Bleche und der Cu-Bleche wird die Reaktion in Richtung Kohlenmonoxid gelenkt, während der geträgerte Pd-Katalysator eine starke Tendenz zur Totaloxidation zeigt.

Die Bestimmung der partiellen Reaktionsordnung von Sauerstoff für die Methan-Oxidation mit unterschiedlichen Katalysatoren hat gezeigt, dass die Werte im Mittel den Wert der unkatalysierten Reaktion treffen. Der geträgerte Pd-Katalysator wurde bei dieser Betrachtung unberücksichtigt gelassen, da dieser ein völlig anderes Verhalten

zeigt und praktisch ausschließlich die Totaloxidation begünstigt. Somit erscheint es gerechtfertigt, die partiellen Reaktionsordnungen als unabhängig von den verwendeten Katalysatorsystemen zu sehen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die untersuchten Katalysatoren die Methan-Oxidation zwar beeinflussen, jedoch in einem geringeren Maß als bei der Methanol-Oxidation. Die Katalysatoren lenken die Reaktion allerdings auch hier nicht in Richtung der Zielprodukte Methanol und Formaldehyd, sondern begünstigen die Totaloxidation zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Besonders der geträgerte Pd-Katalysator ist für die erwünschte Reaktion nicht geeignet. Die besten Ausbeuten der Zielprodukte werden somit ohne die Verwendung von Katalysatoren erzielt.

6.3 Partialoxidation von Propen

Die Partialoxidation von Propen ist bisher in überkritischem Wasser noch nicht untersucht worden. Daher wurden in diesem Fall vor den eigentlichen Versuchsreihen Untersuchungen zur Stabilität von Propen in reinem Wasser unter den Versuchsbedingungen durchgeführt.

Die in Abschnitt 5.6.1.1 gezeigten Stabilitätsuntersuchungen von Propen ergeben, dass Propen bereits ohne die Anwesenheit von Sauerstoff in überkritischem Wasser zu einem geringen Prozentsatz zu 2-Propanol hydratisiert wird. Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, denn die reaktive C-C-Doppelbindung unterscheidet das Propenmolekül von den beiden anderen untersuchten Substanzen Methanol und Methan. Dennoch ist der Umsatz von maximal 3 % bei einer Verweilzeit von 11 s so niedrig, dass die Hydratisierung im Vergleich zur späteren Oxidation vernachlässigt werden konnte.

Die Selektivität des gebildeten 2-Propanol steigt in der durchgeführten Versuchsreihe mit Temperatur und Verweilzeit an, während die Selektivität des in Spuren gebildeten Kohlendioxid den entgegengerichteten Verlauf aufweist. Die Ausbeuten von Kohlendioxid bleiben praktisch bei 0,05 % konstant. Dies legt den Schluss nahe, dass der im Wasser gelöste Luftsauerstoff mit Propen zu Kohlendioxid reagiert und dadurch eine konstante Menge an Kohlendioxid produziert. Parallel hierzu steigt mit zunehmender Temperatur und Verweilzeit der Umsatz der Hydratisierung zu 2-Propanol an. Die beiden Effekte von Temperatur und Verweilzeit sind jedoch gegenläufig, das heißt, mit steigender Temperatur fällt die Dichte somit auch die Verweilzeit. Dies führt zum beobachteten Umsatz-Maximum. Da 2-Propanol neben der konstanten Menge Kohlendioxid das einzige Produkt ist, steigt und fällt die Selektivität bezüglich 2-Propanol mit dem Umsatz von Propen.

Bei der Untersuchung der Oxidation von Propen zeigte sich bereits ohne Katalysator wie erwartet ein relativ hoher Umsatz. Sauerstoff wurde in fast allen Versuchsreihen vollständig umgesetzt. Dieses Verhalten ist auch mit der im Vergleich zu den anderen untersuchten Edukten erhöhten Reaktivität von Propen aufgrund seiner Doppelbindung zu erklären. Als Reaktionsprodukte wurden eine große Anzahl von flüssigen und

gasförmigen Stoffen detektiert. Diese Vielzahl an Produkten lässt auf einen unselektiven radikalischen Reaktionsablauf schließen.

Unter den Hauptprodukten der Reaktion war auch das Zielprodukt 1,2-Propandiol vertreten. Besonders günstig für dessen Selektivität sind moderate Temperaturen bei kurzen Verweilzeiten im Sekundenbereich, was für eine Bildung aus dem intermediären Propylenoxid spricht. Höhere Temperaturen führen offenbar zu einem Zerfall des Propylenoxids in Fragmente und zur weiteren Oxidation. Somit steigt die Selektivität bezüglich der Totaloxidationsprodukten mit zunehmender Temperatur. Auch hohe Drücke führen zu einer leichten Selektivitätssteigerung bezüglich 1,2-Propandiol, was mit dem Prinzip von *Le Chatelier* zu erklären ist.

Unter den Bedingungen, die günstig für die Selektivität bezüglich 1,2-Propandiol sind, wurde auch die Bildung einer zweiten öligen Flüssigphase beobachtet. Diese gelbe Öl wurde als Gemisch niederer Polymere des Propens und Polypropylenglykolen identifiziert. In der Technik ist beim Umgang mit Propen diese als Grünöl bezeichnete Substanz, die mit einem intensiven Geruch gekennzeichnet ist, wohlbekannt. Es ist anzunehmen, dass die Bildung von 1,2-Propandiol und dieser Flüssigkeit aus dem gleichen Zwischenprodukt, dem Propylenoxid, hervorgeht. Die Annahme der Bildung von Polymeren des Propens wird durch den schwankenden Umsatzverlauf bei konstantem Sauerstoff-Umsatz gestützt.

Die Propen-Oxidation in überkritischem Wasser ist bisher nicht beschrieben. Jedoch ist die Gasphasenreaktion, wie in Abschnitt 3.4.3.1 gezeigt, intensiv untersucht. Die bei diesen Untersuchungen gefundene partielle Reaktionsordnung für Propen von 0,2 stimmt mit dem in der vorliegenden Arbeit bestimmten Wert überein (Abschnitt 5.6.1.3). Aus diesem Grund erscheint es gerechtfertigt, die partielle Reaktionsordnung von Sauerstoff aus der Literatur ($b = 0,3$) in dieser Arbeit zu übernehmen. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Propen-Oxidation in überkritischem Wasser hauptsächlich nach dem gleichen radikalischen Mechanismus abläuft, der in der Gasphase stattfindet.

Die Aktivierungsenergien und Aktivierungsvolumina zeigen über die betrachteten Temperatur- und Druckbereiche kein stetiges Verhalten. Daher wurde eine Einteilung in Bereiche vorgenommen. Für die Aktivierungsenergien werden innerhalb dieser Bereiche Werte von $<50 \text{ kJ mol}^{-1}$ erhalten, wobei die Aktivierungsenergie mit zunehmender Temperatur steigt. Für die Gasphasen-Oxidation von Propen sind Aktivierungsenergien von 92 kJ mol^{-1} bekannt.^[77] Die Aktivierungsvolumina variieren von $-2542 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei moderaten Drücken bis zu $-687 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei hohen Drücken. Bei kurzen Verweilzeiten werden Werte von $-118 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ erreicht. Vergleichende Werte aus der Literatur sind dazu nicht bekannt.

Die Unstetigkeiten resultieren mit großer Wahrscheinlichkeit aus den Schwankungen des Umsatzes von Propen. Durch die weiteren Reaktionen, welche die Oxidation von Propen begleiten, wird bei der Bestimmung der Aktivierungsgrößen jeweils eine formale Gesamtgröße erhalten. Die Interpretation dieser Ergebnisse ist daher schwierig.

Der Einfluss des untersuchten Kupfer-Katalysators war insgesamt gering. Dies ist neben dem erhaltenen Produktspektrum ein weiteres Indiz dafür, dass die Reaktion hauptsächlich nach einem radikalischen Mechanismus verläuft. Jedoch können die leichten Selektivitätsverbesserungen bezüglich Formaldehyd und Methanol bei Verwendung des Kupfer-Katalysators durchaus als Anzeichen für eine Oxidationskatalyse gedeutet werden. Gleichzeitig werden die Kohlenwasserstoffe in geringerem Ausmaß gebildet. Der Anteil gegenüber der im überkritischen Medium offenbar stattfindenden Radikalreaktion ist jedoch gering, so dass die Einflüsse kaum erkennbar sind.

In diesem Zusammenhang wird verständlich, dass die Unterschiede der Aktivierungsenergien zwischen unkatalysierter Reaktion und Verwendung des Kupfer-Katalysators gering sind. Dies deckt sich mit allen anderen Beobachtungen bei der Untersuchung der katalysierten Reaktion. Die Aktivierungsvolumina mit Kupfer und ohne Katalysator unterscheiden sich um den Faktor 2, jedoch ist diese Differenz im Vergleich zu den Versuchsreihen bei längeren Verweilzeiten ebenfalls gering. Dort wurden Aktivierungsvolumina gefunden, deren Betrag um den Faktor 10 größer ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Propen-Oxidation in überkritischem Wasser einen Verlauf nimmt, der auch in der Gasphase gefunden wurde. Das Produktspektrum und die geringen Einflüsse des untersuchten Kupfer-Katalysators lassen auf einen radikalischen Reaktionsverlauf im überkritischen Reaktionsmedium schließen. Bei niedrigen Temperaturen erscheint das Zielprodukt 1,2-Propandiol trotz der vielen Nebenprodukte in nicht unerheblichem Ausmaß. Günstig ist hierbei, dass unter diesen Bedingungen die Totaloxidationsprodukte in viel geringerem Ausmaß gebildet werden. Dies ist als positiv zu bewerten, jedoch für eine technische Umsetzung mit dem Ziel einer Direktoxidation von Propen nicht ausreichend.

7 Ausblick

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Partialoxidationen in überkritischem Wasser gelang es, die jeweiligen Zielprodukte zu erhalten. Die Selektivitäten lagen jedoch nur bei sehr geringen Umsätzen auf einem hohen Niveau. Bei Umsätzen, die für technische Anwendungen interessant sind, war in allen Fällen die Totaloxidation bevorzugt. Als Resultat dieser Untersuchungen wurde somit die Erkenntnis gewonnen, dass sich die partielle Oxidation von Methanol, Methan und Propen in überkritischem Wasser durchführen lässt, die erzielten Ausbeuten aber nicht für eine technische Umsetzung sprechen.

Im Falle einer Produktkoppelung wäre eine technische Realisierung dennoch vorstellbar. Die Methan-Oxidation in überkritischem Wasser liefert bei Umsätzen von weniger als 5 % die Zielprodukte Methanol und Formaldehyd mit einer Selektivität von zusammen etwa 80 %. Diese fallen in der Flüssigphase an und können einfach abgetrennt werden. Das Reaktionsgas enthält neben Kohlendioxid und nicht umgesetztem Methan hauptsächlich Kohlenmonoxid, das zusammen mit dem bei der Methanol-Oxidation auftretenden Wasserstoff als Synthesegas Verwendung finden könnte. Das Reaktionsmedium Wasser wird hierbei von den Produkten abgetrennt und zurück geführt. Die Nachteile eines solchen Verfahrenskonzepts sind der geringe Umsatz und die damit notwendig werdende Kreislaufführung großer Mengen Wasser sowie die Abtrennung nicht umgesetzten Methans von Kohlenmonoxid und gegebenenfalls Wasserstoff in der Gasphase.

Nach diesen ersten Untersuchungen auf dem Gebiet der Heterogenen Katalyse in überkritischem Wasser scheint es sinnvoll, in weiteren Untersuchungen nach geeigneten Katalysatorsystemen zu suchen, die den gestellten Anforderungen entsprechen. Neben der katalytischen Aktivität in Bezug auf die Partialoxidation müssen diese Katalysatoren auch eine ausreichende Stabilität gegenüber den korrosiven Bedingungen in überkritischem Wasser besitzen. Dieses Kriterium schränkt die Auswahlmöglichkeit potenzieller Katalysatormaterialien erheblich ein.

Die partielle Oxidation von Propen scheint zur Auffindung eines geeigneten Katalysators gut geeignet zu sein, denn das Zielprodukt 1,2-Propandiol wird bereits bevorzugt bei moderaten Bedingungen gebildet. Ein Katalysator, der es erlaubt, die Reaktion bei noch niedrigeren Temperaturen durchzuführen, könnte dazu führen, dass die unkatalysierte, vermutlich radikalisch ablaufende Reaktion in den Hintergrund tritt. Ein Verfahren zur Direktoxidation von Propen wäre zudem von großem industriellen Interesse.

Künftige Forschungsansätze sollten auch die bei der Methanol-Oxidation beobachtete Bildung von Ethandiol verfolgen. Dieses Produkt wurde bisher von anderen Autoren bei der Oxidation von Methanol in überkritischem Wasser noch nicht gefunden. Eine technische Produktion von Ethandiol aus Methanol oder einem Gemisch aus Methanol und Formaldehyd könnte ebenso von industriellem Interesse und deshalb Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

8 Literaturverzeichnis

- 1 H. Weingärtner, *Water as a Solvent*, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (W. Gerhartz et al., Hrsg.), 5. Aufl., A 28, VCH Weinheim **1996**.
- 2 H. D. Cochran, P. T. Cummings, S. Karaborni, *Fluid Phase Equilibria* 71, **1992**, 1-16.
- 3 H. Ohtaki, T. Radnai, T. Yamaguchi, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 41-51.
- 4 M. Klose, J. I. Naberuchin, *Wasser - Struktur und Dynamik*, Akademie-Verlag, Berlin **1986**.
- 5 R. B. Gupta, C. G. Panayiotou, I. C. Sanchez, K. P. Johnston, *AIChE J.* 38, **1992**, 1243-1253.
- 6 R. W. Shaw, T. B. Brill, A. A. Clifford, C. A. Eckert, E. U. Franck, *Chem. Eng. News* 69, **1991**, 26-39.
- 7 C. Haar, J. S. Gallagher, G. S. Kell, *NBS/NRC Wasserdampf Tafeln* (U. Grigull, Hrsg.), Springer Verlag **1988**.
- 8 M. Uematsu, E. U. Franck, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 9 (4), **1980**, 1291-1306.
- 9 W. L. Marshall, E. U. Franck, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 10 (2), **1981**, 295-304.
- 10 T. Clifford, *Fundamentals of Supercritical Fluids*, Oxford University Press, Inc., New York **1999**.
- 11 *VDI-Wärmeatlas*, 8. Aufl., Springer Verlag, Berlin **1997**.
- 12 W. Wagner, A. Kruse, *Zustandsgrößen von Wasser und Wasserdampf*, Springer Verlag, Berlin **1998**.
- 13 W. J. Lamb, G. A. Hoffman, J. Jonas, *J. Chem. Phys.* 74 (12), **1981**, 6875-6880.
- 14 J. W. Tester, H. R. Holgate, F. J. Armellini, P. A. Webley, in: *Supercritical Water Oxidation Technology*, ACS Symposium Series Paper, Atlanta **1991**, 1-58.
- 15 T. Krader, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91, **1987**, 627-634.
- 16 M. L. Japas, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 89, **1985**, 1268-1275.
- 17 Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, Band 2, 2. Teil (K. Schäfer, E. Lax, Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin **1962**.
- 18 P. E. Savage, S. Gopalan, T. I. Mizan, C. J. Martino, E. E. Brock, *AIChE J.* 41, **1995**, 1723-1778.
- 19 K. Tödheide in: *Water - a Comprehensive Treatise*, Vol. 1 (F. Franks, Hrsg.), 1. Aufl., Plenum Press, New York **1972**.

- 20 P. H. Van Konynenburg, R. L. Scott, *Phil. Trans. Roy. Soc. London* 298 A, **1980**, 495-540.
- 21 W. B. Streett, *Phase Equilibria in Fluid and Solid Mixtures at High Pressure*, in: *Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions* (M. E. Paulaitis, Hrsg.), Ann Arbor Science **1983**.
- 22 V. Krukonis, G. Brunner, M. Perrut, in *Proceedings of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids*, Vol. 1 (Strasbourg, Frankreich) **1994**, 1-22.
- 23 P. G. Debenedetti, *AIChE J.* 36, **1990**, 1289-1298.
- 24 V. Casal, H. Schmidt, *J. Supercrit. Fluids* 13, **1998**, 269-276.
- 25 L. T. Boock, C. LaMarca, M. T. Klein, *Endeavour* 17 (4), **1993**, 180-185.
- 26 E. G. Schlosser, *Heterogene Katalyse*, Verlag Chemie, Weinheim **1972**.
- 27 A. Farkas, *Catalysis and Catalysts*, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (W. Gerhartz et al., Hrsg.), 5. Aufl., A 5, VCH Weinheim **1986**.
- 28 P. E. Savage, *Catalysis in Supercritical Media*, in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Hrsg.), 1. Aufl., Bd. 3, VCH Weinheim **1997**.
- 29 K. Weissermel, H. J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 4. Aufl., VCH Weinheim **1994**.
- 30 P. A. Webley, J. W. Tester, *Fundamental Kinetics of Methanol Oxidation in Supercritical Water*, in: *ACS Symposium Series 406, Supercritical Fluid Science and Technology* (K. P. Johnston, J. M. L. Penninger, Hrsg.), **1989**, 259-275.
- 31 J. W. Tester, P. A. Webley, H. R. Holgate, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, **1993**, 236-239.
- 32 G. Anitescu, Z. Zhang, L. L. Tavlarides, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, **1999**, 2231-2237.
- 33 M. K. Alkam, V. M. Pai, P. B. Butler, W. J. Pitz, *Combustion and Flame* 106, **1996**, 110-130.
- 34 P. Dagaut, M. Cathonet, J. C. Boettner, *J. Supercrit. Fluids* 98, **1996**, 33-42.
- 35 S. F. Rice, T. B. Hunter, A. C. Ryden, R. G. Hanush, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, **1996**, 2161-2171.
- 36 E. E. Brock, Y. Oshima, P. E. Savage, J. R. Barker, *J. Phys. Chem.* 100, **1996**, 15834-15842.
- 37 D. M. Newitt, A. E. Haffner, *Proc. R. Soc. London A*, **1932**, 591-604.
- 38 H. D. Gesser, N. R. Hunter, C. B. Prakash, *Chem. Rev.* 85 (4), **1985**, 235-244.
- 39 J. C. Mackie, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 33 (1 & 2), **1991**, 169-240.

- 40 R. Pitchai, K. Klier, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 28 (1), **1986**, 13-88.
- 41 S. H. Taylor, J. S. J. Hargreaves, G. J. Hutchings, R. W. Joyner, *Appl. Catal. A: General* 126, **1995**, 287-296.
- 42 D. W. Rytz, A. Baiker, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, **1991**, 2287-2292.
- 43 N. R. Foster, *Appl. Catal.* 19, **1985**, 1-11.
- 44 N. D. Spencer, *J. Catal.* 109, **1988**, 187-197.
- 45 E. E. Brock, P. E. Savage, *AIChE J.* 41 (8), **1995**, 1874-1888.
- 46 P. A. Webley, J. W. Tester, *Energy & Fuels* 5, **1991**, 411-419.
- 47 R. R. Steeper, S. F. Rice, I. M. Kennedy, J. D. Aiken, *J. Phys. Chem.* 100 (1), **1996**, 184-189.
- 48 Th. Hirth, *Pyrolyse, Hydrolyse und Oxidation kohlenstoffhaltiger Verbindungen in überkritischem Wasser bei Drücken bis 1000 bar*, Dissertation, Universität Karlsruhe **1992**.
- 49 P. Dagaut, B. D. de Marcillac, Y. T. Tan, M. Cathonnet, J. C. Boettner, *J. Chim. Phys.* 92, **1995**, 1124-1141.
- 50 C. N. Dixon, M. A. Abraham, *Prep. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 36 (4), **1991**, 1846-1852.
- 51 P. E. Savage, R. Li, J. T. Santini Jr., *J. Supercrit. Fluids*, 7 (2), **1995**, 135-144.
- 52 J. H. Lee, N. R. Foster, *J. Supercrit. Fluids* 9, **1996**, 99-105.
- 53 S. N. V. K. Aki, M. A. Abraham, *J. Supercrit. Fluids* 7, **1994**, 259-263.
- 54 C. N. Dixon, M. A. Abraham, *J. Supercrit. Fluids* 5, **1992**, 269-273.
- 55 C. C. McCain, A. J. Kolombos, *Production of Propylene Oxide*, Patent, Nr. GB 1338901, **1973**.
- 56 C. Piccinini, M. Morelli, P. Rebora, *Verfahren zur Synthese von Propylenoxid*, Patent, Nr. DE 2312429, **1973**.
- 57 A. J. Kolombos, C. C. McCain, E. A. Porter, *Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid*, Patent, Nr. DE 2332285, **1974**.
- 58 W. Müller-Markgraf, *Verfahren zur Direktoxidation von Propylen zu Propylenoxid*, Patent, Nr. DE 19529679A1, **1997**.
- 59 S. Mittelstädt, *Anwendung der Chemie unter überkritischen Bedingungen auf technisch interessante Synthesen - Nitrilhydrolyse und Cyclohexanoxidation in überkritischem Wasser*, Dissertation, TU Darmstadt **1998**.

-
- 60 Th. Richter, *Untersuchungen zum Potential technisch interessanter Reaktionen in überkritischem Wasser*, Diplomarbeit, TU Darmstadt **1998**.
- 61 P. Krammer, *Esterhydrolyse, Butandioldehydratisierung und Methanoxidation in überkritischem Wasser*, Dissertation, TU Darmstadt **1998**.
- 62 C. Kaul, *Korrosionsuntersuchungen an Eisen- und Nickellegierungen in überkritischem Wasser*, Diplomarbeit, TU Darmstadt **1995**.
- 63 H. Sommers, *Chem. Ing. Tech.* 43 (21), **1971**, 1176-1183.
- 64 E. Just, J. Wermann, *Chem. Techn.* 20 (8), **1968**, 449-459.
- 65 D. Bröll, *Partialoxidationen in überkritischem Wasser – Reaktionen von Methanol, Methan und Propylen mit und ohne Silberkatalysatoren*, Dissertation, TU Darmstadt **2001**.
- 66 H. Blenke, K. Bohner, S. Schuster, *Chem. Ing. Tech.* 37 (3), **1965**, 289-294.
- 67 A. Krämer, *Phasengleichgewichte und Dichtemessungen wässriger Systeme bei hoher Temperatur und hohem Druck*, Diplomarbeit, TU Darmstadt **1996**.
- 68 H. Riep, *Reaktionen, Phasengleichgewichte und Dichten wässriger Systeme bei hohem Druck und hoher Temperatur*, Diplomarbeit, TU Darmstadt **1998**.
- 69 R. Loschek, *Messung von Phasengleichgewichten und Dichten wässriger Systeme im überkritischen Zustandsbereich*, TU Darmstadt **2000**.
- 70 I. Lappas, *Heterogene Katalyse in überkritischen Medien – Charakterisierung von stofflichen und strukturellen Veränderungen an Oxidationskatalysatoren*, Dissertation, TU Darmstadt **2001**.
- 71 W David, *LABO* 7-8, 1994, 62-68.
- 72 D. R. Deans, *J. Chromatogr.* 289, **1984**, 43-51.
- 73 J. F. Walker, *Formaldehyde*, 3. Aufl., Reinhold Publishing Cooperation, New York **1964**.
- 74 T. Nash, *Biochem. J. (London)* 55, **1953**, 416-421.
- 75 Th. Hirth, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 97, **1993**, 1091-1098.
- 76 M. Sanchez, H. Lentz, *High Temperatures - High Pressures* 5, **1973**, 689-699.
- 77 M. Akimoto, K. Ichikawa, E. Echigoya, *J. Catal.* 76, **1982**, 333-344.

9 Anhang

9.1	HERSTELLERLISTEN.....	163
9.1.1	<i>Chemikalien.....</i>	<i>163</i>
9.1.2	<i>Geräte.....</i>	<i>165</i>
9.2	ERGEBNISSE DER MESSUNGEN DES PHASENVERHALTENS BINÄRER WÄSSRIGER SYSTEME.....	169
9.3	ERGEBNISSE DER DICHTMESSUNGEN BINÄRER WÄSSRIGER SYSTEME	179
9.4	ERGEBNISSE DER PARTIALOXIDATION VON METHANOL	186
9.4.1	<i>Tabellen zur unkatalysierten Methanoxidation</i>	<i>186</i>
9.4.2	<i>Grafiken zur unkatalysierten Methanoxidation</i>	<i>194</i>
9.4.3	<i>Tabellen zur heterogen katalysierten Methanoxidation</i>	<i>201</i>
9.4.4	<i>Grafiken zur heterogen katalysierten Methanoxidation</i>	<i>228</i>
9.5	ERGEBNISSE DER PARTIALOXIDATION VON METHAN	246
9.5.1	<i>Tabellen zur unkatalysierten Methanoxidation</i>	<i>246</i>
9.5.2	<i>Grafiken zur unkatalysierten Methanoxidation.....</i>	<i>255</i>
9.5.3	<i>Tabellen zur heterogen katalysierten Methanoxidation</i>	<i>264</i>
9.5.4	<i>Grafiken zur heterogen katalysierten Methanoxidation</i>	<i>269</i>
9.6	ERGEBNISSE DER PARTIALOXIDATION VON PROPEN.....	274
9.6.1	<i>Tabellen zur unkatalysierten Propenoxidation.....</i>	<i>274</i>
9.6.2	<i>Grafiken zur unkatalysierten Propenoxidation</i>	<i>289</i>
9.6.3	<i>Tabellen zur heterogen katalysierten Propenoxidation.....</i>	<i>302</i>
9.6.4	<i>Grafiken zur heterogen katalysierten Propenoxidation</i>	<i>304</i>

Die in diesem Abschnitt gezeigten Diagramme für Umsatz, Selektivität, Ausbeute und Raumzeitausbeute wurden mit Hilfe der Tabellenkalkulationssoftware Microsoft® Excel 97 berechnet und dargestellt. Aufgrund der Vielzahl der Messwerte enthalten diese Darstellungen auch Ausreißer. Bei der Interpretation der Ergebnisse wurden diese vereinzelt auftretenden unstimmmigen Werte jedoch berücksichtigt.

9.1 Herstellerlisten

9.1.1 Chemikalien

Name	Summen formel	Molmasse / g mol ⁻¹	Hersteller	Reinheit / %	Schmp. /°C	Sdp. /°C	Dichte /g cm ³
Acetaldehyd	C ₂ H ₄ O	44,05	Acros Organics	99,5	-124	21	0,78
Aceton	C ₃ H ₆ O	58,08	Riedel-de-Haen GmbH	99,5	-95	56	0,7908
Acetylaceton	C ₅ H ₈ O ₂	100,12	Merck Eurolab GmbH	> 99,5	-23	140	0,975
Acetylen	C ₂ H ₂	26,04	Linde Gas AG	> 99,6	-81	-84 _{Subl.}	0,905**
Acrylsäure	C ₃ H ₄ O ₂	72,06	Fluka Chemie AG	> 99,0	14	141	1,0511
Allylalkohol	C ₃ H ₆ O	58,08	Fluka Chemie AG	> 98,0	-50	97	0,852
Ameisensäure	CH ₂ O ₂	46,03	Riedel-de-Haen GmbH	98-100	8*	101*	1,22*
Ammoniumacetat	C ₂ H ₇ NO ₂	77,08	Acros Organics	> 98	113	-	1,073
1-Buten	C ₄ H ₈	56,11	Linde Gas AG	99,3	-185	-6,5	0,625**
Cer (IV)-sulfat- lösung, 0,1 mol L ⁻¹	Ce(SO ₄) ₂ · 4 H ₂ O	404,30	J. T. Baker, Mallinckrodt Baker B.V.	-	-	-	1,06
Diethylether	C ₄ H ₁₀ O	74,12	Fluka Chemie AG	> 99,8	-116	34,5	0,715
1,4-Dioxan	C ₄ H ₈ O ₂	88,11	Fluka Chemie AG	> 99,5	11,8	101	1,034
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	60,05	Riedel-de-Haen GmbH	> 99	16,5	117,9	1,0492
Ethan	C ₂ H ₆	30,07	Linde Gas AG	99,5	-183	-88,68	1,046**
1,2-Ethandiol	C ₂ H ₆ O ₂	62,07	Riedel-de-Haen GmbH	99,5	-11,5	195-197	1,113
Ethanol	C ₂ H ₆ O	46,07	Riedel-de-Haen GmbH	99,8	-114,5	78,32	0,788
Ethen	C ₂ H ₄	28,05	Linde Gas AG	99,95	-169	-103,72	0,974**
Ethylacetat	C ₄ H ₈ O ₂	88,11	Riedel-de-Haen GmbH	> 99	-83	77	0,90
Formaldehyd	CH ₂ O	30,03	Acros Organics	37	-117	-19	1,083
Glyzerin	C ₃ H ₈ O ₃	92,09	Solvay Deutschland GmbH	>99,5	18,2	>290	1,261
Helium	He	4,00	Linde Gas AG	99,996	-	-268,93	0,138**
Ionentauscher Amberlite IR-120	H ⁺ -Form	-	Fluka Chemie AG	(16-45 mesh)	-	-	-
Methan	CH ₄	16,04	Linde Gas AG	99,5	-182	-161,52	0,555**
Methanol	CH ₄ O	32,04	BASF AG	technisch	-98	64,5	0,7869
Methylacetat	C ₃ H ₆ O ₂	74,08	Fluka Chemie AG	>99,5	-98	58	0,928
Natriumsulfit*	Na ₂ SO ₃	126,06	Merck Eurolab GmbH	>95	>500	-	2,633
Propan	C ₃ H ₈	44,10	Linde Gas AG	3.5	-189,7	-42,04	0,5005*
1-Propanol	C ₃ H ₈ O	60,10	Acros Organics	> 99	-126	97	0,804
2-Propanol	C ₃ H ₈ O	60,10	Acros Organics	>99,5	-88	82	0,7855
Propen	C ₃ H ₆	42,08	Linde Gas AG, BASF AG	2.8	-185	-47,72	0,5139*

* wasserfrei,

** flüssig,

*** relative Dichte bei 15 °C und 1 bar, trockene Luft = 1

Chemikalien (Fortsetzung)

Name	Summen formel	Molmasse / g mol ⁻¹	Hersteller	Reinheit / %	Schmp. /°C	Sdp. /°C	Dichte /g cm ³
Propylenoxid	C ₃ H ₆ O	58,08	Fluka Chemie AG	> 99,5	-112	35	0,829
Propionaldehyd	C ₃ H ₆ O	58,08	Acros Organics	97	-81	49	0,807
1,2-Propandiol	C ₃ H ₈ O ₂	76,10	Acros Organics	99	-60	188	1,0381
1,3-Propandiol	C ₃ H ₈ O ₂	76,10	Acros Organics	98	-32	214	1,053
Propionsäure	C ₃ H ₆ O ₂	74,08	Sigma-Aldrich Chemie GmbH	99	-22	141	0,993
Salzsäure	HCl	36,46	Riedel-de-Haen GmbH	36,5-38	-28	50	1,19
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄	178,14	Riedel-de-Haen GmbH	20	17-18	121-143	1,9
Stickstoff	N ₂	28,01	Linde Gas AG	99,996	-	-195,80	0,967**
Titan(IV)-Chlorid	TiCl ₄	189,71	Merck Eurolab GmbH	>99,0	-24	136	1,728
Wasserstoff	H ₂	2,02	Linde Gas AG	99,999	-	-252,77	0,0695*
Wasserstoff- peroxidlösung	H ₂ O ₂	34,01	Degussa AG	35	-24	110	1,13

* wasserfrei,

** flüssig,

*** relative Dichte bei 15 °C und 1 bar, trockene Luft = 1

9.1.2 Geräte

Versuchsanlage

Gerät	Hersteller / Vertrieb	Typ
Waagen	Sartorius / Waagen-Kissling Vertriebs-GmbH	LP 34000 P
Massendurchflussregler	Bronckhorst / Dipl.-Ing. Wagner Mess- und Regeltechnik GmbH	F-201AC
Hochdruckpumpe für H ₂ O / H ₂ O ₂	LEWA Herbert Ott GmbH + Co	EL / H 90-2
Hochdruckpumpe für Methanol	Orlita GmbH & Co. KG	MfS 30/10
Hochdruckpumpe für Propen	Orlita GmbH & Co. KG	MhS 30/8 mit Pumpenkopf Kühlung
Kompressor	NOVA Werke Deutschland GmbH	554.2121
Blasen-Pulsationsdämpfer	Flowguard Prozesstechnik GmbH	HG-20-450-EPT HG-20-450-FPM
Strömungsrohr-H ₂ O ₂ -Zersetzungsreaktor	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	Eigenbau
Salzbadvorheizung	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	Eigenbau
Reaktor	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	Eigenbau
Drucksensor (80 MPa)	Burster Präzisionsmeßtechnik GmbH & Co. KG	8201-5800
Kühler	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	Eigenbau
Pneumat. Regelventil	Badger Meter Europa GmbH / Regler & Verfahrens-GmbH	RECO-17 A-PN 700
Phasenseparator	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	Eigenbau
Drucksensor (0,5 MPa)	MKS Instruments Deutschland GmbH	750B53
Druckanzeigergerät	MKS Instruments Deutschland GmbH	PR 4000S

Korrosionsanlage

Gerät	Hersteller	Typ
Hochdruckpumpe	Orlita GmbH & Co. KG	MhS 15/5
Vorheizung	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	Eigenbau
Reaktor	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	Eigenbau
Kühler	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	Eigenbau
Überströmventil	B.E.S.T. Ventil + Fitting GmbH	SS-4R3A5

Phasengleichgewichtsanlage

Gerät	Hersteller	Typ
Spindelpressen	HIP / PTG Pressure Technology GmbH	62-6-10
Sichtzelle	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	Eigenbau
Kühler	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	Eigenbau
Drucksensor	Burster Präzisionsmesstechnik GmbH & Co. KG	8103-500
Druckanzeigergerät	Burster Präzisionsmesstechnik GmbH & Co. KG	Semmeg 9000
Temperaturregler	EUROTHERM Regler GmbH	Kompakt-Regler 94 C

Analytik

Gerät	Hersteller	Typ
GC-FID	Varian Deutschland GmbH	Modell 3700
IR- Absorptionsmessgerät	Hartmann & Braun GmbH & Co. KG	Uras 14
O ₂ Analysator (elektrochemisch)	Hartmann & Braun GmbH & Co. KG	Sauerstoffsensormodul
O ₂ Analysator (magnetomechanisch)	Hartmann & Braun GmbH & Co. KG	Magnos 16
GC-MS	Fisons Instruments	GC 8060 MS CB
GC-FID	Dani Deutschland GmbH	Modell 3800
HPLC	Varian Deutschland GmbH	Pro Star 210 / 350 RI
UV-VIS Spektrometer	Perkin-Elmer Instruments	PE Lambda 16
AAS	Varian Deutschland GmbH	AA-1275
pH-Wert Messgerät	WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH	pH 330/SET

Kleinteile

Bezeichnung	Hersteller / Lieferant
C-Dichtringe	Advanced Products Dichtungen GmbH
Ersatzteile Kompressor	NOVA Werke Deutschland GmbH
Ersatzteile Membranpumpen	LEWA Herbert Ott GmbH + Co
Ersatzteile Membranpumpen	Orlita GmbH & Co. KG
Flaschendruckminderer	Messer Griesheim GmbH
Frequenzumrichter	Lenze GmbH & Co. KG
Gaszähler	Schlumberger Rombach GmbH
GC Spritzen	Hamilton Deutschland GmbH
GC-/ HPLC-Zubehör, Edelstahlkapillaren	CS-Chromatographie Service GmbH
GC-Säule	Hewlett-Packard GmbH
Graphitdichtungen, Sichtzelle	KNIPPER & Co. GmbH
H ₂ O ₂ -Zersetzer	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie
Heizleiter für GC, Isoliermaterial	Horst Laborgeräte GmbH
Heizleitung Hochdruckanlage	Isopad GmbH
Heizpatronen, Montagepaste	Heinz Stegmeier GmbH
Hochdruckrohrleitungen, Hochdruck- fittings, Berstscheibe, Hochdruck- ventile, Hochdruckfilter, Gewinde- schneider, Konusschneider	HIP / PTG Pressure Technology GmbH
Inconel [®] 625	BIBUS Inco Alloys GmbH Germany
Laborzubehör, Eppendorf-Pipetten, Küvetten, 3-Wege-Hähne Niederdruck	Fisher Scientific GmbH
Laserbohrungen, Düse	GAMER Lasertechnik GmbH
Leitfähigkeitsmeßzelle	WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH
Magnetventil	ASCO JOUCOMATIC GmbH & Co.
Magnetventile GC	Hans E. Winkelmann GmbH
Manometer, Verschraubungen, Schlauch, Druckminderer, Adapter	Riegler & Co. KG
Ringronden	SPÖRL GmbH + Co. KG
Rohrmaterial für Salzbad	BASF AG
Salz für Salzbad	BASF AG
Saphirfenster	BIEG Badische Industrie-Edelstein-Gesellschaft mbH
Steuerschrank	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie
Steuerungshard- und software	Intelligent Instrumentation GmbH

Kleinteile (Fortsetzung)

Bezeichnung	Hersteller / Lieferant
Temperaturregler	JUMO M. K. Juchheim GmbH & Co.
Thermoelemente	Temperatur Messelemente Hettstedt GmbH
Thermometer	Greisinger Electronic GmbH
Treibstrahlreaktor	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie
U/P-Wandler	Badger Meter Europa GmbH / Regler & Verfahrens-GmbH
Ventile, Fittings, Überströmventile, Filter, Rückschlagventil, Kugelhähne	B.E.S.T. Ventil + Fitting GmbH
Verbinder und Druckregler, GC	DANI Deutschland GmbH
Warmfeste Schrauben für Reaktor	Schrauben-Jäger GmbH
Zeitrelais / Halterung	Electronic Opto Components M. Büchner GmbH

9.2 Ergebnisse der Messungen des Phasenverhaltens binärer wässriger Systeme

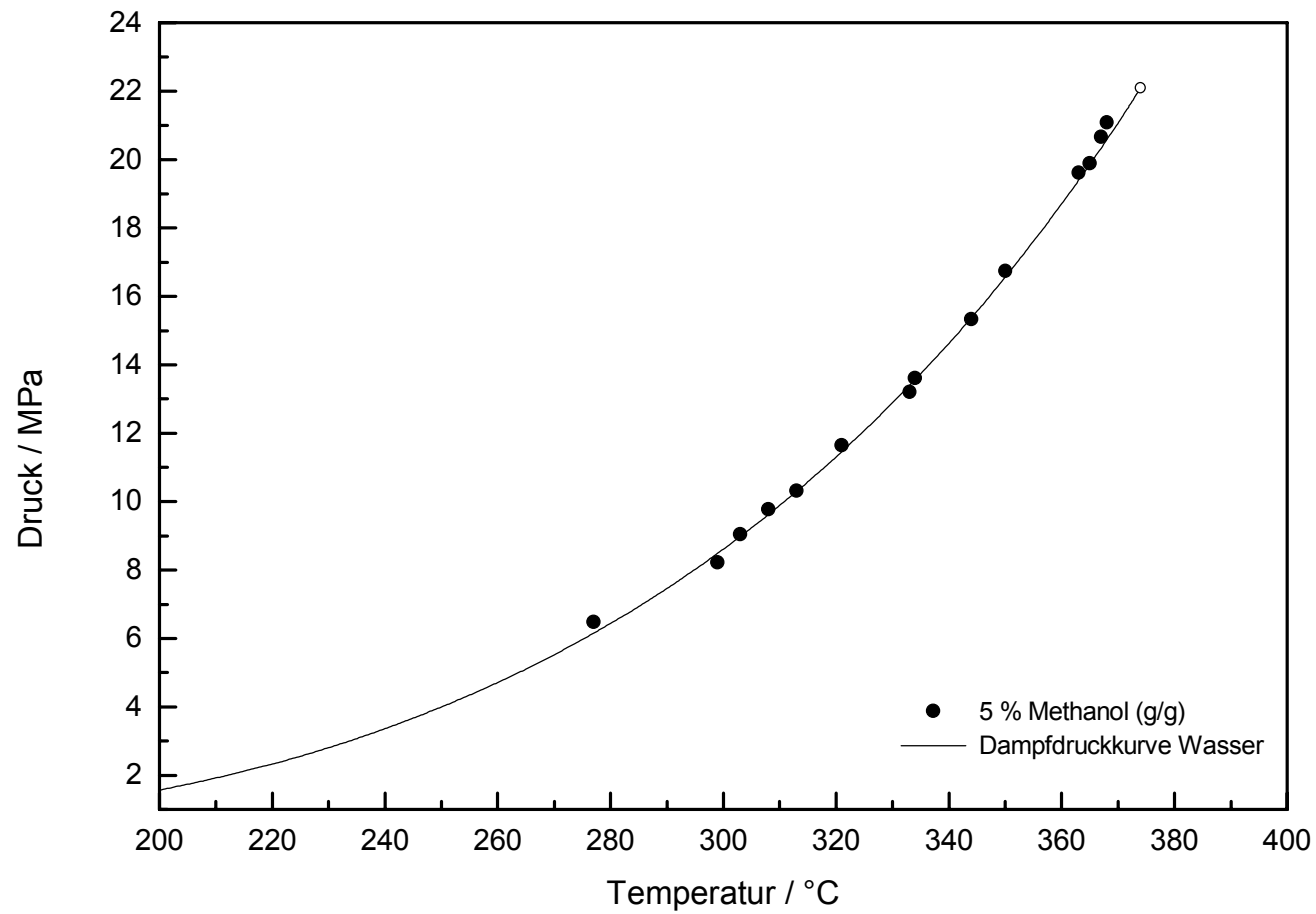


Abbildung 9-1 Phasengrenze zwischen dem homogenen und dem zweiphasigen Gebiet im System Wasser/Methanol.

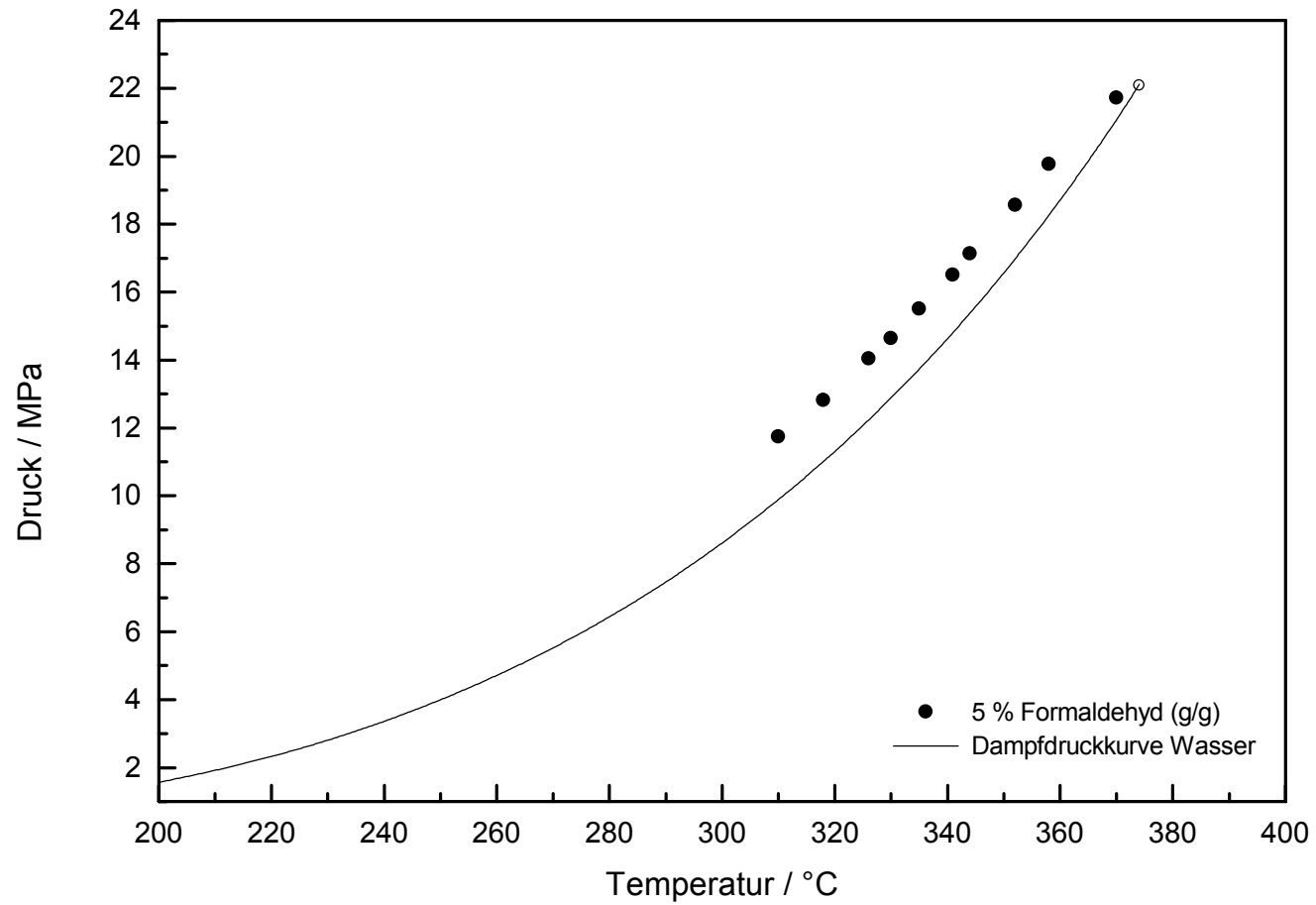


Abbildung 9-2 Phasengrenze zwischen dem homogenen und dem zweiphasigen Gebiet im System Wasser/Formaldehyd.

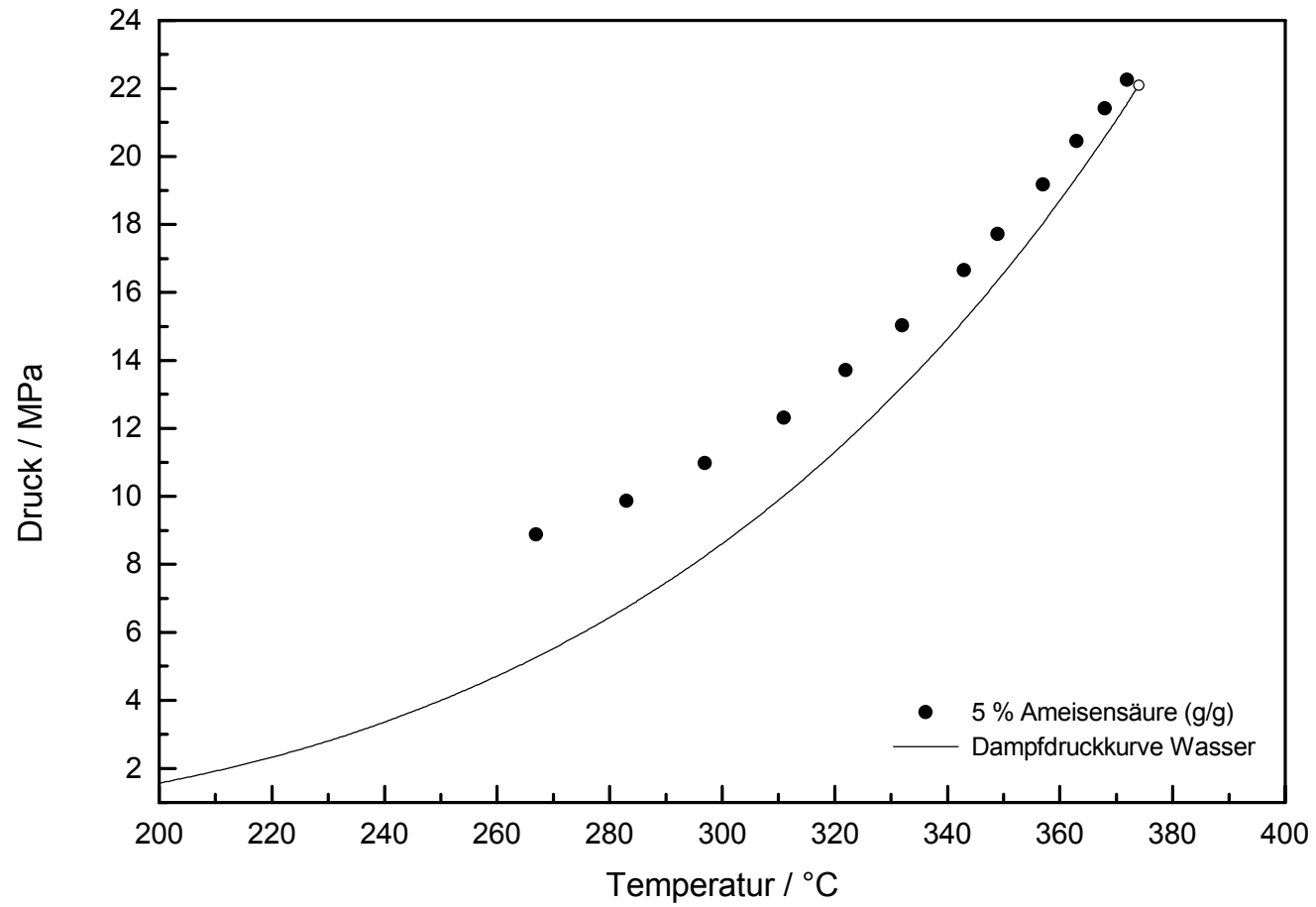


Abbildung 9-3 Phasengrenze zwischen dem homogenen und dem zweiphasigen Gebiet im System Wasser/Ameisensäure.

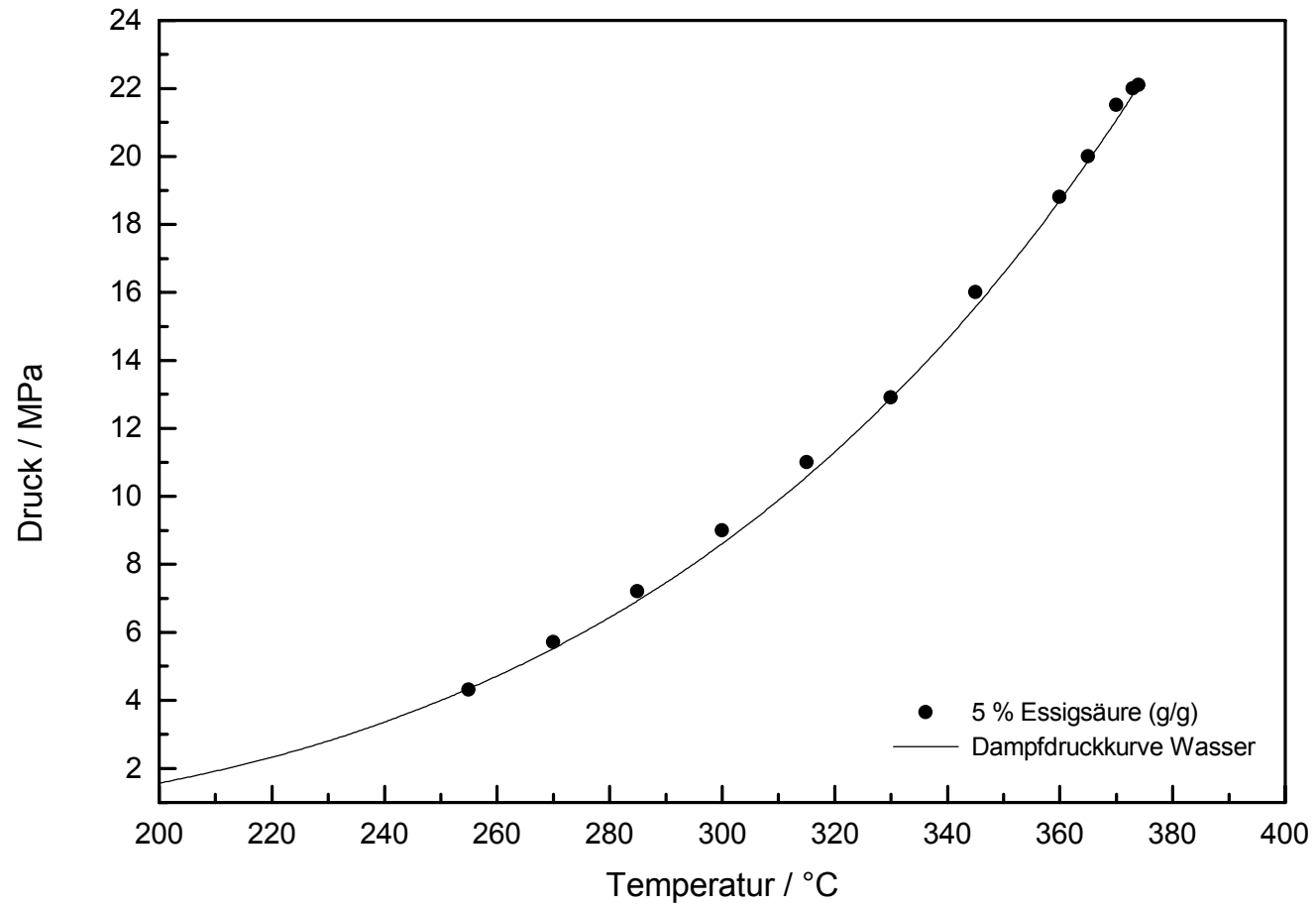


Abbildung 9-4 Phasengrenze zwischen dem homogenen und dem zweiphasigen Gebiet im System Wasser/Essigsäure.

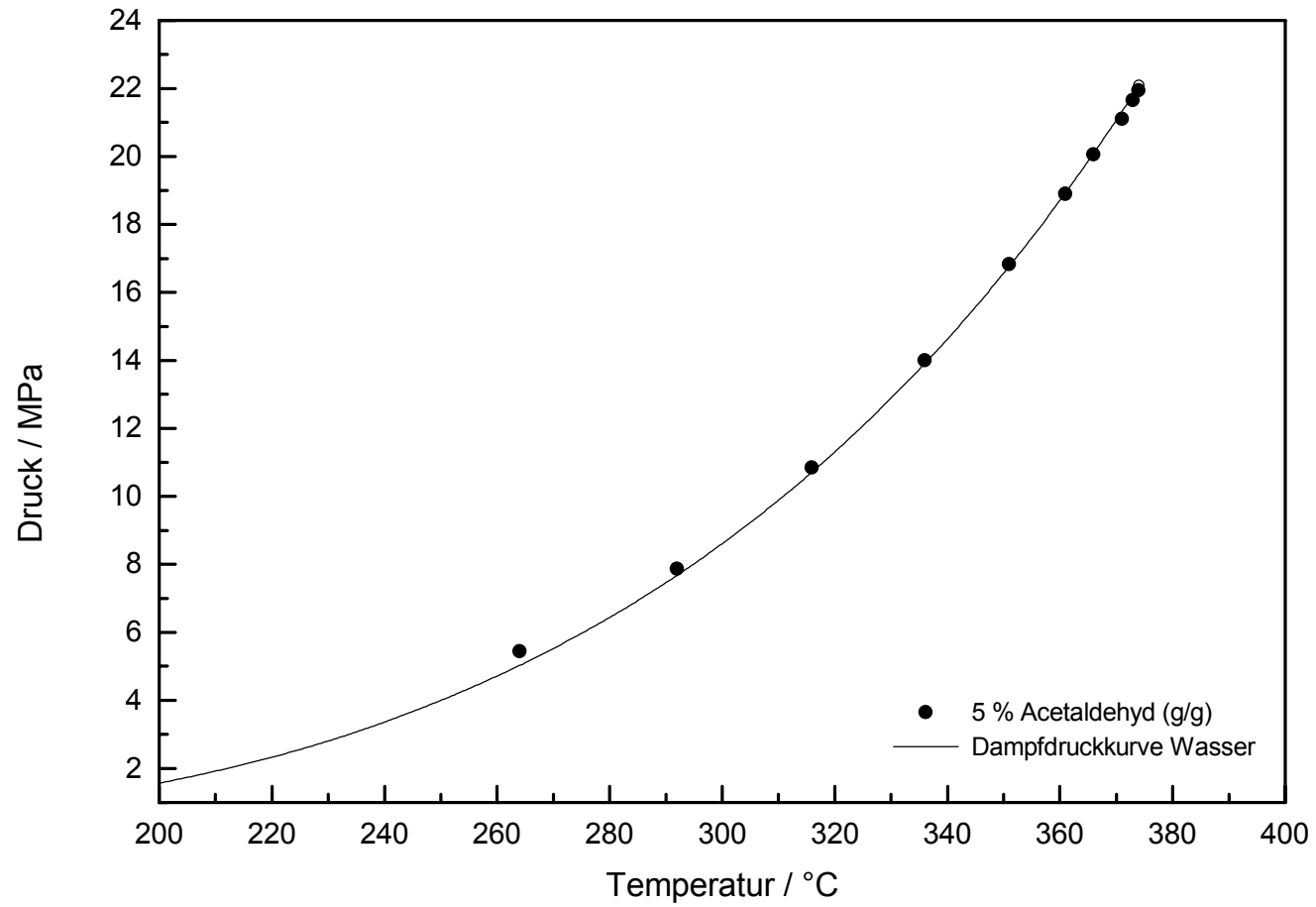


Abbildung 9-5 Phasengrenze zwischen dem homogenen und dem zweiphasigen Gebiet im System Wasser/Acetaldehyd.

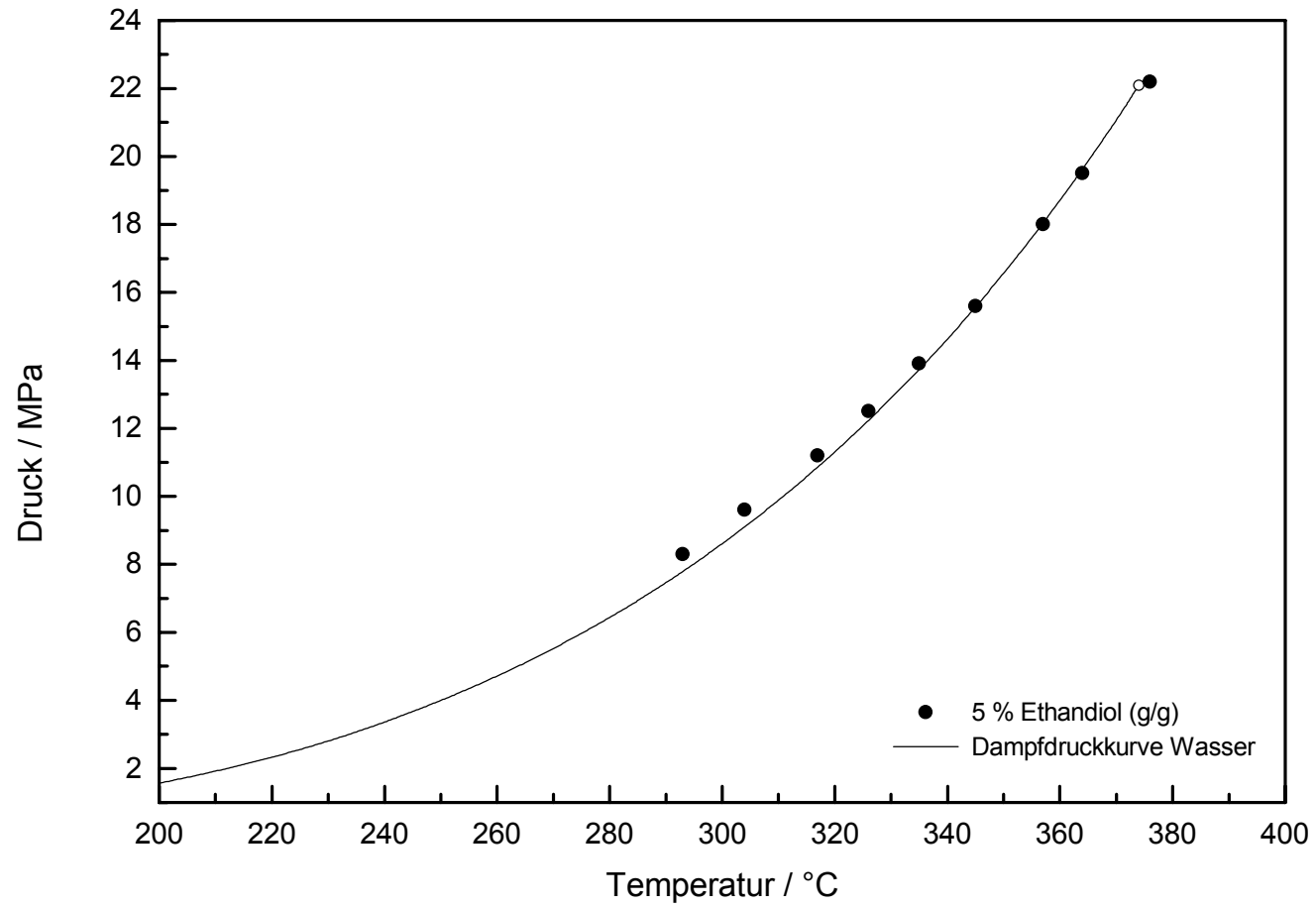


Abbildung 9-6 Phasengrenze zwischen dem homogenen und dem zweiphasigen Gebiet im System Wasser/Ethandiol.

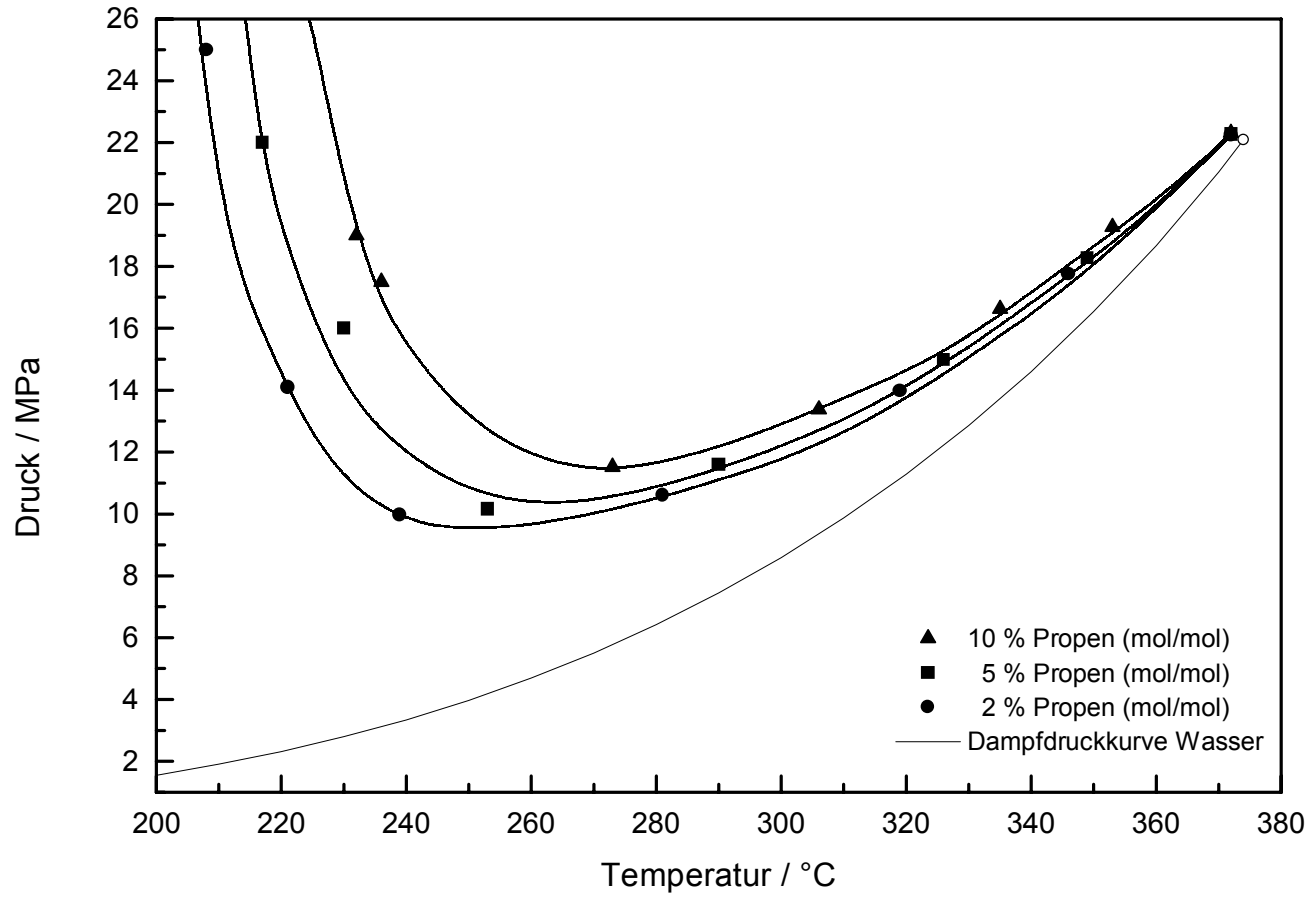


Abbildung 9-7 Phasengrenze zwischen dem homogenen und dem zweiphasigen Gebiet im System Wasser/Propen.

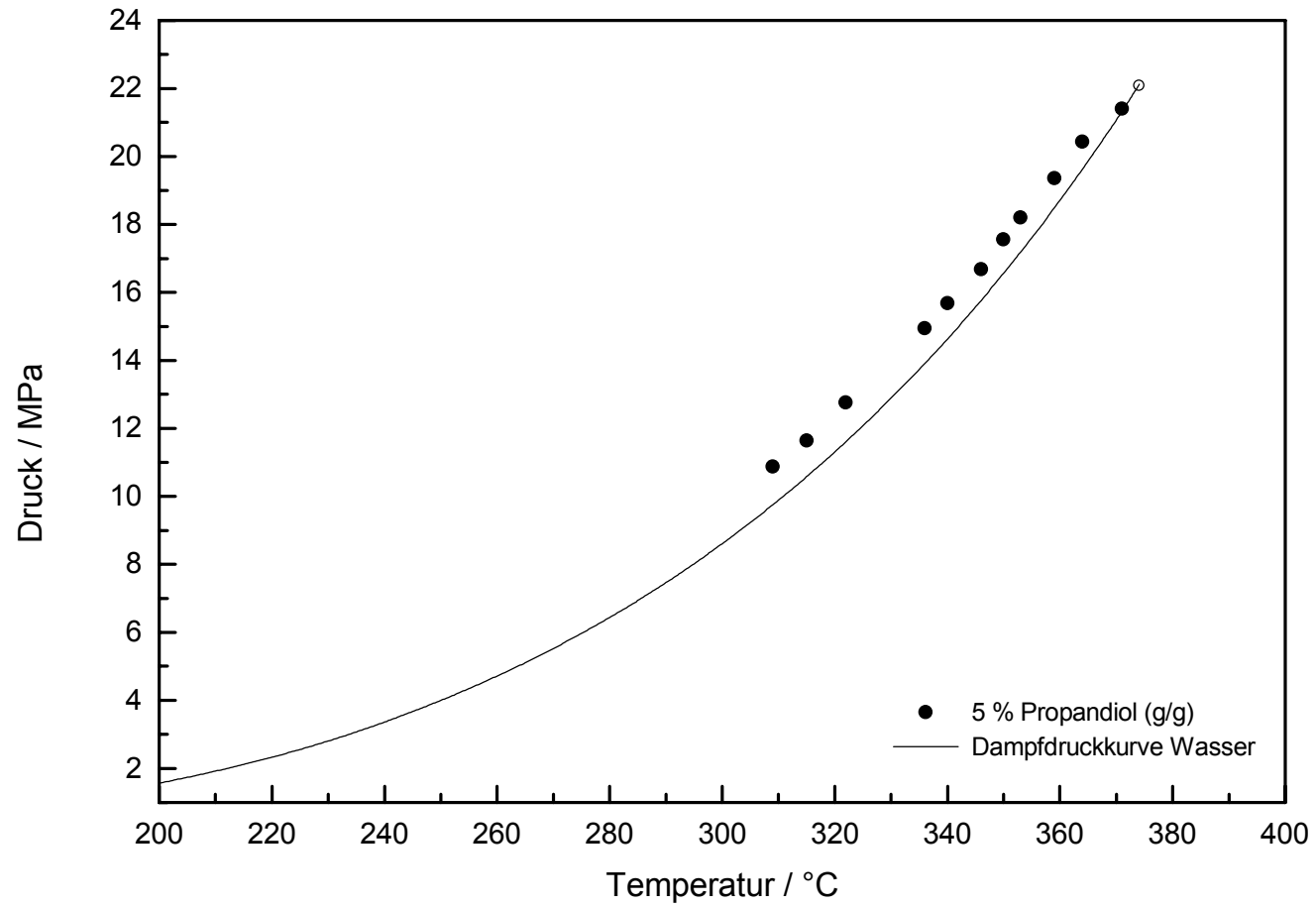


Abbildung 9-8 Phasengrenze zwischen dem homogenen und dem zweiphasigen Gebiet im System Wasser/Propandiol.

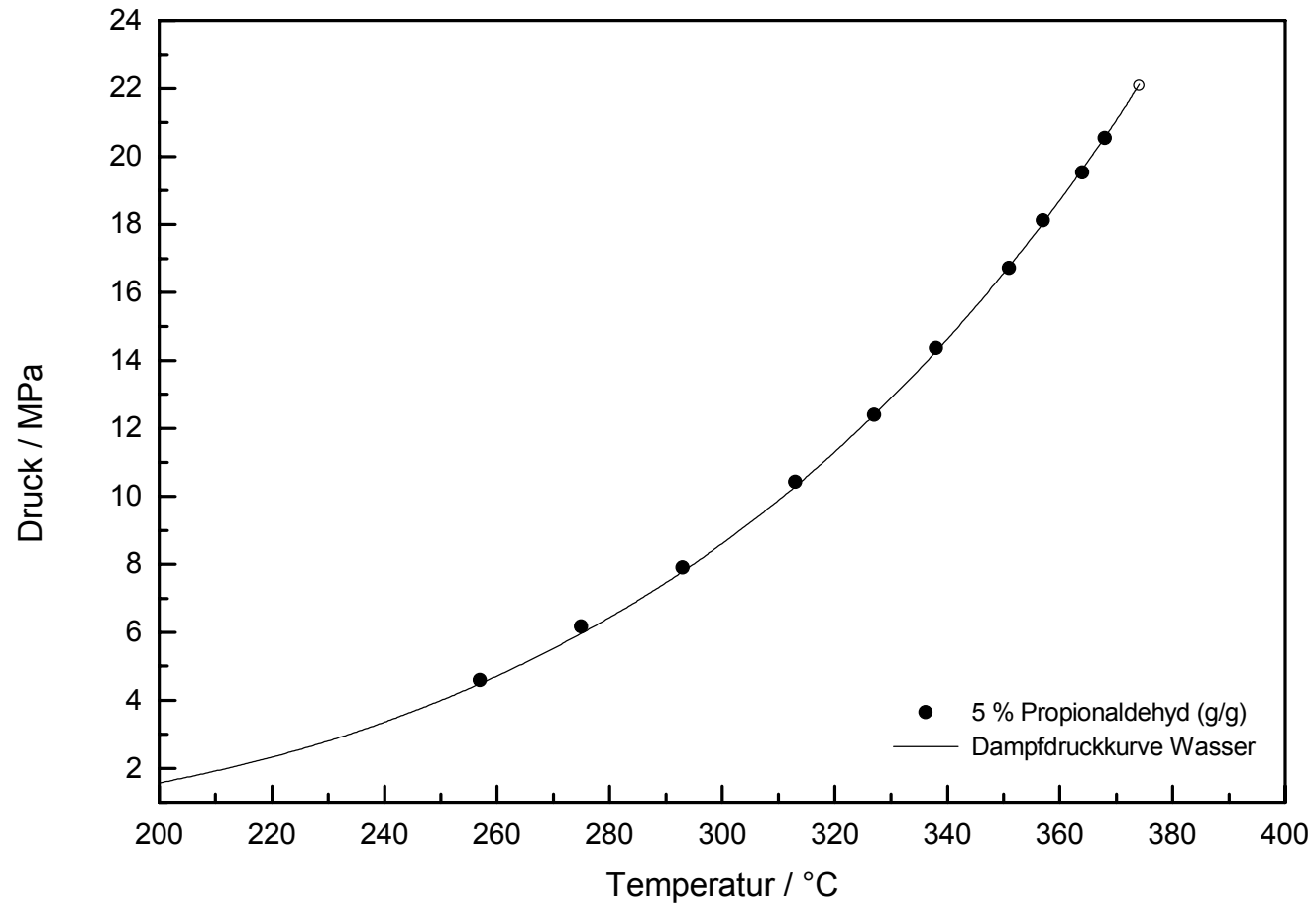


Abbildung 9-9 Phasengrenze zwischen dem homogenen und dem zweiphasigen Gebiet im System Wasser/Propionaldehyd.

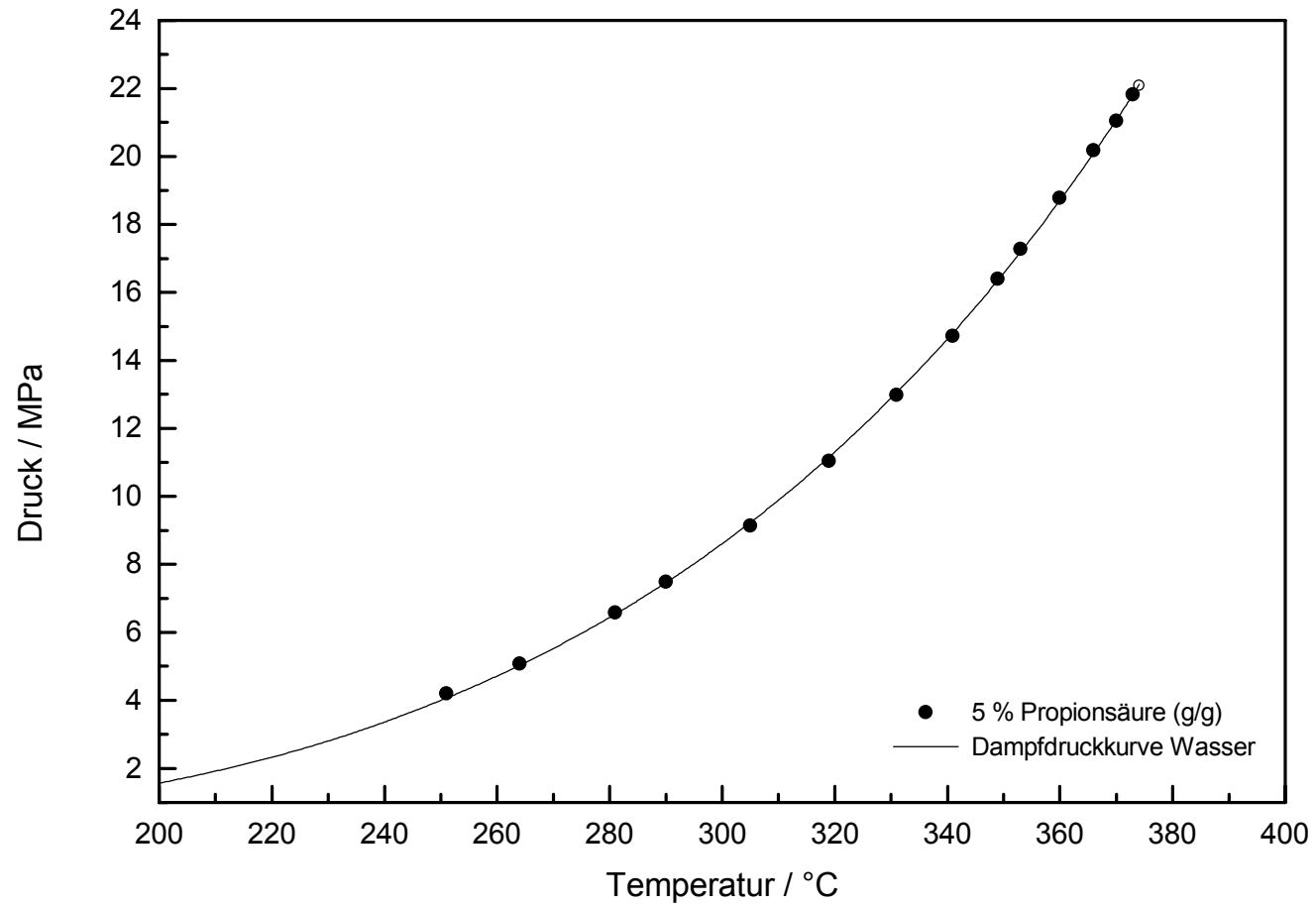


Abbildung 9-10 Phasengrenze zwischen dem homogenen und dem zweiphasigen Gebiet im System Wasser/Propionsäure.

9.3 Ergebnisse der Dichtemessungen binärer wässriger Systeme

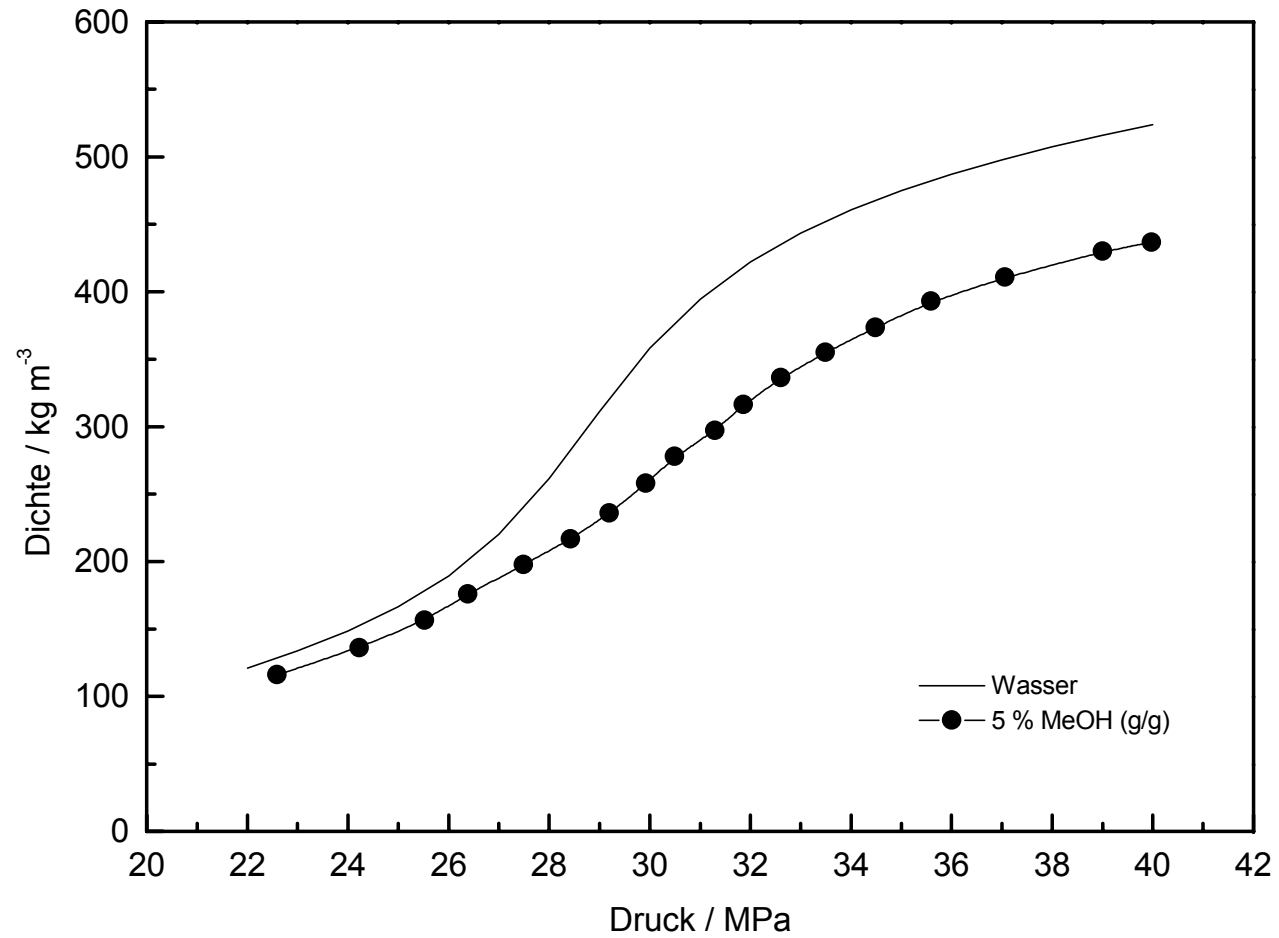


Abbildung 9-11 Gemessene Dichte im System Wasser/Methanol im Vergleich zur Dichte reinen Wassers.

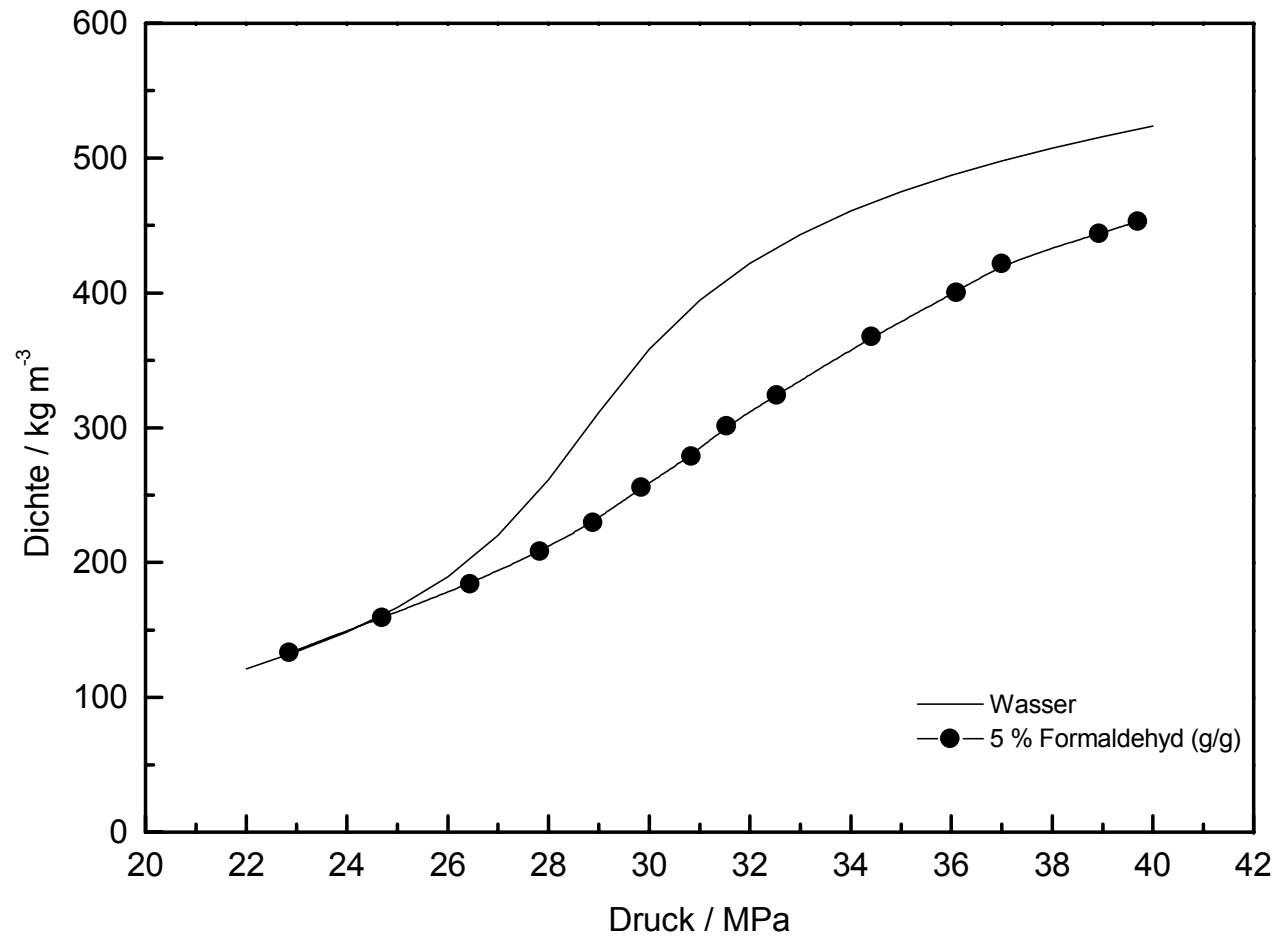


Abbildung 9-12 Gemessene Dichte im System Wasser/Formaldehyd im Vergleich zur Dichte reinen Wassers.

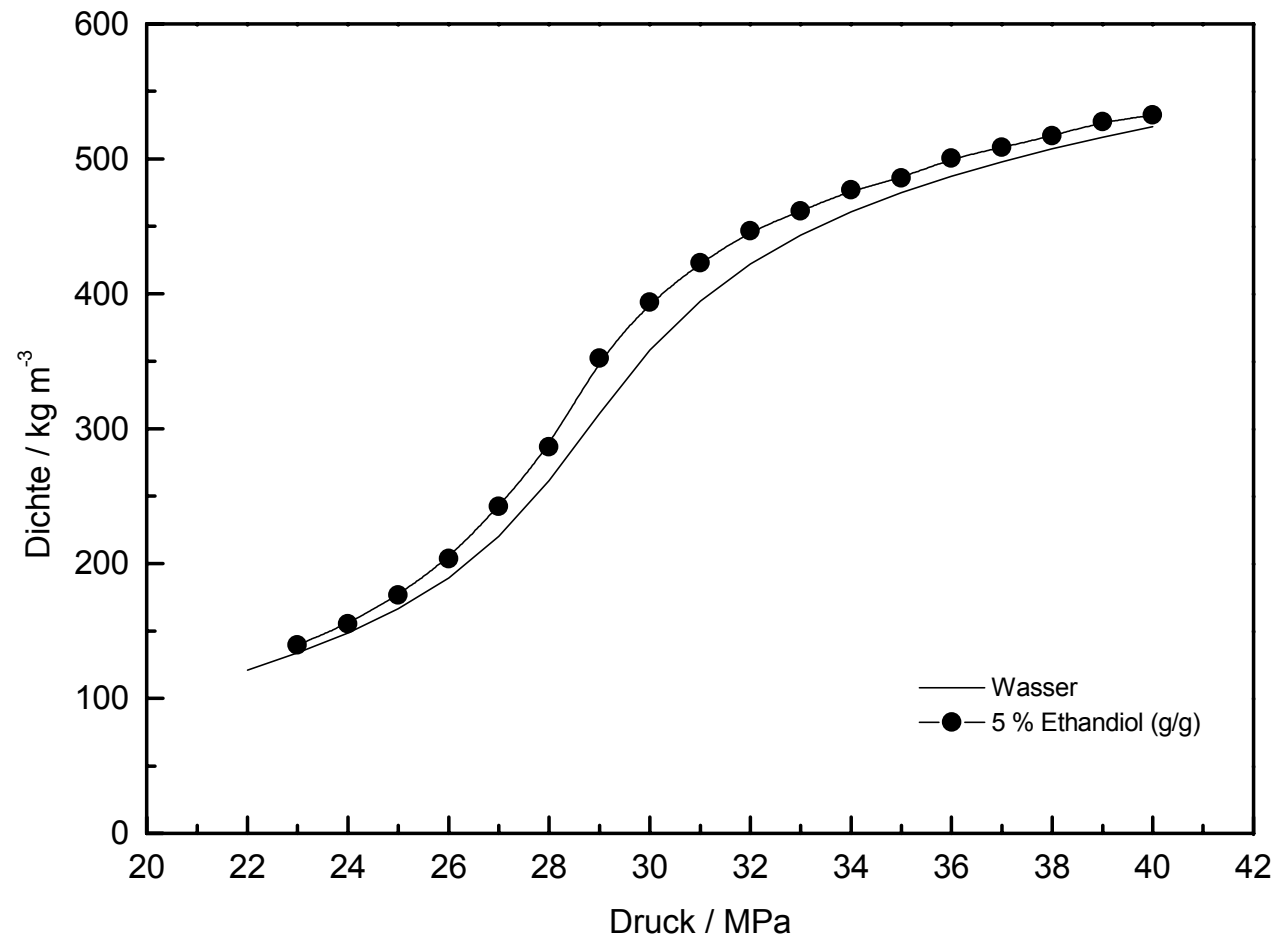


Abbildung 9-13 Gemessene Dichte im System Wasser/Ethandiol im Vergleich zur Dichte reinen Wassers.

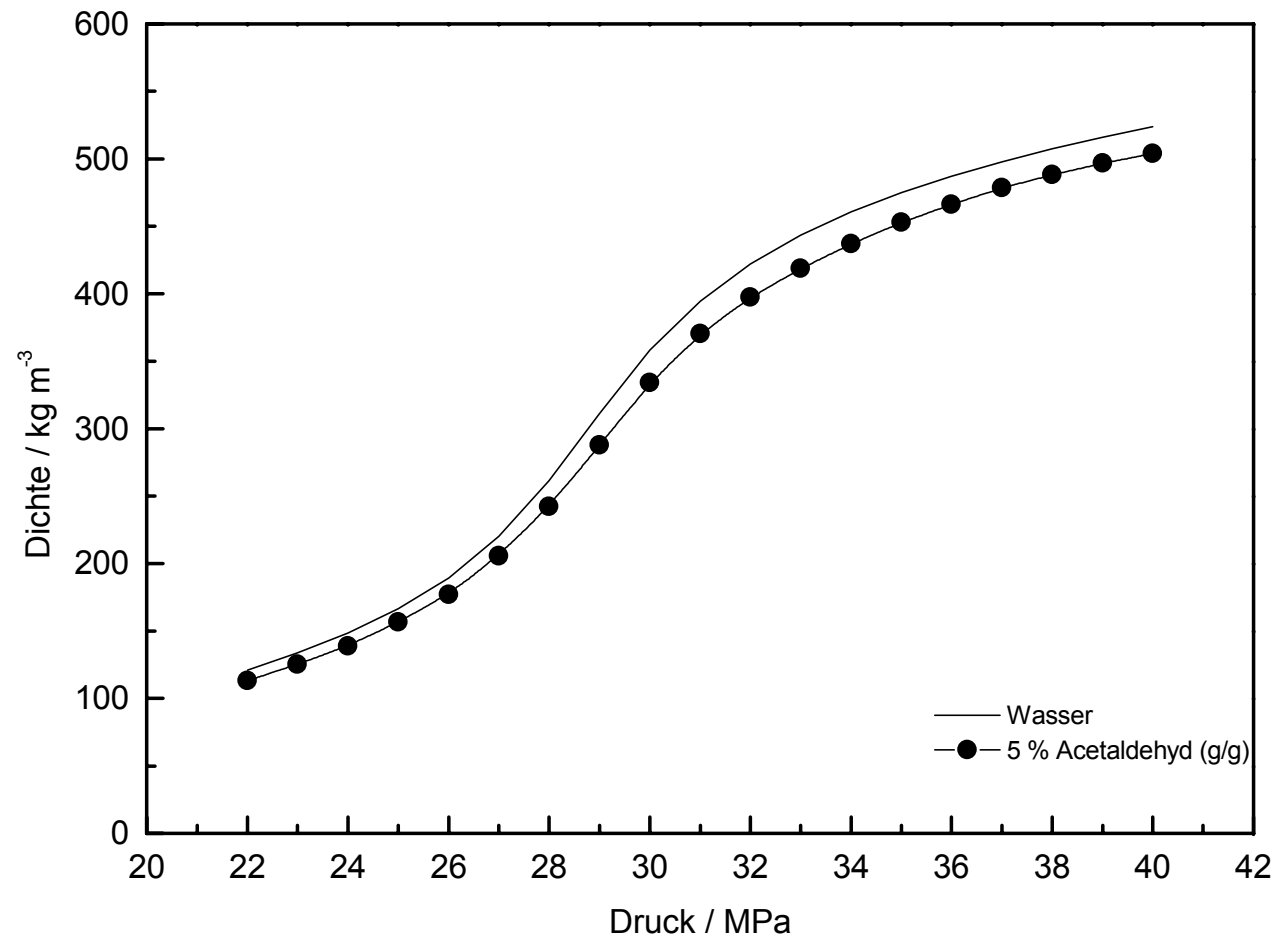


Abbildung 9-14 Gemessene Dichte im System Wasser/Acetaldehyd im Vergleich zur Dichte reinen Wassers.

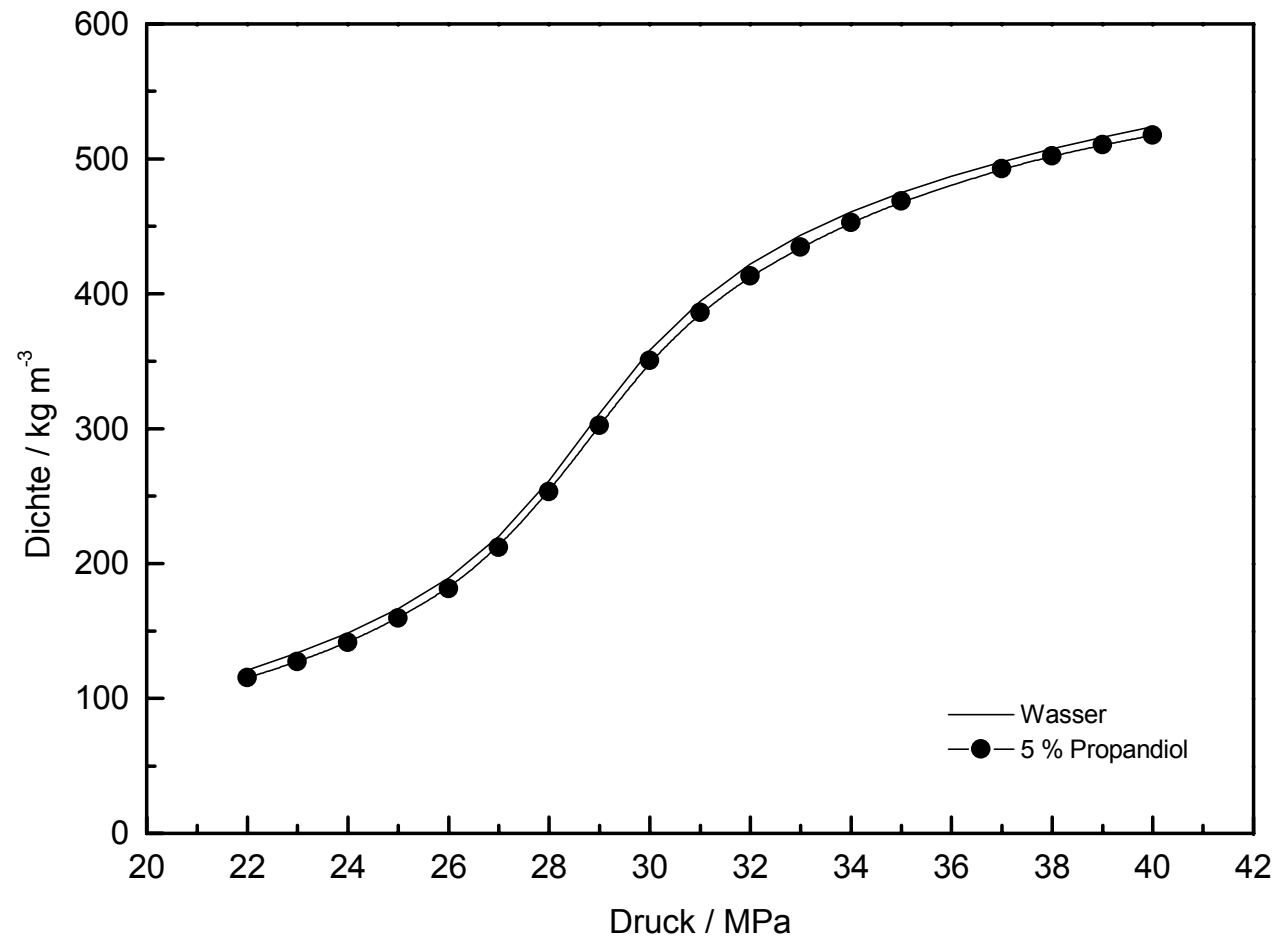


Abbildung 9-15 Gemessene Dichte im System Wasser/Propandiol im Vergleich zur Dichte reinen Wassers.

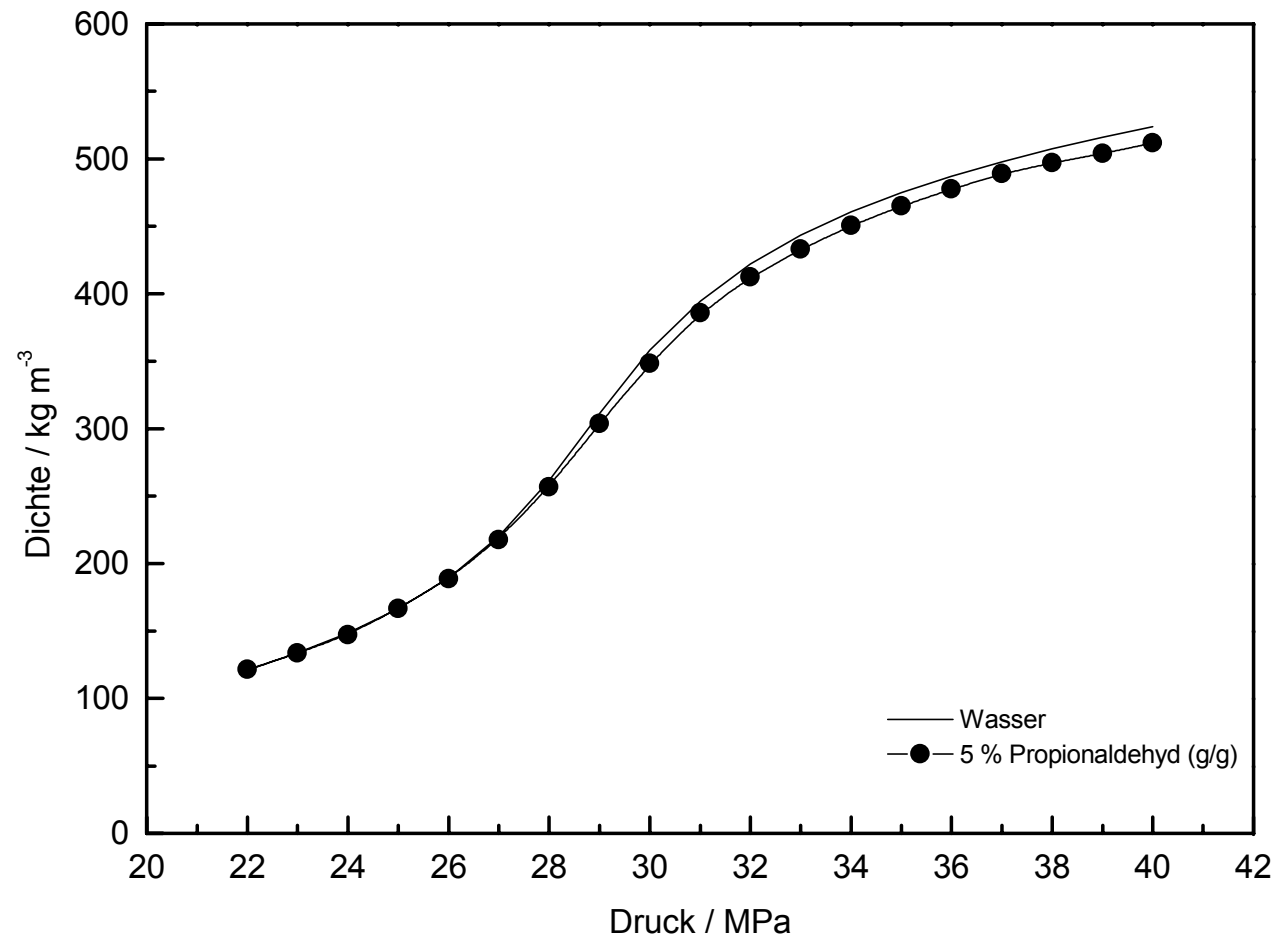


Abbildung 9-16 Gemessene Dichte im System Wasser/Propionaldehyd im Vergleich zur Dichte reinen Wassers.

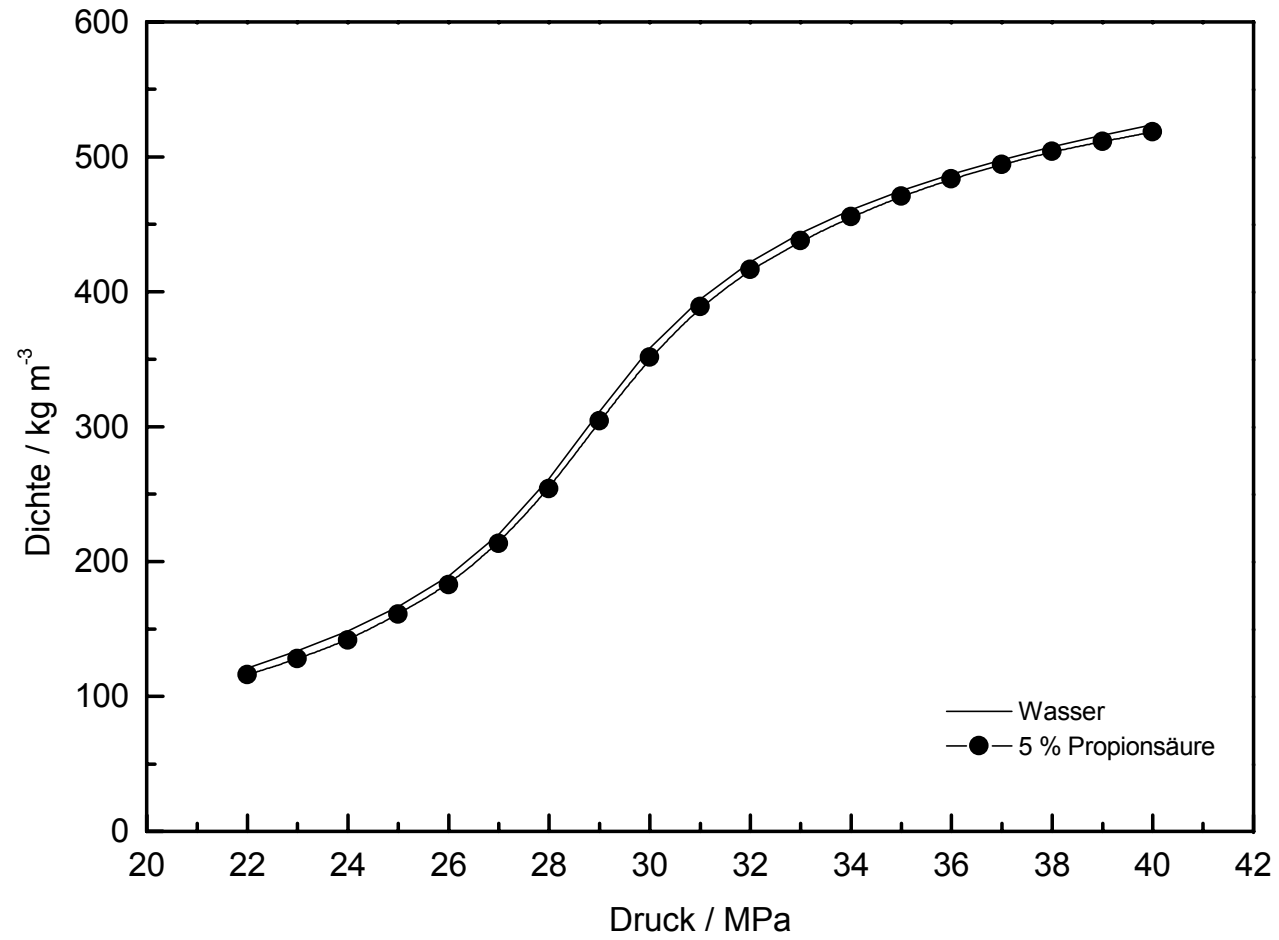


Abbildung 9-17 Gemessene Dichte im System Wasser/Propionsäure im Vergleich zur Dichte reinen Wassers.

9.4 Ergebnisse der Partialoxidation von Methanol

9.4.1 Tabellen zur unkatalysierten Methanoloxidation

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	x_{MeOH} / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	S_{HCHO} / %	S_{AS} / %	S_{ED} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %
450	30	50	2	0	2,9	98,4	1,8	2,8	10,3	0,0	0,0	0,0
450	30	50	5	0	2,9	99,5	0,7	3,4	28,1	0,0	2,4	1,5
450	30	50	10	0	2,9	98,0	2,2	0,8	7,7	0,0	1,0	0,6
450	30	50	20	0	2,9	98,1	2,0	0,7	2,7	0,0	1,4	0,8
450	30	50	40	0	2,9	92,8	7,3	0,2	0,6	0,0	0,4	0,1
450	25	50	40	0	2,9	95,9	4,3	1,4	1,3	0,0	0,5	0,4

Tabelle 9-1 Stabilitätsuntersuchung von Methanol.

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	x_{MeOH} / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{AS} / %	S_{ED} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %
375	30	50	2	0,125	10,7	98,3	10,8	99,9	27,7	13,1	8,3	27,3	7,7
400	30	50	2	0,125	6,9	98,7	11,4	100,0	28,8	13,2	7,4	33,4	5,6
425	30	50	2	0,125	3,6	98,9	11,0	100,0	31,3	7,2	7,8	38,3	5,9
450	30	50	2	0,125	2,9	99,3	11,6	100,0	28,5	6,1	12,9	40,9	5,0
475	30	50	2	0,125	2,5	98,5	13,3	100,0	24,1	6,0	15,3	39,4	4,1
500	30	50	2	0,125	2,2	97,4	14,5	100,0	22,0	3,7	15,5	35,7	5,0
375	30	100	2	0,125	5,4	99,2	9,9	100,0	34,0	16,3	6,2	27,1	8,5
400	30	100	2	0,125	3,4	98,0	11,5	100,0	31,0	11,8	4,9	30,4	4,5
425	30	100	2	0,125	1,8	98,3	11,7	99,5	33,0	9,7	3,5	35,2	4,2
450	30	100	2	0,125	1,4	98,3	12,7	99,5	29,0	8,6	7,5	36,6	4,6
475	30	100	2	0,125	1,2	99,1	12,7	99,6	26,9	9,1	14,2	37,7	4,8
500	30	100	2	0,125	1,1	97,9	14,7	99,4	22,3	6,0	17,1	36,1	4,3

Tabelle 9-2 Unkatalysierte Methanoloxidation, $T - \dot{m}$ -Variation.

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	x_{MeOH} / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{AS} / %	S_{ED} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %
450	22	50	2	0,125	1,7	99,6	10,5	99,9	37,5	7,1	5,4	42,2	4,2
450	24	50	2	0,125	2,0	99,3	11,0	100,0	34,5	6,2	7,4	41,0	4,4
450	26	50	2	0,125	2,2	99,5	11,0	100,0	32,8	6,5	9,8	41,6	5,0
450	30	50	2	0,125	2,9	98,4	12,1	100,0	27,2	5,4	11,8	37,6	4,6
450	32	50	2	0,125	3,2	98,2	12,6	100,0	25,1	5,7	13,4	37,1	4,3
450	35	50	2	0,125	3,9	97,3	13,3	100,0	23,8	5,2	12,3	34,8	3,7
450	22	100	2	0,125	0,9	99,8	8,9	95,7	45,0	11,4	0,0	38,9	2,2
450	24	100	2	0,125	1,0	99,3	10,7	100,0	38,8	8,8	2,1	40,0	3,5
450	26	100	2	0,125	1,1	98,4	11,5	100,0	34,3	7,8	4,2	35,8	3,6
450	30	100	2	0,125	1,4	97,9	12,3	100,0	30,1	7,2	7,8	34,2	3,6
450	32	100	2	0,125	1,6	98,2	12,2	100,0	28,9	7,6	9,6	35,3	3,9
450	35	100	2	0,125	1,9	97,4	12,9	100,0	26,6	5,5	10,3	33,9	3,7

Tabelle 9-3 Unkatalysierte Methanoloxidation, $p - \dot{m}$ -Variation.

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	x_{MeOH} / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{AS} / %	S_{ED} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %
375	30	178,7	2	0,125	3,0	99,9	8,7	99,5	40,9	18,3	5,1	27,5	7,1
400	30	114,6	2	0,125	3,0	97,9	11,6	99,4	31,4	11,3	3,0	32,2	4,2
425	30	60,4	2	0,125	3,0	97,8	11,5	99,9	30,8	7,1	5,9	33,3	4,0
450	30	47,5	2	0,125	3,0	99,4	10,6	100,0	30,6	6,2	13,7	39,0	5,3
475	30	41,1	2	0,125	3,0	96,7	14,3	100,0	20,5	4,4	15,3	32,2	4,5
500	30	36,9	2	0,125	3,0	96,8	15,1	100,0	19,3	3,3	17,4	34,3	4,9
375	30	89,3	2	0,125	6,0	99,9	8,7	100,0	37,5	15,0	7,7	30,6	7,7
400	30	57,3	2	0,125	6,0	99,0	10,4	100,0	32,4	10,0	7,6	35,4	5,3
425	30	30,2	2	0,125	6,0	98,6	11,1	100,0	29,5	7,1	10,0	36,5	4,5
450	30	23,8	2	0,125	6,0	98,0	12,2	100,0	25,4	5,5	13,3	35,8	4,1
475	30	20,5	2	0,125	6,0	98,0	13,0	100,0	23,3	3,6	15,3	37,5	4,8
500	30	18,4	2	0,125	6,0	99,9	11,8	100,0	26,0	4,5	17,6	43,0	7,9

Tabelle 9-4 Unkatalysierte Methanoloxidation, T - τ -Variation.

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	x_{MeOH} / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{AS} / %	S_{ED} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %
450	22	28,8	2	0,125	3,0	97,6	12,4	99,9	28,8	4,6	7,6	35,1	4,8
450	24	32,8	2	0,125	3,0	97,0	13,1	99,9	26,4	4,1	8,3	33,9	4,5
450	26	37,2	2	0,125	3,0	98,3	12,0	99,9	28,7	5,2	10,0	37,1	4,9
450	30	47,5	2	0,125	3,0	97,9	12,5	99,9	26,2	5,5	11,8	35,6	4,5
450	32	53,7	2	0,125	3,0	98,2	12,1	99,9	26,6	5,0	13,0	36,4	4,4
450	35	64,5	2	0,125	3,0	98,2	11,9	100,0	26,4	5,0	14,2	35,1	4,6
450	22	14,4	2	0,125	6,0	97,7	11,9	99,3	28,9	4,8	9,5	33,3	4,1
450	24	16,4	2	0,125	6,0	97,2	12,8	99,8	25,7	4,4	10,8	33,3	4,2
450	26	18,6	2	0,125	6,0	98,3	11,5	100,0	27,5	4,8	13,3	35,2	4,8
450	30	23,8	2	0,125	6,0	97,6	12,4	100,0	25,0	5,1	13,4	33,0	4,0
450	32	26,8	2	0,125	6,0	96,9	13,2	100,0	23,1	5,4	13,3	30,9	3,8
450	35	32,3	2	0,125	6,0	96,9	13,0	100,0	22,9	4,0	13,4	31,7	3,8

Tabelle 9-5 Unkatalysierte Methanoloxidation, p - τ -Variation.

T / °C	p / MPa	\dot{m}_0 (ges.) / g min ⁻¹	x_{MeOH} / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{AS} / %	S_{ED} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %
425	30	50	0,125	0,125	3,6	97,3	7,7	19,2	33,2	20,9	0,0	6,9	3,4
425	30	50	0,25	0,125	3,6	99,4	8,8	31,1	44,2	17,1	0,0	27,3	4,8
425	30	50	0,5	0,125	3,6	96,7	16,2	67,0	32,0	8,1	0,0	36,1	3,3
425	30	50	1	0,125	3,6	93,9	21,0	99,9	21,8	4,1	2,4	37,9	4,8
425	30	50	2	0,125	3,6	98,5	11,1	99,9	30,8	5,8	7,9	37,0	5,1
425	30	50	4	0,125	3,6	94,8	10,4	100,0	20,8	2,9	6,6	17,2	2,6
450	30	50	0,125	0,125	2,9	98,4	16,5	37,4	40,5	14,0	0,0	31,4	4,4
450	30	50	0,25	0,125	2,9	99,8	21,2	62,6	32,8	9,5	0,0	50,4	6,5
450	30	50	0,5	0,125	2,9	93,3	32,3	99,5	18,3	4,7	1,9	47,1	7,2
450	30	50	1	0,125	2,9	93,4	22,9	99,9	19,3	3,1	6,1	37,6	5,4
450	30	50	2	0,125	2,9	98,2	12,0	100,0	27,5	3,5	12,1	37,4	4,7
450	30	50	4	0,125	2,9	95,1	10,5	100,0	19,3	2,9	9,9	18,0	3,0
475	30	50	0,125	0,125	2,5	91,1	50,1	64,2	16,6	6,8	0,0	46,7	12,2
475	30	50	0,25	0,125	2,5	93,7	48,2	99,8	12,1	5,2	1,7	54,7	13,3
475	30	50	0,5	0,125	2,5	91,5	38,0	99,8	13,4	3,7	6,7	46,1	7,8
475	30	50	1	0,125	2,5	91,9	26,4	99,9	15,4	2,7	9,5	36,7	5,0
475	30	50	2	0,125	2,5	98,4	12,7	100,0	24,0	3,6	17,0	37,8	4,9
475	30	50	3,5	0,125	2,5	99,3	7,7	100,0	27,4	3,4	20,5	33,4	6,3

Tabelle 9-6 Unkatalysierte Methanoloxidation, x (CH₃OH) - T -Variation.

T / °C	p / MPa	\dot{m}_0 (ges.) / g min ⁻¹	x_{MeOH} / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{AS} / %	S_{ED} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %
425	30	50	2	2	3,6	89,7	39,3	64,8	11,2	11,3	0,0	37,3	13,9
425	30	50	2	1	3,6	89,8	36,8	98,0	11,2	10,2	1,5	35,7	13,7
425	30	50	2	0,5	3,6	97,5	25,5	99,8	16,5	4,8	3,9	52,1	13,0
425	30	50	2	0,25	3,6	96,3	19,6	100,0	21,2	4,5	4,5	43,4	7,6
425	30	50	2	0,125	3,6	89,7	19,5	100,0	17,5	2,0	3,8	20,9	2,9
425	30	50	2	0,0625	3,6	97,4	7,8	99,0	31,6	5,1	7,3	21,1	2,1
450	30	50	2	2	2,9	79,3	62,5	82,1	6,0	6,3	0,0	32,3	22,3
450	30	50	2	1	2,9	85,5	41,0	99,5	9,4	7,5	3,2	32,7	11,9
450	30	50	2	0,5	2,9	96,8	27,2	99,9	14,8	3,3	6,9	52,0	11,2
450	30	50	2	0,25	2,9	97,1	20,3	100,0	19,7	3,4	8,7	46,4	7,5
450	30	50	2	0,125	2,9	97,3	12,9	100,0	25,4	3,5	10,7	34,8	4,8
450	30	50	2	0,0625	2,9	97,4	8,4	99,3	28,7	3,8	11,5	22,2	2,3
475	30	50	2	2	2,5	74,1	75,8	94,8	3,3	3,4	0,8	24,4	33,9
475	30	50	2	1	2,5	100,7	46,5	100,0	7,2	3,3	5,4	63,3	22,2
475	30	50	2	0,5	2,5	94,6	31,8	99,9	11,3	3,2	8,6	50,7	9,3
475	30	50	2	0,25	2,5	95,5	23,9	99,4	15,4	3,3	11,7	44,5	6,4
475	30	50	2	0,125	2,5	95,4	15,9	100,0	19,3	3,3	13,2	31,2	3,9
475	30	50	2	0,0625	2,5	92,3	15,8	99,7	18,8	4,6	13,2	13,1	1,4

Tabelle 9-7 Unkatalysierte Methanoloxidation, $x(\text{O}_2)$ - T -Variation.

T / °C	p / MPa	\dot{m}_0 (ges.) / g min ⁻¹	x_{MeOH} / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{AS} / %	S_{ED} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %
425	30	50	0,125	0,125	3,6	97,3	7,7	19,2	33,2	20,9	0,0	6,9	3,4
425	30	50	0,2	0,2	3,6	99,8	7,2	13,9	46,0	22,3	0,0	22,8	6,4
425	30	50	0,5	0,5	3,6	99,5	19,1	18,7	29,2	9,2	0,0	49,6	9,3
425	30	50	1	1	3,6	98,1	29,5	30,5	18,6	8,0	0,0	54,5	12,5
425	30	50	1,5	1,5	3,6	99,8	38,7	31,6	12,9	9,3	0,0	58,3	19,0
425	30	50	2	2	3,6	89,7	39,3	64,8	11,2	11,3	0,0	37,3	13,9
450	30	50	0,125	0,125	2,9	98,4	16,5	37,4	40,5	14,0	0,0	31,4	4,4
450	30	50	0,2	0,2	2,9	92,3	31,9	28,8	23,8	5,8	0,0	40,6	5,7
450	30	50	0,5	0,5	2,9	96,7	42,1	49,2	16,0	5,0	0,0	54,9	16,2
450	30	50	1	1	2,9	100,7	55,2	60,4	9,7	6,3	0,0	58,3	26,9
450	30	50	1,5	1,5	2,9	95,9	64,9	68,0	6,9	5,3	0,0	50,4	31,2
450	30	50	2	2	2,9	79,3	62,5	82,1	6,0	6,3	0,0	32,3	22,3
475	30	50	0,125	0,125	2,5	91,1	50,1	64,2	16,6	6,8	0,0	46,7	12,2
475	30	50	0,2	0,2	2,5	93,6	62,1	74,2	11,8	3,6	0,0	52,4	21,9
475	30	50	0,5	0,5	2,5	95,1	73,9	89,2	6,5	2,2	0,0	47,8	36,8
475	30	50	1	1	2,5	98,5	78,1	91,2	4,1	2,7	0,6	44,5	46,1
475	30	50	1,5	1,5	2,5	100,0	80,9	90,3	3,4	2,6	0,7	46,0	47,2
475	30	50	2	2	2,5	74,1	75,8	94,8	3,3	3,4	0,8	24,4	33,9

Tabelle 9-8 Unkatalysierte Methanoloxidation, $x(\text{CH}_3\text{OH})$, $x(\text{O}_2)$ - T -Variation.

9.4.2 Grafiken zur unkatalysierten Methanoxidation

Abbildung 9-18 Unkatalysierte Methanoxidation, $T - \dot{m}$ -Variation.

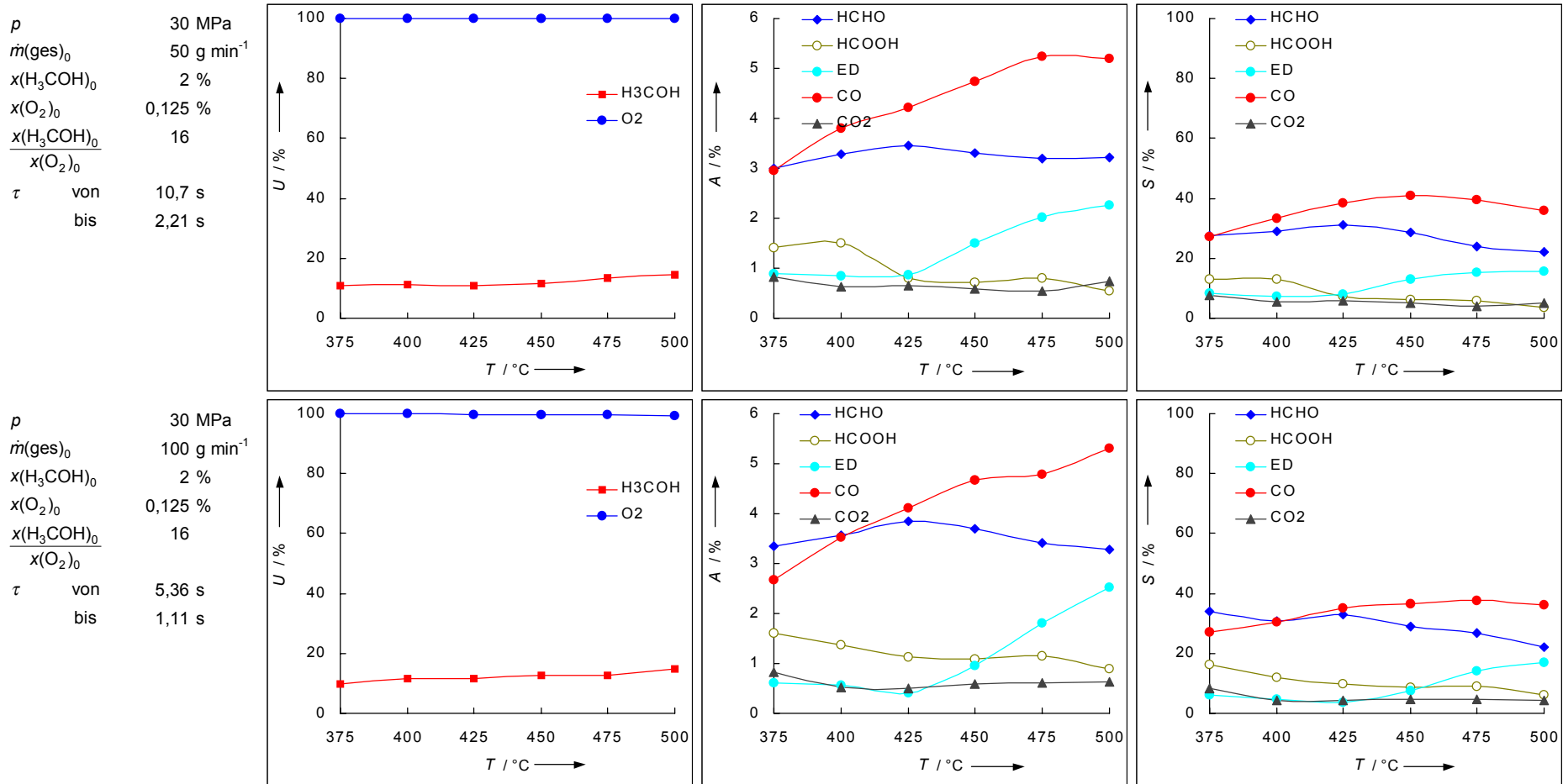
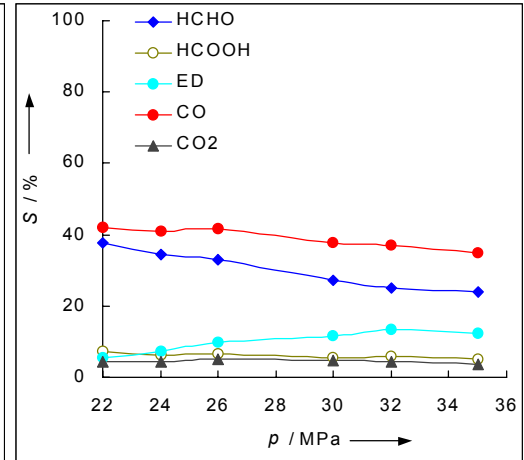
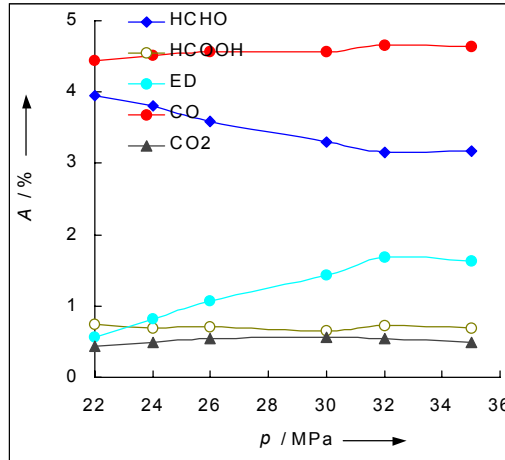
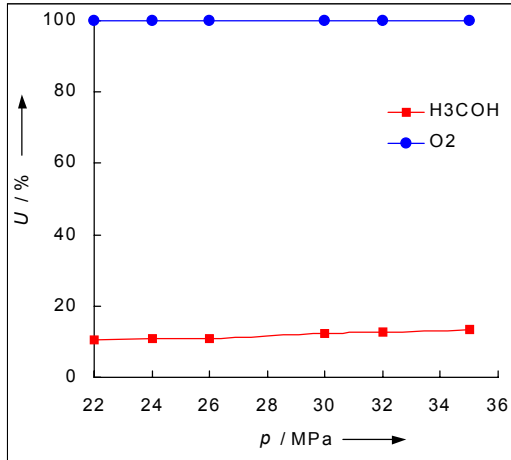


Abbildung 9-19 Unkatalysierte Methanoloxidation, $p - \dot{m}$ -Variation.

T 450 °C
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 50 g min⁻¹
 $x(\text{H}_3\text{COH})_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 16
 τ von 1,73 s
 bis 3,87 s



T 450 °C
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{H}_3\text{COH})_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 16
 τ von 0,864 s
 bis 1,94 s

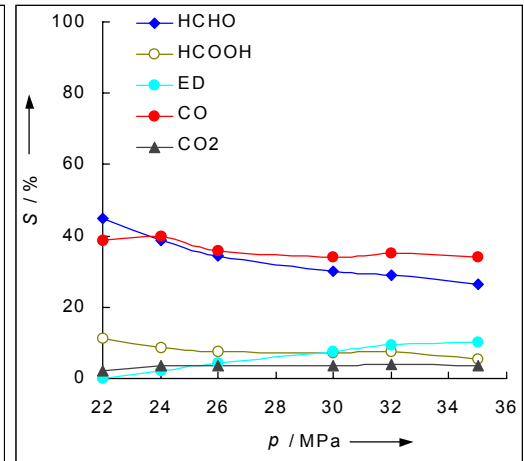
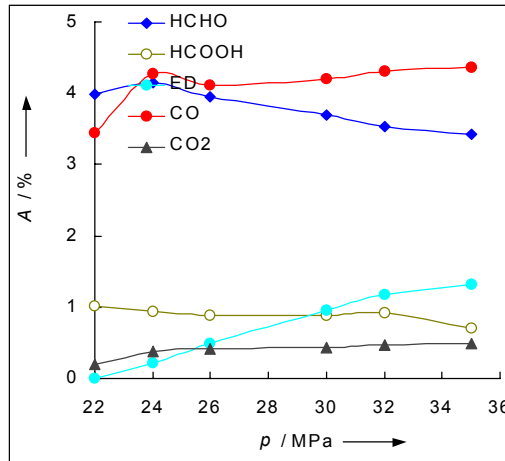
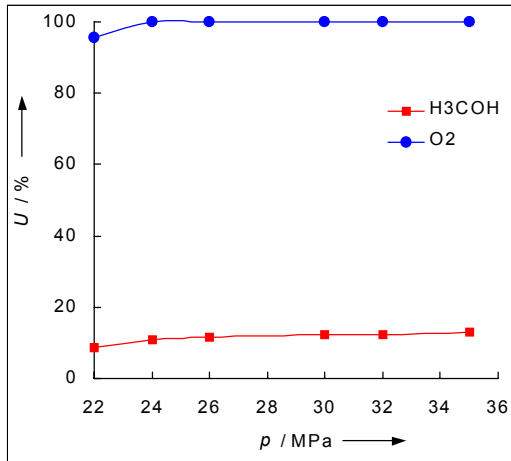
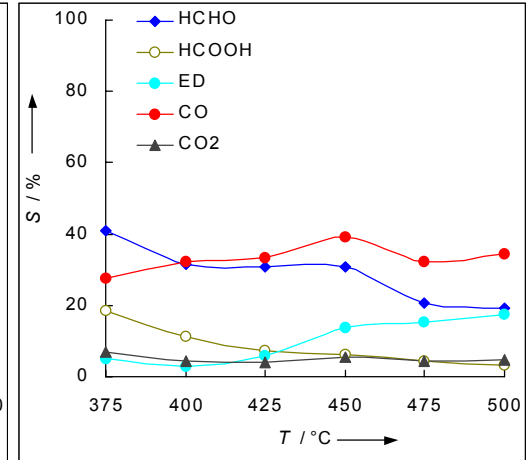
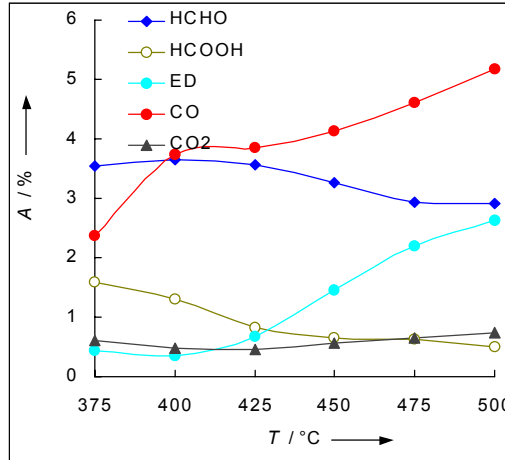
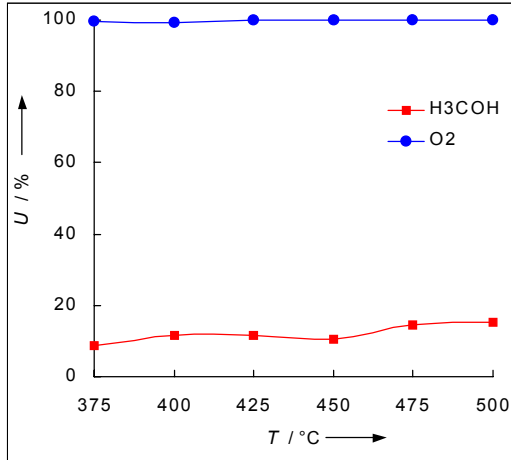


Abbildung 9-20 Unkatalysierte Methanoloxidation, T - τ -Variation.

p 30 MPa
 τ 3 s
 $x(\text{H}_3\text{COH})_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 16
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ von 178,7 g min⁻¹
 bis 36,9 g min⁻¹



p 30 MPa
 τ 6 s
 $x(\text{H}_3\text{COH})_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 16
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ von 89,3 g min⁻¹
 bis 18,4 g min⁻¹

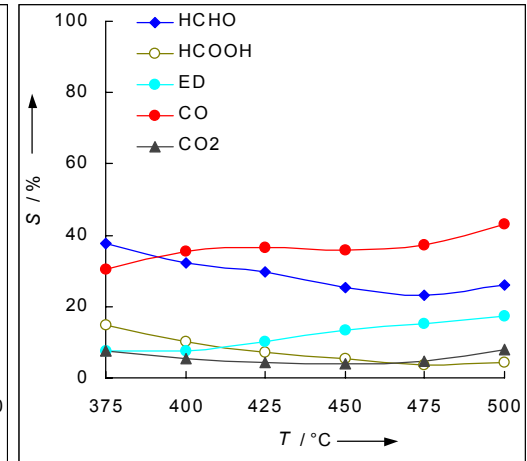
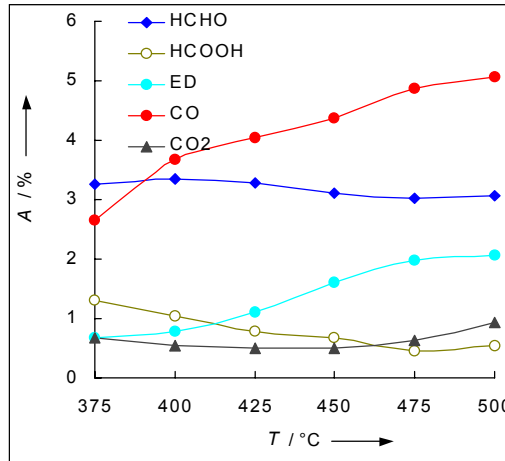
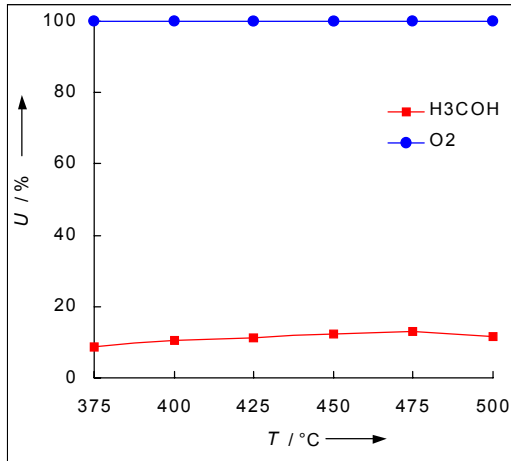
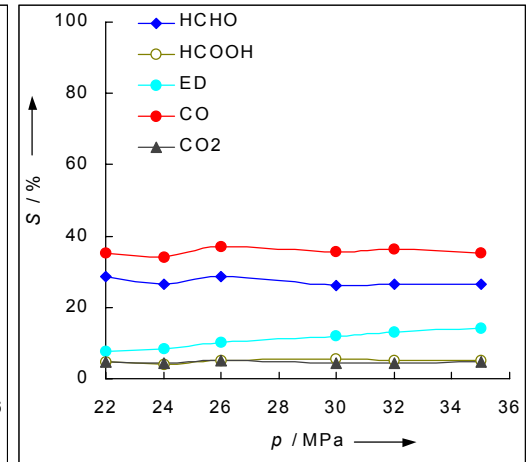
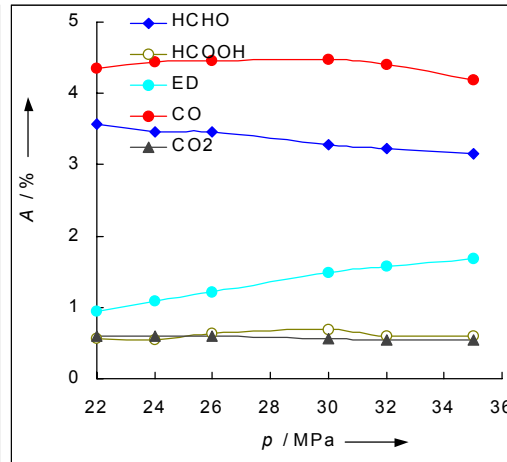
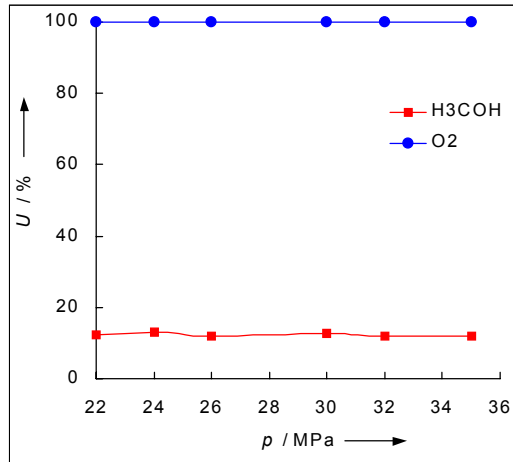


Abbildung 9-21 Unkatalysierte Methanoloxidation, p - τ -Variation.

T 450 °C
 τ 3 s
 $x(\text{H}_3\text{COH})_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 16
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ von 28,8 g min⁻¹
 bis 64,5 g min⁻¹



T 450 °C
 τ 6 s
 $x(\text{H}_3\text{COH})_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 16
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ von 14,4 g min⁻¹
 bis 32,3 g min⁻¹

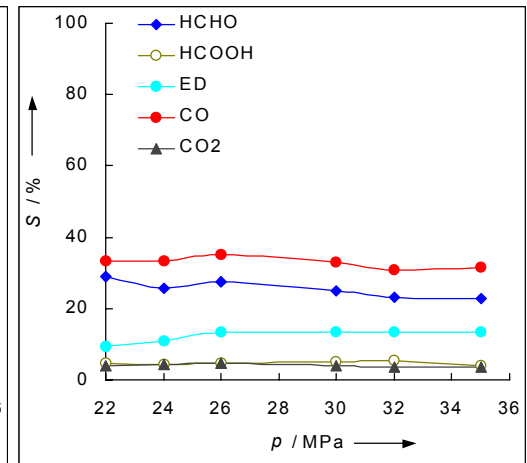
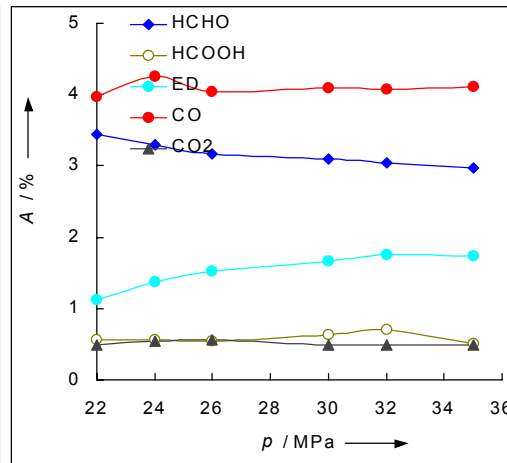
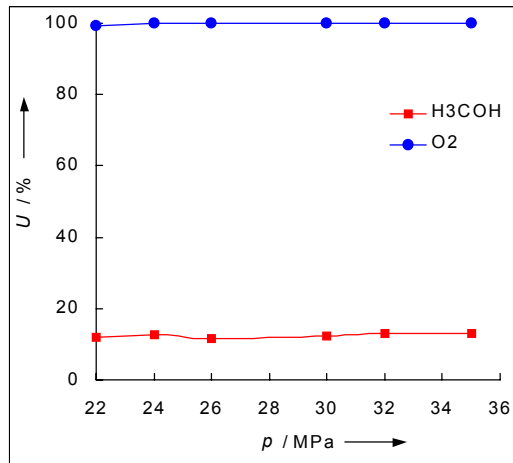
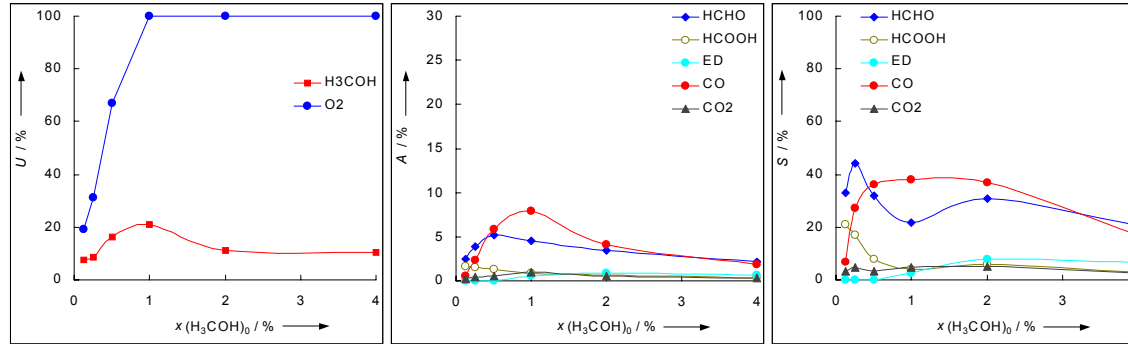
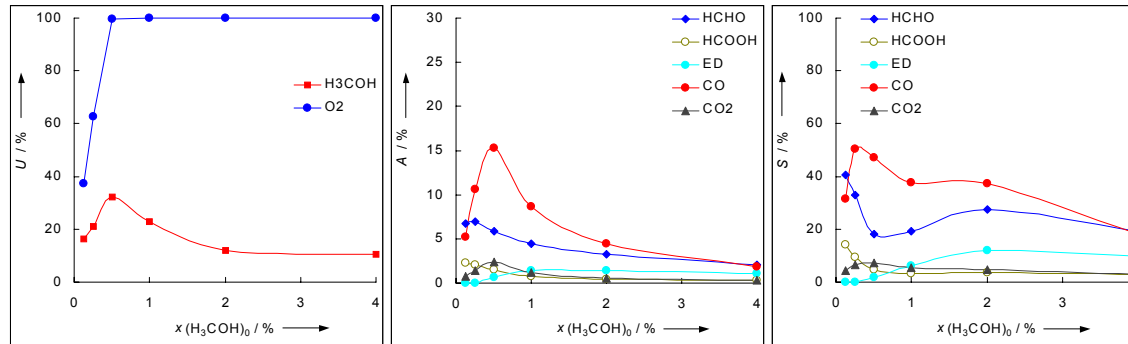


Abbildung 9-22 Unkatalysierte Methanoloxidation, $x(\text{CH}_3\text{OH}) - T$ -Variation.

T 425 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 50 g min⁻¹
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 1 bis 32
 τ 3,62 s



T 450 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 50 g min⁻¹
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 1 bis 32
 τ 2,85 s



T 475 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 50 g min⁻¹
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 1 bis 32
 τ 2,46 s

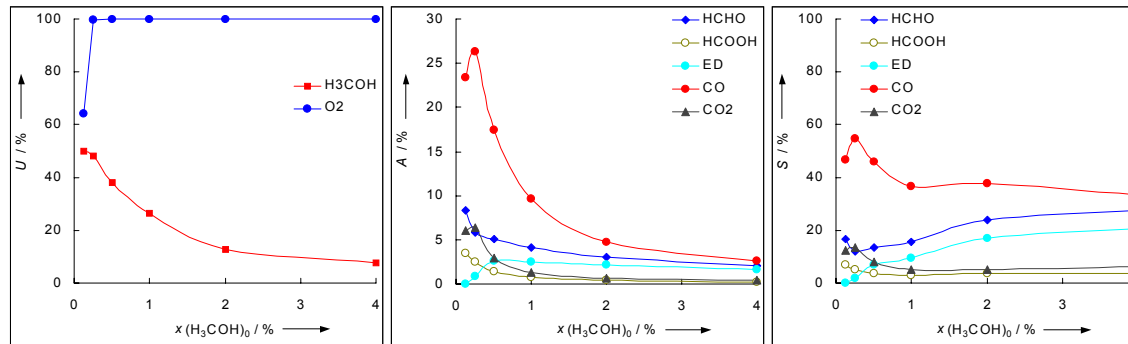
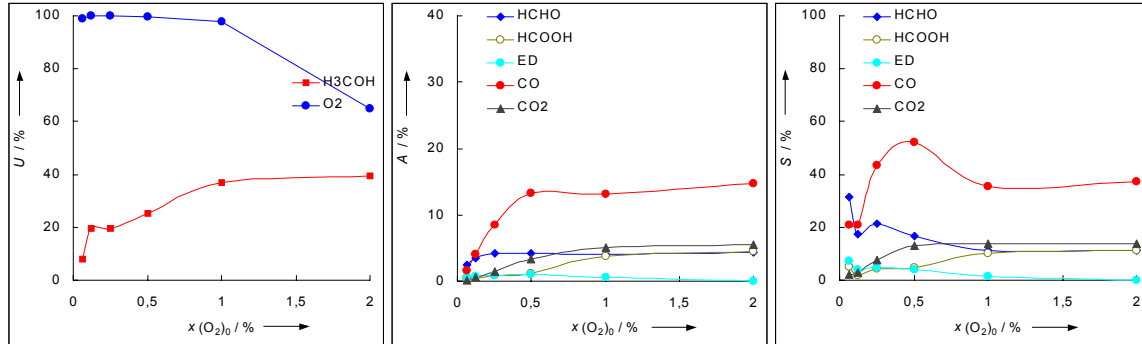
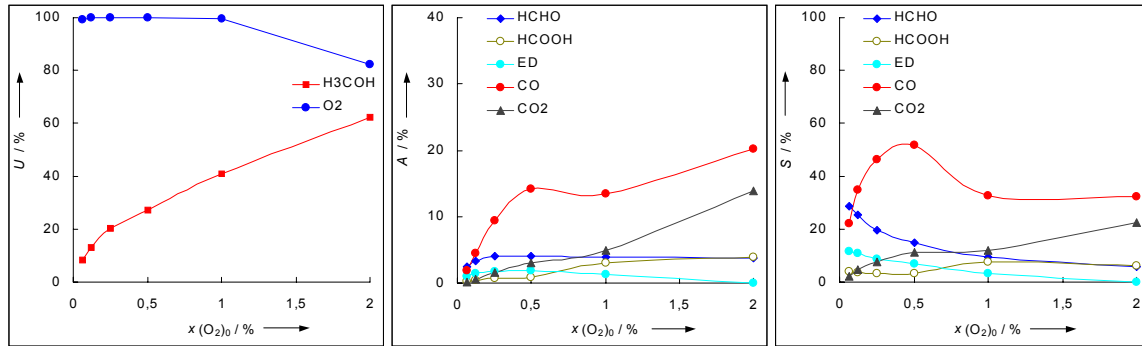


Abbildung 9-23 Unkatalysierte Methanoloxidation, $x(\text{O}_2)$ - T -Variation.

T 425 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 50 g min⁻¹
 $x(\text{H}_3\text{COH})_0$ 2 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 32 bis 1
 τ 3,62 s



T 450 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 50 g min⁻¹
 $x(\text{H}_3\text{COH})_0$ 2 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 32 bis 1
 τ 2,85 s



T 475 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 50 g min⁻¹
 $x(\text{H}_3\text{COH})_0$ 2 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 32 bis 1
 τ 2,46 s

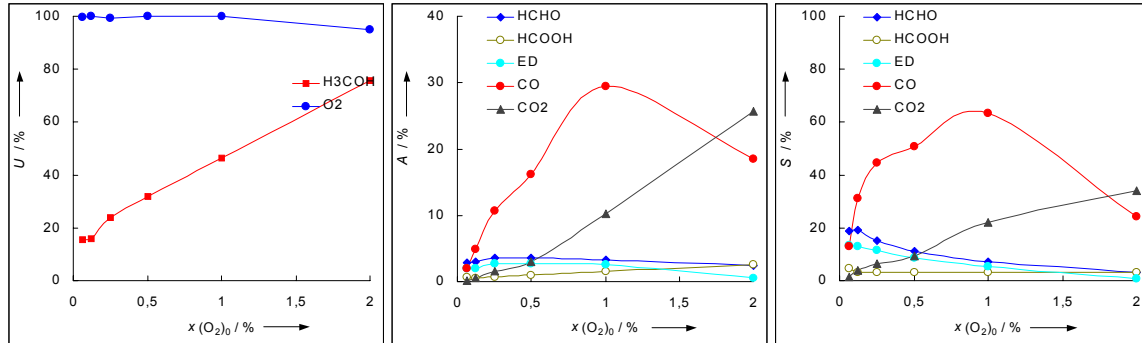
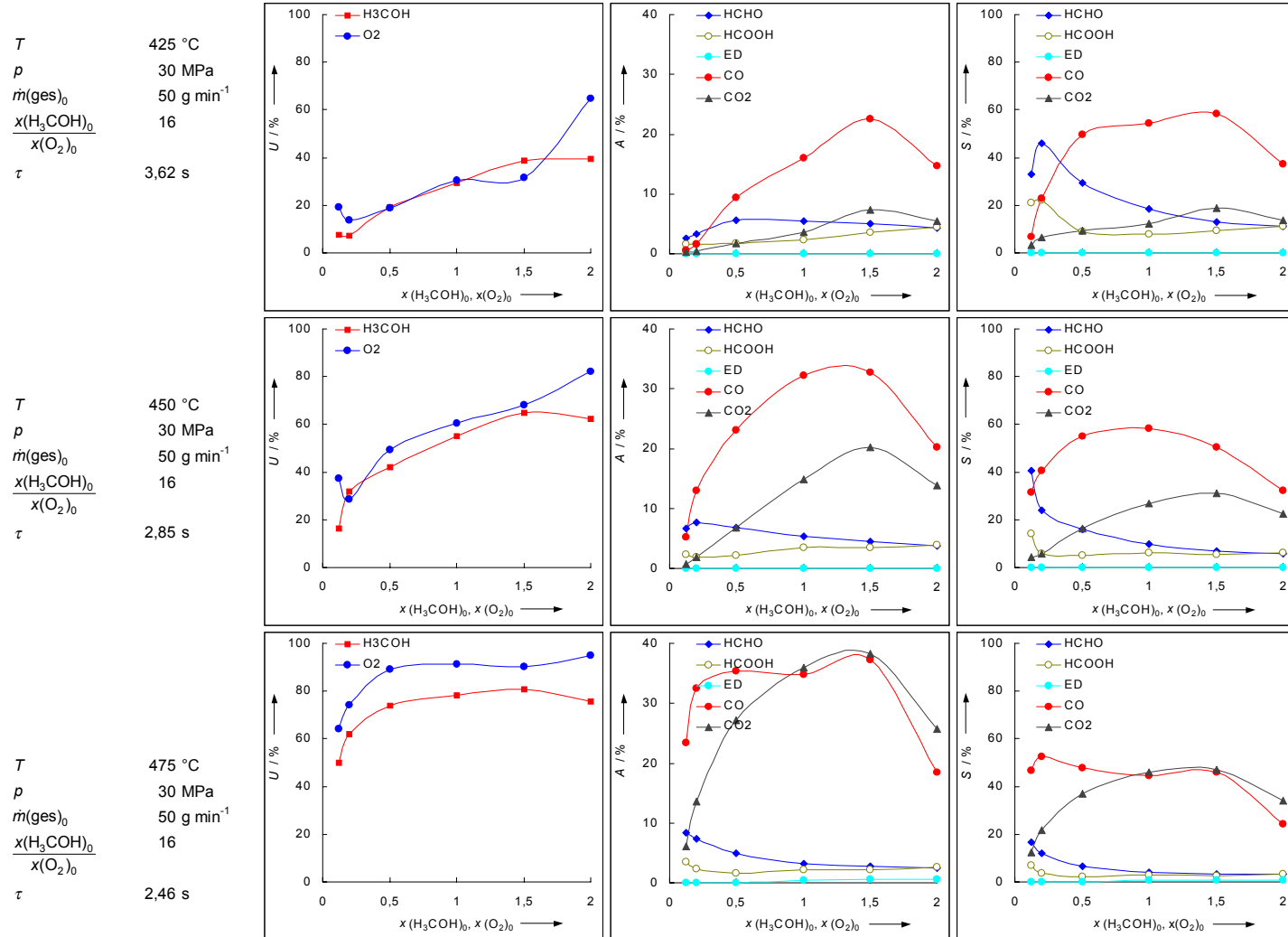


Abbildung 9-24 Unkatalysierte Methanoloxidation, $x(\text{CH}_3\text{OH})$, $x(\text{O}_2)$ - T -Variation.



9.4.3 Tabellen zur heterogen katalysierten Methanoloxidation

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	150	0,9	97,2	3,1	-1,4	4,2	0,8	3,3	0,8	0,2	0,6
24	150	1,1	98,8	1,6	-0,7	12,3	1,9	7,6	1,2	0,2	0,7
26	150	1,8	97,1	3,6	0,7	9,5	1,7	7,9	2,1	0,4	1,7
30	150	3,0	100,1	3,4	7,3	45,0	14,6	42,3	9,3	3,0	8,8
35	150	3,4	100,9	43,7	95,0	10,8	42,6	48,7	28,7	113,4	129,7
22	50	2,6	101,6	-0,5	0,2	-86,8	-50,8	-81,4	0,9	0,5	0,8
24	50	3,4	96,4	5,2	5,9	19,4	4,6	6,1	2,0	0,5	0,6
26	50	5,5	97,1	10,9	12,9	29,0	31,5	13,4	6,5	7,0	3,0
30	50	9,0	98,7	42,6	99,2	9,2	34,3	53,4	7,9	29,7	46,3
35	50	10,1	97,1	43,6	97,5	9,4	34,5	49,5	8,3	30,6	43,9
22	25	5,2	95,5	15,2	16,3	21,6	31,0	17,7	3,3	4,8	2,7
24	25	6,9	100,0	21,2	44,1	18,4	53,0	28,7	4,0	11,4	6,2
26	25	10,9	101,7	31,8	74,1	12,9	59,7	32,7	4,2	19,3	10,6
30	25	18,0	93,1	51,5	93,5	6,2	40,9	39,6	3,2	21,4	20,7
35	25	20,3	96,7	47,7	99,0	6,8	39,9	46,5	3,3	19,4	22,6

Tabelle 9-9 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, ohne Katalysator, $T = 390$ °C, $x(\text{MeOH}) = 2$ %, $x(\text{O}_2) = 1$ %.

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	150	0,7	99,9	0,6	0,1	58,8	7,4	19,6	2,2	0,3	0,7
24	150	0,8	97,1	3,7	0,5	15,9	2,0	3,3	3,6	0,5	0,7
26	150	0,9	100,0	1,3	0,6	73,4	14,2	12,0	6,0	1,2	1,0
30	150	1,3	99,6	7,7	10,4	45,0	40,9	9,4	21,0	19,1	4,4
35	150	2,1	98,0	43,8	97,0	10,5	51,0	33,9	28,1	136,5	90,8
22	50	2,0	99,6	3,2	1,5	50,9	24,2	13,4	3,3	1,6	0,9
24	50	2,3	99,3	5,6	9,3	48,5	31,1	7,8	5,5	3,5	0,9
26	50	2,7	99,2	12,1	17,8	33,8	49,8	9,5	8,4	12,3	2,3
30	50	3,9	97,9	37,3	80,1	11,8	59,0	23,6	9,0	44,7	17,9
35	50	6,2	99,6	50,4	99,6	7,1	51,6	40,6	7,2	52,9	41,6
22	25	4,0	98,1	10,6	6,1	34,0	40,1	7,5	3,7	4,3	0,8
24	25	4,7	95,8	19,0	21,7	23,0	46,0	8,7	4,4	8,9	1,7
26	25	5,5	99,9	30,1	59,5	16,1	64,7	19,0	4,9	19,8	5,8
30	25	7,8	95,7	50,3	96,4	7,4	52,9	31,1	3,8	27,0	15,9
35	25	12,5	98,7	49,5	99,3	6,5	51,7	39,3	3,3	26,0	19,8

Tabelle 9-10 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, ohne Katalysator, $T = 420$ °C, $x(\text{MeOH}) = 2$ %, $x(\text{O}_2) = 1$ %.

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	150	0,6	99,5	3,0	3,4	59,0	18,3	6,2	10,8	3,3	1,1
24	150	0,7	99,3	5,2	5,1	53,9	29,1	4,3	17,3	9,3	1,4
26	150	0,7	99,6	9,1	12,1	45,1	44,8	5,3	25,0	24,9	3,0
30	150	1,0	99,8	27,3	55,6	20,8	64,2	14,3	34,7	107,0	23,8
35	150	1,3	98,1	48,5	99,6	10,5	58,0	27,5	31,1	171,7	81,4
22	50	1,7	101,5	21,5	45,7	24,3	70,8	12,1	10,6	30,9	5,3
24	50	2,0	97,4	34,6	64,4	15,5	62,0	15,2	10,9	43,6	10,7
26	50	2,2	98,5	39,9	84,0	12,6	61,8	21,6	10,3	50,2	17,5
30	50	2,9	99,8	49,0	97,7	8,6	60,3	30,7	8,6	60,2	30,6
35	50	3,9	86,4	56,0	99,9	5,8	42,0	27,9	6,6	47,8	31,8
22	25	3,5	99,0	38,4	72,2	12,2	65,2	19,9	4,8	25,5	7,8
24	25	3,9	96,4	46,3	87,5	9,6	59,5	23,0	4,5	28,0	10,8
26	25	4,5	94,8	50,1	95,1	7,7	55,6	26,3	3,9	28,3	13,4
30	25	5,7	97,4	55,1	99,2	5,9	55,5	33,9	3,3	31,1	19,0
35	25	7,7	97,1	57,5	99,6	4,9	52,7	37,5	2,8	30,8	21,9

Tabelle 9-11 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, ohne Katalysator, $T = 450$ °C, $x(\text{MeOH}) = 2$ %, $x(\text{O}_2) = 1$ %.

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	150	0,8	97,0	3,1	-1,5	5,1	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0
24	150	1,1	98,4	1,9	2,9	11,7	1,0	2,4	1,4	0,1	0,3
26	150	1,8	97,8	2,8	6,7	18,6	2,0	3,3	3,3	0,4	0,6
30	150	2,9	99,7	1,5	8,2	32,4	8,1	38,9	3,1	0,8	3,7
35	150	3,3	95,0	6,9	7,4	9,0	1,3	17,6	3,9	0,6	7,6
22	50	2,5	99,6	1,7	8,9	20,1	5,0	49,8	0,7	0,2	1,7
24	50	3,4	94,4	6,7	12,9	4,8	1,0	10,6	0,7	0,1	1,5
26	50	5,3	96,1	5,5	13,6	7,7	3,8	18,5	0,9	0,4	2,1
30	50	8,8	96,5	7,0	18,2	4,9	0,0	44,2	0,7	0,0	6,4
35	50	9,9	96,3	7,9	18,0	3,6	0,0	49,6	0,6	0,0	8,1
22	25	5,1	97,6	5,4	21,7	8,8	3,8	43,8	0,5	0,2	2,5
24	25	6,7	96,2	7,9	18,6	7,5	4,8	39,8	0,6	0,4	3,3
26	25	10,7	91,2	14,7	22,3	4,7	3,6	32,3	0,7	0,5	4,9
30	25	17,6	96,2	10,3	28,9	2,1	0,4	60,2	0,2	0,0	6,4
35	25	19,8	93,8	14,2	99,3	1,9	0,0	54,7	0,3	0,0	8,1

Tabelle 9-12 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, Inconel[®] 625-Späne, $T = 390$ °C, $x(\text{MeOH}) = 2$ %, $x(\text{O}_2) = 1$ %.

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	150	0,7	95,1	6,2	1,7	8,7	0,3	11,8	3,3	0,1	4,5
24	150	0,8	97,1	4,4	1,5	11,1	0,6	21,8	3,0	0,2	6,0
26	150	0,9	97,4	4,2	2,3	10,7	1,2	27,3	2,8	0,3	7,2
30	150	1,3	96,5	5,7	4,8	11,1	1,5	25,8	4,0	0,6	9,2
35	150	2,0	95,8	13,8	23,9	15,8	13,2	40,7	13,6	11,4	34,9
22	50	2,0	99,1	4,4	8,8	14,2	1,6	62,7	1,3	0,2	5,7
24	50	2,3	96,0	7,9	8,3	7,3	1,2	40,5	1,2	0,2	6,6
26	50	2,7	95,8	9,2	11,9	8,1	2,4	44,6	1,6	0,5	8,6
30	50	3,8	99,7	13,7	36,6	14,7	19,8	63,3	4,2	5,6	18,0
35	50	6,1	97,5	42,1	95,8	9,0	43,8	41,2	7,9	38,4	36,1
22	25	3,9	105,5	4,2	14,1	19,0	32,0	178,6	0,8	1,4	7,9
24	25	4,6	96,3	12,4	15,8	6,1	4,2	59,6	0,8	0,5	7,7
26	25	5,4	98,5	13,8	40,8	11,2	11,4	66,6	1,6	1,6	9,6
30	25	7,6	108,4	19,8	85,0	12,8	50,5	78,9	2,6	10,4	16,3
35	25	12,2	102,5	27,9	92,0	11,8	41,5	55,8	3,4	12,1	16,2

Tabelle 9-13 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, Inconel[®] 625-Späne, $T = 420$ °C, $x(\text{MeOH}) = 2$ %, $x(\text{O}_2) = 1$ %.

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	150	0,6	95,8	7,0	5,1	16,0	1,5	21,9	6,9	0,6	9,5
24	150	0,6	97,3	6,0	9,0	18,8	2,6	33,7	7,0	1,0	12,6
26	150	0,7	95,6	8,6	8,7	12,8	2,7	33,3	6,9	1,5	17,8
30	150	0,9	95,5	11,2	16,1	14,0	8,2	37,5	9,8	5,7	26,2
35	150	1,3	95,8	25,4	55,1	12,7	29,3	41,4	20,1	46,5	65,8
22	50	1,7	94,8	14,0	24,8	11,0	5,6	46,0	3,2	1,6	13,4
24	50	1,9	96,7	16,9	35,7	8,9	7,9	64,0	3,1	2,8	22,5

Tabelle 9-14 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, Inconel[®] 625-Späne, $T = 450$ °C, $x(\text{MeOH}) = 2$ %, $x(\text{O}_2) = 1$ %.

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	150	0,8	96,6	3,6	1,5	3,3	0,0	2,3	0,8	0,0	0,6
24	150	1,1	96,4	4,0	1,1	4,3	1,2	4,5	1,1	0,3	1,2
26	150	1,7	95,8	4,8	1,4	4,7	1,3	6,3	1,5	0,4	2,0
30	150	2,8	96,8	4,5	3,0	7,2	1,5	21,6	2,2	0,5	6,4
35	150	3,1	96,8	5,2	4,9	2,9	0,0	35,1	1,0	0,0	12,0
22	50	2,4	97,3	4,4	4,7	4,9	2,3	32,4	0,5	0,2	3,1
24	50	3,2	99,1	2,7	9,9	10,7	4,6	50,3	0,6	0,3	3,0
26	50	5,1	97,1	5,6	8,6	7,8	4,3	35,5	1,0	0,5	4,3
30	50	8,4	95,5	8,6	16,5	4,8	2,5	40,0	0,9	0,5	7,5
35	50	9,4	95,9	9,0	13,9	2,5	0,1	51,1	0,5	0,0	10,0
22	25	4,8	97,1	5,6	5,7	8,0	3,8	35,9	0,5	0,2	2,2
24	25	6,4	94,2	9,9	11,1	6,2	4,2	31,7	0,7	0,5	3,4
26	25	10,2	99,1	9,2	24,4	12,3	11,0	67,1	1,2	1,1	6,8
30	25	16,7	92,5	13,4	22,0	2,2	1,0	41,2	0,3	0,1	6,0
35	25	18,9	95,3	13,1	27,4	2,0	0,2	62,2	0,3	0,0	8,9

Tabelle 9-15 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, Cu-Bleche, $T = 390 \text{ }^\circ\text{C}$, $x(\text{MeOH}) = 2 \text{ } \%$, $x(\text{O}_2) = 1 \text{ } \%$.

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	150	0,6	95,2	5,7	1,5	6,4	0,3	9,6	2,4	0,1	3,6
24	150	0,7	95,7	5,4	2,3	7,4	0,3	14,0	2,6	0,1	5,0
26	150	0,9	95,2	6,3	3,0	7,0	0,9	15,1	2,9	0,4	6,2
30	150	1,2	95,7	6,9	5,4	9,5	2,6	25,8	4,3	1,2	11,7
35	150	1,9	98,2	9,3	22,1	12,7	10,3	57,9	7,8	6,3	35,5
22	50	1,9	96,9	10,0	23,7	7,2	2,2	59,9	1,6	0,5	13,1
24	50	2,2	94,6	15,3	34,0	5,1	1,4	58,3	1,7	0,5	19,5
26	50	2,6	92,9	23,9	50,1	6,2	8,3	55,7	3,2	4,3	29,0
30	50	3,6	93,7	35,2	78,5	8,8	21,0	52,3	6,8	16,1	40,2
35	50	5,8	92,8	33,7	81,1	4,0	14,3	60,3	3,0	10,6	44,5
22	25	3,7	92,0	22,1	54,8	4,4	2,8	56,5	1,1	0,7	13,7
24	25	4,4	87,2	27,3	62,7	3,5	2,2	47,2	1,1	0,6	14,1
26	25	5,1	92,6	28,1	75,4	6,4	9,7	57,7	2,0	3,0	17,8
30	25	7,3	86,3	39,8	89,1	5,4	12,1	48,0	2,4	5,3	20,9
35	25	11,6	91,4	33,0	88,7	2,8	8,4	62,7	1,0	3,0	22,6

Tabelle 9-16 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, Cu-Bleche, $T = 420 \text{ }^\circ\text{C}$, $x(\text{MeOH}) = 2 \text{ } \%$, $x(\text{O}_2) = 1 \text{ } \%$.

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	150	0,5	99,7	2,4	5,6	52,4	6,0	29,8	8,3	0,9	4,7
24	150	0,6	99,8	3,0	5,8	48,7	9,0	36,8	9,7	1,8	7,3
26	150	0,7	99,8	4,7	9,3	39,1	13,1	43,1	12,0	4,0	13,3
30	150	0,9	99,5	13,6	33,0	25,5	27,6	43,2	22,8	24,7	38,7
35	150	1,2	98,1	36,7	83,7	13,0	48,7	33,0	31,4	117,2	79,5
22	50	1,6	99,2	12,8	32,2	21,2	21,3	51,4	5,9	5,9	14,3
24	50	1,8	95,3	22,5	48,9	12,6	17,4	49,3	6,2	8,6	24,2
26	50	2,1	97,5	29,1	70,6	12,1	25,8	53,6	7,7	16,4	34,1
30	50	2,7	96,2	44,8	96,2	9,2	46,8	35,6	9,1	45,8	34,9
35	50	3,6	99,4	46,4	99,2	8,2	52,0	38,5	8,4	52,7	39,1
22	25	3,2	95,7	29,8	72,0	11,2	25,6	48,9	3,7	8,3	15,9
24	25	3,7	93,9	39,8	82,4	9,1	31,9	43,6	4,0	13,9	19,0
26	25	4,1	96,7	41,9	95,2	8,4	42,2	41,4	3,9	19,4	19,0
30	25	5,3	90,6	51,9	98,9	5,7	39,2	37,0	3,2	22,2	21,0
35	25	7,2	96,7	52,1	99,7	5,9	50,6	37,2	3,4	28,8	21,2

Tabelle 9-17 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, Cu-Bleche, $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, $x(\text{MeOH}) = 2 \text{ } \%$, $x(\text{O}_2) = 1 \text{ } \%$.

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	150	0,9	97,0	3,5	-1,5	3,8	0,0	9,8	0,8	0,0	2,1
24	150	1,1	97,0	3,7	-0,2	4,1	1,2	13,5	0,9	0,3	3,1
26	150	1,8	96,9	4,1	0,9	4,2	1,2	18,9	1,1	0,3	4,8
30	150	3,0	97,3	5,9	7,0	1,4	0,0	52,2	0,5	0,0	18,8
35	150	3,4	95,9	9,7	16,7	0,9	0,0	56,7	0,5	0,0	33,7
22	50	2,6	95,9	8,6	13,9	2,1	0,9	49,4	0,4	0,2	8,7
24	50	3,4	96,9	7,3	11,4	2,7	0,8	53,7	0,4	0,1	8,0
26	50	5,5	95,3	9,8	10,6	3,4	1,9	46,9	0,7	0,4	9,4
30	50	9,0	96,5	10,3	21,3	1,2	0,0	65,2	0,2	0,0	13,7
35	50	10,1	94,6	14,5	28,9	0,9	0,0	61,8	0,3	0,0	18,2
22	25	5,2	94,8	11,5	12,8	2,9	1,8	50,2	0,3	0,2	5,8
24	25	6,9	93,8	14,6	21,3	4,6	4,0	48,8	0,7	0,6	7,2
26	25	10,9	97,0	19,5	45,9	7,8	12,3	64,4	1,5	2,4	12,8
30	25	18,0	94,1	12,6	46,4	3,2	6,6	43,4	0,4	0,8	5,6
35	25	20,3	96,5	11,6	31,6	1,4	1,1	67,4	0,2	0,1	8,0

Tabelle 9-18 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, Cu-Stäbe, $T = 390$ °C, $x(\text{MeOH}) = 2$ %, $x(\text{O}_2) = 1$ %.

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	150	0,7	96,5	4,4	1,4	8,1	0,0	13,4	2,2	0,0	3,6
24	150	0,8	97,9	3,2	1,2	13,1	0,3	20,4	2,6	0,1	4,0
26	150	0,9	96,8	4,5	0,9	11,0	1,7	16,7	3,0	0,5	4,6
30	150	1,3	98,0	5,4	5,5	24,1	9,3	29,0	8,0	3,1	9,6
35	150	2,1	94,4	30,1	55,4	16,7	33,4	31,2	30,7	61,3	57,2
22	50	2,0	98,5	5,7	12,7	13,4	6,2	54,3	1,6	0,7	6,3
24	50	2,3	97,0	8,2	12,5	10,4	4,2	49,3	1,7	0,7	8,2
26	50	2,7	99,4	9,4	22,6	14,7	12,2	66,3	2,8	2,3	12,6
30	50	3,9	98,1	22,2	52,6	12,1	24,6	54,7	5,5	11,1	24,7
35	50	6,2	94,5	30,9	73,3	6,2	23,9	52,0	3,9	15,0	32,7
22	25	4,0	95,3	13,7	36,2	7,6	5,1	52,9	1,1	0,7	7,4
24	25	4,7	97,9	14,9	36,5	9,6	9,7	66,7	1,4	1,5	10,1
26	25	5,5	99,8	19,7	61,5	11,1	16,8	71,0	2,2	3,4	14,2
30	25	7,8	94,6	31,7	79,5	6,4	22,3	54,4	2,1	7,2	17,6
35	25	12,5	95,2	32,0	81,4	4,8	16,7	63,5	1,5	5,4	20,6

Tabelle 9-19 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, Cu-Stäbe, $T = 420$ °C, $x(\text{MeOH}) = 2$ %, $x(\text{O}_2) = 1$ %.

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	150	0,6	96,1	6,4	2,2	16,6	2,6	18,9	6,5	1,0	7,4
24	150	0,7	95,7	8,2	4,8	16,1	4,2	27,5	8,1	2,1	13,8
26	150	0,7	97,3	8,6	9,1	20,4	8,7	39,0	10,7	4,5	20,4
30	150	1,0	94,9	18,9	28,6	17,1	18,4	37,5	19,7	21,2	43,2
35	150	1,3	96,6	42,8	88,4	13,3	47,5	31,2	34,8	124,1	81,5
22	50	1,7	98,0	16,6	34,7	17,1	19,2	51,8	5,8	6,5	17,4
24	50	2,0	96,8	22,1	42,4	14,3	24,9	46,1	6,4	11,2	20,7
26	50	2,2	95,3	30,0	66,5	11,7	29,3	43,3	7,1	17,9	26,4
30	50	2,9	96,3	46,9	98,1	9,1	46,0	37,2	8,6	43,8	35,5
35	50	3,9	94,5	41,4	87,7	8,2	33,3	45,2	6,9	28,0	38,1
22	25	3,5	99,5	29,4	69,5	10,7	24,1	63,4	3,2	7,2	19,0
24	25	3,9	94,0	38,5	85,8	8,8	26,1	49,6	3,4	10,2	19,4
26	25	4,5	96,6	41,1	93,5	8,3	34,0	49,5	3,5	14,2	20,7
30	25	5,7	93,5	47,9	98,1	6,1	35,3	45,0	3,0	17,2	21,9
35	25	7,7	98,4	51,4	99,2	6,1	49,1	41,6	3,2	25,7	21,7

Tabelle 9-20 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, Cu-Stäbe, $T = 450$ °C, $x(\text{MeOH}) = 2$ %, $x(\text{O}_2) = 1$ %.

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	150	0,8	98,2	2,1	0,4	5,6	0,0	7,3	0,7	0,0	1,0
24	150	1,1	97,9	2,4	-1,2	5,7	0,4	8,4	0,9	0,1	1,3
26	150	1,7	95,6	4,9	1,0	2,7	1,2	7,3	0,9	0,4	2,3
30	150	2,8	96,0	5,3	0,6	4,0	1,0	19,4	1,4	0,3	6,7
35	150	3,2	95,2	6,7	3,1	5,4	0,2	22,4	2,4	0,1	9,8
22	50	2,4	98,7	2,1	1,1	7,5	2,4	30,0	0,3	0,1	1,4
24	50	3,2	94,8	6,8	-0,3	4,5	1,1	17,5	0,7	0,2	2,6
26	50	5,1	93,3	9,2	-0,2	4,8	3,2	18,9	0,9	0,6	3,8
30	50	8,4	96,8	7,1	8,7	6,1	3,5	44,4	0,9	0,5	6,8
35	50	9,5	94,5	10,0	10,8	4,1	0,3	40,8	0,9	0,1	8,9
22	25	4,9	96,4	5,6	4,5	5,4	0,5	29,9	0,3	0,0	1,8
24	25	6,4	92,3	11,3	12,0	5,9	4,2	21,9	0,7	0,5	2,7
26	25	10,2	101,3	10,6	37,6	22,4	20,7	69,5	2,6	2,4	8,0
30	25	16,9	95,1	10,7	21,4	3,2	4,4	46,9	0,4	0,5	5,4
35	25	19,0	94,6	12,7	34,0	1,8	0,6	54,7	0,2	0,1	7,5

Tabelle 9-21 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, Ag/Cu-Bleche, $T = 390$ °C, $x(\text{MeOH}) = 2$ %, $x(\text{O}_2) = 1$ %.

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	120	0,8	96,2	4,5	3,3	6,7	0,1	9,3	1,6	0,0	2,2
24	120	0,9	96,8	4,1	0,3	9,3	0,6	11,9	2,0	0,1	2,5
26	120	1,1	97,0	4,2	-0,8	12,2	1,7	15,4	2,7	0,4	3,4
30	120	1,5	96,4	7,5	7,0	19,0	7,5	25,7	7,4	2,9	10,0
35	120	2,4	95,6	37,2	69,0	14,5	40,0	33,8	28,0	77,3	65,5
22	50	1,9	96,8	7,0	8,7	9,4	6,9	38,9	1,4	1,0	5,9
24	50	2,2	95,3	9,0	11,7	10,8	4,5	33,0	2,1	0,9	6,4
26	50	2,6	96,6	10,8	14,3	14,6	10,4	43,2	3,4	2,5	10,1
30	50	3,7	96,1	34,2	74,0	12,9	41,6	34,2	9,6	30,9	25,4
35	50	5,9	94,3	35,9	75,6	8,5	30,1	45,4	6,6	23,4	35,4
22	25	3,8	94,8	13,2	27,2	10,2	9,0	41,1	1,5	1,3	5,9
24	25	4,4	92,2	18,5	26,4	10,6	11,1	36,0	2,1	2,2	7,2
26	25	5,1	93,7	26,8	54,6	11,1	25,2	40,4	3,2	7,3	11,8
30	25	7,3	94,7	45,6	93,1	8,8	41,1	38,4	4,4	20,3	19,0
35	25	11,7	93,2	38,4	85,1	6,3	25,8	50,3	2,6	10,8	21,0

Tabelle 9-22 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, Ag/Cu-Bleche, $T = 420$ °C, $x(\text{MeOH}) = 2$ %, $x(\text{O}_2) = 1$ %.

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	120	0,7	97,6	4,7	2,9	30,5	7,3	10,5	7,5	1,8	2,6
24	120	0,8	95,9	8,1	6,2	26,7	12,4	10,9	11,3	5,3	4,6
26	120	0,9	95,9	10,3	11,7	26,7	18,6	14,9	14,3	10,0	8,0
30	120	1,1	97,5	21,1	41,7	20,1	42,5	25,5	22,1	46,7	28,0
35	120	1,5	95,0	48,7	99,6	10,5	48,9	30,3	26,7	123,9	76,7
22	50	1,6	96,8	13,9	22,8	25,6	29,6	21,9	7,7	8,9	6,6
24	50	1,8	96,0	21,2	38,4	20,5	37,6	23,0	9,5	17,3	10,6
26	50	2,1	97,1	29,4	63,9	15,9	45,7	28,7	10,1	29,2	18,3
30	50	2,7	94,8	49,4	99,7	9,1	47,6	32,7	9,8	51,0	35,1
35	50	3,6	95,8	52,7	99,8	7,6	52,2	32,3	8,7	59,6	36,9
22	25	3,2	95,0	34,2	66,7	12,8	39,7	32,9	4,7	14,8	12,2
24	25	3,7	95,2	38,9	86,9	12,0	42,6	33,0	5,1	18,0	13,9
26	25	4,2	94,8	47,7	98,1	9,1	47,3	32,6	4,7	24,5	16,9
30	25	5,3	98,3	51,6	99,4	7,4	54,4	34,9	4,1	30,5	19,6
35	25	7,3	96,2	55,9	99,6	5,8	53,7	33,7	3,5	32,5	20,4

Tabelle 9-23 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, Ag/Cu-Bleche, $T = 450$ °C, $x(\text{MeOH}) = 2$ %, $x(\text{O}_2) = 1$ %.

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	150	0,7	101,8	-1,2	9,2	-39,4	-2,9	-1,3	3,0	0,2	0,1
24	150	0,8	100,0	0,8	4,6	86,0	8,5	2,4	4,5	0,4	0,1
26	150	0,9	100,0	1,7	15,6	88,1	11,9	1,5	9,3	1,2	0,2
30	150	1,3	99,3	8,6	80,8	46,0	41,7	3,6	24,4	22,1	1,9
35	150	2,1	103,7	3,8	96,9	91,8	93,3	14,5	21,2	21,5	3,4
22	50	2,0	93,0	10,0	40,5	21,1	8,2	0,6	4,3	1,7	0,1
24	50	2,3	100,7	5,8	83,7	60,2	48,8	2,8	7,1	5,8	0,3
26	50	2,7	99,4	8,9	99,9	42,4	46,4	4,9	7,7	8,4	0,9
30	50	3,9	99,5	8,8	100,0	38,5	47,6	7,8	6,9	8,6	1,4
35	50	6,2	95,4	12,4	100,0	23,3	32,6	6,9	5,9	8,3	1,7
22	25	4,0	101,4	6,9	99,7	55,4	61,0	4,5	3,9	4,3	0,3
24	25	4,7	100,7	7,6	99,9	48,4	55,1	6,2	3,7	4,3	0,5
26	25	5,5	99,7	8,6	100,0	39,7	49,7	7,0	3,5	4,4	0,6
30	25	7,8	98,4	9,6	100,0	31,6	43,7	7,7	3,1	4,3	0,8
35	25	12,5	96,8	11,2	100,0	23,8	39,2	8,9	2,7	4,5	1,0

Tabelle 9-24 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, ohne Katalysator, $T = 420$ °C, $x(\text{MeOH}) = 2$ %, $x(\text{O}_2) = 0,125$ %.

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	150	0,7	99,1	1,5	-3,5	33,0	3,4	2,7	3,1	0,3	0,3
24	150	0,8	100,5	0,4	4,2	191,4	26,0	10,2	4,6	0,6	0,2
26	150	0,9	99,1	2,5	9,6	53,4	10,8	2,0	8,3	1,7	0,3
30	150	1,3	99,2	14,3	93,6	34,6	53,7	6,3	30,4	47,3	5,5
35	150	2,1	96,0	18,7	99,2	22,2	46,3	10,1	25,4	53,2	11,6
22	50	2,0	101,8	2,0	29,2	118,2	67,2	6,2	4,9	2,8	0,3
24	50	2,3	100,1	6,9	56,7	50,7	47,4	3,7	7,1	6,7	0,5
26	50	2,7	97,4	15,7	100,0	29,3	48,5	5,6	9,4	15,6	1,8
30	50	3,9	97,0	17,5	100,0	23,7	49,6	9,8	8,5	17,8	3,5
35	50	6,2	95,4	18,7	100,0	18,6	44,4	12,2	7,1	17,0	4,7
22	25	4,0	101,9	8,9	80,9	48,9	67,1	5,8	4,5	6,1	0,5
24	25	4,7	97,4	15,5	96,8	27,5	48,9	6,8	4,4	7,8	1,1
26	25	5,5	97,3	17,0	99,7	24,0	51,2	9,1	4,2	8,9	1,6
30	25	7,8	98,6	14,2	99,6	24,9	52,8	12,2	3,6	7,7	1,8
35	25	12,5	96,1	18,4	99,9	17,7	47,3	13,6	3,3	8,9	2,6

Tabelle 9-25 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, ohne Katalysator, $T = 420$ °C, $x(\text{MeOH}) = 2$ %, $x(\text{O}_2) = 0,25$ %.

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	150	0,7	98,9	1,8	2,3	33,6	3,7	2,6	3,7	0,4	0,3
24	150	0,8	100,0	1,1	5,3	79,3	13,4	6,0	5,2	0,9	0,4
26	150	0,9	103,5	1,7	7,5	277,9	23,9	4,8	28,7	2,5	0,5
30	150	1,3	99,2	17,1	60,2	29,9	56,6	8,6	31,3	59,3	9,0
35	150	2,1	93,9	31,7	99,5	14,8	49,2	16,9	28,7	95,4	32,7
22	50	2,0	98,2	5,2	5,4	38,0	22,9	3,7	4,0	2,4	0,4
24	50	2,3	100,8	5,6	25,5	62,7	45,5	5,6	7,2	5,2	0,6
26	50	2,7	95,8	19,6	58,7	24,0	48,0	6,7	9,6	19,2	2,7
30	50	3,9	99,3	28,1	98,4	16,4	63,8	17,2	9,4	36,7	9,9
35	50	6,2	97,3	30,1	99,8	12,7	56,2	22,3	7,8	34,6	13,7
22	25	4,0	100,3	7,6	40,6	46,7	50,9	6,3	3,6	3,9	0,5
24	25	4,7	100,1	15,8	74,9	29,7	61,4	9,4	4,8	9,9	1,5
26	25	5,5	96,0	22,9	89,4	19,6	51,3	11,5	4,6	12,0	2,7
30	25	7,8	98,4	30,0	93,1	13,4	61,1	20,3	4,1	18,7	6,2
35	25	12,5	98,3	30,0	99,3	11,7	59,0	23,8	3,6	18,1	7,3

Tabelle 9-26 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, ohne Katalysator, $T = 420 \text{ }^\circ\text{C}$, $x(\text{MeOH}) = 2 \%$, $x(\text{O}_2) = 0,5 \%$.

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	150	0,7	99,9	0,6	0,1	58,8	7,4	19,6	2,2	0,3	0,7
24	150	0,8	97,1	3,7	0,5	15,9	2,0	3,3	3,6	0,5	0,7
26	150	0,9	100,0	1,3	0,6	73,4	14,2	12,0	6,0	1,2	1,0
30	150	1,3	99,6	7,7	10,4	45,0	40,9	9,4	21,0	19,1	4,4
35	150	2,1	98,0	43,8	97,0	10,5	51,0	33,9	28,1	136,5	90,8
22	50	2,0	99,6	3,2	1,5	50,9	24,2	13,4	3,3	1,6	0,9
24	50	2,3	99,3	5,6	9,3	48,5	31,1	7,8	5,5	3,5	0,9
26	50	2,7	99,2	12,1	17,8	33,8	49,8	9,5	8,4	12,3	2,3
30	50	3,9	97,9	37,3	80,1	11,8	59,0	23,6	9,0	44,7	17,9
35	50	6,2	99,6	50,4	99,6	7,1	51,6	40,6	7,2	52,9	41,6
22	25	4,0	98,1	10,6	6,1	34,0	40,1	7,5	3,7	4,3	0,8
24	25	4,7	95,8	19,0	21,7	23,0	46,0	8,7	4,4	8,9	1,7
26	25	5,5	99,9	30,1	59,5	16,1	64,7	19,0	4,9	19,8	5,8
30	25	7,8	95,7	50,3	96,4	7,4	52,9	31,1	3,8	27,0	15,9
35	25	12,5	98,7	49,5	99,3	6,5	51,7	39,3	3,3	26,0	19,8

Tabelle 9-27 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, ohne Katalysator, $T = 420 \text{ }^\circ\text{C}$, $x(\text{MeOH}) = 2 \text{ } \%$, $x(\text{O}_2) = 1 \text{ } \%$.

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	150	0,6	99,0	1,3	5,7	18,4	1,0	3,4	1,5	0,1	0,3
24	150	0,7	99,7	0,7	5,9	52,8	3,7	6,6	2,6	0,2	0,3
26	150	0,9	96,2	4,8	10,4	17,2	2,0	1,3	5,4	0,6	0,4
30	150	1,2	92,9	13,4	80,0	28,3	14,2	4,8	25,2	12,6	4,3
35	150	1,9	96,0	9,1	70,0	29,6	19,1	7,0	17,7	11,4	4,2
22	50	1,9	92,8	9,2	35,8	16,4	3,9	1,8	3,3	0,8	0,4
24	50	2,2	92,5	12,7	72,0	23,0	14,0	3,8	6,4	3,9	1,1
26	50	2,6	90,6	16,1	98,4	18,9	15,7	6,8	6,7	5,6	2,4
30	50	3,6	97,5	10,1	98,6	33,2	31,7	9,9	7,4	7,1	2,2
35	50	5,8	97,0	6,9	76,5	36,1	9,3	11,5	5,5	1,4	1,7
22	25	3,7	96,0	8,7	95,1	31,3	14,3	8,7	3,0	1,4	0,8
24	25	4,4	96,9	8,9	94,7	33,9	23,4	8,3	3,3	2,3	0,8
26	25	5,1	98,1	8,7	94,4	37,0	32,9	8,5	3,5	3,1	0,8
30	25	7,3	89,4	17,8	94,4	17,2	18,7	4,4	3,4	3,7	0,9
35	25	11,6	94,1	12,7	94,6	20,5	26,1	7,0	2,9	3,7	1,0

Tabelle 9-28 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, Cu-Bleche, $T = 420$ °C, $x(\text{MeOH}) = 2$ %, $x(\text{O}_2) = 0,125$ %.

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	150	0,6	99,2	1,2	2,3	28,0	1,1	4,4	2,3	0,1	0,4
24	150	0,7	100,0	0,7	4,1	81,6	6,6	9,9	3,5	0,3	0,4
26	150	0,9	101,0	0,3	9,7	401,2	55,2	29,9	6,9	0,9	0,5
30	150	1,2	99,0	12,8	92,8	37,2	45,1	10,0	31,3	38,0	8,4
35	150	1,9	97,9	10,4	76,9	38,0	27,7	14,5	26,0	19,0	9,9
22	50	1,9	101,1	1,5	30,8	116,3	30,4	23,3	3,9	1,0	0,8
24	50	2,2	98,8	8,0	54,9	43,3	33,4	8,6	7,6	5,9	1,5
26	50	2,6	98,5	13,1	98,8	30,4	38,7	19,8	8,8	11,2	5,7
30	50	3,6	98,0	15,8	99,4	26,7	45,8	15,0	9,3	15,9	5,2
35	50	5,8	94,6	14,9	83,4	25,5	20,1	18,3	8,3	6,6	6,0
22	25	3,7	92,6	15,1	73,2	23,0	19,3	8,7	3,8	3,2	1,4
24	25	4,4	89,9	21,1	93,9	18,0	24,3	9,8	4,2	5,6	2,3
26	25	5,1	93,4	18,9	97,3	20,3	33,3	11,5	4,2	6,9	2,4
30	25	7,3	96,4	17,6	97,6	21,6	44,8	13,2	4,2	8,7	2,6
35	25	11,6	88,6	24,8	97,8	13,7	30,0	10,4	3,7	8,2	2,8

Tabelle 9-29 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, Cu-Bleche, $T = 420 \text{ }^\circ\text{C}$, $x(\text{MeOH}) = 2 \text{ } \%$, $x(\text{O}_2) = 0,25 \text{ } \%$.

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	150	0,6	96,3	4,1	-0,5	6,7	0,7	2,3	1,8	0,2	0,6
24	150	0,7	98,0	2,8	1,3	19,8	2,6	3,9	3,6	0,5	0,7
26	150	0,9	99,5	1,9	3,9	56,1	11,3	7,3	7,1	1,4	0,9
30	150	1,2	95,9	18,6	50,5	28,7	41,7	7,3	35,1	51,0	8,9
35	150	1,9	101,3	20,0	85,2	25,8	57,7	23,1	34,0	75,9	30,4
22	50	1,9	97,3	5,6	12,0	32,5	13,8	6,3	4,0	1,7	0,8
24	50	2,2	95,8	11,7	24,3	30,6	27,4	5,8	7,9	7,1	1,5
26	50	2,6	96,1	21,9	68,3	23,3	47,6	11,3	11,2	22,9	5,4
30	50	3,6	98,2	28,1	96,2	16,6	55,2	21,8	10,3	34,1	13,4
35	50	5,8	113,1	13,2	95,2	33,4	112,2	53,6	9,7	32,6	15,6
22	25	3,7	79,3	31,4	34,6	12,4	17,0	4,7	4,3	5,8	1,6
24	25	4,4	87,9	28,9	60,2	16,6	31,3	10,1	5,3	9,9	3,2
26	25	5,1	97,5	26,1	90,7	17,2	54,4	18,7	4,9	15,6	5,4
30	25	7,3	96,6	32,0	93,8	12,6	55,2	21,6	4,4	19,4	7,6
35	25	11,6	91,8	36,8	97,4	9,8	47,3	20,6	4,0	19,1	8,3

Tabelle 9-30 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, Cu-Bleche, $T = 420 \text{ }^\circ\text{C}$, $x(\text{MeOH}) = 2 \text{ } \%$, $x(\text{O}_2) = 0,5 \text{ } \%$.

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	150	0,6	95,2	5,7	1,5	6,4	0,3	9,6	2,4	0,1	3,6
24	150	0,7	95,7	5,4	2,3	7,4	0,3	14,0	2,6	0,1	5,0
26	150	0,9	95,2	6,3	3,0	7,0	0,9	15,1	2,9	0,4	6,2
30	150	1,2	95,7	6,9	5,4	9,5	2,6	25,8	4,3	1,2	11,7
35	150	1,9	98,2	9,3	22,1	12,7	10,3	57,9	7,8	6,3	35,5
22	50	1,9	96,9	10,0	23,7	7,2	2,2	59,9	1,6	0,5	13,1
24	50	2,2	94,6	15,3	34,0	5,1	1,4	58,3	1,7	0,5	19,6
26	50	2,6	92,9	23,9	50,1	6,2	8,3	55,7	3,2	4,3	29,0
30	50	3,6	93,7	35,2	78,5	8,8	21,0	52,3	6,8	16,1	40,3
35	50	5,8	92,8	33,7	81,1	4,0	14,3	60,3	3,0	10,6	44,5
22	25	3,7	92,0	22,1	54,8	4,4	2,8	56,5	1,1	0,7	13,7
24	25	4,4	87,2	27,3	62,7	3,5	2,2	47,2	1,1	0,6	14,1
26	25	5,1	92,6	28,1	75,4	6,4	9,7	57,7	2,0	3,0	17,8
30	25	7,3	86,3	39,8	89,1	5,4	12,1	48,0	2,4	5,3	20,9
35	25	11,6	91,4	33,0	88,7	2,8	8,4	62,7	1,0	3,0	22,7

Tabelle 9-31 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, Cu-Bleche, $T = 420 \text{ }^\circ\text{C}$, $x(\text{MeOH}) = 2 \text{ } \%$, $x(\text{O}_2) = 1 \text{ } \%$.

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	150	0,6	101,3	-0,9	-2,2	-32,3	-1,9	-4,0	2,0	0,1	0,2
24	150	0,7	99,7	0,8	1,5	52,6	4,0	6,1	2,9	0,2	0,3
26	150	0,9	101,5	-0,7	4,7	-108,9	-12,0	-12,2	4,7	0,5	0,5
30	150	1,2	98,3	8,0	81,0	43,1	25,2	10,4	22,7	13,3	5,5
35	150	2,0	100,9	3,6	75,0	57,3	44,8	23,3	13,7	10,7	5,6
22	50	1,9	101,0	1,2	46,0	124,7	31,5	26,5	3,1	0,8	0,7
24	50	2,2	98,7	6,2	91,9	43,8	22,5	12,7	6,0	3,1	1,7
26	50	2,6	100,0	6,4	99,9	49,6	36,1	14,2	6,9	5,0	2,0
30	50	3,7	99,1	7,9	100,0	41,6	36,6	10,6	7,2	6,3	1,8
35	50	5,9	98,4	8,9	100,0	37,4	35,3	9,7	7,3	6,8	1,9
22	25	3,8	100,8	4,8	98,2	62,7	36,8	17,3	3,3	1,9	0,9
24	25	4,4	99,5	6,9	99,3	45,1	35,8	11,9	3,4	2,7	0,9
26	25	5,1	99,2	7,6	99,8	40,6	38,7	10,3	3,4	3,2	0,9
30	25	7,3	100,6	6,8	100,0	45,9	49,2	13,1	3,4	3,7	1,0
35	25	11,7	98,2	8,9	100,0	31,7	38,2	10,1	3,1	3,7	1,0

Tabelle 9-32 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, Ag/Cu -Bleche, $T = 420$ °C, $x(\text{MeOH}) = 2$ %, $x(\text{O}_2) = 0,125$ %.

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	150	0,6	101,0	-0,6	0,3	-49,9	-5,0	-12,5	1,9	0,2	0,5
24	150	0,7	99,7	0,9	2,7	51,0	5,5	11,5	2,9	0,3	0,6
26	150	0,9	100,3	0,8	5,1	102,2	14,5	19,5	5,1	0,7	1,0
30	150	1,2	99,6	8,0	52,7	44,6	38,1	12,0	23,3	19,9	6,3
35	150	2,0	101,0	7,2	68,0	38,9	47,5	27,7	18,4	22,4	13,1
22	50	1,9	99,3	2,8	40,0	47,4	10,6	15,7	2,9	0,6	1,0
24	50	2,2	98,9	6,0	60,6	44,3	23,4	13,8	5,8	3,1	1,8
26	50	2,6	95,2	15,4	99,8	26,2	30,6	11,9	8,8	10,3	4,0
30	50	3,7	92,7	19,1	100,0	21,6	31,4	9,0	9,0	13,1	3,8
35	50	5,9	96,4	11,1	80,4	27,2	19,3	21,3	6,6	4,7	5,1
22	25	3,8	98,4	8,1	68,0	36,5	24,7	19,3	3,2	2,2	1,7
24	25	4,4	97,2	13,8	97,2	27,5	37,6	14,4	4,1	5,7	2,2
26	25	5,1	96,5	15,4	99,8	24,5	40,1	12,6	4,1	6,8	2,1
30	25	7,3	93,3	19,3	99,4	19,0	35,9	10,5	4,0	7,6	2,2
35	25	11,7	93,1	19,2	100,0	16,9	35,8	11,5	3,5	7,5	2,4

Tabelle 9-33 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, Ag/Cu -Bleche, $T = 420$ °C, $x(\text{MeOH}) = 2$ %, $x(\text{O}_2) = 0,25$ %.

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	150	0,6	100,2	0,2	5,7	152,5	15,9	19,9	2,4	0,2	0,3
24	150	0,7	101,0	-0,3	0,1	-156,1	-20,9	-17,9	3,4	0,5	0,4
26	150	0,9	101,4	-0,2	3,1	-424,0	-72,5	-38,5	6,0	1,0	0,5
30	150	1,2	102,6	3,9	17,7	88,8	66,1	13,0	22,5	16,7	3,3
35	150	2,0	97,1	27,2	97,5	19,8	48,0	21,5	35,2	85,2	38,1
22	50	1,9	98,8	4,1	8,5	43,1	18,3	10,0	3,8	1,6	0,9
24	50	2,2	100,9	6,1	23,5	53,2	45,2	17,0	7,0	6,0	2,2
26	50	2,6	101,0	13,2	56,2	33,0	56,3	18,5	9,5	16,1	5,3
30	50	3,7	97,4	28,2	96,9	16,5	51,7	22,6	10,1	31,8	13,9
35	50	5,9	98,7	20,3	81,1	22,2	44,5	27,1	9,8	19,6	12,0
22	25	3,8	106,0	3,0	39,2	106,9	125,2	66,1	3,5	4,1	2,2
24	25	4,4	92,6	18,1	63,7	24,6	24,0	10,6	4,9	4,7	2,1
26	25	5,1	97,4	19,9	83,6	22,7	45,3	18,8	4,9	9,8	4,1
30	25	7,3	92,5	28,5	99,8	13,7	41,4	18,5	4,3	12,9	5,8
35	25	11,7	99,1	28,9	96,9	13,3	56,4	27,2	4,2	17,7	8,5

Tabelle 9-34 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, Ag/Cu -Bleche, $T = 420$ °C, $x(\text{MeOH}) = 2$ %, $x(\text{O}_2) = 0,5$ %.

p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
22	120	0,8	96,2	4,5	3,3	6,7	0,1	9,3	1,6	0,0	2,2
24	120	0,9	96,8	4,1	-2,1	9,2	0,6	12,0	2,0	0,1	2,6
26	120	1,1	97,0	4,2	-0,8	12,2	1,7	15,4	2,7	0,4	3,4
30	120	1,5	96,4	7,5	7,0	19,0	7,5	25,7	7,4	2,9	10,0
35	120	2,4	95,6	37,2	69,0	14,5	40,0	33,8	28,0	77,3	65,4
22	50	1,9	96,8	7,0	8,7	9,4	6,9	38,9	1,4	1,0	5,9
24	50	2,2	95,3	9,0	11,7	10,8	4,5	33,0	2,1	0,9	6,4
26	50	2,6	96,6	10,8	14,3	14,6	10,4	43,2	3,4	2,5	10,1
30	50	3,7	96,1	34,2	74,0	12,9	41,6	34,2	9,6	30,9	25,4
35	50	5,9	94,3	35,9	75,6	8,5	30,1	45,4	6,6	23,4	35,4
22	25	3,8	94,8	13,2	27,2	10,2	9,0	41,1	1,5	1,3	5,9
24	25	4,4	92,2	18,5	26,4	10,6	11,1	36,0	2,1	2,2	7,2
26	25	5,1	93,7	26,8	54,6	11,1	25,2	40,4	3,2	7,3	11,8
30	25	7,3	94,7	45,6	93,1	8,8	41,1	38,4	4,4	20,3	19,0
35	25	11,7	93,2	38,4	85,1	6,3	25,8	50,3	2,6	10,8	20,9

Tabelle 9-35 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, Ag/Cu-Bleche, $T = 420$ °C, $x(\text{MeOH}) = 2$ %, $x(\text{O}_2) = 1$ %.

9.4.4 Grafiken zur heterogen katalysierten Methanoloxidation

Abbildung 9-25 Heterogen katalysierte Methanoloxidation, $T = 390\text{ }^\circ\text{C}$,

$$\dot{m}_0(\text{ges.}) = 150\text{ g min}^{-1}, x(\text{MeOH}) = 2\%, x(\text{O}_2) = 1\%.$$

T 390 °C
 $\dot{m}(\text{ges.})_0$ 150 g min⁻¹
 $x(\text{H}_3\text{COH})_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 1 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 2

	ohne	Inconel	Cu-Blech	Cu-Stäbe	Ag/Cu
$m(\text{Kat})_0$	0	3,011	10,001	10,076	10,036 g
τ von	0,87	0,85	0,81	0,87	0,81 s
bis	3,38	3,31	3,15	3,38	3,17 s
RZ	5,90	5,77	5,49	5,90	5,53 L s mol ⁻¹

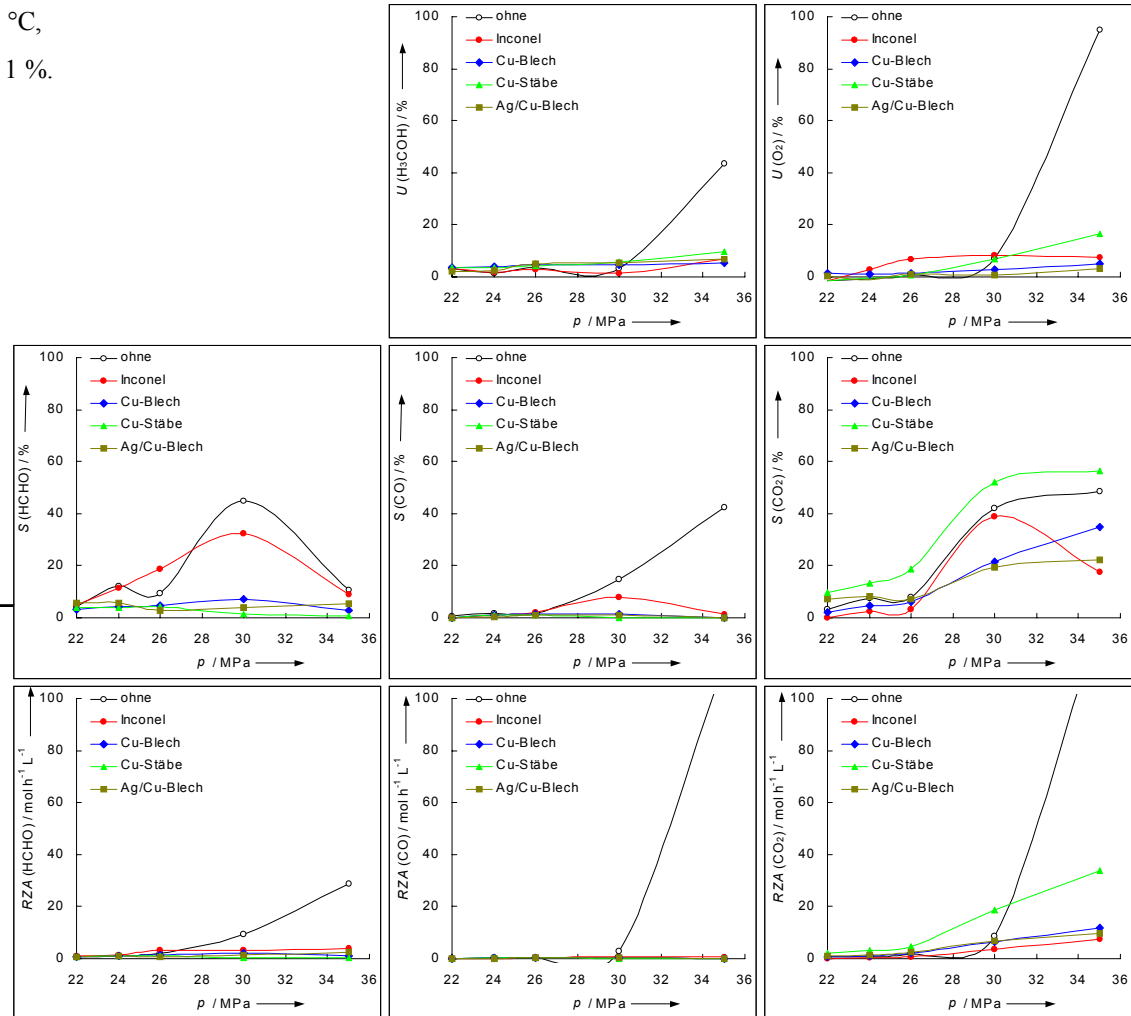


Abbildung 9-26 Heterogen katalysierte Methanoxidation, $T = 390\text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{m}_0(\text{ges.}) = 50\text{ g min}^{-1}$, $x(\text{MeOH}) = 2\%$, $x(\text{O}_2) = 1\%$.

T 390 °C
 $\dot{m}(\text{ges.})_0$ 50 g min⁻¹
 $x(\text{H}_3\text{COH})_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 1 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 2

	ohne	Inconel	Cu-Blech	Cu-Stäbe	Ag/Cu
$m(\text{Kat})_0$	0	3,011	10,001	10,076	10,036 g
τ von	2,60	2,54	2,42	2,60	2,44 s
bis	10,15	9,92	9,44	10,15	9,51 s
RZ	17,70	17,30	16,46	17,70	16,59 L s mol ⁻¹

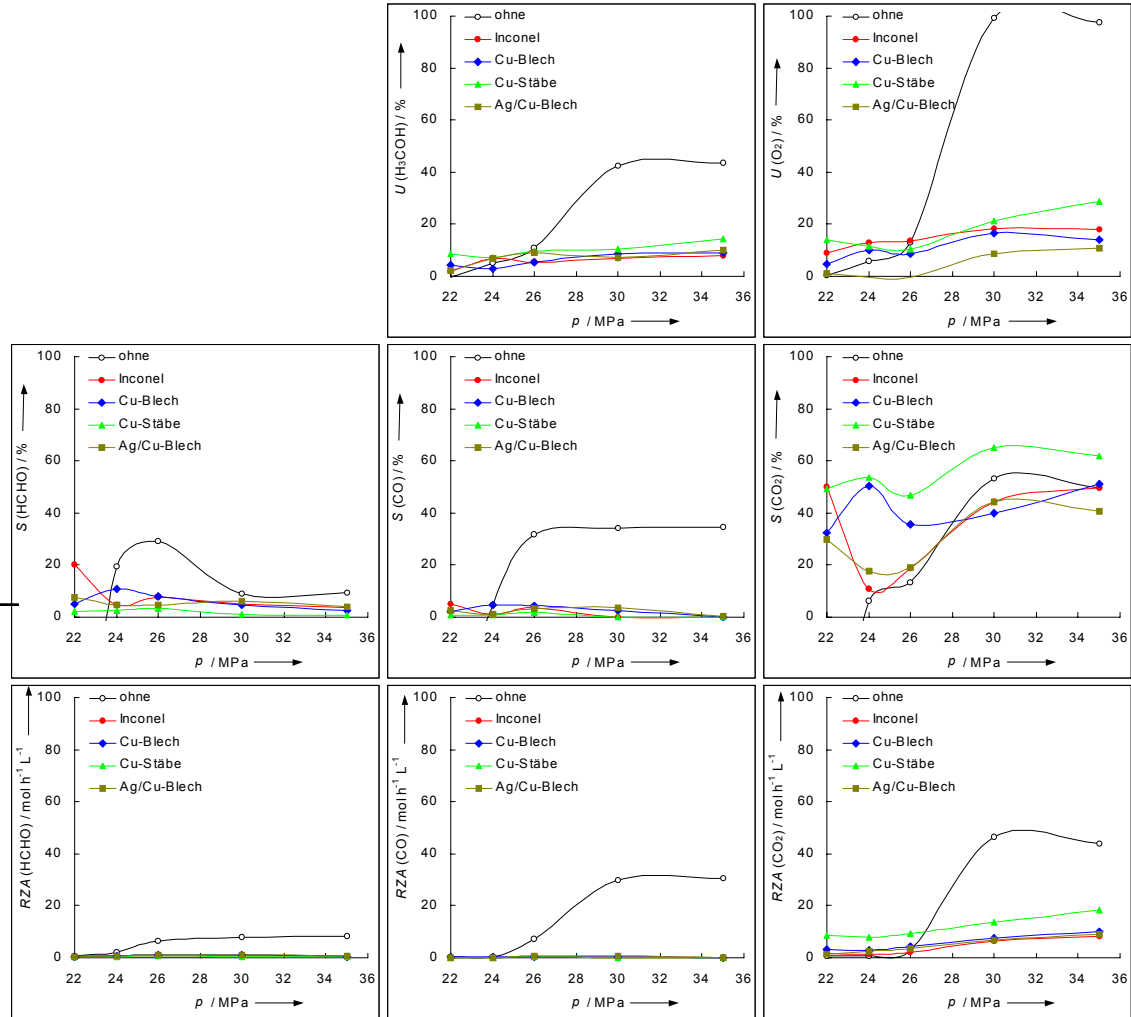


Abbildung 9-27 Heterogen katalysierte Methanoxidation, $T = 390\text{ °C}$, $\dot{m}_0(\text{ges.}) = 25\text{ g min}^{-1}$, $x(\text{MeOH}) = 2\%$, $x(\text{O}_2) = 1\%$.

T 390 °C
 $\dot{m}(\text{ges.})_0$ 25 g min⁻¹
 $x(\text{H}_3\text{COH})_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 1 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 2

	ohne	Inconel	Cu-Blech	Cu-Stäbe	Ag/Cu
$m(\text{Kat})_0$	0	3,011	10,001	10,076	10,036 g
τ von	5,21	5,09	4,84	5,21	4,88 s
bis	20,29	19,84	18,87	20,29	19,02 s
RZ	35,40	34,61	32,92	35,40	33,18 L s mol ⁻¹

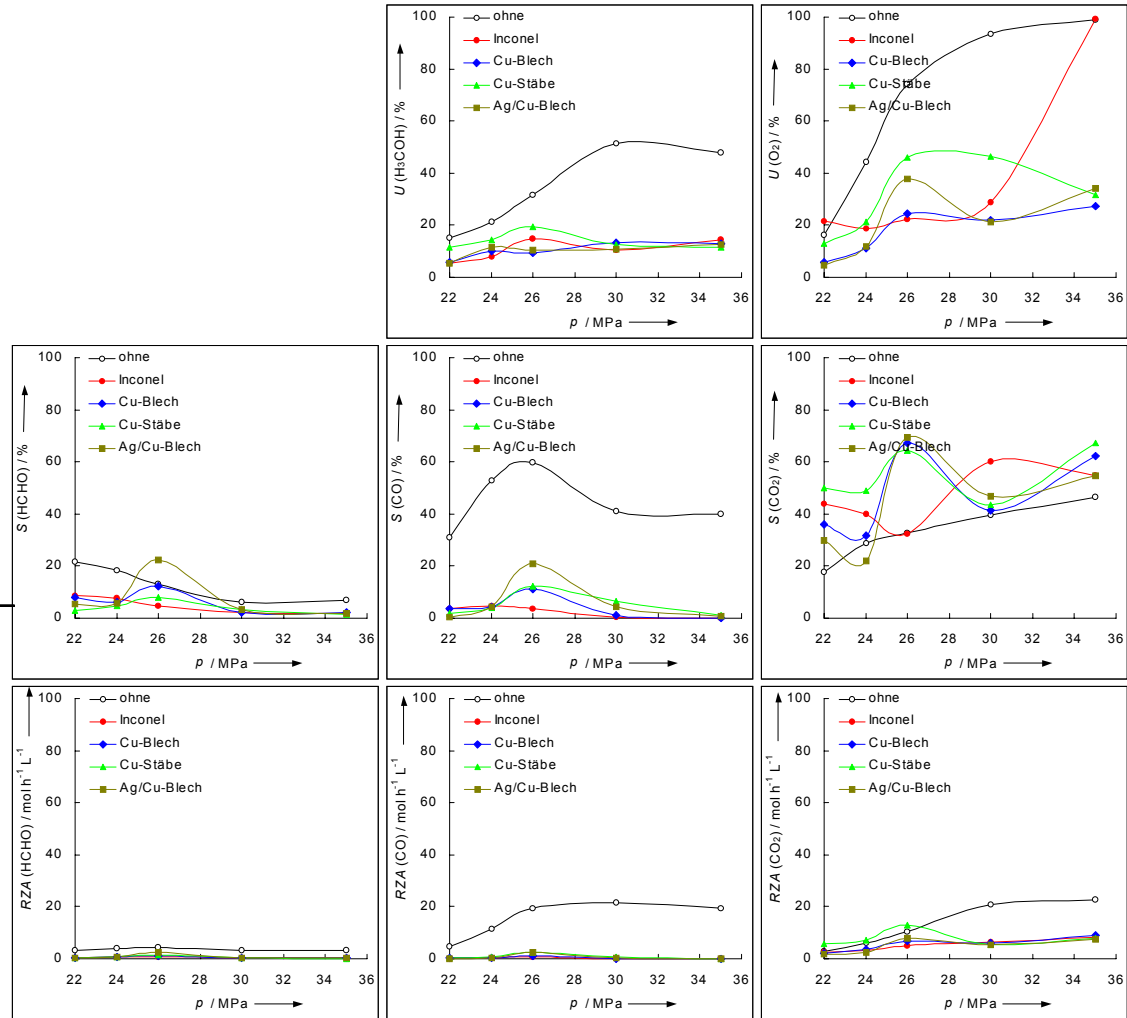


Abbildung 9-28 Heterogen katalysierte Methanoxidation, $T = 420\text{ °C}$, $\dot{m}_0(\text{ges.}) = 150\text{ g min}^{-1}$, $x(\text{MeOH}) = 2\%$, $x(\text{O}_2) = 1\%$.

T	420 °C					
$\dot{m}(\text{ges.})_0$	150 g min ⁻¹					
$x(\text{H}_3\text{COH})_0$	2 %					
$x(\text{O}_2)_0$	1 %					
$\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$	2					
$m(\text{Kat})_0$	ohne	Inconel	Cu-Blech	Cu-Stäbe	Ag/Cu	
τ von	0,67	0,65	0,62	0,67	0,78	s
bis	2,08	2,04	1,94	2,08	2,44	s
RZ	5,90	5,77	5,49	5,90	6,91	L s mol ⁻¹

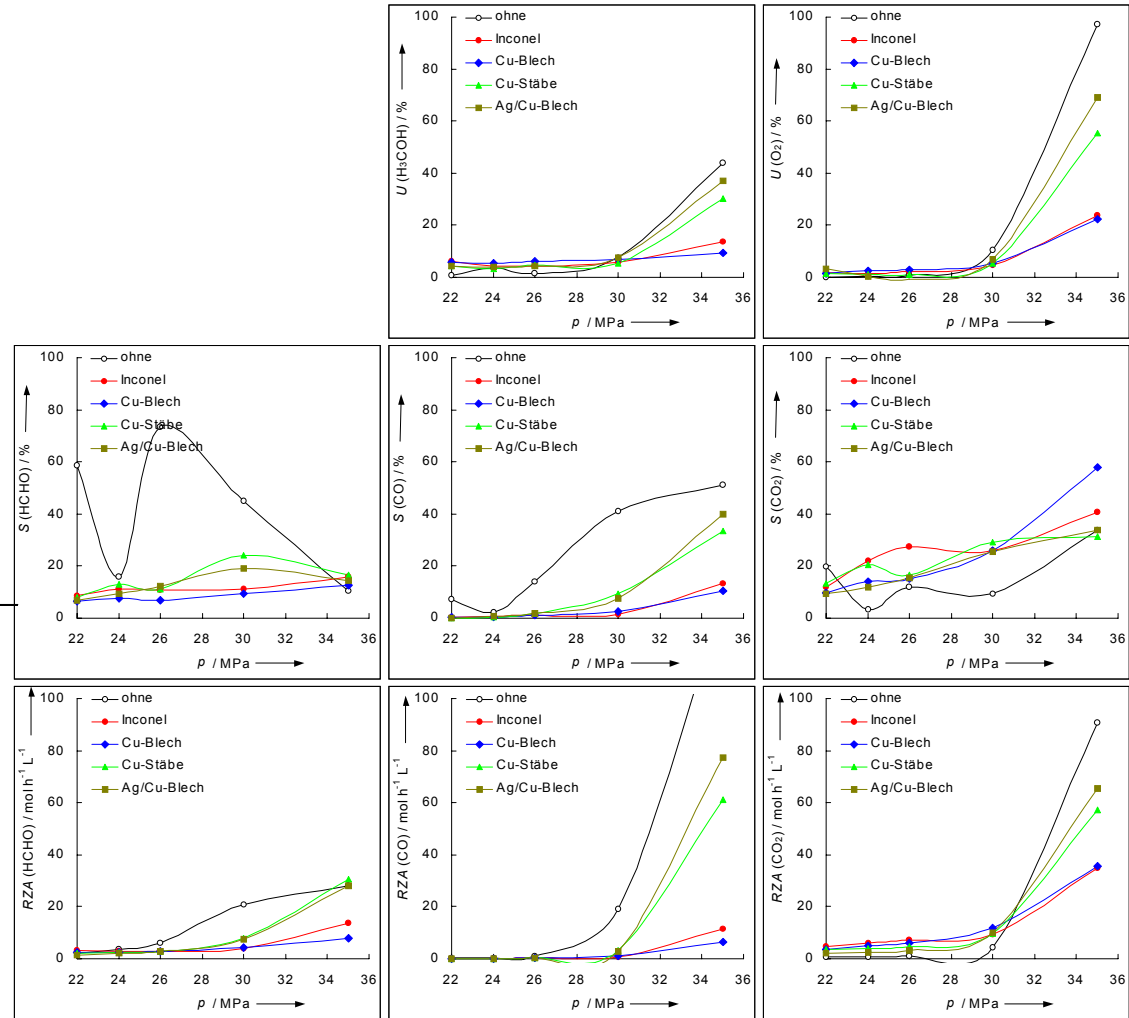


Abbildung 9-29 Heterogen katalysierte Methanoxidation, $T = 420\text{ °C}$, $\dot{m}_0(\text{ges.}) = 50\text{ g min}^{-1}$, $x(\text{MeOH}) = 2\%$, $x(\text{O}_2) = 1\%$.

T 420 °C
 $\dot{m}(\text{ges.})_0$ 50 g min⁻¹
 $x(\text{H}_3\text{COH})_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 1 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 2

	ohne	Inconel	Cu-Blech	Cu-Stäbe	Ag/Cu
$m(\text{Kat})_0$	0	3,011	10,001	10,076	10,036 g
τ von	2,00	1,96	1,86	2,00	1,88 s
bis	6,25	6,11	5,81	6,25	5,86 s
RZ	17,70	17,30	16,46	17,70	16,59 L s mol ⁻¹

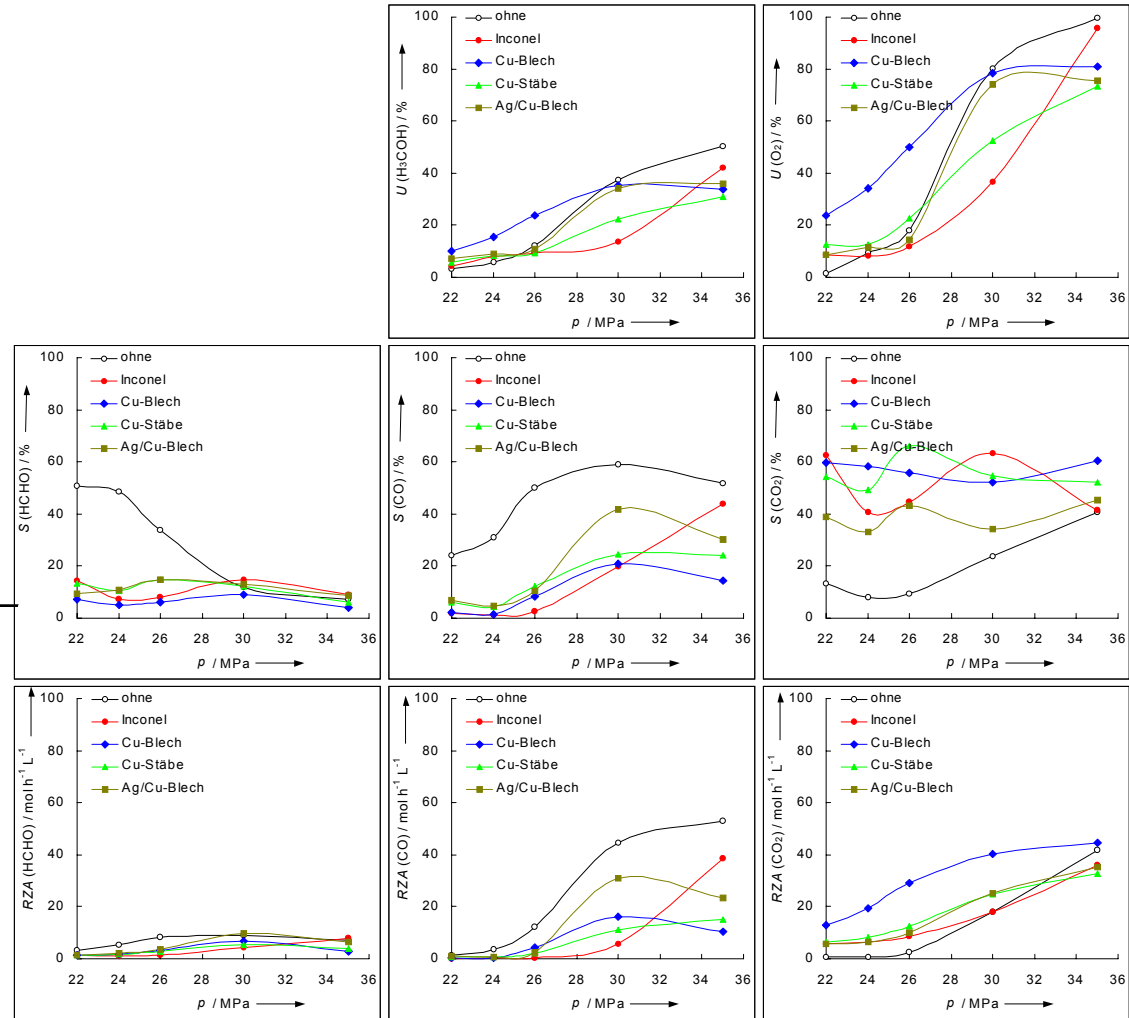


Abbildung 9-30 Heterogen katalysierte Methanoxidation, $T = 420\text{ °C}$, $\dot{m}_0(\text{ges.}) = 25\text{ g min}^{-1}$, $x(\text{MeOH}) = 2\%$, $x(\text{O}_2) = 1\%$.

T 420 °C
 $\dot{m}(\text{ges.})_0$ 25 g min⁻¹
 $x(\text{H}_3\text{COH})_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 1 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 2

	ohne	Inconel	Cu-Blech	Cu-Stäbe	Ag/Cu
$m(\text{Kat})_0$	0	3,011	10,001	10,076	10,036 g
τ von	4,01	3,92	3,73	4,01	3,76 s
bis	12,50	12,22	11,62	12,50	11,72 s
RZ	35,40	34,61	32,92	35,40	33,18 L s mol ⁻¹

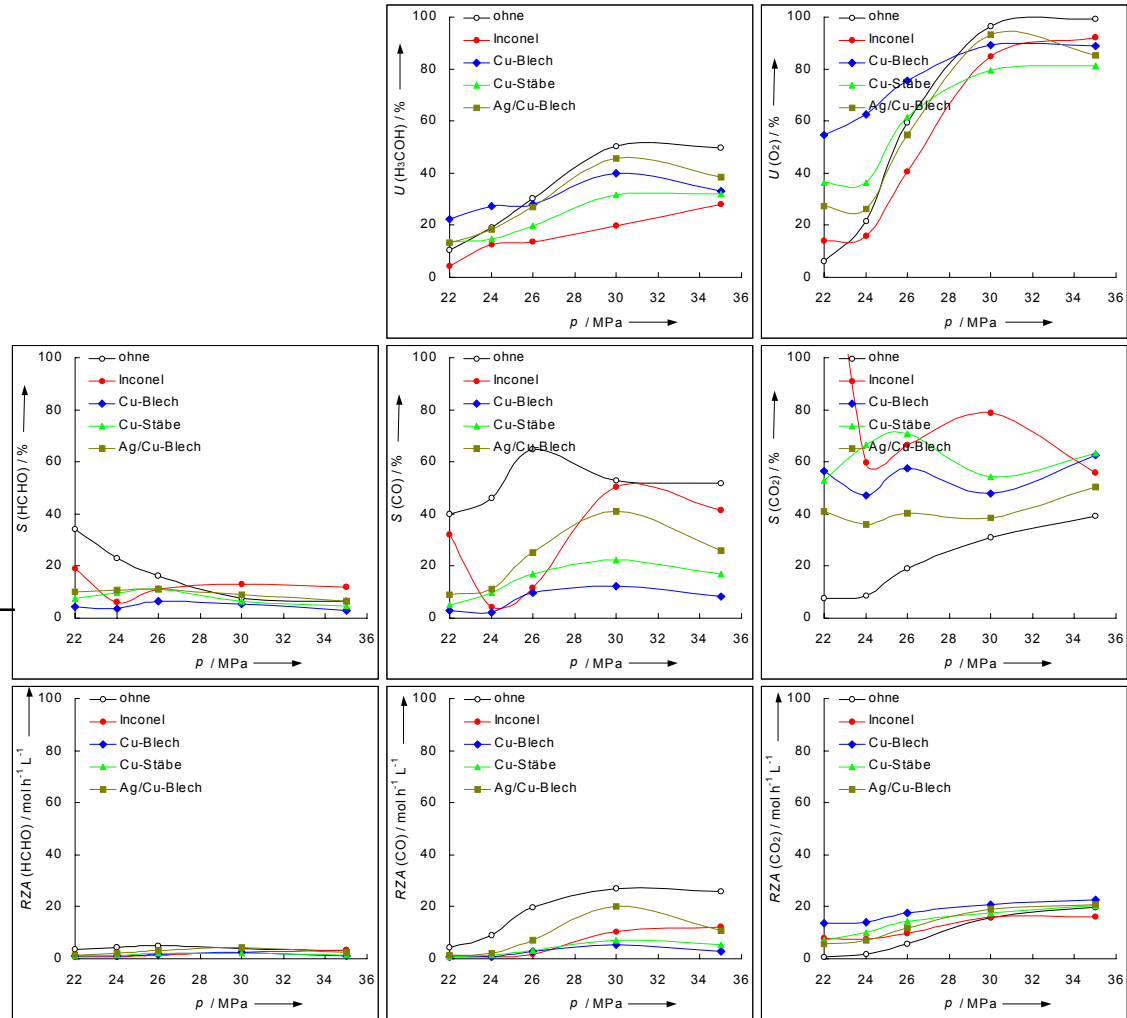


Abbildung 9-31 Heterogen katalysierte Methanoxidation, $T = 450\text{ °C}$, $\dot{m}_0(\text{ges.}) = 150\text{ g min}^{-1}$, $x(\text{MeOH}) = 2\%$, $x(\text{O}_2) = 1\%$.

T 450 °C
 $\dot{m}(\text{ges.})_0$ 150 g min⁻¹
 $x(\text{H}_3\text{COH})_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 1 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 2

	ohne	Inconel	Cu-Blech	Cu-Stäbe	Ag/Cu
$m(\text{Kat})_0$	0	3,011	10,001	10,076	10,036 g
τ von	0,58	0,56	0,54	0,58	0,68 s
bis	1,29	1,26	1,20	1,29	1,51 s
RZ	5,90	5,77	5,49	5,90	6,91 L s mol ⁻¹

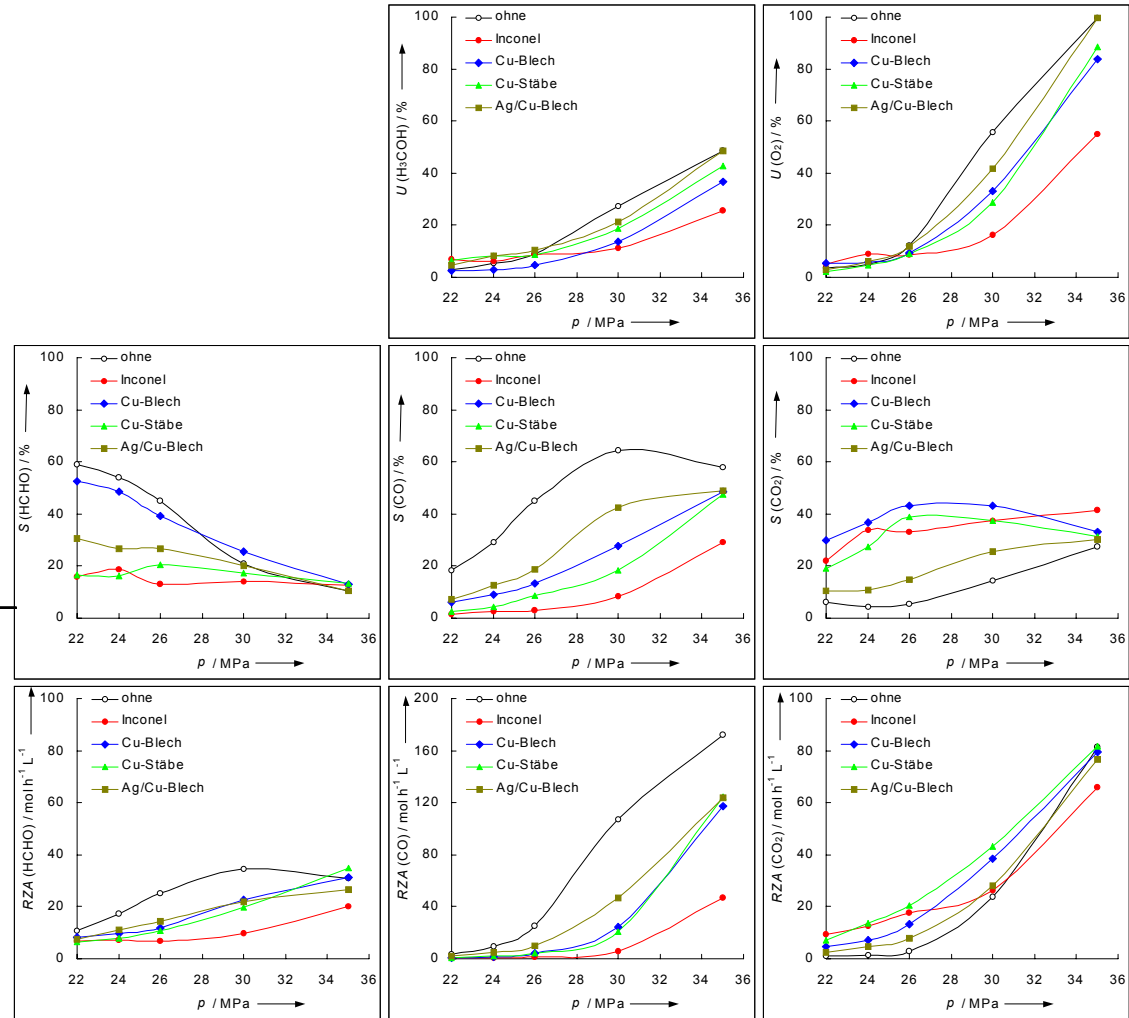


Abbildung 9-32 Heterogen katalysierte Methanoxidation, $T = 450\text{ °C}$, $\dot{m}_0(\text{ges.}) = 50\text{ g min}^{-1}$, $x(\text{MeOH}) = 2\%$, $x(\text{O}_2) = 1\%$.

T 450 °C
 $\dot{m}(\text{ges.})_0$ 50 g min⁻¹
 $x(\text{H}_3\text{COH})_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 1 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 2

	ohne	Inconel	Cu-Blech	Cu-Stäbe	Ag/Cu
$m(\text{Kat})_0$	0	3,011	10,001	10,076	10,036 g
τ von	1,73	1,69	1,61	1,73	1,62 s
bis	3,87	3,78	3,60	3,87	3,63 s
RZ	17,70	17,30	16,46	17,70	16,59 L s mol ⁻¹

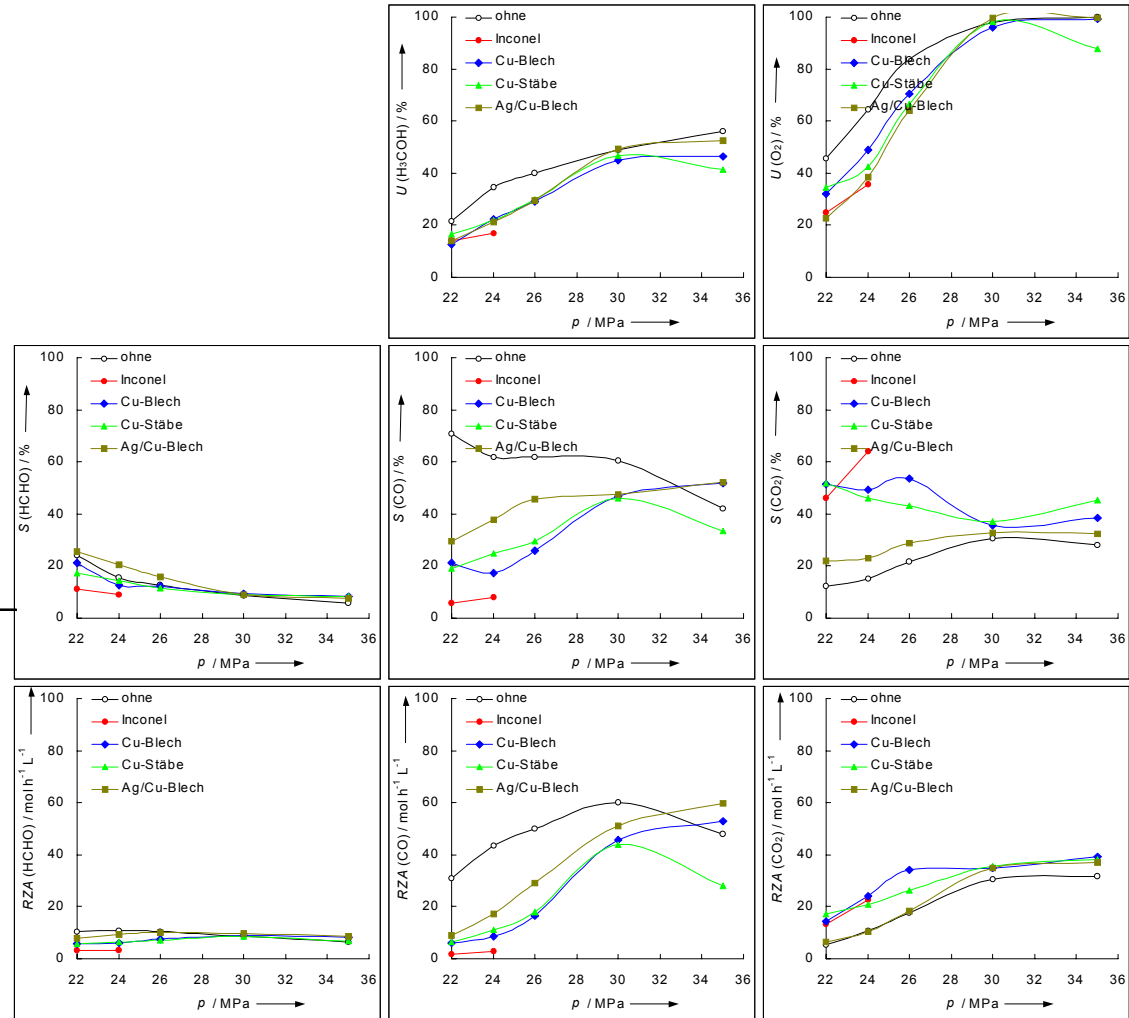


Abbildung 9-33 Heterogen katalysierte Methanoxidation, $T = 450\text{ °C}$, $\dot{m}_0(\text{ges.}) = 25\text{ g min}^{-1}$, $x(\text{MeOH}) = 2\%$, $x(\text{O}_2) = 1\%$.

T	450 °C
$\dot{m}(\text{ges.})_0$	25 g min ⁻¹
$x(\text{H}_3\text{COH})_0$	2 %
$x(\text{O}_2)_0$	1 %
$\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$	2
$m(\text{Kat})_0$	ohne Inconel Cu-Blech Cu-Stäbe Ag/Cu
	0 3,011 10,001 10,076 10,036 g
τ von	3,46 3,38 3,22 3,46 3,24 s
bis	7,74 7,57 7,20 7,74 7,26 s
RZ	35,40 34,61 32,92 35,40 33,18 L s mol ⁻¹

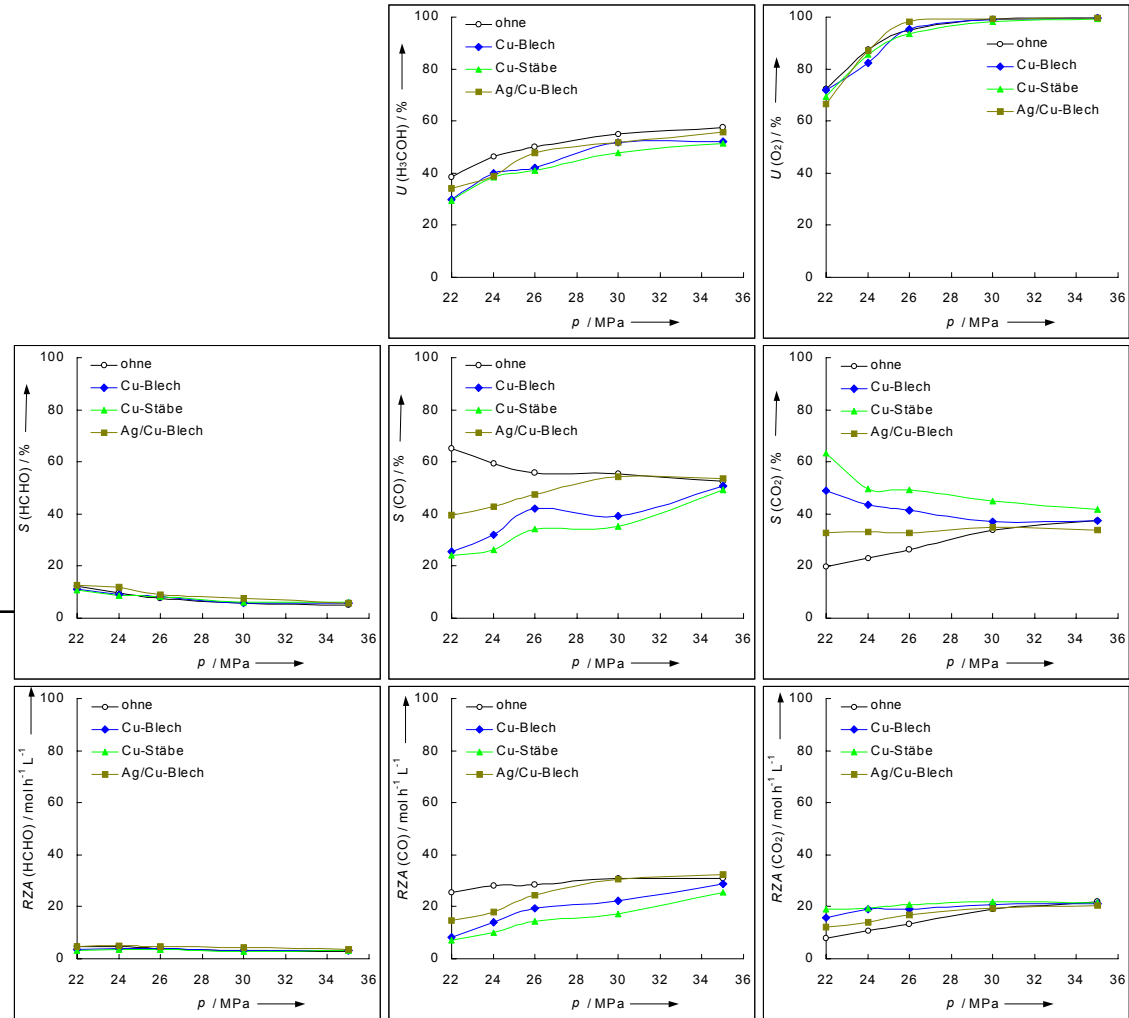


Abbildung 9-34 Heterogen katalysierte Methanolveroxidation, $\dot{m}_0(\text{ges.}) = 150 \text{ g min}^{-1}$, $x(\text{MeOH}) = 2 \%$, $x(\text{O}_2) = 0,125 \%$, $T = 420 \text{ }^\circ\text{C}$.

T 420 °C
 $\dot{m}(\text{ges.})_0$ 150 g min⁻¹
 $x(\text{H}_3\text{COH})_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 16

	ohne	Cu	Ag/Cu
$m(\text{Kat})_0$	0	10,025	10,012 g
τ von	0,67	0,62	0,63 s
bis	2,08	1,94	1,95 s
RZ	5,86	5,45	5,49 L s mol ⁻¹

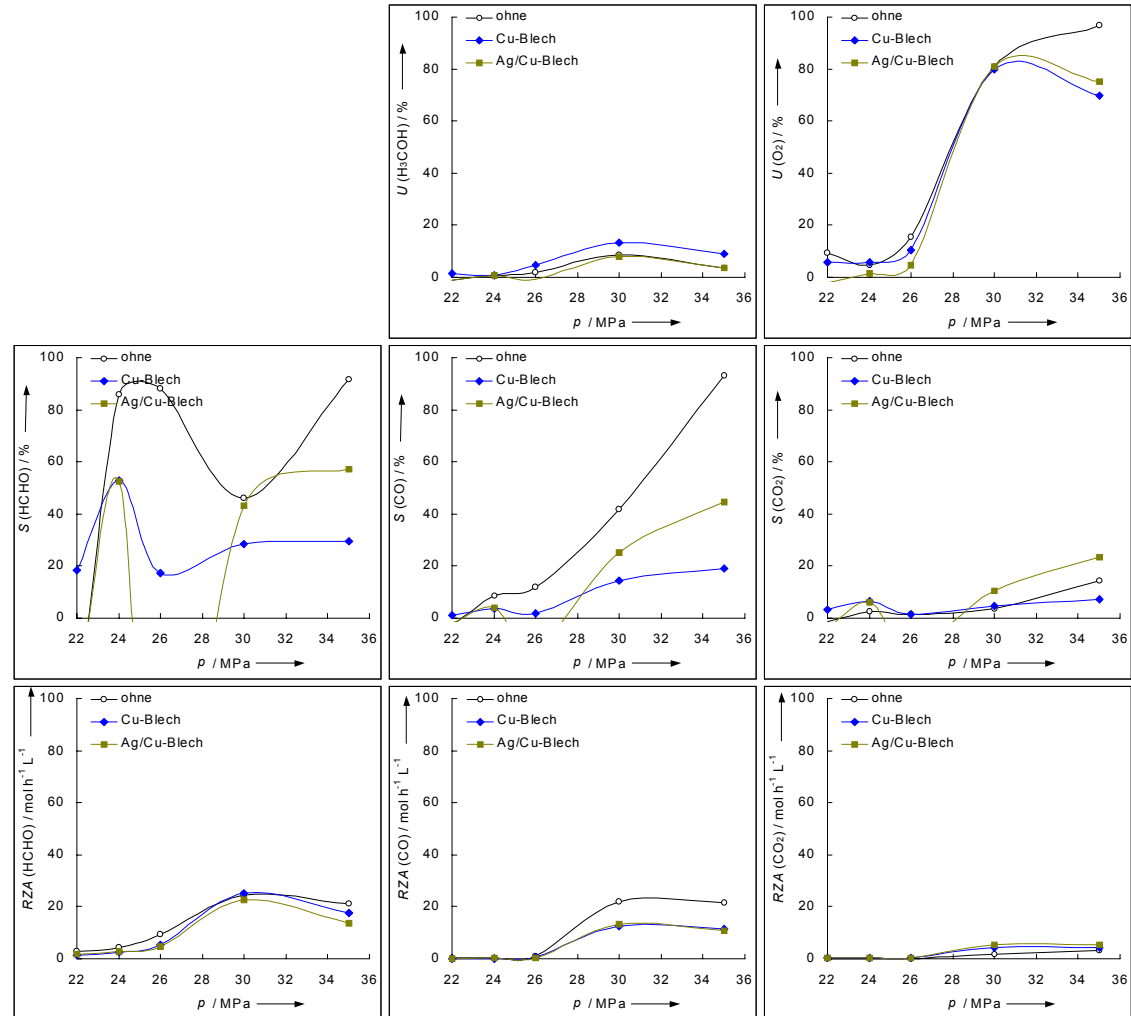


Abbildung 9-35 Heterogen katalysierte Methanoxidation, $\dot{m}_0(\text{ges.}) = 50 \text{ g min}^{-1}$, $x(\text{MeOH}) = 2 \%$, $x(\text{O}_2) = 0,125 \%$, $T = 420 \text{ }^\circ\text{C}$.

T 420 °C
 $\dot{m}(\text{ges.})_0$ 50 g min⁻¹
 $x(\text{H}_3\text{COH})_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 16

	ohne	Cu	Ag/Cu
$m(\text{Kat})_0$	0	10,025	10,012 g
τ von	2,00	1,86	1,88 s
bis	6,25	5,81	5,86 s
RZ	17,58	16,35	16,48 L s mol ⁻¹

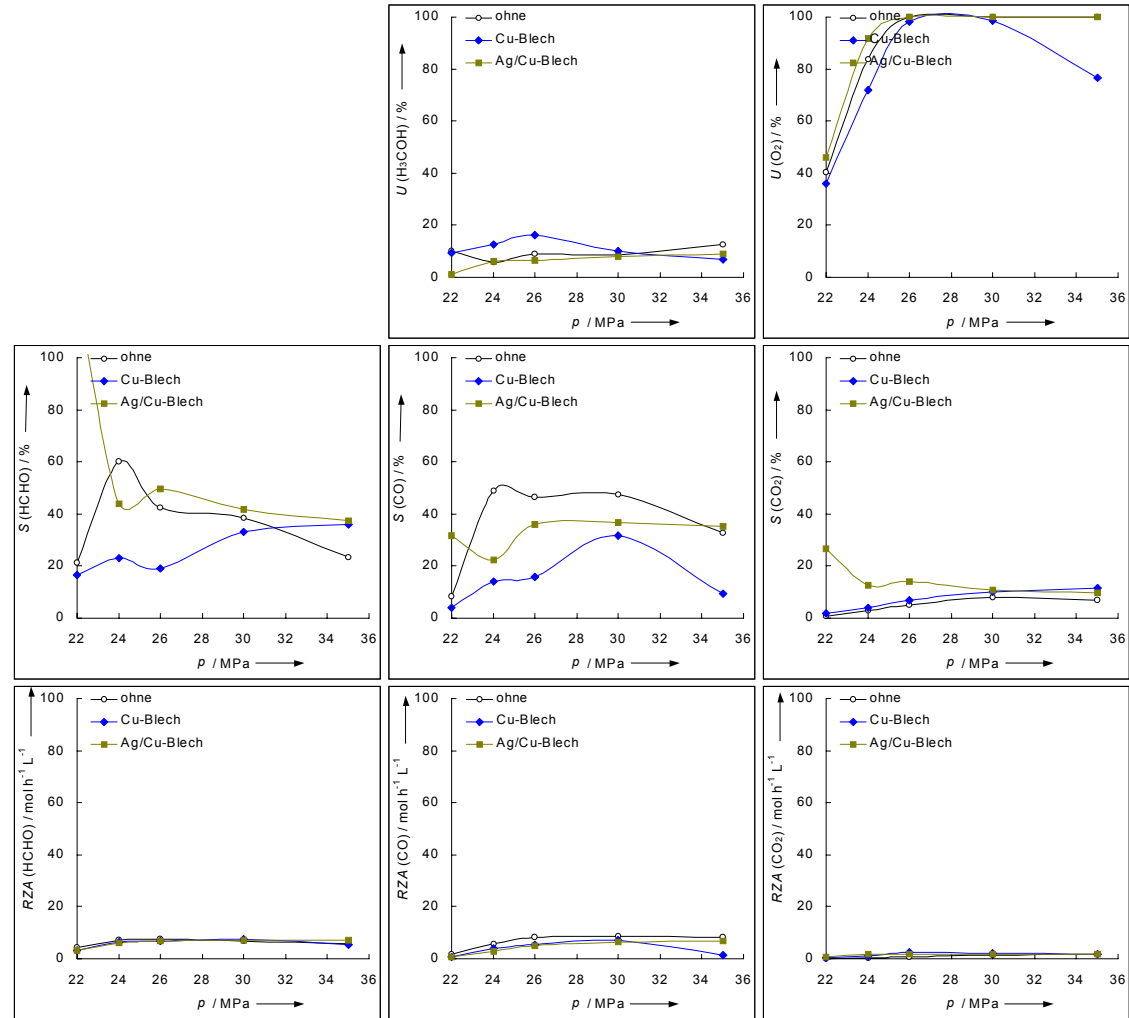


Abbildung 9-36 Heterogen katalysierte Methanoxidation, $\dot{m}_0(\text{ges.}) = 25 \text{ g min}^{-1}$, $x(\text{MeOH}) = 2 \%$, $x(\text{O}_2) = 0,125 \%$, $T = 420 \text{ }^\circ\text{C}$.

T 420 °C
 $\dot{m}(\text{ges.})_0$ 25 g min⁻¹
 $x(\text{H}_3\text{COH})_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 16

	ohne	Cu	Ag/Cu
$m(\text{Kat})_0$	0	10,025	10,012 g
τ von	4,01	3,73	3,76 s
bis	12,50	11,62	11,72 s
RZ	35,16	32,69	32,96 L s mol ⁻¹

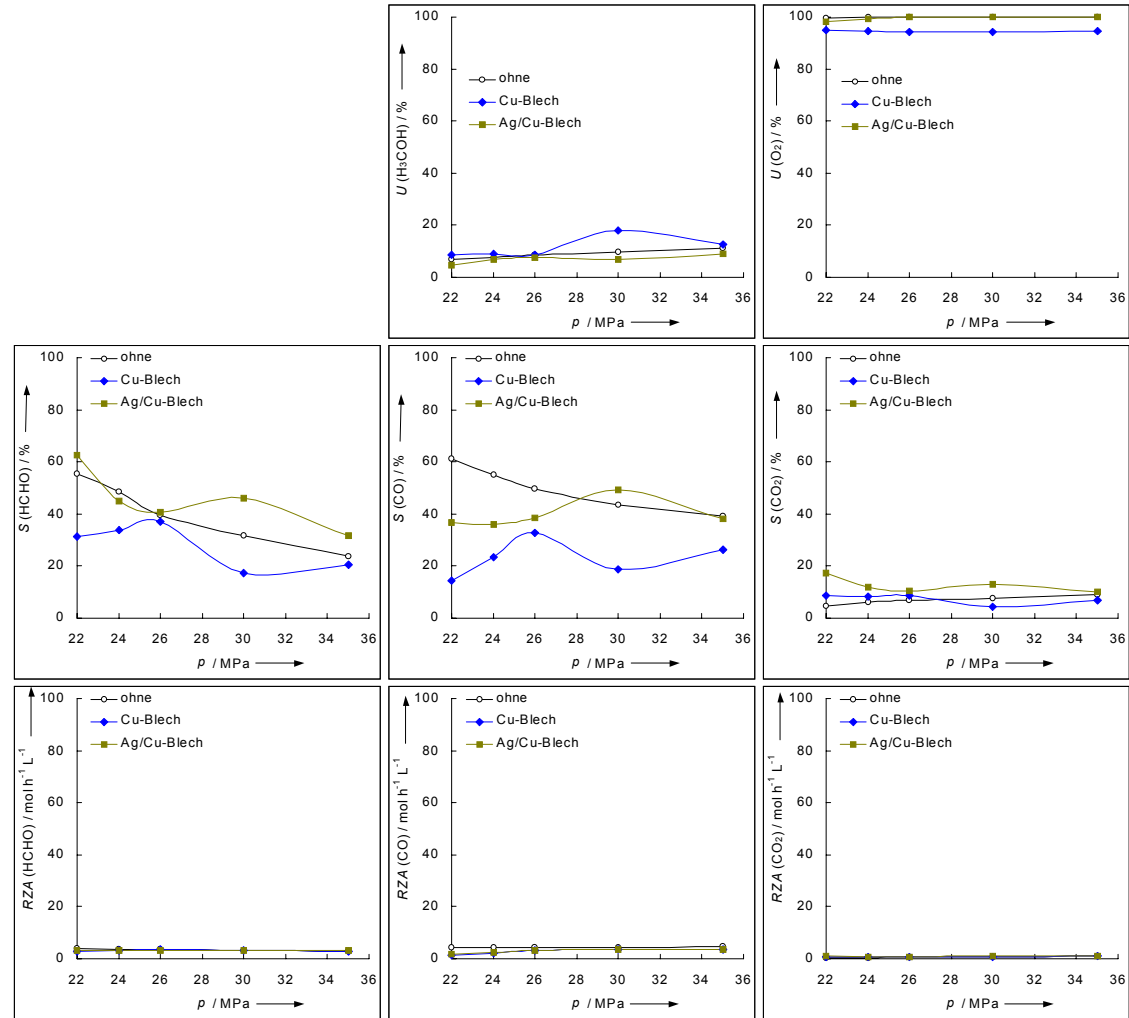


Abbildung 9-37 Heterogen katalysierte Methanoxidation, $\dot{m}_0(\text{ges.}) = 150 \text{ g min}^{-1}$, $x(\text{MeOH}) = 2 \%$, $x(\text{O}_2) = 0,25 \%$, $T = 420 \text{ }^\circ\text{C}$.

T 420 °C
 $\dot{m}(\text{ges.})_0$ 150 g min⁻¹
 $x(\text{H}_3\text{COH})_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,25 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 8

	ohne	Cu	Ag/Cu
$m(\text{Kat})_0$	0	10,025	10,012 g
τ von	0,67	0,62	0,63 s
bis	2,08	1,94	1,95 s
RZ	5,87	5,45	5,50 L s mol ⁻¹

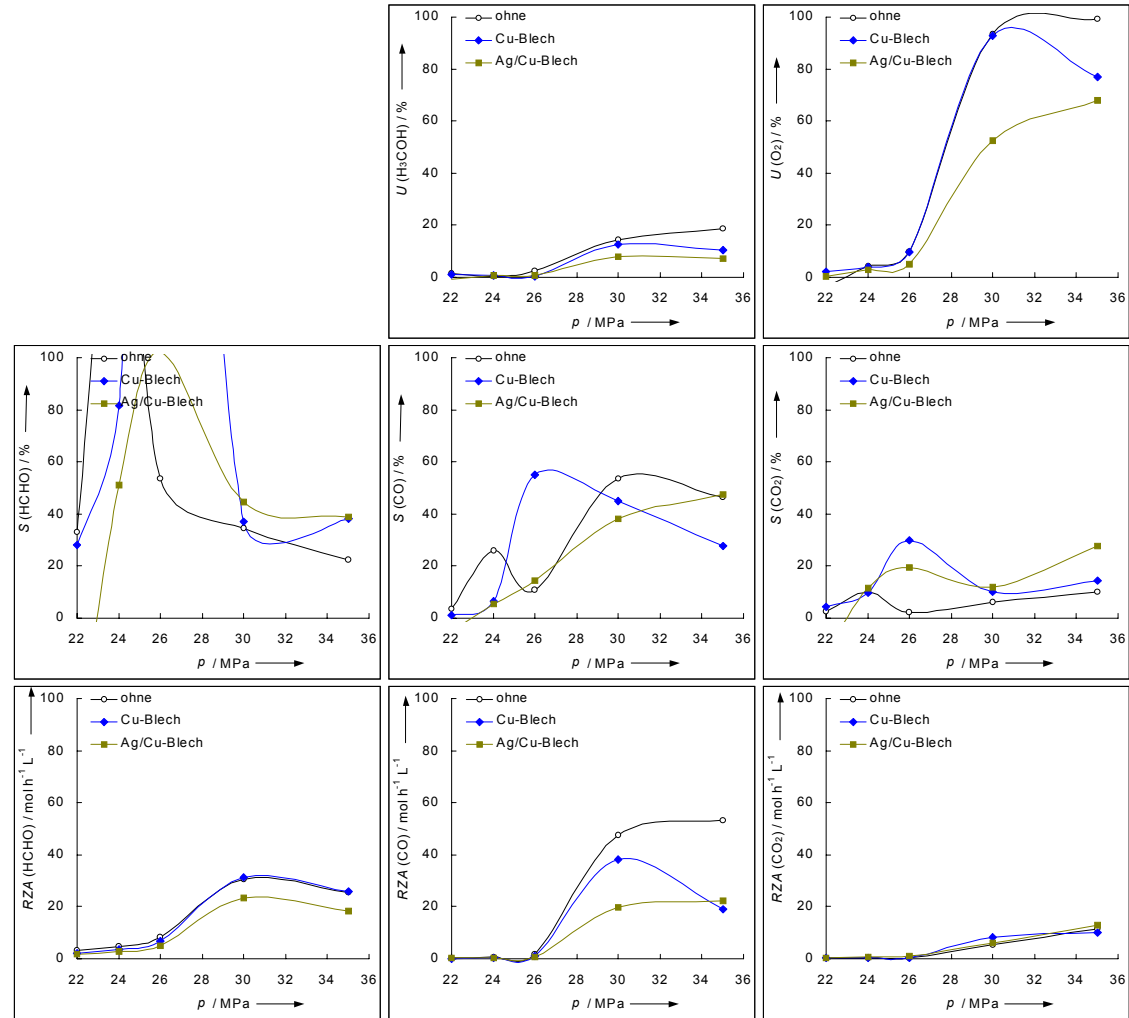


Abbildung 9-38 Heterogen katalysierte Methanoxidation, $\dot{m}_0(\text{ges.}) = 50 \text{ g min}^{-1}$, $x(\text{MeOH}) = 2 \%$, $x(\text{O}_2) = 0,25 \%$, $T = 420 \text{ }^\circ\text{C}$.

T 420 °C
 $\dot{m}(\text{ges.})_0$ 50 g min⁻¹
 $x(\text{H}_3\text{COH})_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,25 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 8

	ohne	Cu	Ag/Cu
$m(\text{Kat})_0$	0	10,025	10,012 g
τ von	2,00	1,86	1,88 s
bis	6,25	5,81	5,86 s
RZ	17,60	16,36	16,50 L s mol ⁻¹

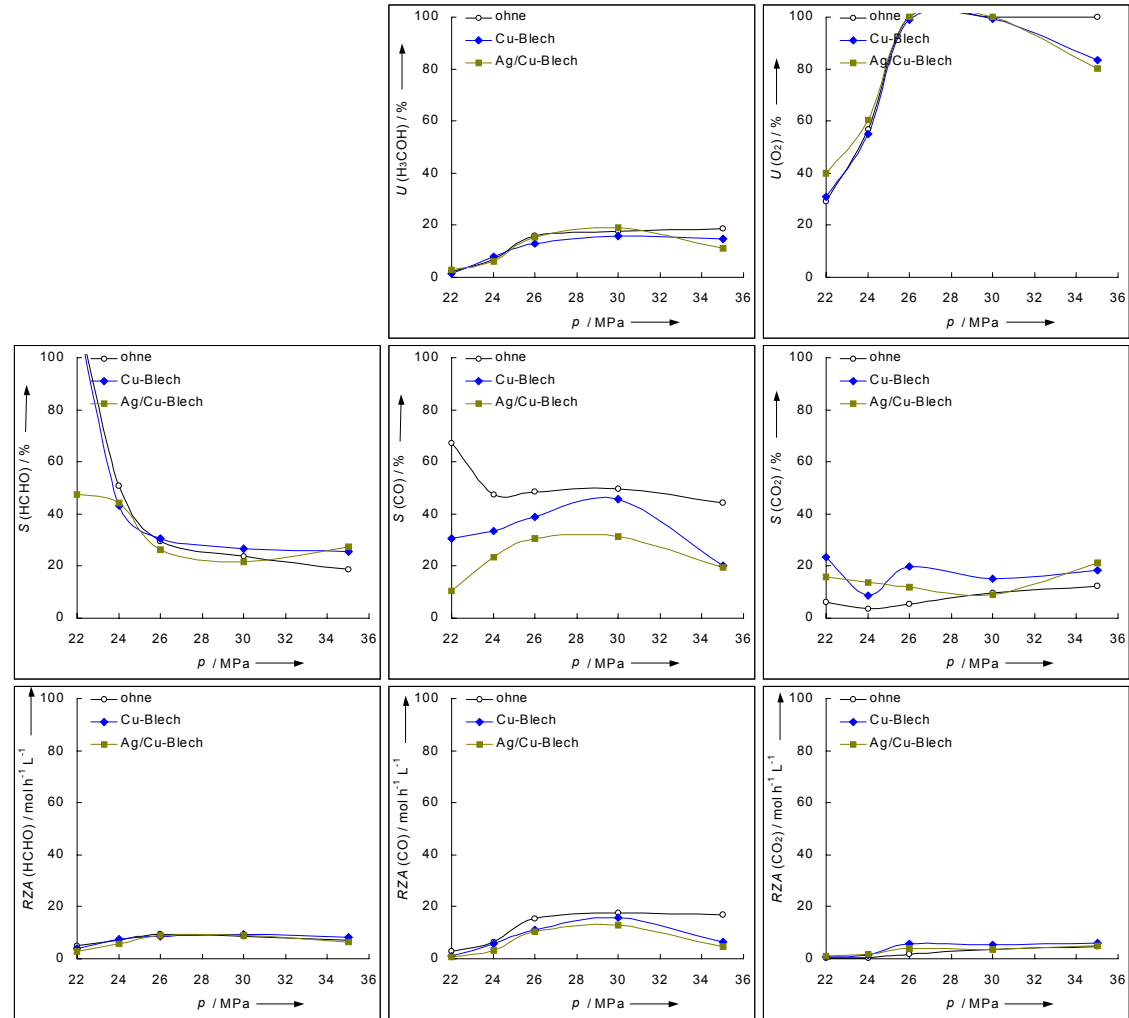


Abbildung 9-39 Heterogen katalysierte Methanoxidation, $\dot{m}_0(\text{ges.}) = 25 \text{ g min}^{-1}$, $x(\text{MeOH}) = 2 \%$, $x(\text{O}_2) = 0,25 \%$, $T = 420 \text{ }^\circ\text{C}$.

T 420 °C
 $\dot{m}(\text{ges.})_0$ 25 g min⁻¹
 $x(\text{H}_3\text{COH})_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,25 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 8

	ohne	Cu	Ag/Cu
$m(\text{Kat})_0$	0	10,025	10,012 g
τ von	4,01	3,73	3,76 s
bis	12,50	11,62	11,72 s
RZ	35,20	32,72	32,99 L s mol ⁻¹

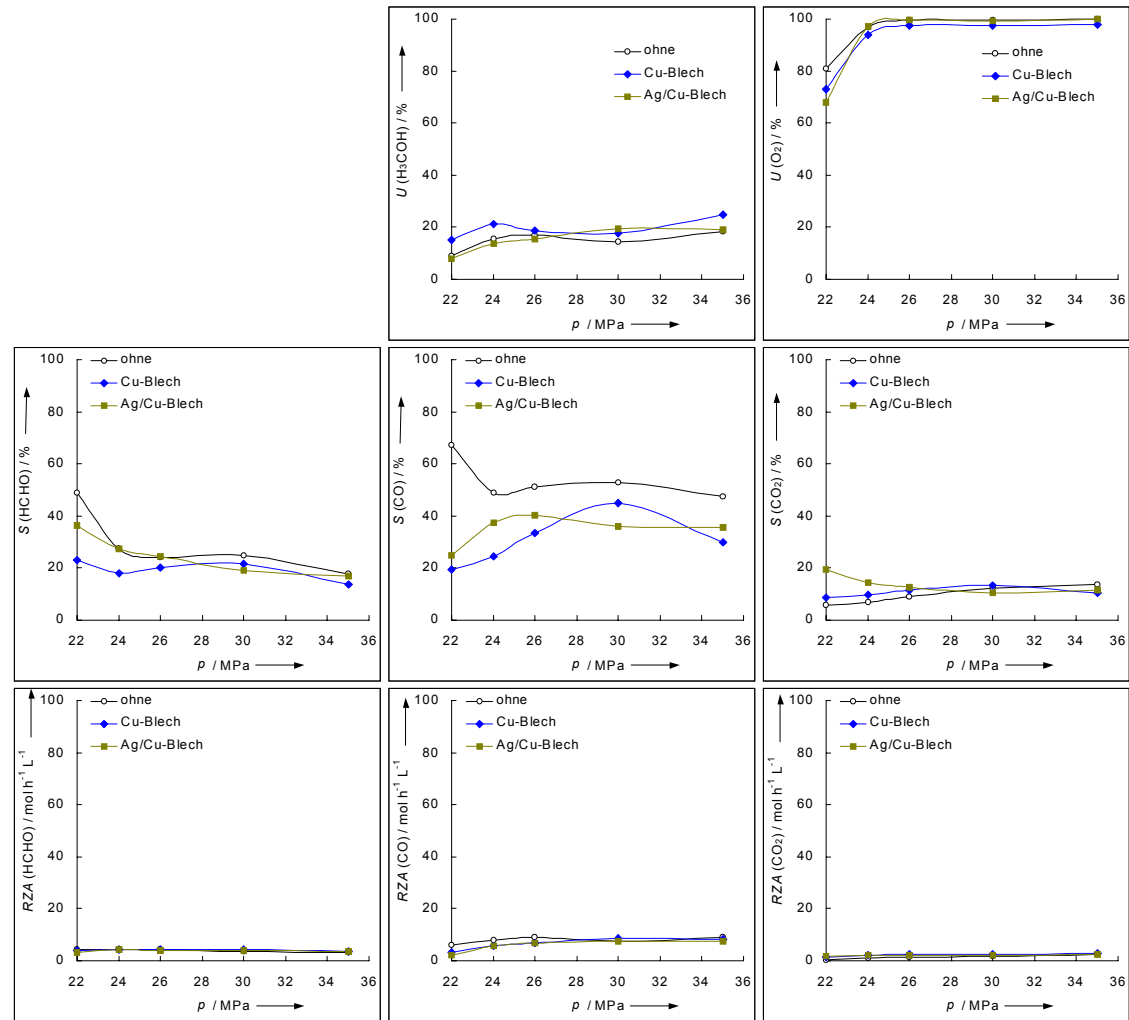


Abbildung 9-40 Heterogen katalysierte Methanoxidation, $\dot{m}_0(\text{ges.}) = 150 \text{ g min}^{-1}$, $x(\text{MeOH}) = 2 \%$, $x(\text{O}_2) = 0,5 \%$, $T = 420 \text{ }^\circ\text{C}$.

T 420 °C
 $\dot{m}(\text{ges.})_0$ 150 g min⁻¹
 $x(\text{H}_3\text{COH})_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,5 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 4

	ohne	Cu	Ag/Cu
$m(\text{Kat})_0$	0	10,025	10,012 g
τ von	0,67	0,62	0,63 s
bis	2,08	1,94	1,95 s
RZ	5,88	5,46	5,51 L s mol ⁻¹

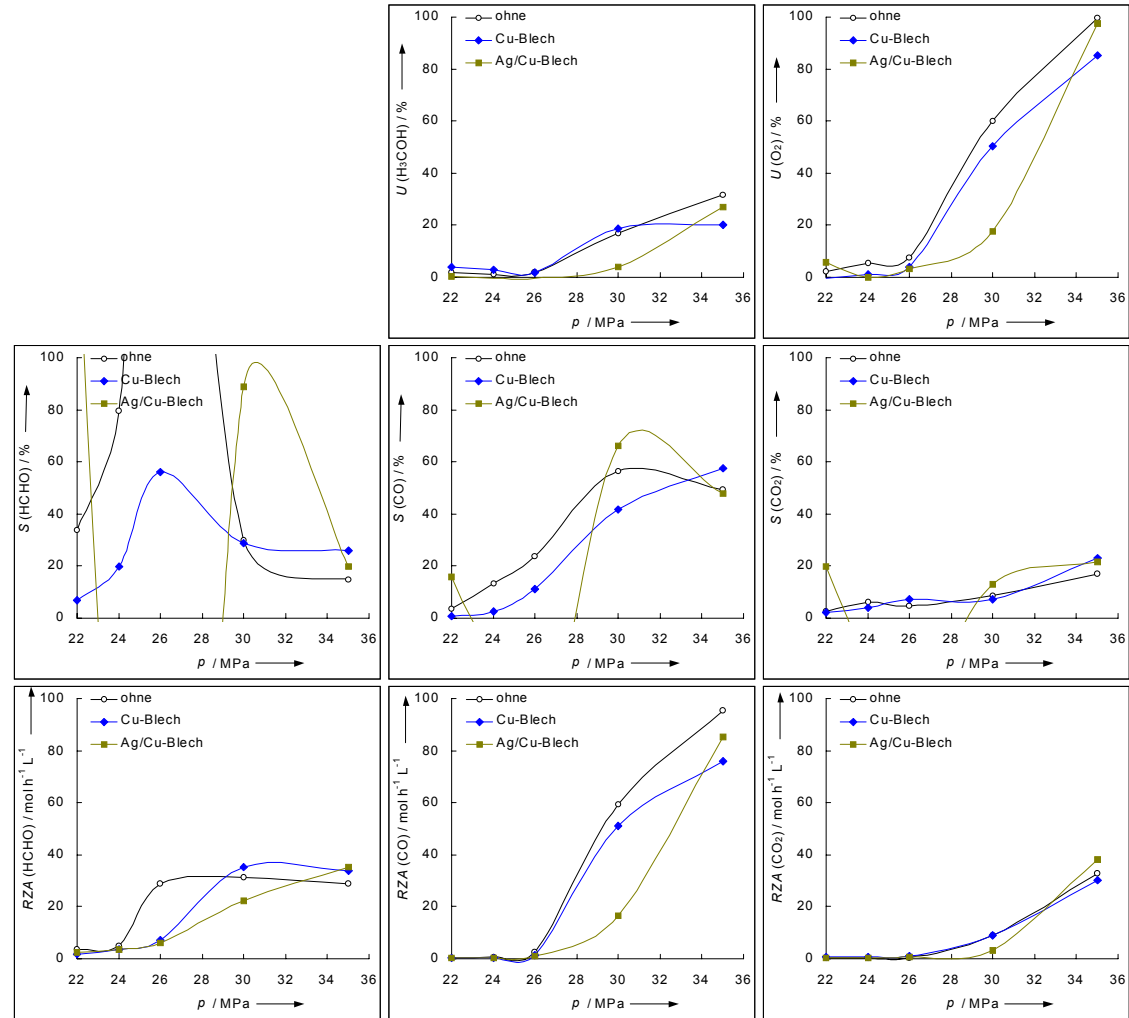


Abbildung 9-41 Heterogen katalysierte Methanoxidation, $\dot{m}_0(\text{ges.}) = 50 \text{ g min}^{-1}$, $x(\text{MeOH}) = 2 \%$, $x(\text{O}_2) = 0,5 \%$, $T = 420 \text{ }^\circ\text{C}$.

T 420 °C
 $\dot{m}(\text{ges.})_0$ 50 g min⁻¹
 $x(\text{H}_3\text{COH})_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,5 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 4

	ohne	Cu	Ag/Cu
$m(\text{Kat})_0$	0	10,025	10,012 g
τ von	2,00	1,86	1,88 s
bis	6,25	5,81	5,86 s
RZ	17,63	16,39	16,53 L s mol ⁻¹

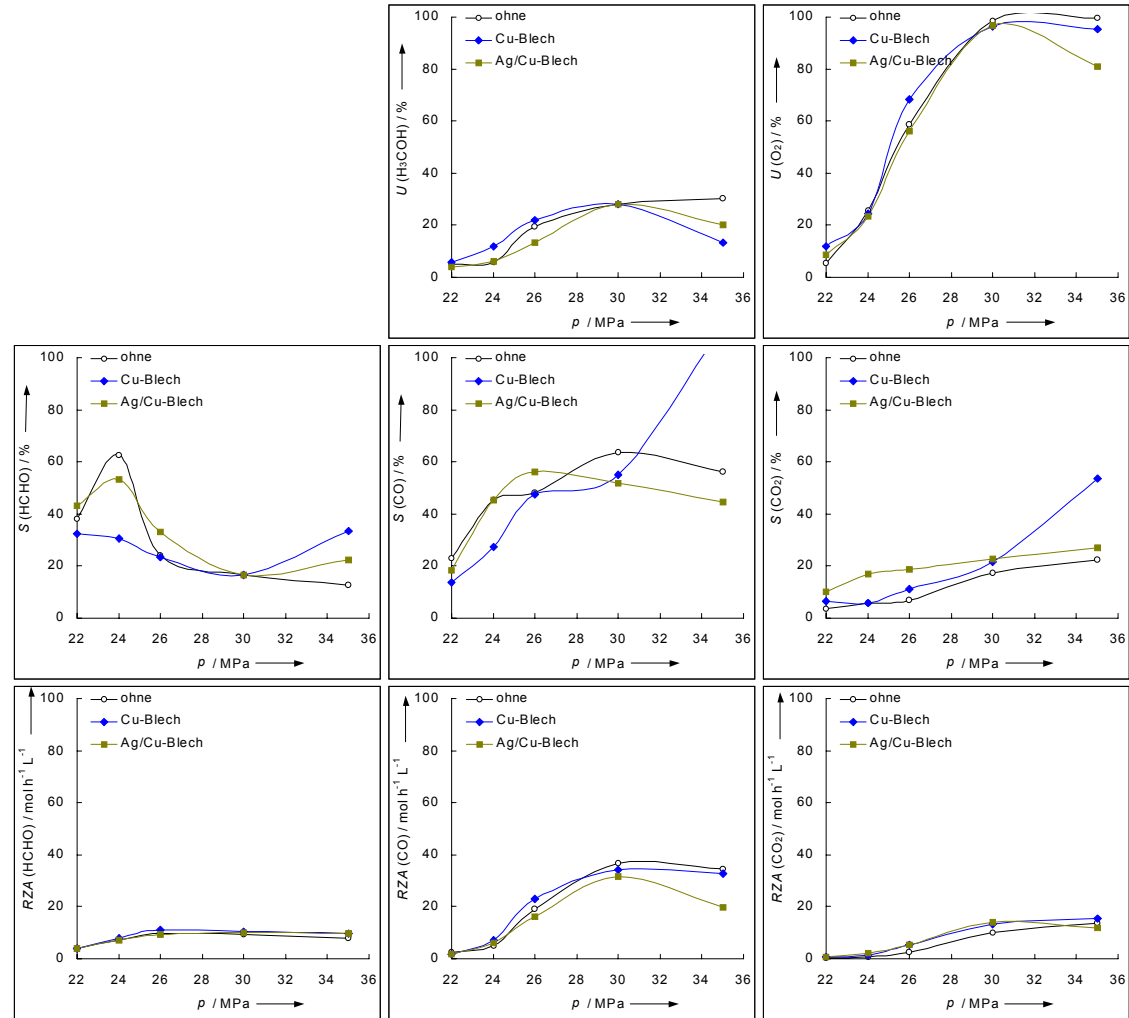
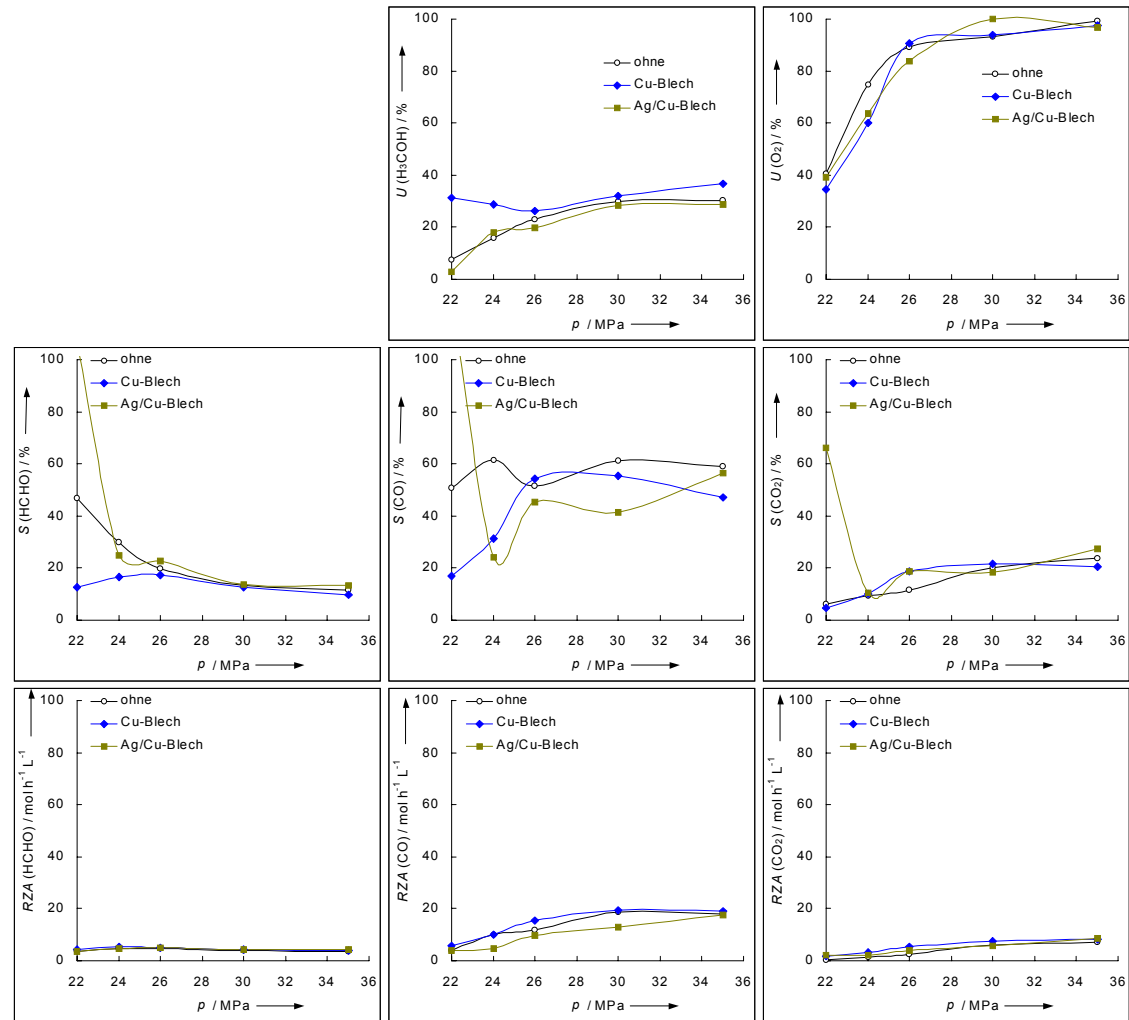


Abbildung 9-42 Heterogen katalysierte Methanoxidation, $\dot{m}_0(\text{ges.}) = 25 \text{ g min}^{-1}$, $x(\text{MeOH}) = 2 \%$, $x(\text{O}_2) = 0,5 \%$, $T = 420 \text{ }^\circ\text{C}$.

T 420 °C
 $\dot{m}(\text{ges.})_0$ 25 g min⁻¹
 $x(\text{H}_3\text{COH})_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,5 %
 $\frac{x(\text{H}_3\text{COH})_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 4

	ohne	Cu	Ag/Cu
$m(\text{Kat})_0$	0	10,025	10,012 g
τ von	4,01	3,73	3,76 s
bis	12,50	11,62	11,72 s
RZ	35,26	32,79	33,06 L s mol ⁻¹



9.5 Ergebnisse der Partialoxidation von Methan

9.5.1 Tabellen zur unkatalysierten Methanoxidation

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	x_{CH_4} / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	U_{CH_4} / %	U_{O_2} / %	S_{MeOH} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %
375	30	178,7	2	0,125	3,0	99,9	0,4	5,1	18,3	36,5	33,2	11,9
400	30	114,6	2	0,125	3,0	101,8	0,3	2,9	18,6	33,8	33,0	14,6
425	30	60,4	2	0,125	3,0	101,8	0,6	10,0	17,0	34,4	40,2	8,4
450	30	47,5	2	0,125	3,0	104,7	4,6	94,5	17,4	14,7	55,2	12,7
475	30	41,1	2	0,125	3,0	102,3	4,8	98,8	11,5	8,4	66,0	14,1
500	30	36,9	2	0,125	3,0	97,9	4,6	98,2	8,9	6,0	71,0	14,1
375	30	89,3	2	0,125	6,0	99,5	0,2	1,7	24,4	27,4	33,7	14,5
400	30	57,3	2	0,125	6,0	99,7	0,3	1,8	20,2	31,2	32,4	16,2
425	30	30,2	2	0,125	6,0	104,4	3,4	67,2	22,0	15,4	51,2	11,3
450	30	23,8	2	0,125	6,0	107,1	4,8	99,1	14,9	9,8	59,2	16,2
475	30	20,5	2	0,125	6,0	104,4	4,8	96,0	9,7	6,3	66,8	17,2
500	30	18,4	2	0,125	6,0	108,4	4,7	94,6	7,0	5,0	71,1	16,9

Tabelle 9-36 Unkatalysierte Methanoxidation, T - τ -Variation.

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	x_{CH_4} / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	U_{CH_4} / %	U_{O_2} / %	S_{MeOH} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %
450	22	28,8	2	0,125	3,0	101,4	0,8	14,8	14,2	38,0	40,8	7,0
450	24	32,8	2	0,125	3,0	104,9	1,9	38,8	17,2	28,2	48,5	6,1
450	26	37,2	2	0,125	3,0	106,1	3,1	62,5	17,8	21,3	52,4	8,6
450	30	47,5	2	0,125	3,0	104,7	4,6	94,5	17,4	14,7	55,2	12,7
450	32	53,7	2	0,125	3,0	101,1	4,6	96,3	19,1	13,8	53,9	13,2
450	35	64,5	2	0,125	3,0	100,6	4,8	98,4	19,7	11,9	53,8	14,6
450	22	14,4	2	0,125	6,0	104,1	2,8	55,8	15,8	20,8	53,7	9,7
450	24	16,4	2	0,125	6,0	103,2	3,9	83,6	15,7	15,9	56,2	12,3
450	26	18,6	2	0,125	6,0	104,5	4,3	94,2	15,5	13,6	57,0	13,8
450	30	23,8	2	0,125	6,0	107,1	4,8	99,1	14,9	9,8	59,2	16,2
450	32	26,8	2	0,125	6,0	102,2	4,8	99,8	14,9	9,0	58,9	17,3
450	35	32,3	2	0,125	6,0	104,8	5,1	99,2	14,7	7,1	59,4	18,8

Tabelle 9-37 Unkatalysierte Methanoxidation, p - τ -Variation.

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	x_{CH_4} / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	U_{CH_4} / %	U_{O_2} / %	S_{MeOH} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %
375	30	25	2	0,125	21,4	104,7	3,4	71,1	25,6	11,4	45,5	17,5
400	30	25	2	0,125	13,7	105,8	2,2	43,6	27,2	16,5	47,5	8,7
425	30	25	2	0,125	7,2	106,9	4,0	81,8	23,5	13,3	50,5	12,8
450	30	25	2	0,125	5,7	107,7	4,8	99,7	13,8	8,4	61,5	16,2
475	30	25	2	0,125	4,9	108,5	4,9	99,5	11,3	6,9	65,7	16,1
500	30	25	2	0,125	4,4	106,1	4,6	99,3	8,9	5,9	70,3	14,9
375	30	50	2	0,125	10,7	102,6	0,1	1,8	58,8	33,4	7,8	0,0
400	30	50	2	0,125	6,9	102,7	0,2	3,7	54,6	31,0	14,4	0,0
425	30	50	2	0,125	3,6	104,9	0,7	12,2	24,7	37,7	36,0	1,6
450	30	50	2	0,125	2,9	101,6	4,0	87,7	19,3	14,2	54,9	11,5
475	30	50	2	0,125	2,5	100,0	4,5	99,8	11,6	10,6	63,8	14,0
500	30	50	2	0,125	2,2	103,2	4,7	99,8	10,0	7,3	70,9	11,8
375	30	100	2	0,125	5,4	99,5	0,1	2,0	23,5	57,8	18,7	0,0
400	30	100	2	0,125	3,4	102,7	0,1	1,2	23,9	66,4	9,6	0,0
425	30	100	2	0,125	1,8	103,0	0,2	2,8	26,7	62,6	10,7	0,0
450	30	100	2	0,125	1,4	101,0	1,9	38,3	21,3	28,6	45,7	4,4
475	30	100	2	0,125	1,2	102,3	4,3	90,3	16,2	18,3	55,4	10,1
500	30	100	2	0,125	1,1	99,0	4,6	99,5	10,8	12,5	65,6	11,2

Tabelle 9-38 Unkatalysierte Methanoxidation, $T - \dot{m}$ -Variation.

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	x_{CH_4} / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	U_{CH_4} / %	U_{O_2} / %	S_{MeOH} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %
450	22	25	2	0,125	3,5	107,6	1,7	33,6	17,7	31,4	45,9	5,1
450	24	25	2	0,125	3,9	103,7	3,4	71,0	17,8	20,3	53,2	8,8
450	26	25	2	0,125	4,5	103,6	4,3	91,3	17,4	15,5	55,6	11,4
450	30	25	2	0,125	5,7	106,8	4,5	99,7	14,6	8,9	59,6	17,0
450	32	25	2	0,125	6,4	105,5	4,8	99,5	15,5	7,7	60,1	16,7
450	35	25	2	0,125	7,7	107,8	5,1	99,5	15,3	5,8	60,2	18,7
450	22	50	2	0,125	1,7	102,5	0,3	5,2	21,2	57,6	21,2	0,0
450	24	50	2	0,125	2,0	101,7	1,0	20,3	19,3	35,1	43,4	2,2
450	26	50	2	0,125	2,2	102,6	2,4	50,8	18,4	24,7	51,2	5,8
450	30	50	2	0,125	2,9	101,6	4,0	87,7	19,3	14,2	54,9	11,5
450	32	50	2	0,125	3,2	100,9	4,4	90,7	18,2	14,2	53,9	13,7
450	35	50	2	0,125	3,9	104,9	4,8	99,8	16,6	7,9	58,5	17,0
450	22	100	2	0,125	0,9	101,7	0,3	4,9	19,4	65,3	15,3	0,0
450	24	100	2	0,125	1,0	104,3	0,2	3,9	20,2	65,3	14,5	0,0
450	26	100	2	0,125	1,1	102,4	0,4	7,3	20,3	58,4	21,3	0,0
450	30	100	2	0,125	1,4	101,0	1,9	38,3	21,3	28,6	45,7	4,4
450	32	100	2	0,125	1,6	102,9	4,0	82,7	21,5	19,4	50,9	8,3
450	35	100	2	0,125	1,9	101,9	4,8	99,8	20,6	12,3	54,9	12,1

Tabelle 9-39 Unkatalysierte Methanoxidation, $p - \dot{m}$ -Variation.

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	x_{CH_4} / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	U_{CH_4} / %	U_{O_2} / %	S_{MeOH} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %
450	30	25	0,125	0,125	5,7	102,4	4,3	6,6	10,5	25,7	54,7	9,1
450	30	25	0,25	0,125	5,7	101,8	8,0	26,8	11,2	18,8	53,0	17,0
450	30	25	0,5	0,125	5,7	101,4	10,5	69,2	9,6	12,8	53,3	24,3
450	30	25	1	0,125	5,7	102,9	7,9	93,6	11,9	11,3	55,4	21,4
450	30	25	2	0,125	5,7	107,1	4,2	99,7	15,8	9,6	70,2	4,4
450	30	25	4	0,125	5,7	104,4	2,7	99,0	22,0	9,0	59,4	9,6
450	30	50	0,125	0,125	2,9	106,8	0,3	9,5	0,0	54,9	39,5	5,6
450	30	50	0,25	0,125	2,9	94,7	3,3	16,4	13,6	37,0	44,4	5,0
450	30	50	0,5	0,125	2,9	107,5	6,2	33,6	10,8	22,6	54,5	12,2
450	30	50	1	0,125	2,9	106,6	7,0	76,3	14,2	15,5	55,1	15,1
450	30	50	2	0,125	2,9	101,6	4,0	87,7	19,3	14,2	54,9	11,5
450	30	50	4	0,125	2,9	103,4	2,7	99,0	24,5	12,1	56,2	7,2
450	30	100	0,125	0,125	1,4	114,1	0,4	0,5	0,0	55,7	34,5	9,8
450	30	100	0,25	0,125	1,4	107,8	0,3	1,3	0,0	63,2	36,8	0,0
450	30	100	0,5	0,125	1,4	107,4	0,3	0,7	0,0	68,4	31,6	0,0
450	30	100	1	0,125	1,4	105,9	1,6	15,2	13,6	41,1	43,1	2,1
450	30	100	2	0,125	1,4	101,0	2,0	38,3	20,8	28,0	44,8	6,4
450	30	100	3,5	0,125	1,4	101,6	2,5	86,7	26,5	20,7	48,0	4,8

Tabelle 9-40 Unkatalysierte Methanoxidation, $x(\text{CH}_4)$ - \dot{m} -Variation.

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	x_{CH_4} / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	U_{CH_4} / %	U_{O_2} / %	S_{MeOH} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %
450	30	25	2	2	5,7	112,0	20,1	30,6	6,1	5,6	46,7	41,6
450	30	25	2	1	5,7	107,3	19,2	60,7	9,4	5,4	45,0	40,2
450	30	25	2	0,5	5,7	106,6	15,2	95,2	12,5	5,8	47,2	34,5
450	30	25	2	0,25	5,7	104,7	8,7	98,9	14,5	7,5	54,2	23,9
450	30	25	2	0,125	5,7	107,0	4,8	99,7	13,9	8,5	61,4	16,2
450	30	25	2	0,0625	5,7	103,4	2,6	97,3	16,9	13,1	60,0	10,0
450	30	50	2	2	2,9	106,1	10,4	12,5	8,6	11,7	57,5	22,2
450	30	50	2	1	2,9	103,2	15,9	52,3	9,3	7,3	47,1	36,2
450	30	50	2	0,5	2,9	103,3	13,4	85,4	11,7	7,8	48,1	32,4
450	30	50	2	0,25	2,9	103,1	8,1	92,7	13,7	10,3	53,1	22,9
450	30	50	2	0,125	2,9	104,2	4,3	92,4	9,1	14,9	60,7	15,3
450	30	50	2	0,0625	2,9	103,5	2,5	92,7	15,7	18,9	56,0	9,3
450	30	100	2	2	1,4	103,1	2,9	0,4	8,5	30,3	54,2	7,0
450	30	100	2	1	1,4	101,3	2,9	8,2	12,2	28,1	53,1	6,6
450	30	100	2	0,5	1,4	101,5	2,7	12,8	16,4	27,7	50,3	5,5
450	30	100	2	0,25	1,4	97,7	1,9	17,3	20,4	30,1	45,4	4,1
450	30	100	2	0,125	1,4	101,0	1,9	38,3	21,3	28,6	45,7	4,4
450	30	100	2	0,0625	1,4	96,4	1,0	38,5	19,9	36,2	41,8	2,1

Tabelle 9-41 Unkatalysierte Methanoxidation, $x(\text{O}_2)$ - \dot{m} -Variation.

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	x_{CH_4} / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	U_{CH_4} / %	U_{O_2} / %	S_{MeOH} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %
425	30	50	0,125	0,125	3,6	99,2	0,1	3,8	0,0	71,3	28,7	0,0
425	30	50	0,25	0,125	3,6	114,3	0,1	1,5	0,0	49,5	50,5	0,0
425	30	50	0,5	0,125	3,6	112,3	0,1	4,0	0,0	54,1	45,9	0,0
425	30	50	1	0,125	3,6	102,7	0,3	10,0	18,3	42,9	38,9	0,0
425	30	50	2	0,125	3,6	106,5	1,4	23,0	23,3	28,8	44,9	3,0
425	30	50	4	0,125	3,6	99,8	1,7	61,9	30,7	19,7	45,3	4,2
450	30	50	0,125	0,125	2,9	106,8	0,3	9,5	0,0	54,9	39,5	5,6
450	30	50	0,25	0,125	2,9	94,7	3,3	16,4	13,6	37,0	44,4	5,0
450	30	50	0,5	0,125	2,9	107,5	6,2	33,6	10,8	22,6	54,5	12,2
450	30	50	1	0,125	2,9	106,6	7,0	76,3	14,2	15,5	55,1	15,1
450	30	50	2	0,125	2,9	101,6	4,0	87,7	19,3	14,2	54,9	11,5
450	30	50	4	0,125	2,9	103,4	2,7	99,0	24,5	12,1	56,2	7,2
475	30	50	0,125	0,125	2,5	104,0	9,9	15,9	4,6	19,9	58,9	16,6
475	30	50	0,25	0,125	2,5	109,2	13,6	49,3	4,9	12,8	55,6	26,6
475	30	50	0,5	0,125	2,5	113,6	13,9	87,5	6,4	10,5	55,7	27,3
475	30	50	1	0,125	2,5	111,1	8,5	97,3	7,8	9,1	64,1	19,1
475	30	50	2	0,125	2,5	106,8	4,7	98,0	12,3	9,1	65,9	12,6
475	30	50	3,5	0,125	2,5	114,6	2,9	97,8	18,6	9,7	63,9	7,8

Tabelle 9-42 Unkatalysierte Methanoxidation, $x(\text{CH}_4)$ - T -Variation.

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	x_{CH_4} / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	U_{CH_4} / %	U_{O_2} / %	S_{MeOH} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %
425	30	50	2	2	3,6	107,0	0,4	1,0	15,1	38,7	46,2	0,0
425	30	50	2	1	3,6	102,7	1,5	3,4	10,6	33,6	51,8	3,9
425	30	50	2	0,5	3,6	104,6	1,7	7,2	16,0	29,5	50,8	3,7
425	30	50	2	0,25	3,6	103,8	1,2	9,5	19,1	34,1	44,8	2,0
425	30	50	2	0,125	3,6	106,5	1,4	23,0	23,3	28,8	44,9	3,0
425	30	50	2	0,0625	3,6	103,9	1,4	44,9	26,4	27,5	43,8	2,3
450	30	50	2	2	2,9	106,1	10,4	12,5	8,6	11,7	57,5	22,2
450	30	50	2	1	2,9	103,2	15,9	52,3	9,3	7,3	47,1	36,2
450	30	50	2	0,5	2,9	103,3	13,4	85,4	11,7	7,8	48,1	32,4
450	30	50	2	0,25	2,9	103,1	8,1	92,7	13,7	10,3	53,1	22,9
450	30	50	2	0,125	2,9	104,2	4,3	92,4	9,1	14,9	60,7	15,3
450	30	50	2	0,0625	2,9	103,5	2,5	92,7	15,7	18,9	56,0	9,3
460	30	50	2	2	2,5	105,4	14,8	20,4	7,9	8,7	53,3	30,1
475	30	50	2	1	2,5	102,3	28,0	93,8	7,4	4,2	40,2	48,3
475	30	50	2	0,5	2,5	105,4	16,3	98,0	9,5	4,8	52,9	32,9
475	30	50	2	0,25	2,5	106,5	9,0	97,6	11,0	6,7	61,6	20,8
475	30	50	2	0,125	2,5	102,0	4,8	98,3	13,1	9,1	65,4	12,4
475	30	50	2	0,0625	2,5	104,6	2,5	97,7	12,0	14,6	66,0	7,4

Tabelle 9-43 Unkatalysierte Methanoxidation, $x(\text{O}_2)$ - T -Variation.

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	x_{CH_4} / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	U_{CH_4} / %	U_{O_2} / %	S_{MeOH} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %
425	30	50	0,125	0,125	3,6	99,2	0,1	0,3	0,0	71,3	28,7	0,0
425	30	50	0,2	0,2	3,6	109,4	1,2	1,9	0,0	2,5	16,3	81,3
425	30	50	0,5	0,5	3,6	109,0	0,2	0,5	0,0	10,3	62,8	26,9
425	30	50	1	1	3,6	104,0	0,2	0,5	0,0	12,6	61,2	26,2
425	30	50	2	2	3,6	106,8	0,5	0,9	5,1	28,9	38,8	27,2
450	30	50	0,125	0,125	2,9	106,8	0,3	0,7	0,0	54,9	39,5	5,6
450	30	50	0,2	0,2	2,9	105,6	1,1	1,8	0,0	2,8	13,9	83,3
450	30	50	0,5	0,5	2,9	106,1	0,3	0,6	0,0	20,7	64,9	14,4
450	30	50	1	1	2,9	105,3	6,4	8,5	6,9	17,4	56,3	19,4
450	30	50	2	2	2,9	105,4	9,3	13,1	6,7	11,5	49,9	31,9
475	30	50	0,125	0,125	2,5	104,0	9,9	15,9	4,6	19,9	58,9	16,6
475	30	50	0,2	0,2	2,5	110,8	1,4	2,5	0,0	10,9	20,0	69,1
475	30	50	0,5	0,5	2,5	107,8	16,8	26,0	4,6	10,6	47,5	37,3
475	30	50	1	1	2,5	105,2	25,6	44,8	3,9	6,1	38,5	51,5
475	30	50	2	2	2,5	104,5	27,7	48,9	4,1	4,5	34,6	56,8

Tabelle 9-44 Unkatalysierte Methanoxidation, $x(\text{CH}_4)$, $x(\text{O}_2)$ - T -Variation.

9.5.2 Grafiken zur unkatalysierten Methanoxidation

Abbildung 9-43 Unkatalysierte Methanoxidation, T - τ -Variation.

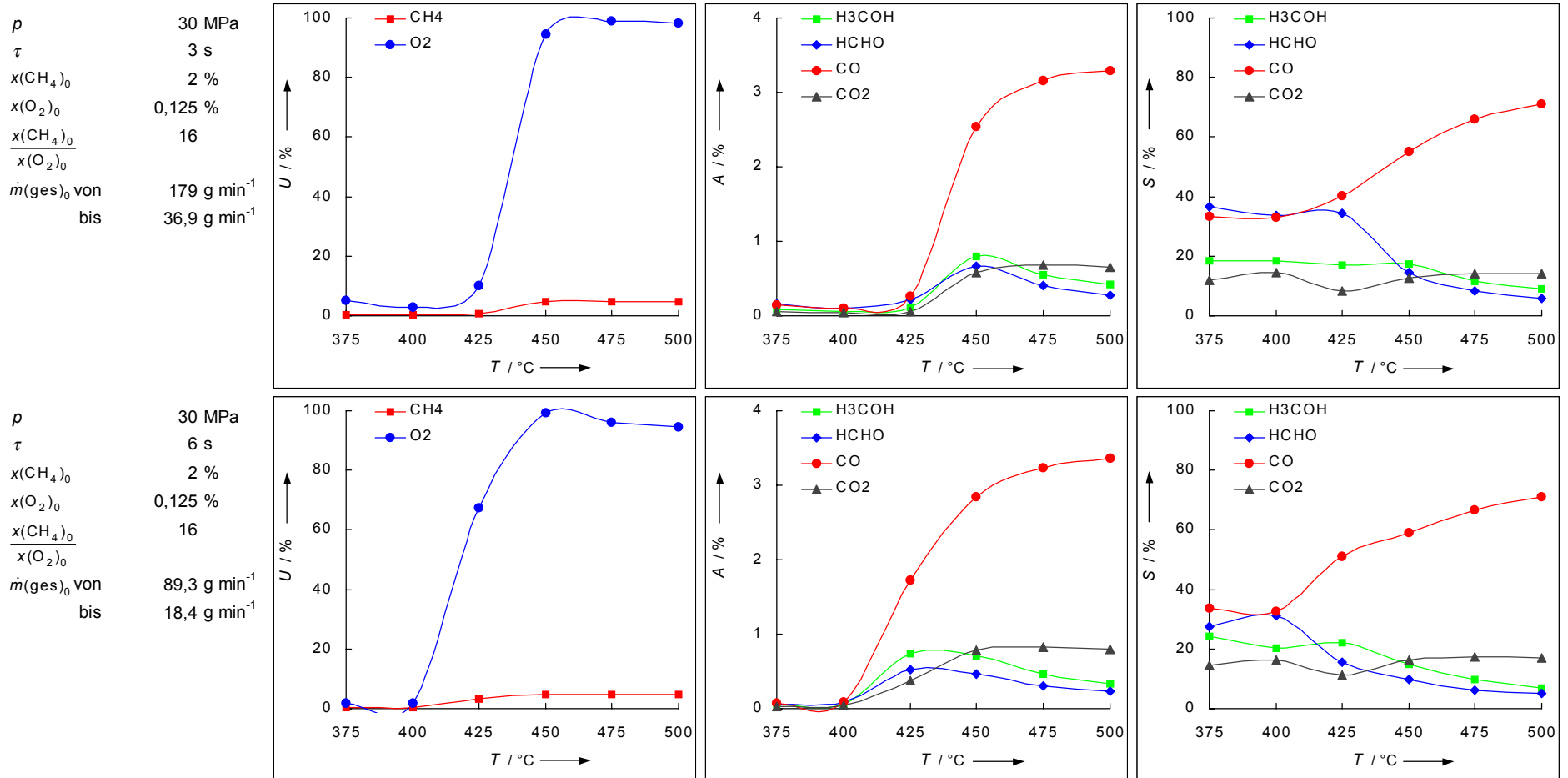
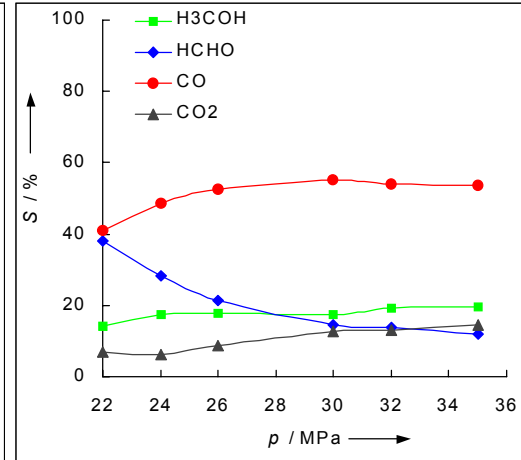
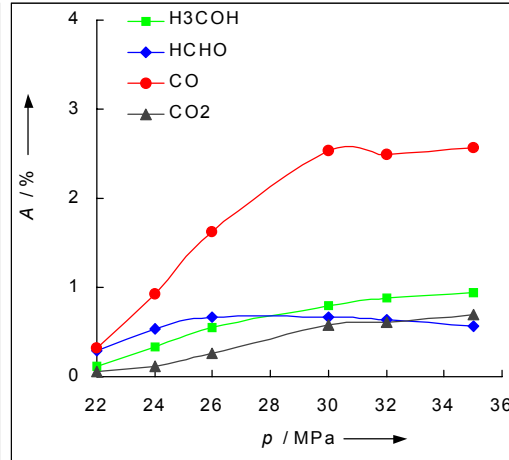
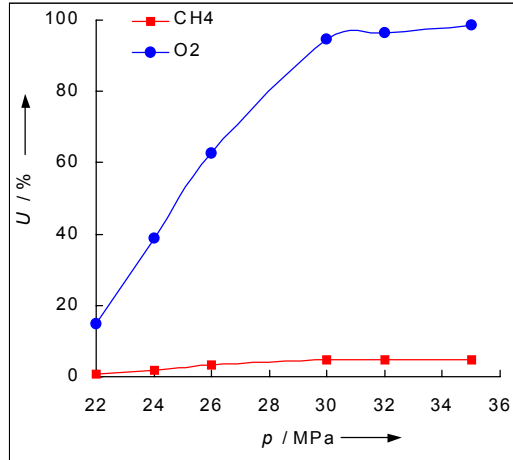


Abbildung 9-44 Unkatalysierte Methanoxidation, $p - \tau$ -Variation.

T 450 °C
 τ 3 s
 $x(\text{CH}_4)_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{CH}_4)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 16
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ von 64,5 g min⁻¹
 bis 28,8 g min⁻¹



T 450 °C
 τ 6 s
 $x(\text{CH}_4)_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{CH}_4)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 16
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ von 32,3 g min⁻¹
 bis 14,4 g min⁻¹

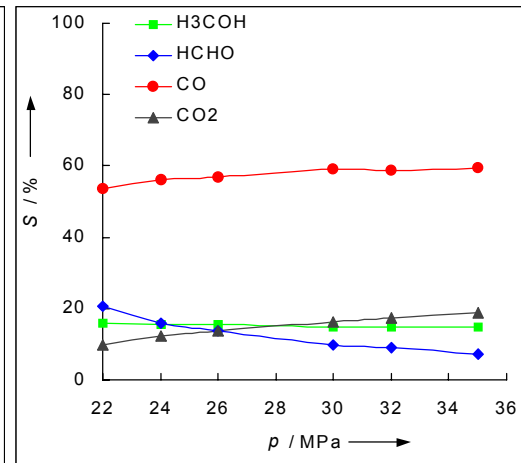
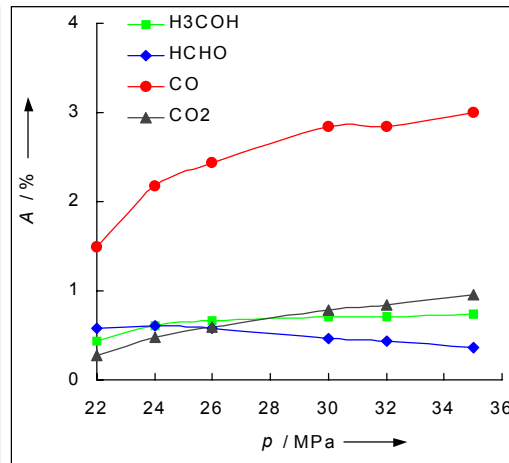
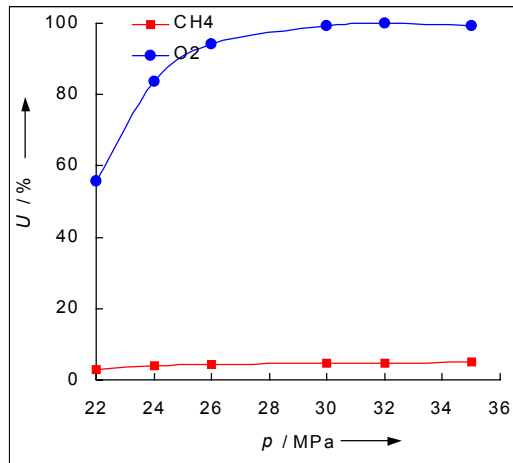
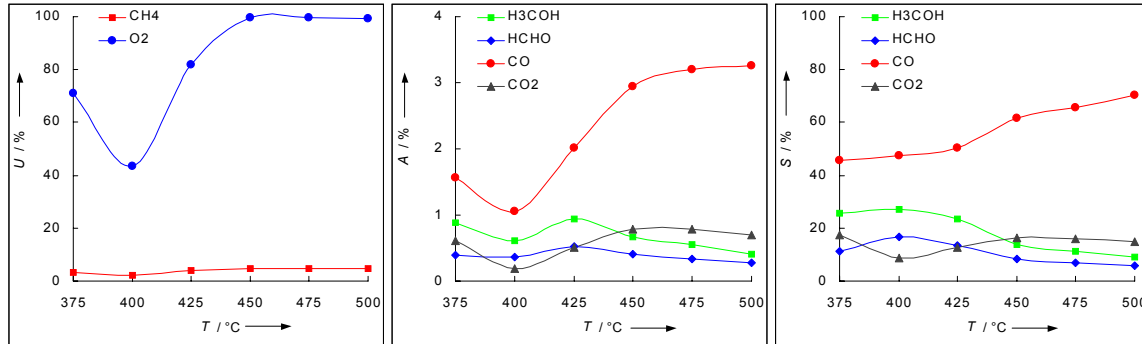
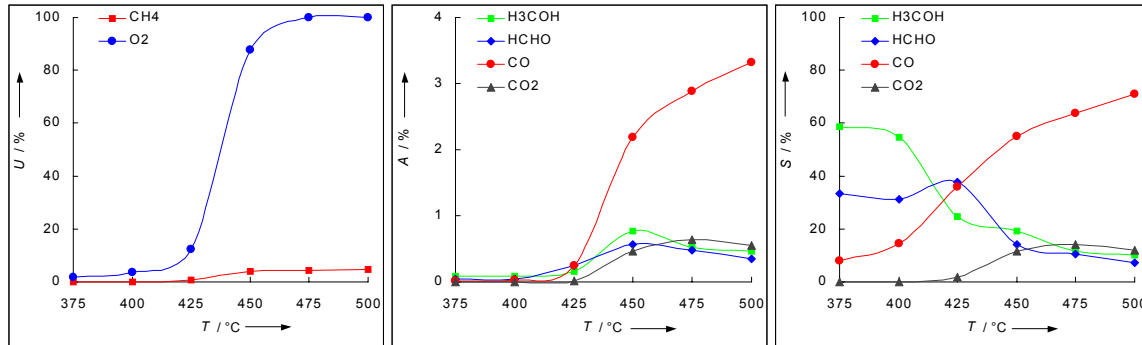


Abbildung 9-45 Unkatalysierte Methanoxidation, $T - \dot{m}$ -Variation.

p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 25 g min⁻¹
 $x(\text{CH}_4)_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{CH}_4)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 16
 τ von 21,4 s
 bis 4,43 s



p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 50 g min⁻¹
 $x(\text{CH}_4)_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{CH}_4)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 16
 τ von 10,7 s
 bis 2,21 s



p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{CH}_4)_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{CH}_4)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 16
 τ von 5,36 s
 bis 1,11 s

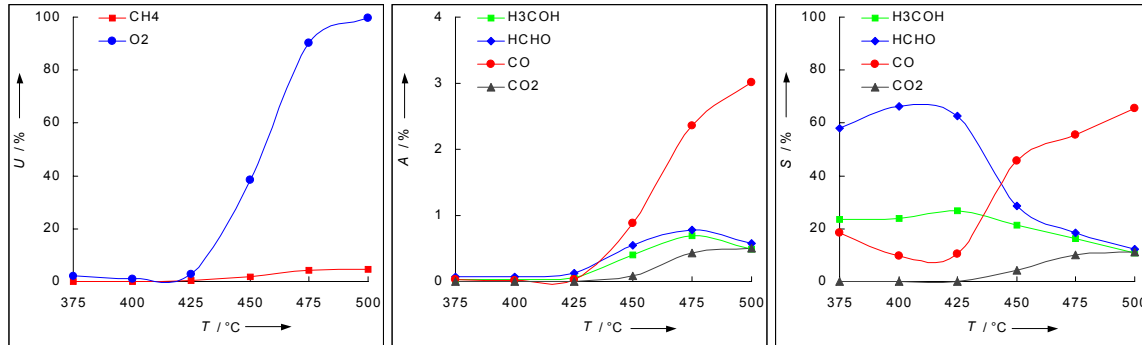
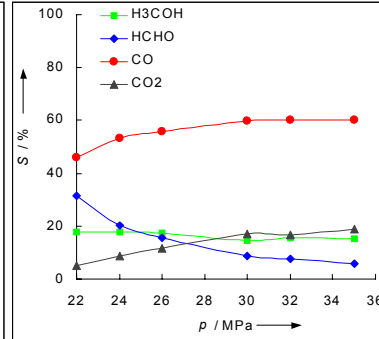
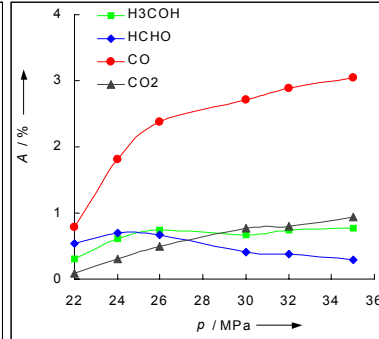
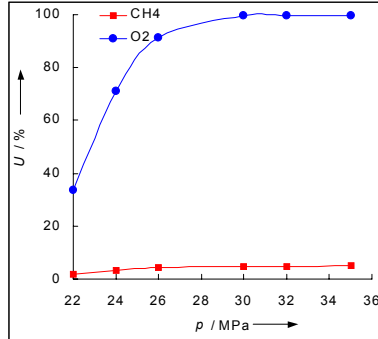
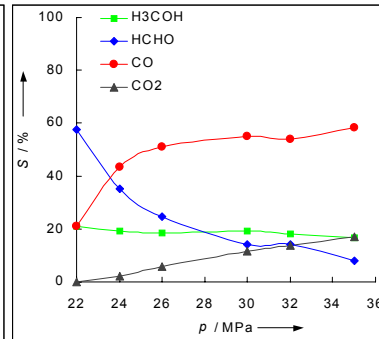
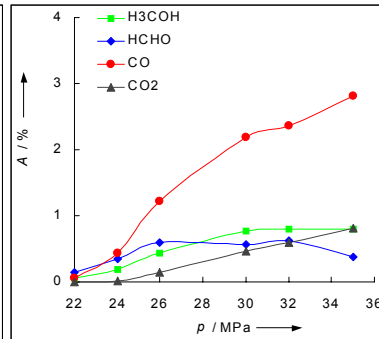
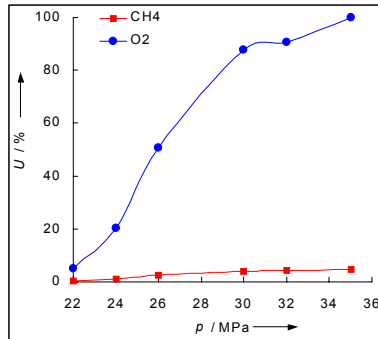


Abbildung 9-46 Unkatalysierte Methanoxidation, $p - \dot{m}$ -Variation.

T 450 °C
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 25 g min⁻¹
 $x(\text{CH}_4)_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{CH}_4)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 16
 τ von 3,46 s
 bis 7,74 s



T 450 °C
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 50 g min⁻¹
 $x(\text{CH}_4)_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{CH}_4)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 16
 τ von 1,73 s
 bis 3,87 s



T 450 °C
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{CH}_4)_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{CH}_4)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 16
 τ von 0,864 s
 bis 1,94 s

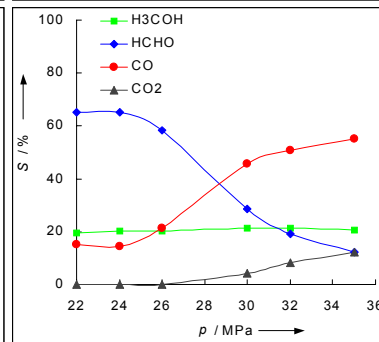
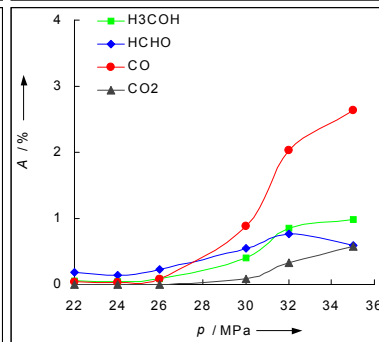
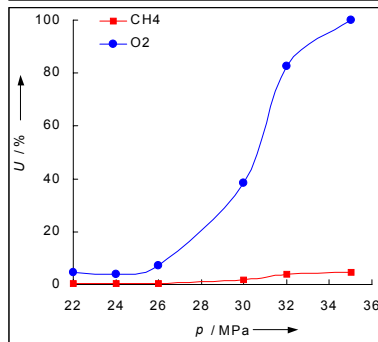
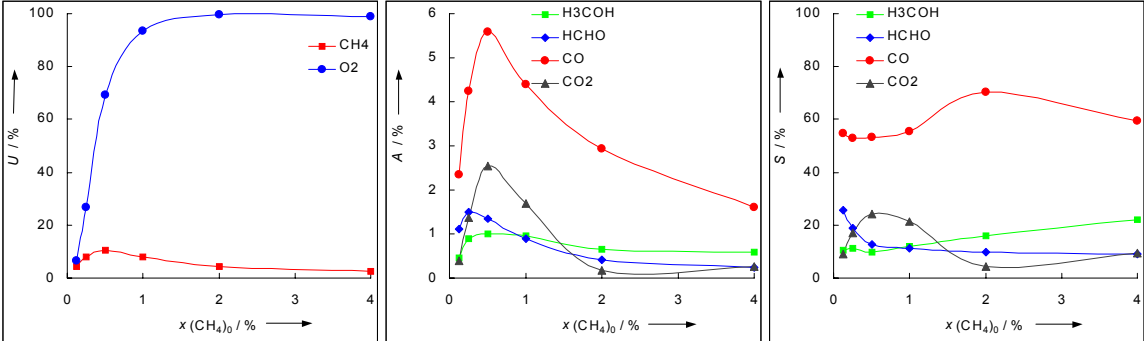
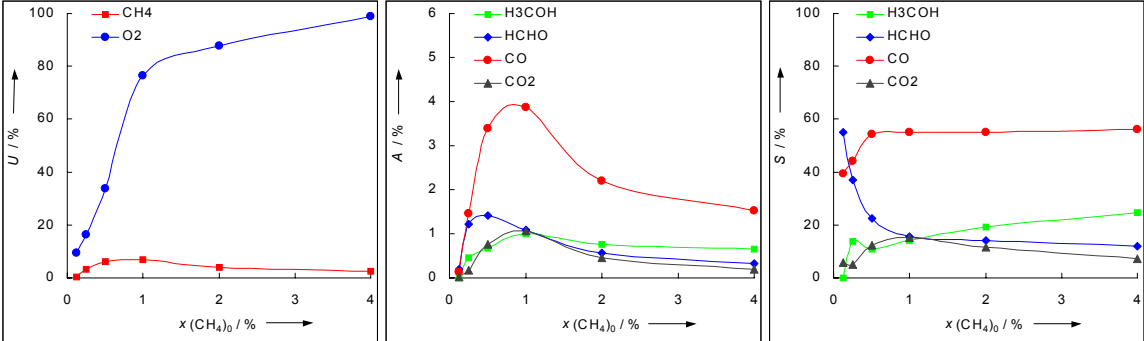


Abbildung 9-47 Unkatalysierte Methanoxidation, $x(\text{CH}_4) - \dot{m}$ -Variation.

T 450 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 25 g min⁻¹
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{CH}_4)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 1
 bis 32
 τ 5,70 s



T 450 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 50 g min⁻¹
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{CH}_4)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 1
 bis 32
 τ 2,85 s



T 450 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{CH}_4)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 1
 bis 32
 τ 1,43 s

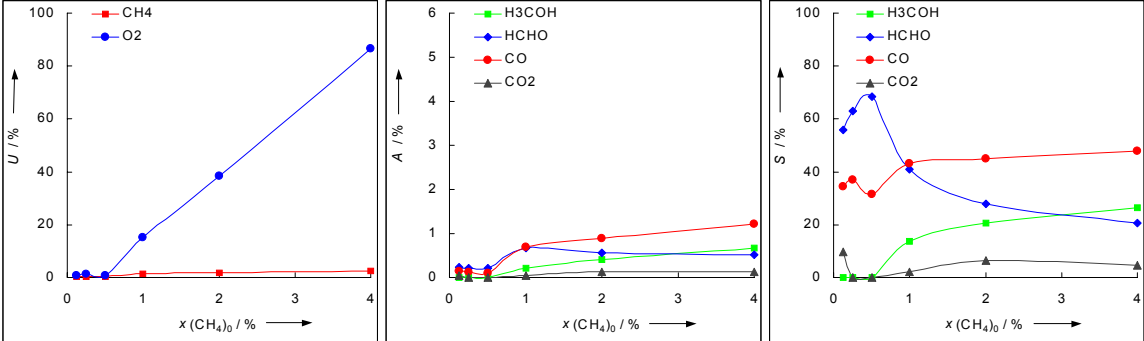
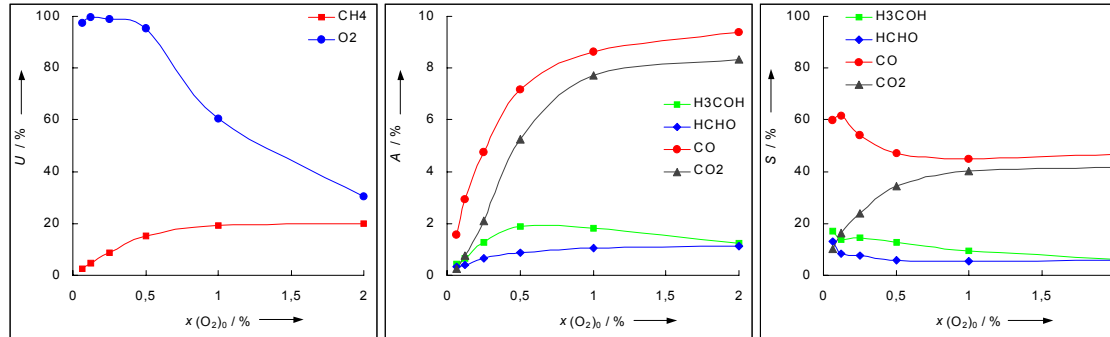
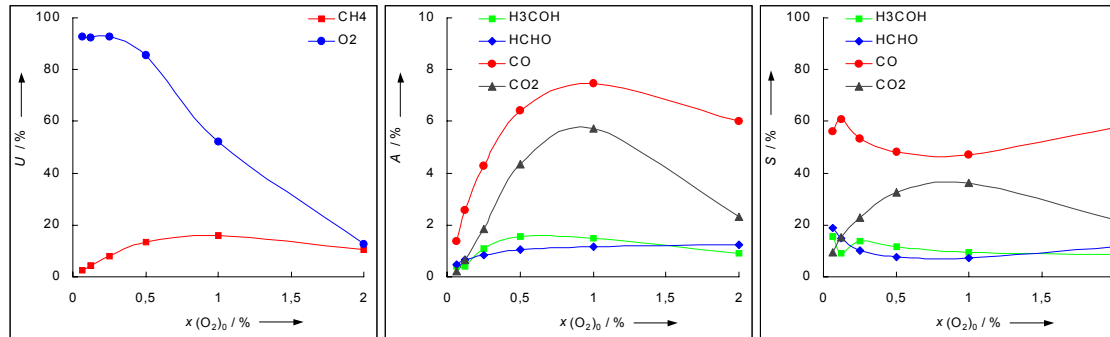


Abbildung 9-48 Unkatalysierte Methanoxidation, $x(\text{O}_2) - \dot{m}$ -Variation.

T 450 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 25 g min⁻¹
 $x(\text{CH}_4)_0$ 2 %
 $\frac{x(\text{CH}_4)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 32 bis 1
 τ 5,70 s



T 450 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 50 g min⁻¹
 $x(\text{CH}_4)_0$ 2 %
 $\frac{x(\text{CH}_4)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 32 bis 1
 τ 2,85 s



T 450 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{CH}_4)_0$ 2 %
 $\frac{x(\text{CH}_4)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 32 bis 1
 τ 1,43 s

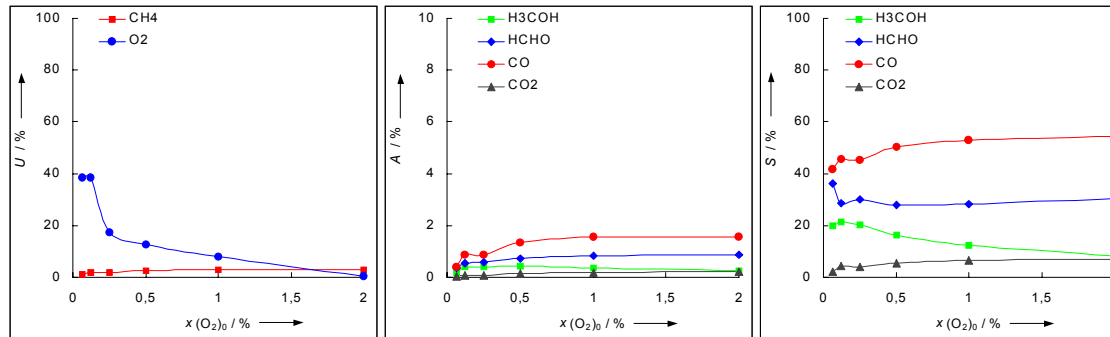
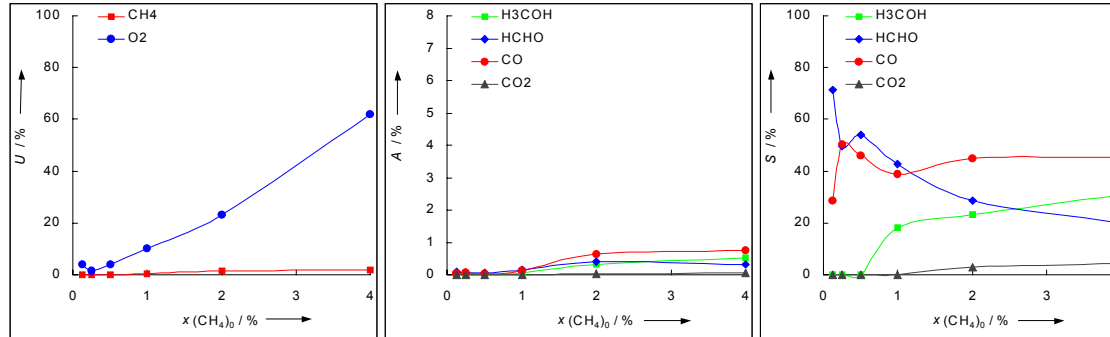
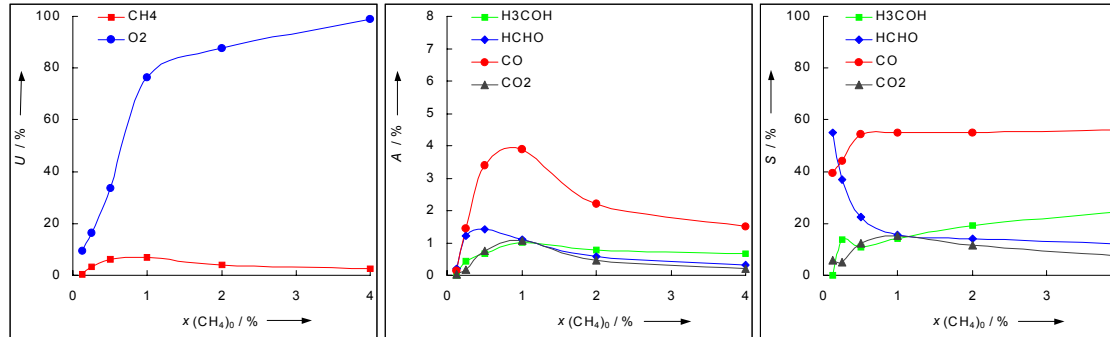


Abbildung 9-49 Unkatalysierte Methanoxidation, $x(\text{CH}_4) - T$ -Variation.

T 425 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 50 g min⁻¹
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{CH}_4)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 1
 bis 32
 τ 3,62 s



T 450 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 50 g min⁻¹
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{CH}_4)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 1
 bis 32
 τ 2,85 s



T 475 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 50 g min⁻¹
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{CH}_4)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 1
 bis 32
 τ 2,46 s

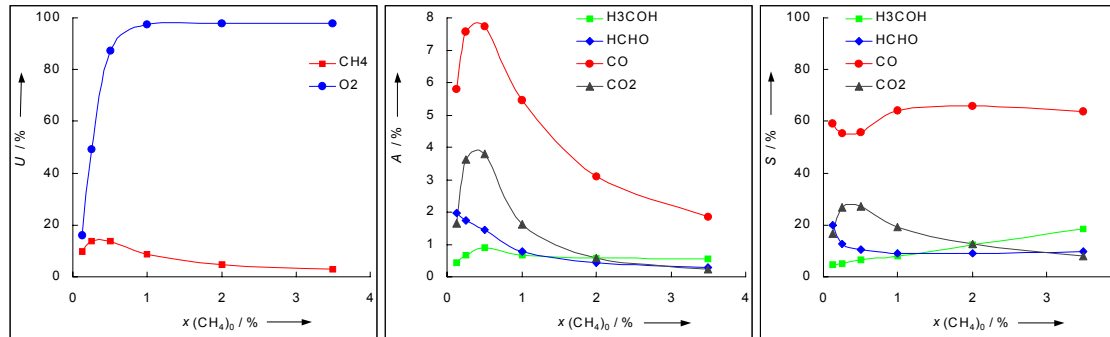
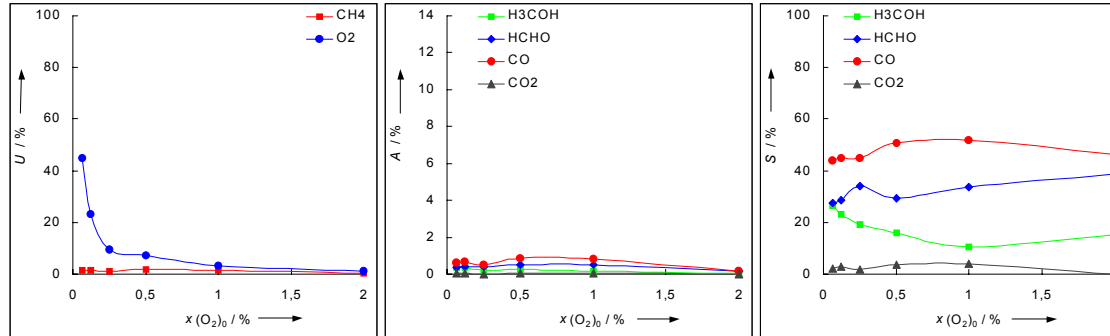
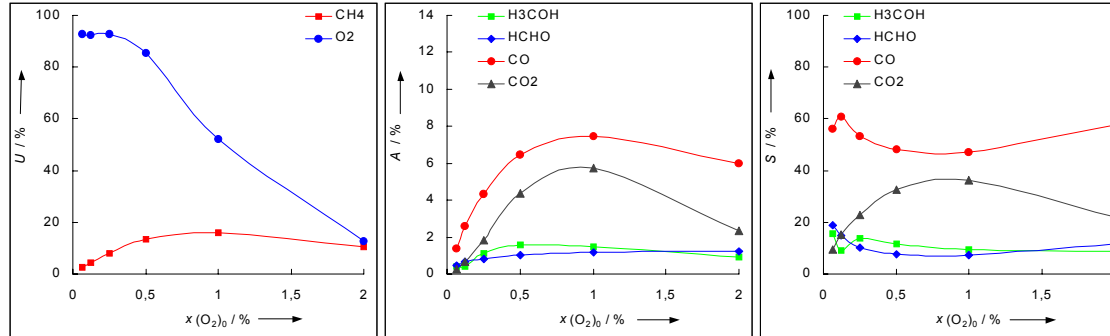


Abbildung 9-50 Unkatalysierte Methanoxidation, $x(\text{O}_2)$ - T -Variation.

T 425 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 50 g min⁻¹
 $x(\text{CH}_4)_0$ 2 %
 $\frac{x(\text{CH}_4)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 32
 $\frac{x(\text{CH}_4)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ bis 1
 τ 3,62 s



T 450 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 50 g min⁻¹
 $x(\text{CH}_4)_0$ 2 %
 $\frac{x(\text{CH}_4)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 32
 $\frac{x(\text{CH}_4)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ bis 1
 τ 2,85 s



T 475 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 50 g min⁻¹
 $x(\text{CH}_4)_0$ 2 %
 $\frac{x(\text{CH}_4)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 32
 $\frac{x(\text{CH}_4)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ bis 1
 τ 2,46 s

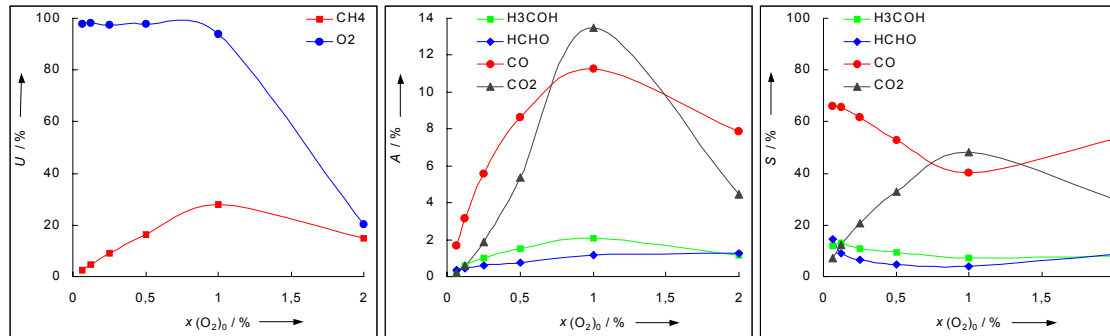
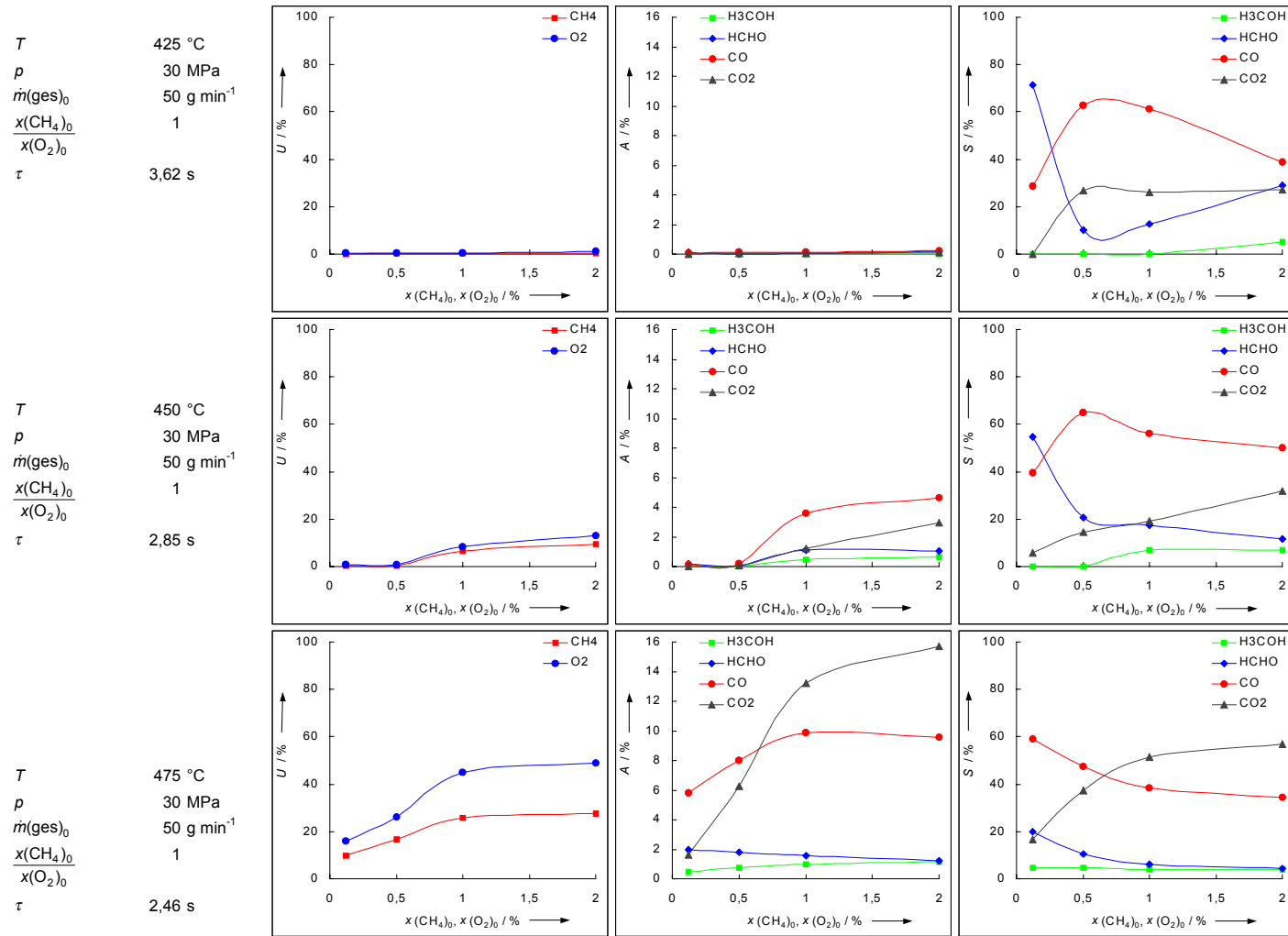


Abbildung 9-51 Unkatalysierte Methanoxidation, $x(\text{CH}_4)$, $x(\text{O}_2)$ - T -Variation.



9.5.3 Tabellen zur heterogen katalysierten Methanoxidation

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{MeOH} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{MeOH} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
375	30	50	0,125	10,7	101,9	0,1	2,5	58,8	33,5	7,8	0,0	0,17	0,10	0,02	0,00
400	30	50	0,125	6,9	102,0	0,2	4,3	54,6	31,1	14,3	0,0	0,17	0,10	0,05	0,00
425	30	50	0,125	3,6	104,2	0,7	12,8	24,7	37,8	35,8	1,6	0,34	0,53	0,50	0,02
450	30	50	0,125	2,9	101,3	4,0	87,8	19,4	14,3	54,8	11,5	1,61	1,18	4,55	0,96
475	30	50	0,125	2,5	99,6	4,5	99,8	11,6	10,6	63,8	13,9	1,09	1,00	5,99	1,31
450	22	50	0,125	1,7	102,5	0,3	5,2	21,2	57,6	21,2	0,0	0,11	0,31	0,11	0,00
450	24	50	0,125	2,0	101,7	1,0	20,3	19,4	34,9	43,5	2,2	0,40	0,72	0,90	0,05
450	26	50	0,125	2,2	102,6	2,4	50,8	18,4	24,7	51,2	5,8	0,92	1,23	2,55	0,29
450	30	50	0,125	2,9	101,3	4,0	87,8	19,4	14,3	54,8	11,5	1,61	1,18	0,11	0,96
450	35	50	0,125	3,9	104,9	4,8	99,8	16,6	8,0	58,4	17,0	1,66	0,80	5,85	1,71
450	30	100	0,125	1,4	101,0	1,9	38,3	21,3	28,6	45,7	4,4	1,72	2,31	3,70	0,35
450	30	50	0,125	2,9	101,3	4,0	87,8	19,4	14,3	54,8	11,5	1,61	1,18	0,11	0,96
450	30	25	0,125	5,7	107,4	4,8	99,7	13,9	8,4	61,5	16,2	0,69	0,42	3,05	0,81
450	30	50	1	2,9	103,7	11,4	36,8	13,7	8,9	50,8	26,6	3,23	2,11	12,04	6,31
450	30	50	0,125	2,9	101,3	4,0	87,8	19,4	14,3	54,8	11,5	1,61	1,18	0,11	0,96
450	30	50	0,0625	2,9	102,3	2,5	91,1	21,0	18,7	52,4	7,8	1,09	0,97	2,72	0,41

Tabelle 9-45 Heterogen katalysierte Methanoxidation, ohne Katalysator, $x(\text{CH}_4) = 2\%$ (mol mol⁻¹)

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{MeOH} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{MeOH} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
375	30	50	0,125	10,5	100,6	0,2	1,1	71,0	12,1	16,9	0,0	0,29	0,05	0,07	0,00
400	30	50	0,125	6,7	100,3	0,3	2,4	69,2	19,0	11,8	0,0	0,41	0,11	0,07	0,00
425	30	50	0,125	3,5	101,7	0,2	2,2	59,5	21,6	18,9	0,0	0,29	0,11	0,09	0,00
450	30	50	0,125	2,8	103,6	2,2	43,1	23,3	22,3	48,2	6,2	1,11	1,06	2,30	0,30
475	30	50	0,125	2,4	101,4	4,4	93,6	16,2	14,5	56,9	12,4	1,53	1,36	5,35	1,17
450	22	50	0,125	1,7	101,3	0,1	2,3	59,1	25,2	15,6	0,0	0,18	0,08	0,05	0,00
450	24	50	0,125	1,9	105,5	0,2	2,2	52,9	31,1	16,0	0,0	0,23	0,14	0,07	0,00
450	26	50	0,125	2,2	103,1	0,3	3,3	34,8	37,1	28,1	0,0	0,23	0,25	0,19	0,00
450	30	50	0,125	2,8	103,6	2,2	43,1	23,3	22,3	48,2	6,2	1,11	1,06	0,05	0,30
450	35	50	0,125	3,8	105,9	4,6	96,3	19,9	13,0	53,7	13,4	1,94	1,27	5,22	1,31
450	30	100	0,125	1,4	103,3	0,1	0,8	21,1	44,9	34,0	0,0	0,12	0,25	0,19	0,00
450	30	50	0,125	2,8	103,6	2,2	43,1	23,3	22,3	48,2	6,2	1,11	1,06	0,05	0,30
450	30	25	0,125	5,6	105,6	4,2	88,9	16,4	12,8	56,8	14,0	0,73	0,57	2,54	0,62
450	30	50	1	2,8	106,5	2,3	7,7	11,7	23,7	55,7	9,0	0,58	1,17	2,75	0,44
450	30	50	0,125	2,8	103,6	2,2	43,1	23,3	22,3	48,2	6,2	1,11	1,06	0,05	0,30
450	30	50	0,0625	2,8	103,3	1,2	44,4	20,4	30,2	45,0	4,3	0,53	0,78	1,17	0,11

Tabelle 9-46 Heterogen katalysierte Methanoxidation, Inconel[®] 625-Späne, $x(\text{CH}_4) = 2\%$ (mol mol⁻¹)

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{MeOH} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{MeOH} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
375	30	50	0,125	10,0	103,7	0,1	1,9	0,0	21,1	78,9	0,0	0,00	0,04	0,15	0,00
400	30	50	0,125	6,4	100,2	0,2	3,3	16,8	43,1	40,0	0,0	0,06	0,16	0,15	0,00
425	30	50	0,125	3,4	106,9	0,2	3,1	13,0	55,5	31,4	0,0	0,06	0,26	0,15	0,00
450	30	50	0,125	2,6	102,1	1,6	32,2	17,1	31,1	45,9	6,0	0,62	1,13	1,66	0,22
475	30	50	0,125	2,3	102,8	4,1	89,5	11,4	16,8	58,1	13,7	1,05	1,54	5,34	1,26
450	22	50	0,125	1,6	99,6	0,1	4,3	0,0	29,2	70,8	0,0	0,00	0,06	0,14	0,00
450	24	50	0,125	1,8	101,9	0,1	4,3	0,0	33,4	66,6	0,0	0,00	0,07	0,14	0,00
450	26	50	0,125	2,1	104,5	0,2	3,0	14,2	34,8	51,0	0,0	0,06	0,15	0,22	0,00
450	30	50	0,125	2,6	102,1	1,6	32,2	17,1	31,1	45,9	6,0	0,62	1,13	0,14	0,22
450	35	50	0,125	3,6	101,6	3,3	68,4	18,4	21,3	49,9	10,4	1,36	1,57	3,68	0,77
450	30	100	0,125	1,3	103,1	0,2	3,2	14,0	41,8	44,2	0,0	0,12	0,37	0,39	0,00
450	30	50	0,125	2,6	102,1	1,6	32,2	17,1	31,1	45,9	6,0	0,62	1,13	0,14	0,22
450	30	25	0,125	5,3	110,3	3,9	80,4	15,7	16,5	54,6	13,2	0,68	0,71	2,37	0,57
450	30	50	1	2,6	108,0	2,8	6,1	9,8	25,1	54,9	10,2	0,61	1,55	3,39	0,63
450	30	50	0,125	2,6	102,1	1,6	32,2	17,1	31,1	45,9	6,0	0,62	1,13	0,14	0,22
450	30	50	0,0625	2,6	104,2	0,6	16,3	18,5	42,0	34,1	5,4	0,25	0,56	0,46	0,07

Tabelle 9-47 Heterogen katalysierte Methanoxidation, Cu-Bleche, $x(\text{CH}_4) = 2\%$ (mol mol⁻¹)

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{MeOH} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{MeOH} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
375	30	50	0,125	10,0	103,6	0,0	0,6	0,0	0,0	100,0	0,0	0,00	0,00	0,10	0,00
400	30	50	0,125	6,4	102,1	0,1	1,4	24,1	28,3	47,6	0,0	0,06	0,07	0,12	0,00
425	30	50	0,125	3,4	102,6	0,2	2,2	52,0	22,2	20,6	5,2	0,24	0,10	0,10	0,02
450	30	50	0,125	2,7	101,5	2,3	45,6	20,7	23,8	47,6	7,9	1,04	1,20	2,39	0,40
475	30	50	0,125	2,3	104,2	4,1	91,4	12,7	14,5	58,0	14,8	1,16	1,33	5,32	1,36
450	22	50	0,125	1,6	105,6	0,1	0,3	0,0	0,0	80,0	20,0	0,00	0,00	0,10	0,02
450	24	50	0,125	1,8	102,1	0,1	0,4	0,0	4,2	79,8	16,0	0,00	0,01	0,12	0,02
450	26	50	0,125	2,1	103,3	0,2	2,9	13,2	33,7	42,5	10,6	0,06	0,16	0,20	0,05
450	30	50	0,125	2,7	101,5	2,3	45,6	20,7	23,8	47,6	7,9	1,04	1,20	0,10	0,40
450	35	50	0,125	3,6	103,6	4,5	96,1	17,9	12,3	52,6	17,1	1,78	1,22	5,21	1,70
450	30	100	0,125	1,3	106,2	0,3	4,6	41,9	25,0	23,1	9,9	0,61	0,37	0,34	0,14
450	30	50	0,125	2,7	101,5	2,3	45,6	20,7	23,8	47,6	7,9	1,04	1,20	0,10	0,40
450	30	25	0,125	5,3	107,4	4,2	92,6	16,4	10,0	54,6	19,0	0,76	0,46	2,54	0,89
450	30	50	1	2,7	105,6	3,6	9,9	12,0	19,6	55,2	13,3	0,96	1,57	4,42	1,06
450	30	50	0,125	2,7	101,5	2,3	45,6	20,7	23,8	47,6	7,9	1,04	1,20	0,10	0,40
450	30	50	0,0625	2,7	104,5	1,4	49,0	19,5	25,9	45,5	9,1	0,61	0,81	1,43	0,29

Tabelle 9-48 Heterogen katalysierte Methanoxidation, Ag/Cu-Bleche, $x(\text{CH}_4) = 2\%$ (mol mol⁻¹)

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	U_{MeOH} / %	U_{O_2} / %	S_{MeOH} / %	S_{HCHO} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	RZA_{MeOH} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{HCHO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO} / mol h ⁻¹ L ⁻¹	RZA_{CO_2} / mol h ⁻¹ L ⁻¹
375	30	50	0,125	7,7	105,8	0,6	9,8	4,3	1,4	6,9	87,4	0,08	0,03	0,13	1,62
400	30	50	0,125	4,9	103,5	0,6	7,8	4,3	3,6	6,8	85,3	0,08	0,07	0,13	1,60
425	30	50	0,125	2,6	104,6	0,7	9,4	7,6	4,9	9,1	78,5	0,16	0,10	0,19	1,66
450	30	50	0,125	2,0	102,9	0,8	11,9	6,7	5,7	8,0	79,6	0,16	0,14	0,19	1,90
475	30	50	0,125	1,8	103,1	1,7	35,2	4,8	14,3	8,7	72,2	0,24	0,72	0,44	3,63
450	22	50	0,125	1,2	105,3	0,6	4,1	0,0	0,0	11,1	88,9	0,00	0,00	0,19	1,54
450	24	50	0,125	1,4	104,8	0,6	7,9	0,0	1,0	9,3	89,7	0,00	0,02	0,16	1,53
450	26	50	0,125	1,6	105,7	0,7	7,3	4,1	2,2	9,9	83,9	0,08	0,04	0,19	1,65
450	30	50	0,125	2,0	102,9	0,8	11,9	6,7	5,7	8,0	79,6	0,16	0,14	0,19	1,90
450	35	50	0,125	2,8	102,9	1,3	24,0	6,3	8,8	7,6	77,3	0,24	0,33	0,29	2,93
450	30	100	0,125	1,0	102,7	0,6	7,3	0,0	2,9	10,6	86,5	0,00	0,10	0,38	3,11
450	30	50	0,125	2,0	102,9	0,8	11,9	6,7	5,7	8,0	79,6	0,16	0,14	0,19	1,90
450	30	25	0,125	4,1	103,8	1,1	17,9	5,1	4,7	9,6	80,7	0,08	0,07	0,15	1,26
450	30	50	1	2,0	111,1	2,3	8,6	3,5	7,0	5,8	83,7	0,24	0,47	0,39	5,64
450	30	50	0,125	2,0	102,9	0,8	11,9	6,7	5,7	8,0	79,6	0,16	0,14	0,19	1,90
450	30	50	0,0625	2,0	104,0	0,4	0,9	0,0	0,0	20,5	79,5	0,00	0,00	0,25	0,96

Tabelle 9-49 Heterogen katalysierte Methanoxidation, geträgerter Pd-Katalysator, $x(\text{CH}_4) = 2\%$ (mol mol⁻¹)

9.5.4 Grafiken zur heterogen katalysierten Methanoxidation

Abbildung 9-52 Heterogen katalysierte Methanoxidation, Variation der Temperatur.

p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 50 g min⁻¹
 $x(\text{CH}_4)_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{CH}_4)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 16

	ohne	Inconel	Cu	Ag/Cu	Pd getr.
$m(\text{Kat})_0$	0	3,002	10,031	9,999	3,000 g
τ von	10,72	10,48	9,97	10,05	7,67 s
bis	2,46	2,41	2,29	2,31	1,76 s
RZ	17,27	16,89	16,06	16,19	12,37 L s mol ⁻¹

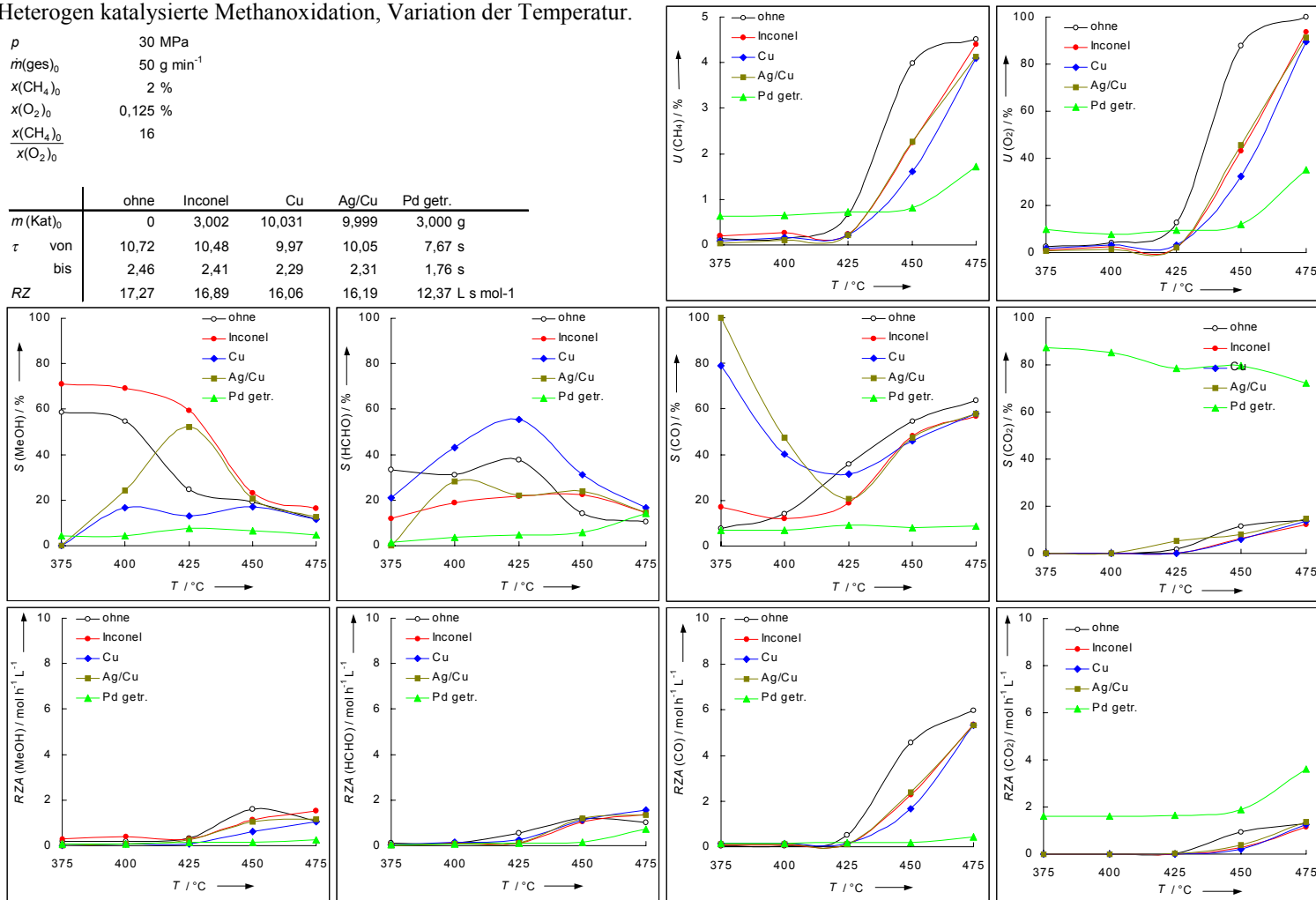


Abbildung 9-53 Heterogen katalysierte Methanoxidation, Variation des Druckes.

T 450 °C
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 50 g min⁻¹
 $x(\text{CH}_4)_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{CH}_4)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 16

	ohne	Inconel	Cu	Ag/Cu	Pd getr.
$m(\text{Kat})_0$	0	3,002	10,031	9,999	3,000 g
τ von	1,73	1,69	1,61	1,62	1,24 s
bis	3,87	3,79	3,60	3,63	2,77 s
RZ	17,27	16,89	16,06	16,19	12,37 L s mol ⁻¹

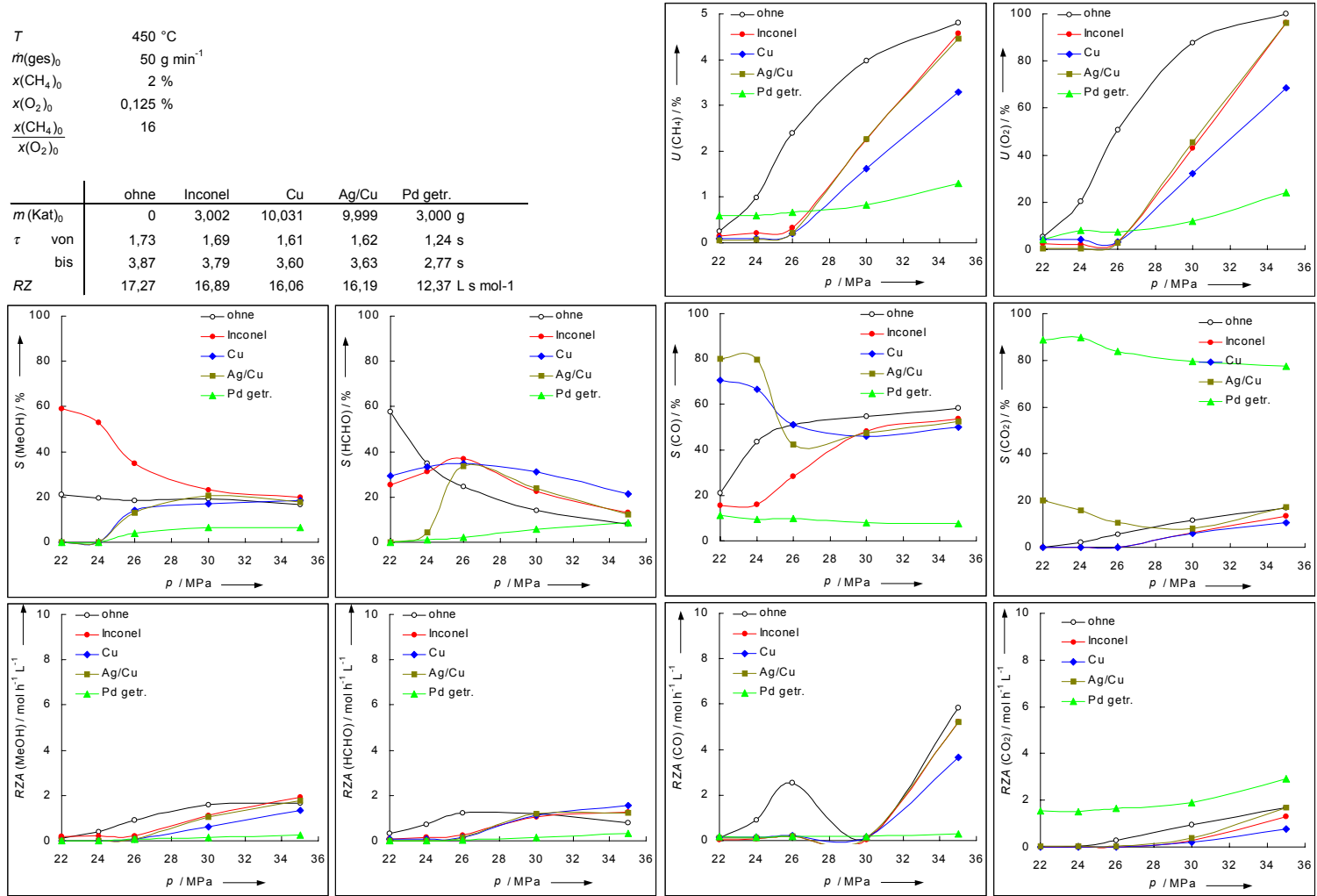


Abbildung 9-54 Heterogen katalysierte Methanoxidation, Variation des Gesamtmassenstromes.

T 450 °C
 p 30 MPa
 $x(\text{CH}_4)_0$ 2 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,125 %
 $\frac{x(\text{CH}_4)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 16

	ohne	Inconel	Cu	Ag/Cu	Pd getr.
$m(\text{Kat})_0$	0	3,002	10,031	9,999	3,000 g
τ von	1,43	1,39	1,32	1,34	1,02 s
bis	5,70	5,57	5,30	5,34	4,08 s
RZ von	8,64	8,44	8,03	8,10	6,18 L s mol ⁻¹
bis	34,55	33,78	32,12	32,39	24,73 L s mol ⁻¹

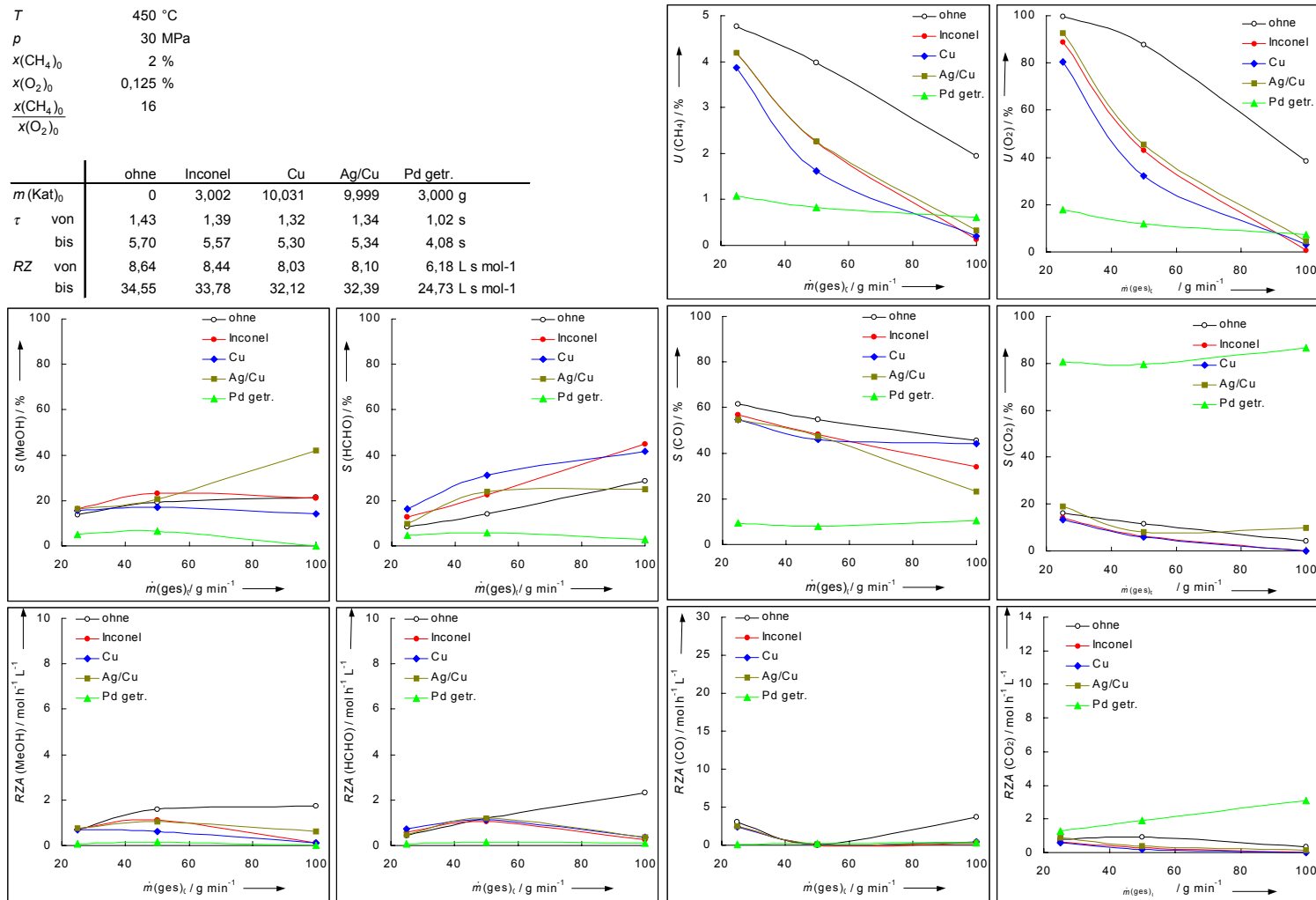


Abbildung 9-55 Heterogen katalysierte Methanoxidation, Variation des Methan-Sauerstoff-Verhältnisses.

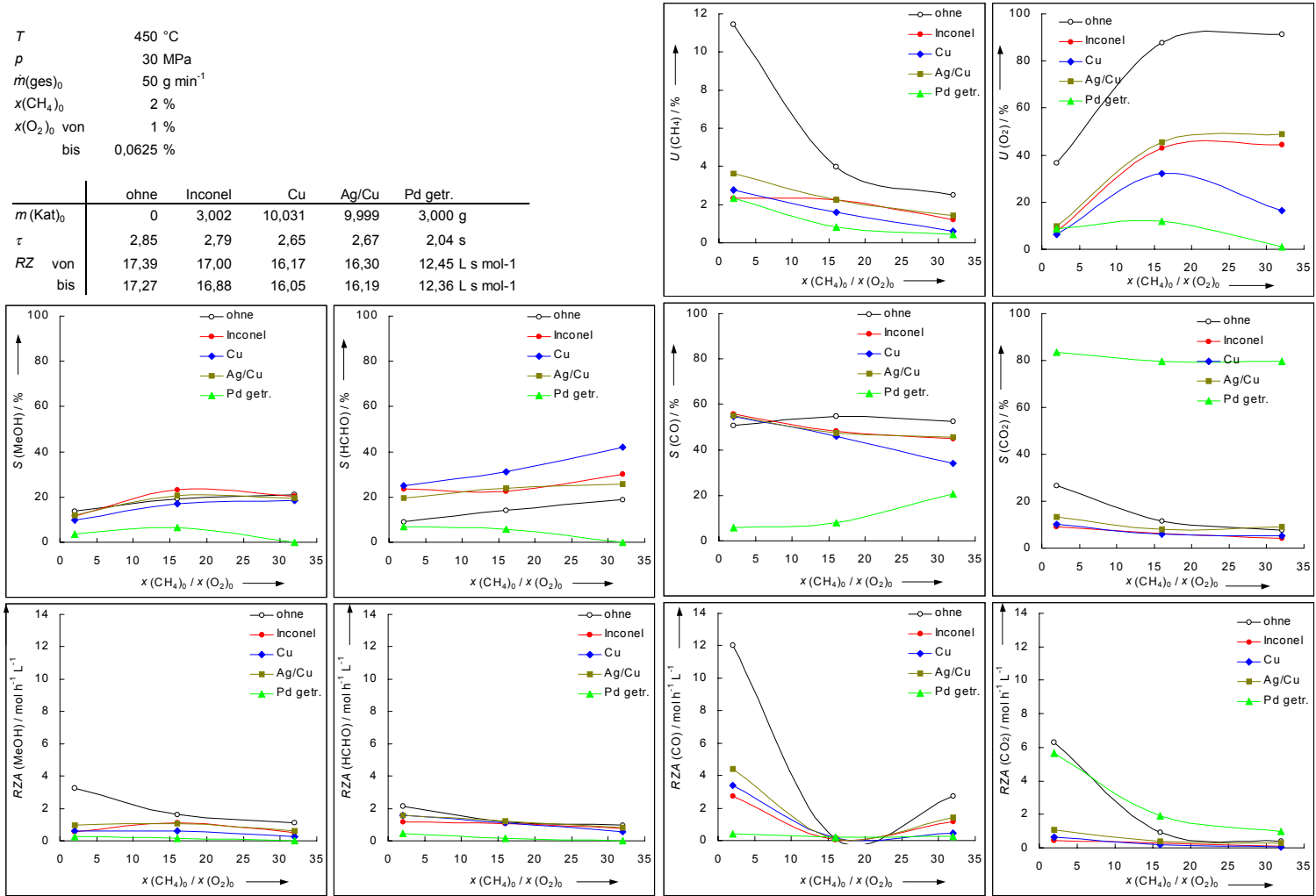
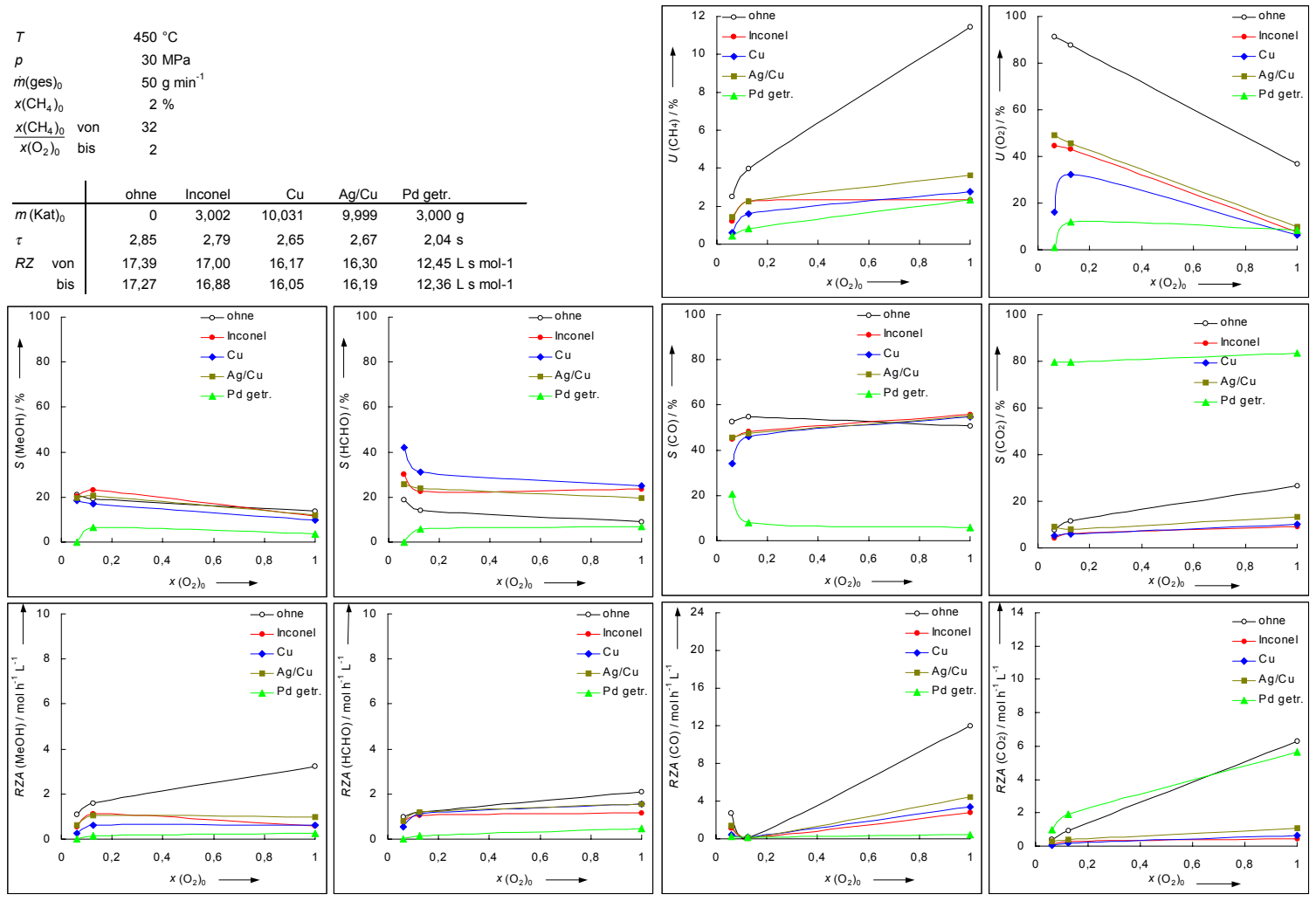


Abbildung 9-56 Heterogen katalysierte Methanoxidation, Variation der Sauerstoffkonzentration.



9.6 Ergebnisse der Partialoxidation von Propen

9.6.1 Tabellen zur unkatalysierten Propenoxidation

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	$U_{C_3H_6}$ / %	U_{O_2} / %	S_{CH_4} / %	S_{MeOH} / %	S_{HCHO} / %	S_{AS} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	$S_{C_1(\text{gesamt})}$ / %
300**	30	100	7,2	105,0	41,2	100,0	0,6	1,3	2,8	6,2	3,7	5,9	20,6
325**	30	100	6,8	92,4	51,8	100,0	0,9	1,2	2,9	3,5	4,6	5,2	18,3
350**	30	100	6,2	87,4	54,6	100,0	1,2	1,2	3,5	2,1	6,5	5,0	19,5
375**	30	100	5,4	85,5	54,5	100,0	1,6	1,5	4,1	1,6	8,8	4,7	22,3
400*	30	100	3,4	94,8	45,3	100,0	2,6	3,6	5,9	1,6	14,3	4,7	32,7
425*	30	100	1,8	101,5	38,7	100,0	3,5	5,0	7,7	2,0	20,7	4,4	43,4
450	30	100	1,4	94,6	43,7	100,0	3,7	3,9	7,0	1,4	19,5	3,3	38,8
475	30	100	1,2	96,1	42,4	100,0	4,8	3,0	6,8	1,3	21,8	3,2	40,9
425	20	100	0,8	100,0	35,9	100,0	4,5	5,5	9,1	1,4	23,8	3,7	48,1
425	22	100	1,0	93,4	40,2	100,0	3,5	5,0	7,2	1,4	21,8	3,5	42,4
425	24	100	1,1	101,7	36,0	100,0	4,5	5,6	8,8	1,1	23,7	3,9	47,6
425*	26	100	1,3	96,0	42,0	100,0	3,6	4,7	7,2	1,2	20,1	3,6	40,4
425*	28	100	1,5	97,6	40,5	100,0	3,5	4,7	7,4	1,4	20,4	4,0	41,5
425*	30	100	1,8	101,5	38,7	100,0	3,5	5,0	7,7	2,0	20,7	4,4	43,4
425**	32	100	2,2	94,1	46,1	100,0	3,1	3,8	6,4	1,2	16,8	4,0	35,3
425**	35	100	2,8	92,1	48,0	100,0	2,6	3,0	6,1	1,2	14,5	4,2	31,6

Tabelle 9-50 Unkatalysierte Propenoxidation, T - \dot{m} -Variation und p - \dot{m} -Variation, $x(C_3H_6) = 1$, $x(O_2) = 0,5$, Ergebnisse der C_1 -Produkte (* Flüssigphase trüb, ** 2. Phase).

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	$U_{C_3H_6}$ / %	U_{O_2} / %	$S_{C_2H_6}$ / %	$S_{C_2H_4}$ / %	S_{EtOH} / %	S_{EO} / %	S_{ED} / %	S_{AcH} / %	S_{ES} / %	$S_{C_2(\text{gesamt})}$ / %
300**	30	100	7,2	105,0	41,2	100,0	0,2	0,5	0,4	0,2	0,3	18,8	4,7	25,0
325**	30	100	6,8	92,4	51,8	100,0	0,2	0,7	0,5	0,3	0,3	15,0	3,3	20,1
350**	30	100	6,2	87,4	54,6	100,0	0,3	1,0	0,4	0,4	0,5	14,4	2,4	19,1
375**	30	100	5,4	85,5	54,5	100,0	0,4	1,3	0,3	0,5	0,7	14,7	1,8	19,4
400*	30	100	3,4	94,8	45,3	100,0	0,7	2,2	0,4	0,9	1,4	18,6	1,1	24,6
425*	30	100	1,8	101,5	38,7	100,0	0,9	2,9	0,5	1,2	2,3	20,2	0,6	27,6
450	30	100	1,4	94,6	43,7	100,0	1,0	3,1	0,3	1,3	1,9	16,3	0,4	23,3
475	30	100	1,2	96,1	42,4	100,0	1,3	4,0	0,3	1,6	1,8	15,5	0,4	23,6
425	20	100	0,8	100,0	35,9	100,0	1,2	3,8	0,4	1,5	2,0	19,7	0,5	28,0
425	22	100	1,0	93,4	40,2	100,0	0,9	2,9	0,3	1,2	1,9	14,6	0,5	21,5
425	24	100	1,1	101,7	36,0	100,0	1,2	3,8	0,4	1,5	2,2	21,0	0,6	29,5
425*	26	100	1,3	96,0	42,0	100,0	0,9	3,0	0,3	1,2	1,9	17,7	0,5	24,8
425*	28	100	1,5	97,6	40,5	100,0	0,9	3,0	0,3	1,2	2,1	18,1	0,6	25,3
425*	30	100	1,8	101,5	38,7	100,0	0,9	2,9	0,5	1,2	2,3	20,2	0,6	27,6
425**	32	100	2,2	94,1	46,1	100,0	0,8	2,6	0,3	1,1	1,8	16,7	0,6	23,1
425**	35	100	2,8	92,1	48,0	100,0	0,7	2,1	0,3	0,9	1,6	16,9	0,7	22,5

Tabelle 9-51 Unkatalysierte Propenoxidation, $T - \dot{m}$ -Variation und $p - \dot{m}$ -Variation, $x(C_3H_6) = 1$, $x(O_2) = 0,5$, Ergebnisse der C_2 -Produkte (* Flüssigphase trüb, ** 2. Phase).

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	$U_{C_3H_6}$ / %	U_{O_2} / %	$S_{C_3H_8}$ / %	S_{1-PrOH} / %	S_{2-PrOH} / %	S_{PA} / %	S_{AcMe} / %	S_{AlIOH} / %	S_{PD} / %	$S_{C_3(\text{gesamt})}$ / %
300**	30	100	7,2	105,0	41,2	100,0	0,8	1,5	9,9	0,9	9,2	1,0	43,2	65,7
325**	30	100	6,8	92,4	51,8	100,0	1,1	1,5	8,3	1,1	6,9	0,7	27,2	45,7
350**	30	100	6,2	87,4	54,6	100,0	1,4	1,5	6,9	1,3	5,7	0,7	20,5	36,6
375**	30	100	5,4	85,5	54,5	100,0	2,4	1,3	4,5	1,3	4,3	0,7	16,7	28,9
400*	30	100	3,4	94,8	45,3	100,0	4,5	1,4	2,4	1,2	3,2	1,0	16,9	26,1
425*	30	100	1,8	101,5	38,7	100,0	6,4	1,3	2,0	1,3	3,3	1,5	16,2	25,6
450	30	100	1,4	94,6	43,7	100,0	5,9	0,9	1,8	1,0	2,3	1,2	11,4	18,8
475	30	100	1,2	96,1	42,4	100,0	6,6	0,9	1,9	1,1	2,5	1,3	10,6	18,4
425	20	100	0,8	100,0	35,9	100,0	4,2	0,9	1,5	0,9	2,4	1,4	11,4	18,6
425	22	100	1,0	93,4	40,2	100,0	3,3	0,9	1,3	0,8	1,7	1,0	9,8	15,5
425	24	100	1,1	101,7	36,0	100,0	4,6	1,1	2,3	1,1	2,8	1,4	13,1	21,8
425*	26	100	1,3	96,0	42,0	100,0	4,7	1,0	2,0	0,9	2,4	1,2	12,0	19,6
425*	28	100	1,5	97,6	40,5	100,0	5,1	1,0	2,1	1,0	2,5	1,2	13,5	21,3
425*	30	100	1,8	101,5	38,7	100,0	6,4	1,3	2,0	1,3	3,3	1,5	16,2	25,6
425**	32	100	2,2	94,1	46,1	100,0	5,3	1,1	2,1	1,0	2,4	1,1	15,1	22,8
425**	35	100	2,8	92,1	48,0	100,0	4,8	1,2	2,1	1,2	2,4	1,1	15,9	23,9

Tabelle 9-52 Unkatalysierte Propenoxidation, $T - \dot{m}$ -Variation und $p - \dot{m}$ -Variation, $x(C_3H_6) = 1$, $x(O_2) = 0,5$, Ergebnisse der C_3 -Produkte (* Flüssigphase trüb, ** 2. Phase).

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	$U_{C_3H_6}$ / %	U_{O_2} / %	S_{CH_4} / %	S_{MeOH} / %	S_{HCHO} / %	S_{AS} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	$S_{C_1(\text{gesamt})}$ / %
300**	30	240,3	3,0	100,5	34,7	100,0	0,6	2,9	1,8	8,4	2,6	3,6	19,9
325**	30	225,2	3,0	83,4	53,2	100,0	0,9	2,0	1,1	5,0	3,8	3,5	16,4
350**	30	206,2	3,0	81,9	56,1	100,0	1,4	2,2	2,1	3,3	6,2	4,4	19,5
375**	30	178,7	3,0	84,0	53,0	100,0	2,1	2,5	3,6	1,9	8,8	4,7	23,7
400**	30	114,6	3,0	90,2	46,9	100,0	2,4	3,3	5,4	1,5	14,3	4,7	31,6
425*	30	60,4	3,0	87,5	49,8	100,0	2,9	3,4	5,7	1,3	16,4	3,8	33,5
450	30	47,5	3,0	91,9	47,7	100,0	4,4	3,1	6,3	1,1	18,4	3,5	36,8
425	20	27,9	3,0	104,5	37,0	96,3	6,1	4,6	9,0	1,2	28,6	5,1	54,6
425	22	32,4	3,0	98,1	39,4	98,9	5,0	4,8	7,5	1,1	24,7	4,6	47,7
425	24	37,6	3,0	105,0	33,3	100,0	5,0	5,6	8,9	1,3	31,0	5,6	57,5
425*	28	51,2	3,0	99,5	37,7	100,0	3,8	4,6	7,9	1,4	20,9	4,3	42,8
425*	30	60,4	3,0	87,5	49,8	100,0	2,9	3,4	5,7	1,3	16,4	3,8	33,5
425**	32	71,9	3,0	96,3	41,1	100,0	3,0	3,7	7,1	1,3	17,7	4,7	37,4
425**	35	93,4	3,0	90,0	48,3	100,0	2,6	2,9	5,8	1,1	14,7	4,7	31,8

Tabelle 9-53 Unkatalysierte Propenoxidation, T - τ -Variation und p - τ -Variation, $x(C_3H_6) = 1$, $x(O_2) = 0,5$, Ergebnisse der C₁-Produkte (* Flüssigphase trüb, ** 2. Phase).

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	$U_{C_3H_6}$ / %	U_{O_2} / %	$S_{C_2H_6}$ / %	$S_{C_2H_4}$ / %	S_{EtOH} / %	S_{EO} / %	S_{ED} / %	S_{AcH} / %	S_{ES} / %	$S_{C_2(\text{gesamt})}$ / %
300**	30	240,3	3,0	100,5	34,7	100,0	0,2	0,5	0,8	0,2	0,4	9,9	4,4	16,2
325**	30	225,2	3,0	83,4	53,2	100,0	0,2	0,8	0,8	0,3	0,3	7,5	4,1	13,8
350**	30	206,2	3,0	81,9	56,1	100,0	0,4	1,1	0,5	0,5	0,4	9,7	2,7	15,0
375**	30	178,7	3,0	84,0	53,0	100,0	0,5	1,7	0,4	0,7	0,7	11,5	1,9	17,0
400**	30	114,6	3,0	90,2	46,9	100,0	0,6	2,0	0,3	0,8	1,4	14,0	1,0	19,6
425*	30	60,4	3,0	87,5	49,8	100,0	0,8	2,5	0,2	1,0	1,7	12,4	0,5	18,3
450	30	47,5	3,0	91,9	47,7	100,0	1,1	3,6	0,2	1,5	1,7	13,7	0,5	21,3
425	20	27,9	3,0	104,5	37,0	96,3	1,6	5,1	0,3	2,1	2,1	19,1	0,5	29,2
425	22	32,4	3,0	98,1	39,4	98,9	1,3	4,2	0,3	1,7	2,0	15,1	0,5	23,8
425	24	37,6	3,0	105,0	33,3	100,0	1,3	4,2	0,3	1,7	2,4	18,4	0,6	27,7
425*	28	51,2	3,0	99,5	37,7	100,0	1,0	3,1	0,3	1,3	2,3	17,5	0,6	25,2
425*	30	60,4	3,0	87,5	49,8	100,0	0,8	2,5	0,2	1,0	1,7	12,4	0,5	18,3
425**	32	71,9	3,0	96,3	41,1	100,0	0,8	2,5	0,2	1,0	1,9	16,0	0,7	22,3
425**	35	93,4	3,0	90,0	48,3	100,0	0,7	2,2	0,2	0,9	1,5	13,4	0,8	19,0

Tabelle 9-54 Unkatalysierte Propenoxidation, T - τ -Variation und p - τ -Variation, $x(C_3H_6) = 1$, $x(O_2) = 0,5$, Ergebnisse der C_2 -Produkte (* Flüssigphase trüb, ** 2. Phase).

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	τ / s	Wf_C / %	$U_{C_3H_6}$ / %	U_{O_2} / %	$S_{C_3H_8}$ / %	S_{1-PrOH} / %	S_{2-PrOH} / %	S_{PA} / %	S_{AcMe} / %	S_{AlIOH} / %	S_{PD} / %	$S_{C_3(\text{gesamt})}$ / %
300**	30	240,3	3,0	100,5	34,7	100,0	1,2	6,0	7,8	0,6	4,3	1,3	44,2	64,1
325**	30	225,2	3,0	83,4	53,2	100,0	1,3	3,6	4,9	0,7	3,3	0,5	24,0	37,1
350**	30	206,2	3,0	81,9	56,1	100,0	1,7	2,8	5,0	1,0	3,3	0,7	18,3	31,1
375**	30	178,7	3,0	84,0	53,0	100,0	2,8	1,6	3,2	1,1	3,0	0,7	15,9	25,6
400**	30	114,6	3,0	90,2	46,9	100,0	4,1	1,4	1,7	1,1	2,2	1,0	15,8	23,2
425*	30	60,4	3,0	87,5	49,8	100,0	4,7	0,9	1,3	0,8	1,6	0,9	12,3	17,7
450	30	47,5	3,0	91,9	47,7	100,0	6,6	0,7	1,2	1,0	1,5	1,1	11,8	17,3
425	20	27,9	3,0	104,5	37,0	96,3	6,0	1,4	1,7	1,2	1,9	1,5	13,0	20,7
425	22	32,4	3,0	98,1	39,4	98,9	5,4	0,8	1,4	0,9	1,8	1,2	11,0	17,1
425	24	37,6	3,0	105,0	33,3	100,0	7,0	1,1	1,8	1,2	2,3	1,4	13,7	21,5
425*	28	51,2	3,0	99,5	37,7	100,0	6,0	1,3	1,8	1,2	2,1	1,4	15,9	23,7
425*	30	60,4	3,0	87,5	49,8	100,0	4,7	0,9	1,3	0,8	1,6	0,9	12,3	17,7
425**	32	71,9	3,0	96,3	41,1	100,0	5,7	1,2	1,7	1,2	1,9	1,2	17,5	24,8
425**	35	93,4	3,0	90,0	48,3	100,0	5,1	1,1	1,6	1,1	1,8	1,1	15,9	22,6

Tabelle 9-55 Unkatalysierte Propenoxidation, T - τ -Variation und p - τ -Variation, $x(C_3H_6) = 1$, $x(O_2) = 0,5$, Ergebnisse der C_3 -Produkte (* Flüssigphase trüb, ** 2. Phase).

T / °C	$x_{\text{C}_3\text{H}_6}$ / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	$U_{\text{C}_3\text{H}_6}$ / %	U_{O_2} / %	S_{CH_4} / %	S_{MeOH} / %	S_{HCHO} / %	S_{AS} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	$S_{\text{C}_1(\text{gesamt})}$ / %
425	0,5	0,5	1,8	96,6	70,1	100,0	4,8	5,3	5,4	1,6	26,5	7,6	51,2
425*	1	0,5	1,8	97,1	41,2	100,0	3,1	4,1	7,1	1,7	19,3	4,1	39,4
425**	2	0,5	1,8	97,3	24,4	100,0	2,4	2,0	8,0	1,9	13,5	2,7	30,3
425**	4	0,5	1,8	100,3	11,3	100,0	2,0	3,6	9,8	1,8	10,8	2,4	30,3
450	0,5	0,5	1,4	104,6	63,5	100,0	6,4	4,8	6,7	1,5	31,9	7,3	58,6
450	1	0,5	1,4	94,6	43,7	100,0	3,7	3,9	7,0	1,4	19,5	3,3	38,8
450**	2	0,5	1,4	96,0	25,4	100,0	2,7	3,0	7,6	1,3	14,1	2,2	30,8
450**	4	0,5	1,4	95,2	16,3	100,0	1,6	1,9	7,0	1,2	8,4	1,5	21,5
475	0,5	0,5	1,2	104,7	62,2	100,0	7,9	2,9	6,0	1,2	34,6	7,0	59,6
475	1	0,5	1,2	96,1	42,4	100,0	4,8	3,0	6,8	1,3	21,8	3,2	40,9
475**	2	0,5	1,2	93,4	28,2	100,0	2,8	2,2	6,7	1,4	13,3	1,8	28,2
475**	4	0,5	1,2	98,5	12,9	100,0	2,4	2,1	8,6	1,6	11,0	1,7	27,4

Tabelle 9-56 Unkatalysierte Propenoxidation, $x(\text{C}_3\text{H}_6)$ - T -Variation, $p = 30 \text{ MPa}$, $\dot{m}_0(\text{ges.}) = 100 \text{ g min}^{-1}$, Ergebnisse der C_1 -Produkte (* Flüssigphase trüb, ** 2. Phase).

T / °C	$x_{\text{C}_3\text{H}_6}$ / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	$U_{\text{C}_3\text{H}_6}$ / %	U_{O_2} / %	$S_{\text{C}_2\text{H}_6}$ / %	$S_{\text{C}_2\text{H}_4}$ / %	S_{EtOH} / %	S_{EO} / %	S_{ED} / %	S_{AcH} / %	S_{ES} / %	$S_{\text{C}_2(\text{gesamt})}$ / %
425	0,5	0,5	1,8	96,6	70,1	100,0	1,3	4,0	0,3	1,7	2,1	12,3	0,9	21,2
425*	1	0,5	1,8	97,1	41,2	100,0	0,8	2,6	0,3	1,1	2,1	17,8	0,6	24,5
425**	2	0,5	1,8	97,3	24,4	100,0	0,6	2,0	0,3	0,8	1,8	20,3	0,5	25,6
425**	4	0,5	1,8	100,3	11,3	100,0	0,5	1,6	0,5	0,7	1,6	24,2	0,4	28,9
450	0,5	0,5	1,4	104,6	63,5	100,0	1,7	5,4	0,3	2,2	2,2	13,5	0,7	24,4
450	1	0,5	1,4	94,6	43,7	100,0	1,0	3,1	0,3	1,3	1,9	16,3	0,4	23,3
450**	2	0,5	1,4	96,0	25,4	100,0	0,7	2,2	0,3	0,9	1,6	18,6	0,4	24,0
450**	4	0,5	1,4	95,2	16,3	100,0	0,4	1,3	0,3	0,5	1,0	17,0	0,2	20,5
475	0,5	0,5	1,2	104,7	62,2	100,0	2,1	6,6	0,4	2,7	2,0	11,6	0,7	24,0
475	1	0,5	1,2	96,1	42,4	100,0	1,3	4,0	0,3	1,6	1,8	15,5	0,4	23,6
475**	2	0,5	1,2	93,4	28,2	100,0	0,7	2,4	0,3	1,0	1,3	16,9	0,3	22,1
475**	4	0,5	1,2	98,5	12,9	100,0	0,6	2,0	0,1	0,8	1,2	21,2	0,3	25,5

Tabelle 9-57 Unkatalysierte Propenoxidation, $x(\text{C}_3\text{H}_6)$ - T -Variation, $p = 30 \text{ MPa}$, $\dot{m}_0(\text{ges.}) = 100 \text{ g min}^{-1}$, Ergebnisse der C_2 -Produkte (* Flüssigphase trüb, ** 2. Phase).

T / °C	$x_{\text{C}_3\text{H}_6}$ / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	$U_{\text{C}_3\text{H}_6}$ / %	U_{O_2} / %	$S_{\text{C}_3\text{H}_8}$ / %	$S_{1\text{-PrOH}}$ / %	$S_{2\text{-PrOH}}$ / %	S_{PA} / %	S_{AcMe} / %	S_{AlIOH} / %	S_{PD} / %	$S_{\text{C}_3(\text{gesamt})}$ / %
425	0,5	0,5	1,8	96,6	70,1	100,0	4,8	0,6	1,6	0,7	2,5	0,7	10,6	16,7
425*	1	0,5	1,8	97,1	41,2	100,0	5,7	1,0	2,1	1,0	2,7	1,1	14,6	22,5
425**	2	0,5	1,8	97,3	24,4	100,0	6,3	1,5	1,9	1,2	2,3	1,6	17,5	26,0
425**	4	0,5	1,8	100,3	11,3	100,0	9,1	2,8	2,3	1,3	2,3	2,2	22,9	33,8
450	0,5	0,5	1,4	104,6	63,5	100,0	6,0	0,6	1,5	0,9	2,7	0,9	10,1	16,6
450	1	0,5	1,4	94,6	43,7	100,0	5,9	0,9	1,8	1,0	2,3	1,2	11,4	18,8
450**	2	0,5	1,4	96,0	25,4	100,0	6,2	1,4	2,2	1,3	2,3	1,6	13,8	22,5
450**	4	0,5	1,4	95,2	16,3	100,0	6,3	1,6	2,0	0,9	1,7	1,5	13,8	21,5
475	0,5	0,5	1,2	104,7	62,2	100,0	6,3	0,5	1,3	0,9	2,8	0,8	9,1	15,5
475	1	0,5	1,2	96,1	42,4	100,0	6,6	0,9	1,9	1,1	2,5	1,3	10,6	18,4
475**	2	0,5	1,2	93,4	28,2	100,0	6,1	1,2	2,0	1,1	2,3	1,4	11,5	19,5
475**	4	0,5	1,2	98,5	12,9	100,0	8,9	2,0	2,7	1,2	2,6	1,9	15,8	26,2

Tabelle 9-58 Unkatalysierte Propenoxidation, $x(\text{C}_3\text{H}_6)$ - T -Variation, $p = 30$ MPa, $\dot{m}_0(\text{ges.}) = 100$ g min⁻¹, Ergebnisse der C₃-Produkte (* Flüssigphase trüb, ** 2. Phase).

T / °C	$x_{C_3H_6}$ / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	$U_{C_3H_6}$ / %	U_{O_2} / %	S_{CH_4} / %	S_{MeOH} / %	S_{HCHO} / %	S_{AS} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	$S_{C_1 \text{ (gesamt)}}$ / %
425*	1	1	1,8	95,5	69,0	100,0	5,0	5,8	4,6	1,7	25,4	8,4	50,9
425*	1	0,5	1,8	101,5	38,7	100,0	3,5	5,0	7,7	2,0	20,7	4,4	43,4
425	1	0,25	1,8	96,9	24,4	100,0	2,2	1,7	9,2	1,1	13,2	2,3	29,7
425	1	0,125	1,8	97,2	14,7	100,0	1,6	0,7	10,0	1,9	8,3	1,3	23,8
425	1	0,0625	1,8	102,1	4,8	100,0	2,1	0,0	19,6	3,1	9,0	1,8	35,6
425	1	0,03125	1,8	100,4	4,3	100,0	2,3	0,0	31,8	2,6	1,8	1,1	39,6
450	1	1	1,4	104,2	62,6	100,0	5,8	5,9	5,5	1,5	31,7	8,6	59,0
450	1	0,5	1,4	97,3	41,5	100,0	4,0	4,0	7,4	1,8	21,1	3,5	41,8
450	1	0,25	1,4	99,5	21,4	100,0	3,0	1,4	10,6	1,4	15,1	2,2	33,7
450	1	0,125	1,4	102,2	9,2	100,0	2,4	2,1	16,0	1,3	12,3	2,1	36,3
450	1	0,0625	1,4	97,2	9,6	100,0	1,0	0,0	11,4	1,9	4,1	1,0	19,5
450	1	0,03125	1,4	95,0	8,6	94,5	0,7	0,0	7,7	0,9	1,2	0,7	11,2
475	1	1	1,2	100,6	66,3	100,0	6,1	4,4	5,2	1,2	32,0	7,2	56,2
475	1	0,5	1,2	98,7	40,0	100,0	5,1	3,4	7,8	1,2	23,4	3,4	44,3
475	1	0,25	1,2	104,8	15,7	100,0	5,1	0,7	12,8	1,8	22,1	2,8	45,4
475	1	0,125	1,2	102,0	9,2	100,0	3,2	0,0	15,1	3,2	13,4	2,2	37,1
475	1	0,0625	1,2	96,1	10,3	100,0	0,9	0,0	8,5	1,5	3,8	1,1	15,8
475	1	0,03125	1,2	91,7	11,4	85,6	0,3	0,0	4,6	0,5	0,9	0,6	6,9

Tabelle 9-59 Unkatalysierte Propenoxidation, $x(O_2)$ - T -Variation, $p = 30$ MPa, $\dot{m}_0(\text{ges.}) = 100$ g min⁻¹, Ergebnisse der C₁-Produkte (* Flüssigphase trüb, ** 2. Phase).

T / °C	$x_{\text{C}_3\text{H}_6}$ / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_{C} / %	$U_{\text{C}_3\text{H}_6}$ / %	U_{O_2} / %	$S_{\text{C}_2\text{H}_6}$ / %	$S_{\text{C}_2\text{H}_4}$ / %	S_{EtOH} / %	S_{EO} / %	S_{ED} / %	S_{AcH} / %	S_{ES} / %	$S_{\text{C}_2 \text{ (gesamt)}}$ / %
425*	1	1	1,8	95,5	69,0	100,0	1,3	4,2	0,4	1,7	1,9	10,7	1,0	19,8
425*	1	0,5	1,8	101,5	38,7	100,0	0,9	2,9	0,5	1,2	2,3	20,2	0,6	27,6
425	1	0,25	1,8	96,9	24,4	100,0	0,6	1,8	0,2	0,7	2,0	23,4	0,4	28,6
425	1	0,125	1,8	97,2	14,7	100,0	0,4	1,3	0,0	0,5	1,5	24,8	0,3	28,5
425	1	0,0625	1,8	102,1	4,8	100,0	0,5	1,7	0,0	0,7	1,8	48,0	0,4	52,5
425	1	0,03125	1,8	100,4	4,3	100,0	0,6	1,8	0,0	0,7	0,9	29,1	0,2	32,7
450	1	1	1,4	104,2	62,6	100,0	1,5	4,8	0,4	2,0	2,0	11,7	0,8	21,7
450	1	0,5	1,4	97,3	41,5	100,0	1,0	3,3	0,3	1,4	2,0	17,5	0,4	24,9
450	1	0,25	1,4	99,5	21,4	100,0	0,8	2,5	0,3	1,0	2,1	25,4	0,4	31,7
450	1	0,125	1,4	102,2	9,2	100,0	0,6	2,0	0,0	0,8	1,9	38,2	0,5	43,3
450	1	0,0625	1,4	97,2	9,6	100,0	0,3	0,8	0,0	0,3	0,8	23,0	0,3	25,2
450	1	0,03125	1,4	95,0	8,6	94,5	0,2	0,6	0,0	0,3	0,4	13,2	0,2	14,7
475	1	1	1,2	100,6	66,3	100,0	1,6	5,1	0,4	2,1	1,8	10,4	0,6	20,3
475	1	0,5	1,2	98,7	40,0	100,0	1,4	4,3	0,3	1,8	1,8	16,3	0,4	24,9
475	1	0,25	1,2	104,8	15,7	100,0	1,3	4,2	0,2	1,7	2,2	31,5	0,5	40,4
475	1	0,125	1,2	102,0	9,2	100,0	0,8	2,6	0,0	1,1	1,4	35,2	0,5	40,8
475	1	0,0625	1,2	96,1	10,3	100,0	0,2	0,7	0,0	0,3	0,7	20,3	0,3	22,3
475	1	0,03125	1,2	91,7	11,4	85,6	0,1	0,3	0,0	0,1	0,3	8,6	0,2	9,4

Tabelle 9-60 Unkatalysierte Propenoxidation, $x(\text{O}_2)$ - T -Variation, $p = 30 \text{ MPa}$, $\dot{m}_0(\text{ges.}) = 100 \text{ g min}^{-1}$, Ergebnisse der C_2 -Produkte (* Flüssigphase trüb, ** 2. Phase).

T / °C	$x_{\text{C}_3\text{H}_6}$ / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	$U_{\text{C}_3\text{H}_6}$ / %	U_{O_2} / %	$S_{\text{C}_3\text{H}_8}$ / %	$S_{1\text{-PrOH}}$ / %	$S_{2\text{-PrOH}}$ / %	S_{PA} / %	S_{AcMe} / %	S_{AlIOH} / %	S_{PD} / %	$S_{\text{C}_3 \text{ (gesamt)}}$ / %
425*	1	1	1,8	95,5	69,0	100,0	2,8	0,7	1,4	0,7	3,0	0,7	12,1	18,7
425*	1	0,5	1,8	101,5	38,7	100,0	6,4	1,3	2,0	1,3	3,3	1,5	16,2	25,6
425	1	0,25	1,8	96,9	24,4	100,0	5,5	1,3	1,8	1,2	1,9	1,5	15,3	23,0
425	1	0,125	1,8	97,2	14,7	100,0	6,3	1,7	1,0	1,1	2,1	1,5	14,8	22,1
425	1	0,0625	1,8	102,1	4,8	100,0	15,6	4,8	0,0	1,8	3,8	2,6	27,4	40,4
425	1	0,03125	1,8	100,4	4,3	100,0	13,4	3,2	1,5	0,0	1,8	1,2	15,5	23,2
450	1	1	1,4	104,2	62,6	100,0	7,3	0,7	1,0	0,8	3,0	0,8	10,8	17,2
450	1	0,5	1,4	97,3	41,5	100,0	6,3	1,0	1,8	1,2	2,4	1,3	11,9	19,5
450	1	0,25	1,4	99,5	21,4	100,0	6,4	1,5	2,2	1,5	2,3	1,9	15,5	24,8
450	1	0,125	1,4	102,2	9,2	100,0	8,4	3,2	1,7	2,0	2,2	2,8	23,1	35,0
450	1	0,0625	1,4	97,2	9,6	100,0	7,1	1,7	0,0	1,1	1,6	1,5	12,9	18,8
450	1	0,03125	1,4	95,0	8,6	94,5	5,7	0,8	0,5	0,3	0,0	0,7	7,3	9,6
475	1	1	1,2	100,6	66,3	100,0	7,2	0,6	1,5	0,8	2,8	0,8	9,1	15,7
475	1	0,5	1,2	98,7	40,0	100,0	7,0	1,0	1,9	1,3	2,3	1,4	11,3	19,2
475	1	0,25	1,2	104,8	15,7	100,0	9,0	2,1	2,7	2,2	3,2	2,8	21,7	34,8
475	1	0,125	1,2	102,0	9,2	100,0	7,6	2,0	2,6	2,3	2,0	3,1	23,1	35,1
475	1	0,0625	1,2	96,1	10,3	100,0	6,5	1,0	1,2	1,2	0,5	1,6	12,2	17,7
475	1	0,03125	1,2	91,7	11,4	85,6	4,6	0,3	0,3	0,0	0,0	0,5	5,0	6,1

Tabelle 9-61 Unkatalysierte Propenoxidation, $x(\text{O}_2)$ - T -Variation, $p = 30 \text{ MPa}$, $\dot{m}_0(\text{ges.}) = 100 \text{ g min}^{-1}$, Ergebnisse der C_3 -Produkte (* Flüssigphase trüb, ** 2. Phase).

T / °C	$x_{\text{C}_3\text{H}_6}$ / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	$U_{\text{C}_3\text{H}_6}$ / %	U_{O_2} / %	S_{CH_4} / %	S_{MeOH} / %	S_{HCHO} / %	S_{AS} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %	$S_{\text{C}_1(\text{gesamt})}$ / %
425	0,2	0,2	1,8	105,0	63,5	99,8	5,3	5,1	9,2	1,8	30,6	6,1	58,2
425	0,5	0,5	1,8	105,1	65,7	100,0	5,3	6,0	7,3	1,8	26,9	6,5	53,8
425*	1	1	1,8	95,5	69,0	100,0	5,0	5,8	4,6	1,7	25,4	8,4	50,9
425**	2	2	1,8	93,8	72,0	100,0	5,7	5,5	3,6	1,5	23,0	9,8	49,1
450	0,2	0,2	1,4	104,3	63,3	99,2	4,8	3,1	8,6	1,5	36,4	8,1	62,5
450	0,5	0,5	1,4	105,4	65,4	100,0	6,9	4,9	7,0	1,4	30,4	6,6	57,2
450	1	1	1,4	104,2	62,6	100,0	5,8	5,9	5,5	1,5	31,7	8,6	59,0
450**	2	2	1,4	97,0	70,0	100,0	6,0	5,6	4,0	1,4	26,7	9,0	52,6
475	0,2	0,2	1,2	101,7	59,9	99,7	7,1	0,8	7,6	1,2	37,5	7,1	61,3
475	0,5	0,5	1,2	93,3	68,4	100,0	5,4	2,5	5,1	1,0	31,5	6,9	52,4
475	1	1	1,2	100,6	66,3	100,0	6,1	4,4	5,2	1,2	32,0	7,2	56,2
475**	2	2	1,2	93,6	71,7	100,0	5,8	4,8	3,7	1,1	28,2	8,3	51,9

Tabelle 9-62 Unkatalysierte Propenoxidation, $x(\text{C}_3\text{H}_6)$, $x(\text{O}_2)$ - T -Variation, $p = 30 \text{ MPa}$, $\dot{m}_0(\text{ges.}) = 100 \text{ g min}^{-1}$, Ergebnisse der C_1 -Produkte

(* Flüssigphase trüb, ** 2. Phase).

T / °C	$x_{\text{C}_3\text{H}_6}$ / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	$U_{\text{C}_3\text{H}_6}$ / %	U_{O_2} / %	$S_{\text{C}_2\text{H}_6}$ / %	$S_{\text{C}_2\text{H}_4}$ / %	S_{EtOH} / %	S_{EO} / %	S_{ED} / %	S_{AcH} / %	S_{ES} / %	$S_{\text{C}_2(\text{gesamt})}$ / %
425	0,2	0,2	1,8	105,0	63,5	99,8	1,4	4,4	0,0	1,8	2,5	16,4	0,9	26,1
425	0,5	0,5	1,8	105,1	65,7	100,0	1,4	4,4	0,3	1,8	2,4	15,7	0,9	25,5
425*	1	1	1,8	95,5	69,0	100,0	1,3	4,2	0,4	1,7	1,9	10,7	1,0	19,8
425**	2	2	1,8	93,8	72,0	100,0	1,5	4,8	0,4	2,0	1,4	8,2	1,1	18,0
450	0,2	0,2	1,4	104,3	63,3	99,2	1,3	4,0	0,0	1,6	2,4	14,5	0,8	23,4
450	0,5	0,5	1,4	105,4	65,4	100,0	1,8	5,8	0,3	2,4	2,2	14,3	0,7	25,7
450	1	1	1,4	104,2	62,6	100,0	1,5	4,8	0,4	2,0	2,0	11,7	0,8	21,7
450**	2	2	1,4	97,0	70,0	100,0	1,6	5,0	0,5	2,0	1,5	8,5	0,9	18,4
475	0,2	0,2	1,2	101,7	59,9	99,7	1,9	5,9	0,0	2,4	2,1	12,5	0,7	23,8
475	0,5	0,5	1,2	93,3	68,4	100,0	1,4	4,5	0,3	1,8	1,7	9,2	0,6	18,2
475	1	1	1,2	100,6	66,3	100,0	1,6	5,1	0,4	2,1	1,8	10,4	0,6	20,3
475**	2	2	1,2	93,6	71,7	100,0	1,5	4,9	0,4	2,0	1,3	7,5	0,7	16,8

Tabelle 9-63 Unkatalysierte Propenoxidation, $x(\text{C}_3\text{H}_6)$, $x(\text{O}_2)$ - T -Variation, $p = 30 \text{ MPa}$, $\dot{m}_0(\text{ges.}) = 100 \text{ g min}^{-1}$, Ergebnisse der C_2 -Produkte

(* Flüssigphase trüb, ** 2. Phase).

T / °C	$x_{\text{C}_3\text{H}_6}$ / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	$U_{\text{C}_3\text{H}_6}$ / %	U_{O_2} / %	$S_{\text{C}_3\text{H}_8}$ / %	$S_{1\text{-PrOH}}$ / %	$S_{2\text{-PrOH}}$ / %	S_{PA} / %	S_{AcMe} / %	S_{AlIOH} / %	S_{PD} / %	$S_{\text{C}_3 \text{ (gesamt)}}$ / %
425	0,2	0,2	1,8	105,0	63,5	99,8	6,7	0,4	1,1	0,8	2,1	0,8	10,4	15,5
425	0,5	0,5	1,8	105,1	65,7	100,0	6,5	0,9	1,8	0,9	2,7	1,0	13,3	20,6
425*	1	1	1,8	95,5	69,0	100,0	2,8	0,7	1,4	0,7	3,0	0,7	12,1	18,7
425**	2	2	1,8	93,8	72,0	100,0	3,8	0,8	1,7	0,6	3,4	0,6	11,9	19,0
450	0,2	0,2	1,4	104,3	63,3	99,2	6,1	0,0	0,7	0,9	1,9	0,8	9,3	13,6
450	0,5	0,5	1,4	105,4	65,4	100,0	6,2	0,7	1,5	0,9	2,5	0,9	10,7	17,3
450	1	1	1,4	104,2	62,6	100,0	7,3	0,7	1,0	0,8	3,0	0,8	10,8	17,2
450**	2	2	1,4	97,0	70,0	100,0	6,1	0,7	1,5	0,6	3,4	0,6	10,2	17,0
475	0,2	0,2	1,2	101,7	59,9	99,7	5,0	0,0	0,0	0,9	2,1	0,9	7,0	10,9
475	0,5	0,5	1,2	93,3	68,4	100,0	5,4	0,1	1,0	0,8	2,2	0,7	7,8	12,7
475	1	1	1,2	100,6	66,3	100,0	7,2	0,6	1,5	0,8	2,8	0,8	9,1	15,7
475**	2	2	1,2	93,6	71,7	100,0	6,8	0,6	1,1	0,6	3,1	0,6	8,0	14,1

Tabelle 9-64 Unkatalysierte Propenoxidation, $x(\text{C}_3\text{H}_6)$, $x(\text{O}_2)$ - T -Variation, $p = 30 \text{ MPa}$, $\dot{m}_0(\text{ges.}) = 100 \text{ g min}^{-1}$, Ergebnisse der C_3 -Produkte

(* Flüssigphase trüb, ** 2. Phase).

9.6.2 Grafiken zur unkatalysierten Propenoxidation

Abbildung 9-57 Unkatalysierte Propenoxidation, T - \dot{m} -Variation:

p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$ 1 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,5 %
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 2
 τ von 7,21 s
 bis 1,23 s

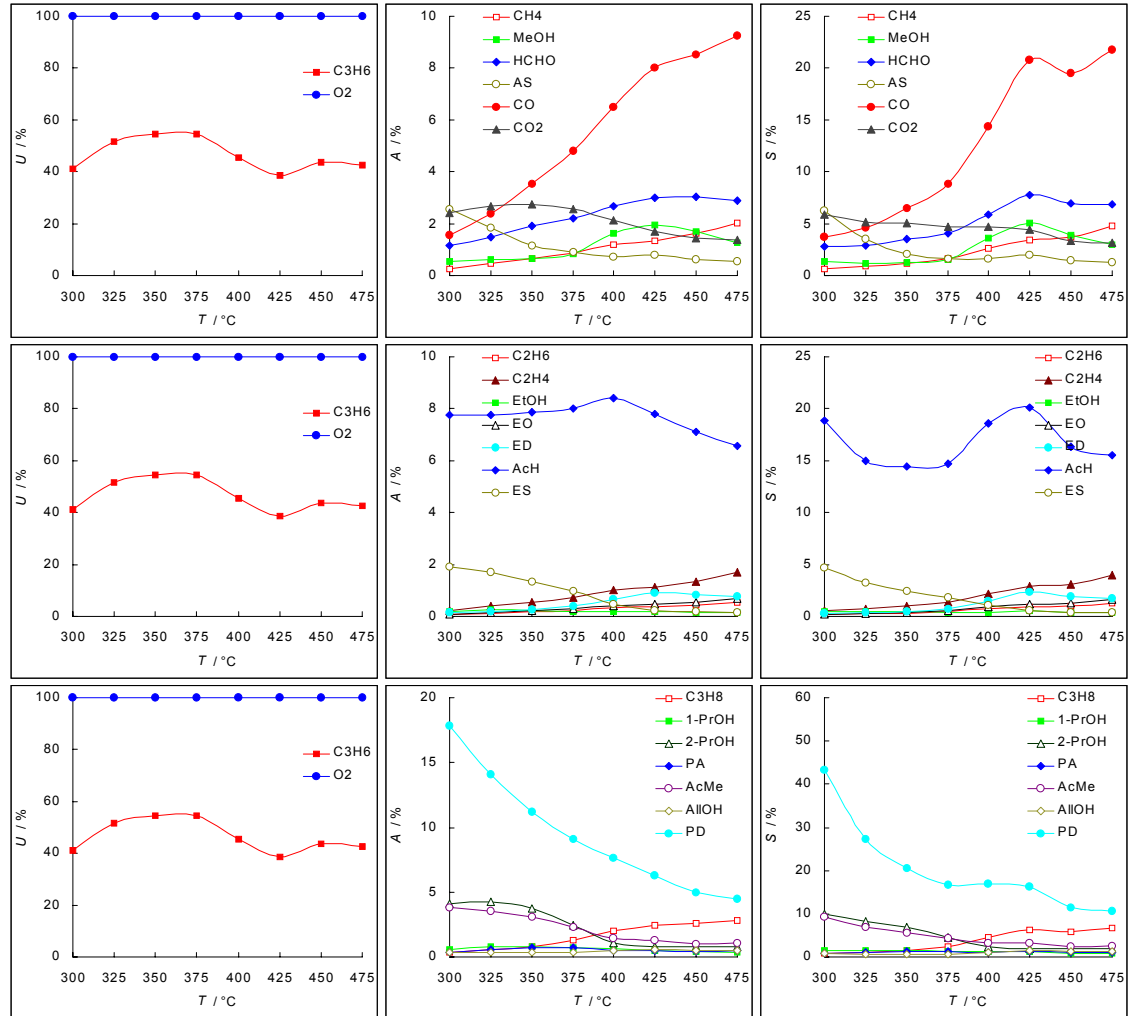


Abbildung 9-58 Unkatalysierte Propenoxidation, p - \dot{m} -Variation:

T 425 °C
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$ 1 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,5 %
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 2
 τ von 0,84 s
 bis 2,80 s

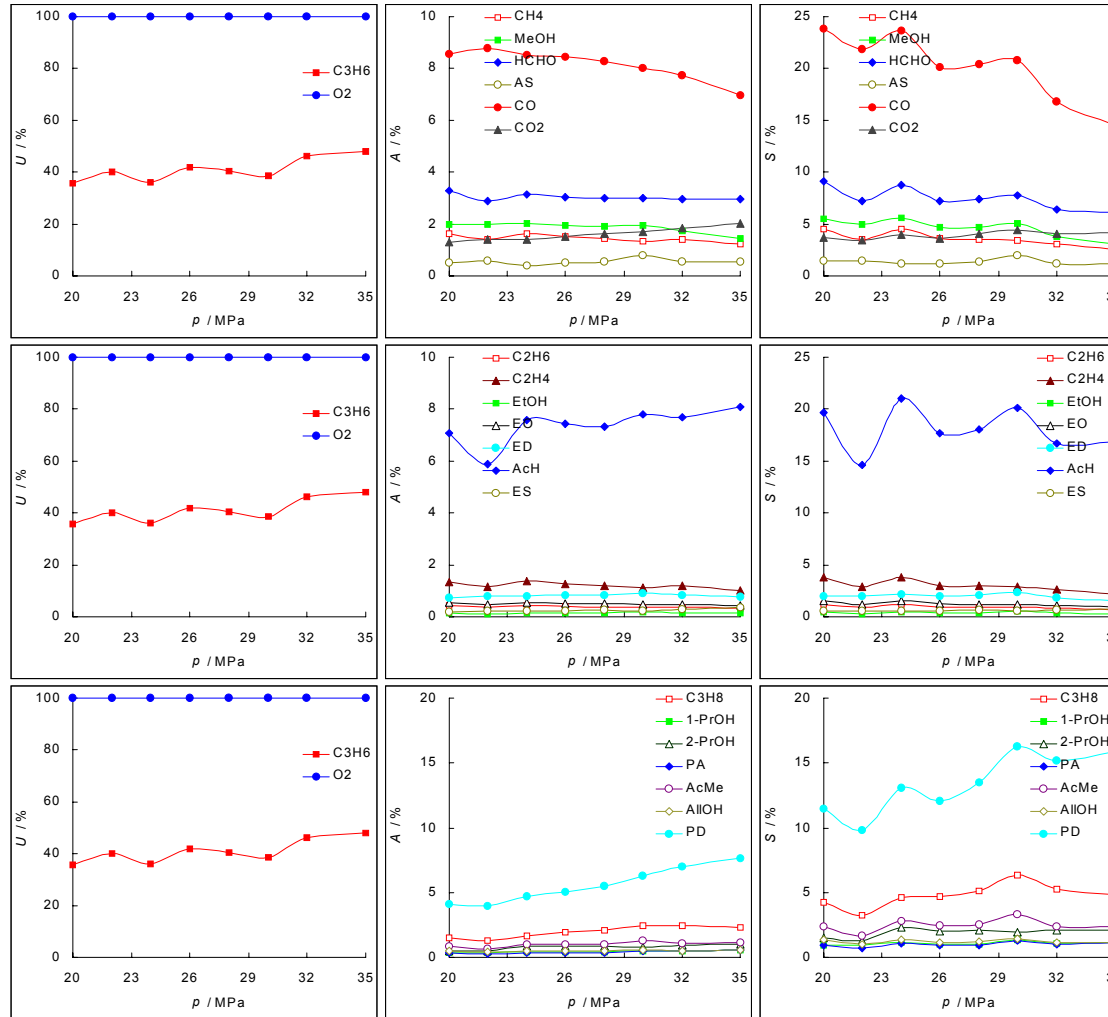


Abbildung 9-59 Unkatalysierte Propenoxidation, T - τ -Variation.

p 30 MPa
 τ 3 s
 $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$ 1 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,5 %
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 2
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ von 240,3 g min⁻¹
 bis 47,5 g min⁻¹

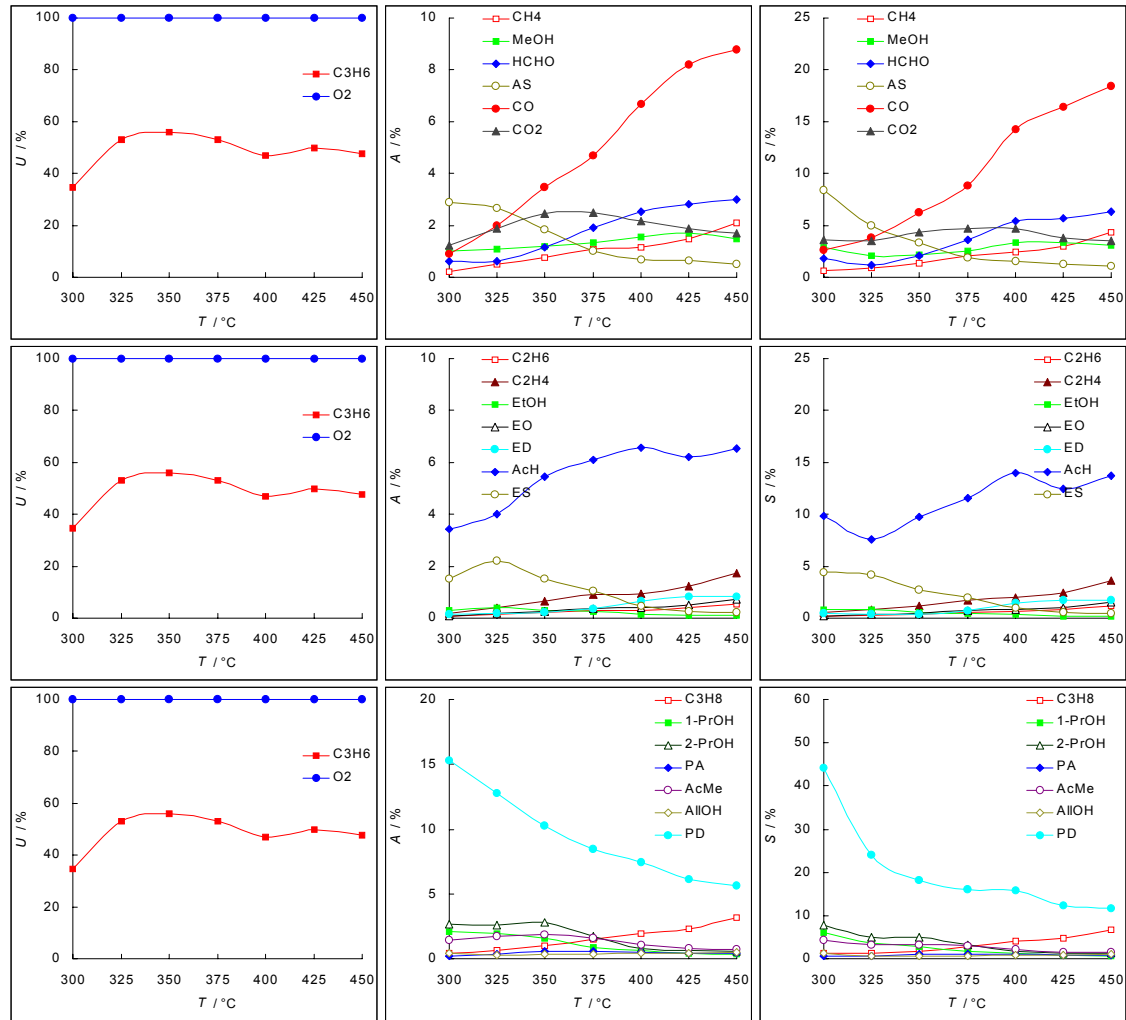


Abbildung 9-60 Unkatalysierte Propenoxidation, p - τ -Variation.

T 425 °C
 τ 3 s
 $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$ 1 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,5 %
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 2
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ von 27,9 g min⁻¹
 bis 93,4 g min⁻¹

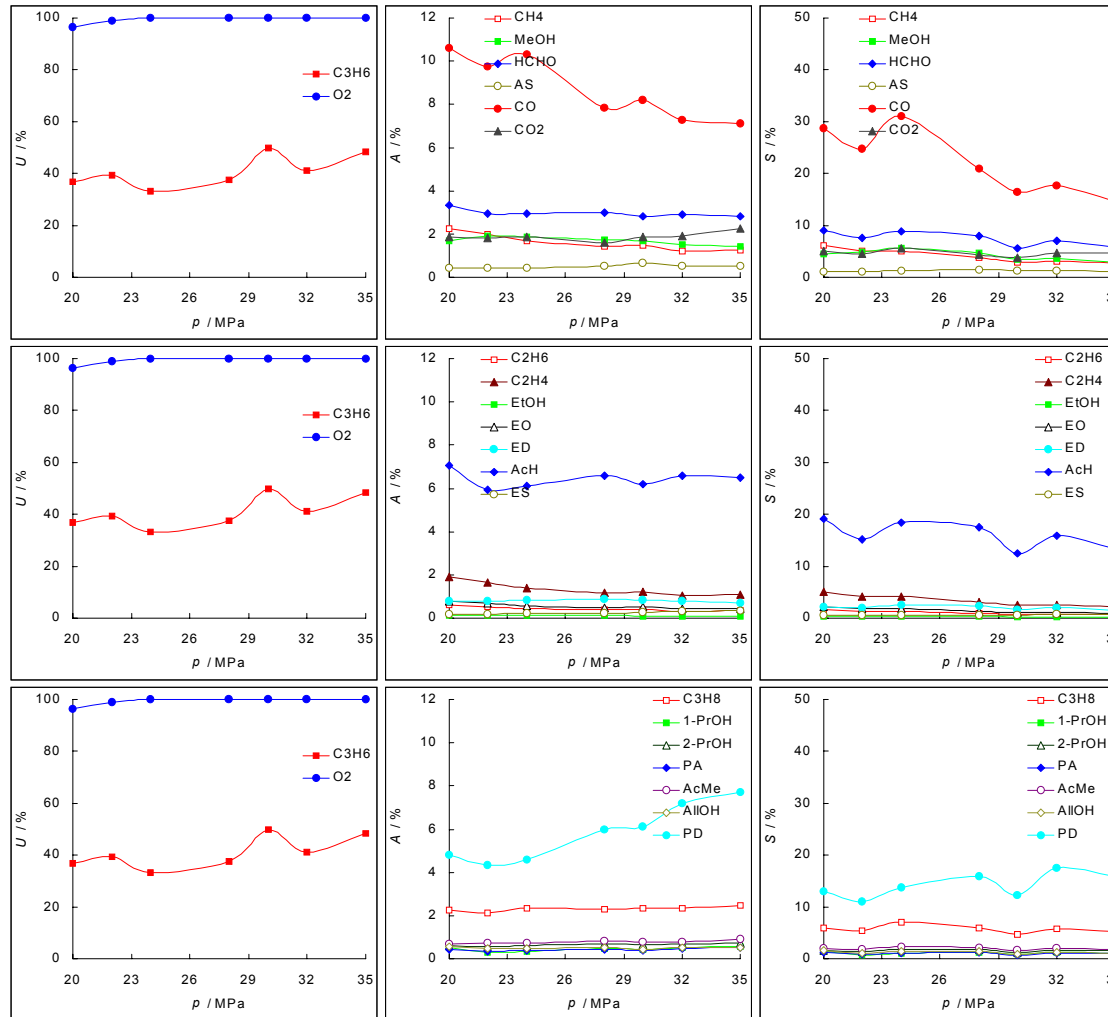
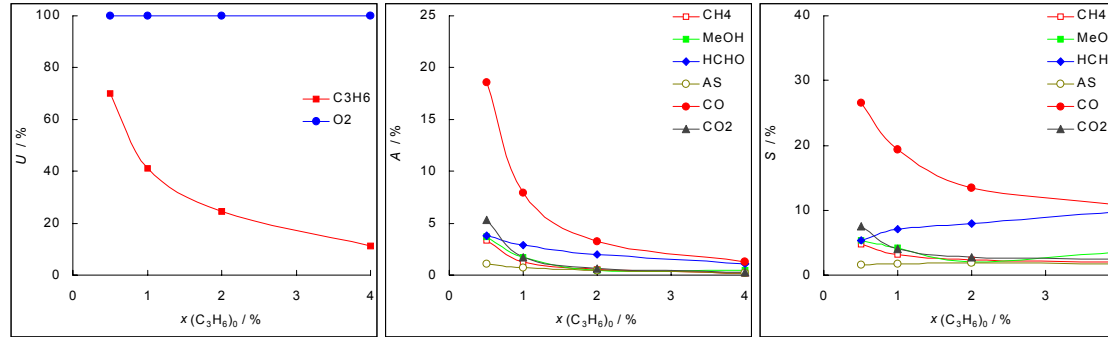
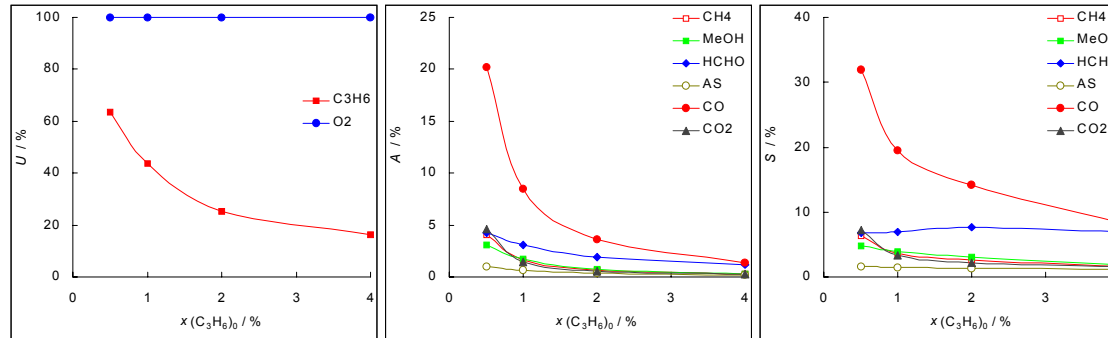


Abbildung 9-61 Unkatalysierte Propenoxidation, $x(\text{C}_3\text{H}_6)$ – T – Variation, Ergebnisse der C_1 -Produkte.

T 425 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,5 %
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 1
 bis 8
 τ 1,81 s



T 450 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,5 %
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 1
 bis 8
 τ 1,43 s



T 475 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,5 %
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 1
 bis 8
 τ 1,23 s

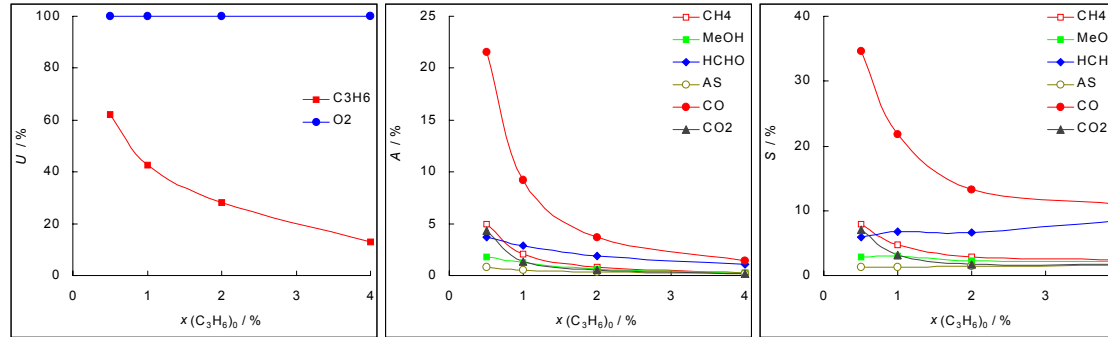
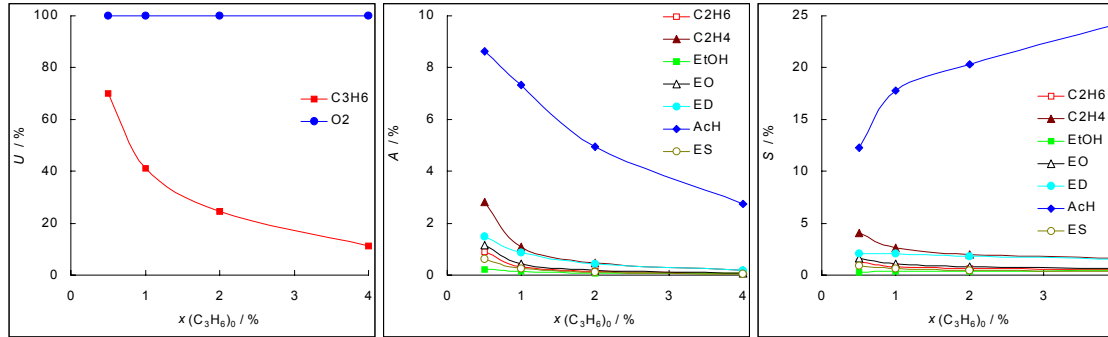
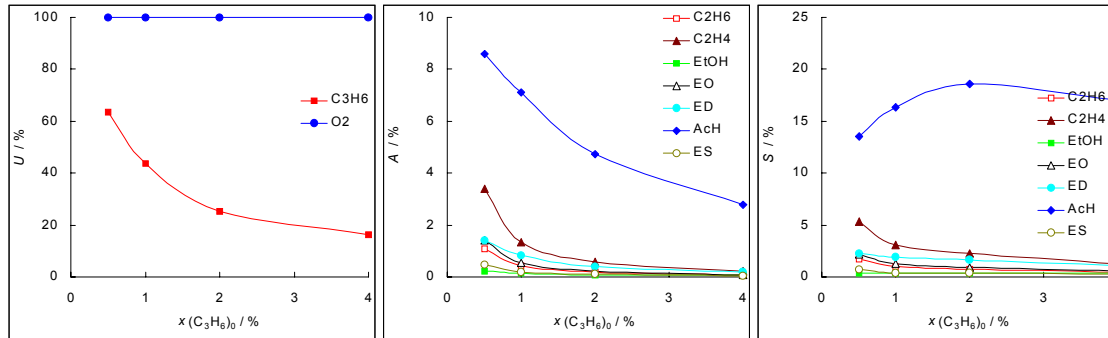


Abbildung 9-62 Unkatalysierte Propenoxidation, $x(\text{C}_3\text{H}_6) - T$ -Variation, Ergebnisse der C_2 -Produkte.

T 425 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,5 %
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 1 bis 8
 τ 1,81 s



T 450 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,5 %
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 1 bis 8
 τ 1,43 s



T 475 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,5 %
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 1 bis 8
 τ 1,23 s

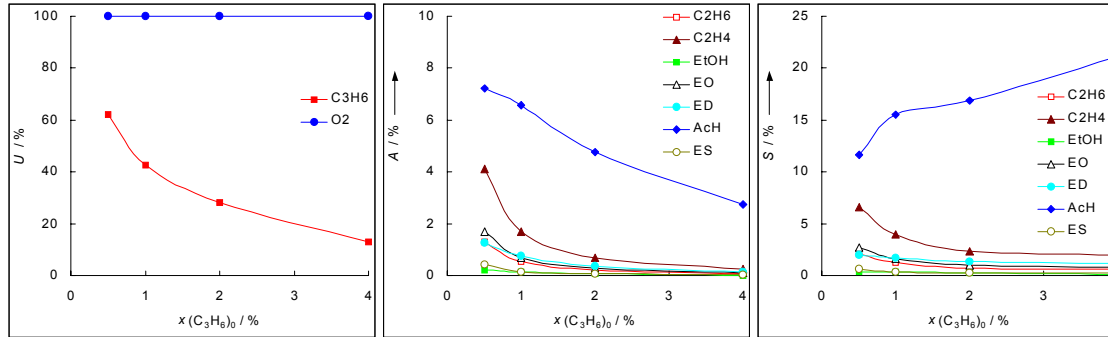
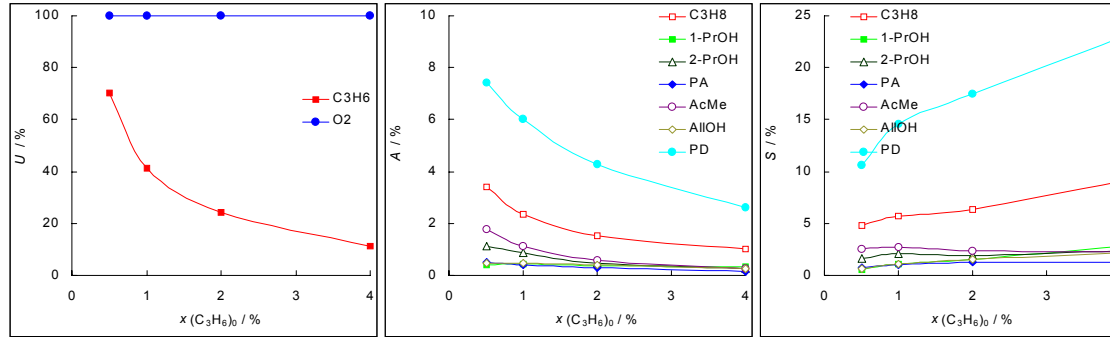
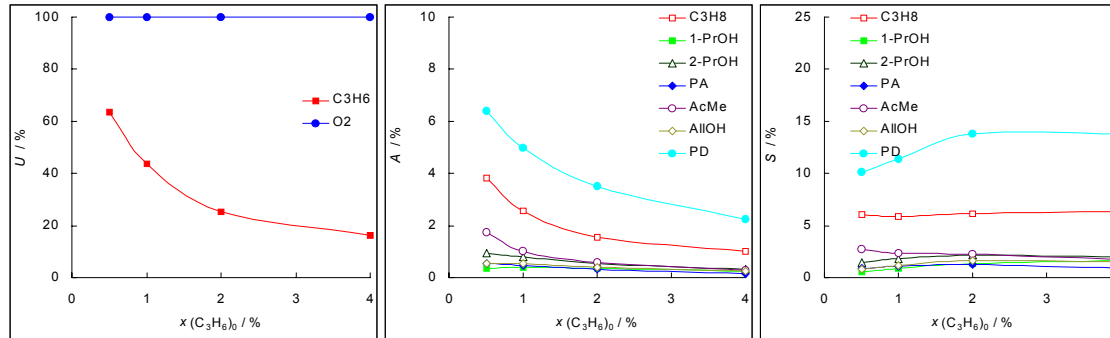


Abbildung 9-63 Unkatalysierte Propenoxidation, $x(\text{C}_3\text{H}_6) - T$ -Variation, Ergebnisse der C_3 -Produkte.

T 425 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,5 %
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 1
 bis 8
 τ 1,81 s



T 450 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,5 %
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 1
 bis 8
 τ 1,43 s



T 475 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,5 %
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 1
 bis 8
 τ 1,23 s

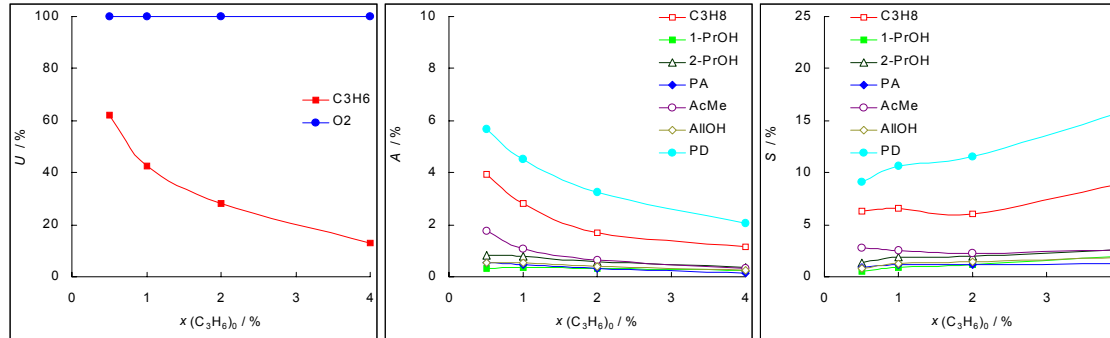
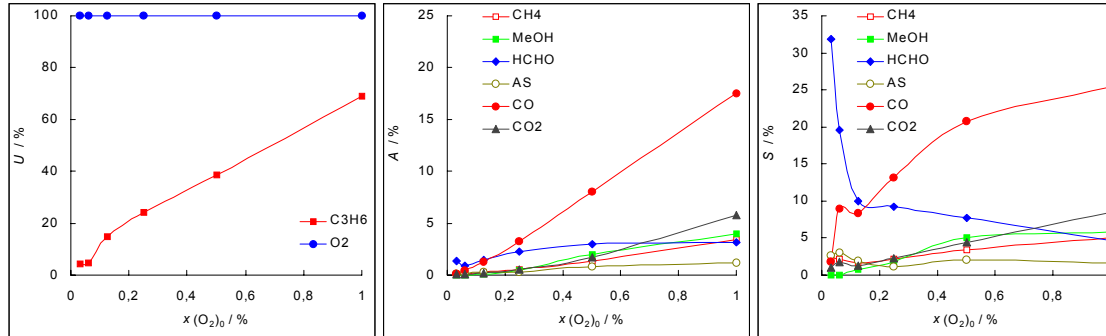
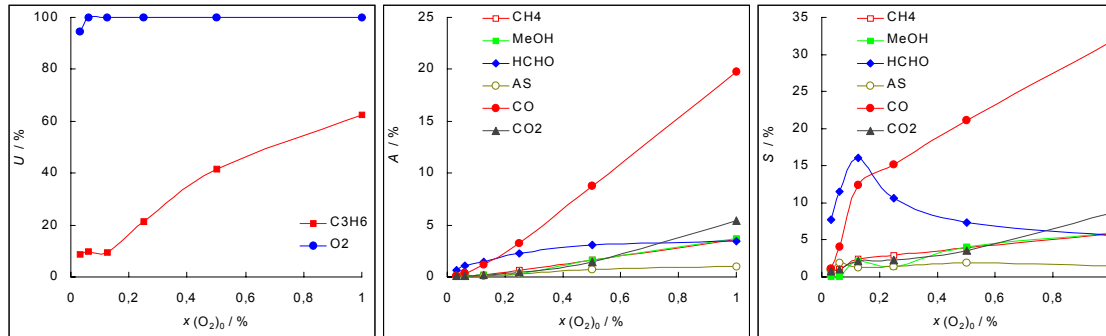


Abbildung 9-64 Unkatalysierte Propenoxidation, $x(\text{O}_2) - T$ -Variation, Ergebnisse der C_1 -Produkte.

T 425 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$ 1 %
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 32 bis 1
 τ 1,81 s



T 450 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$ 1 %
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 32 bis 1
 τ 1,43 s



T 475 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$ 1 %
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 32 bis 1
 τ 1,23 s

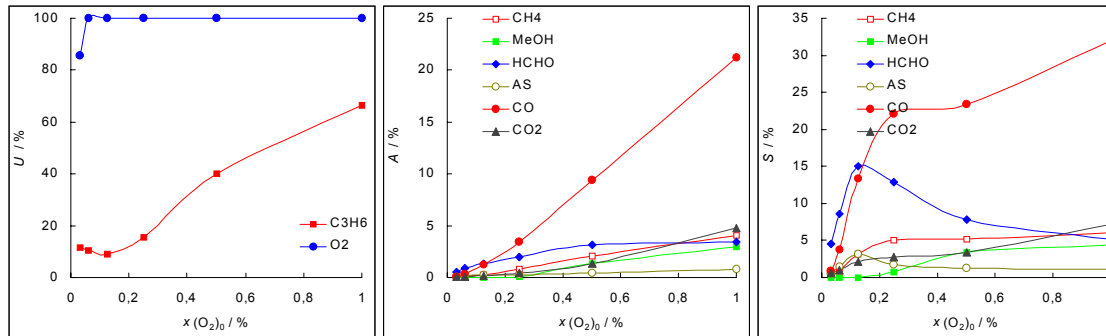
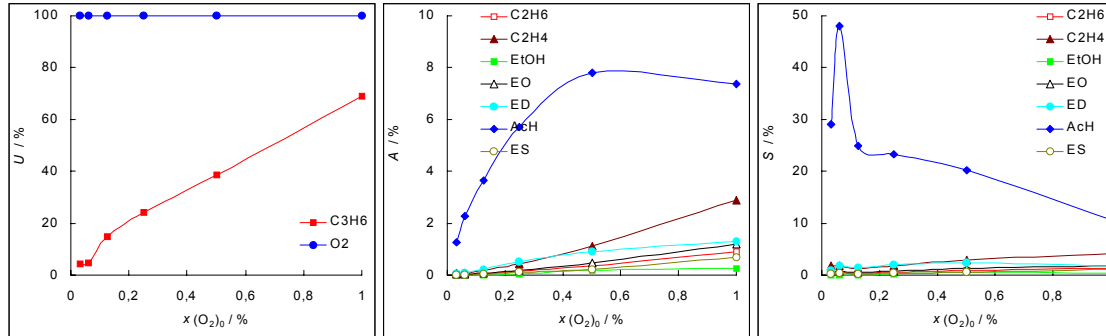
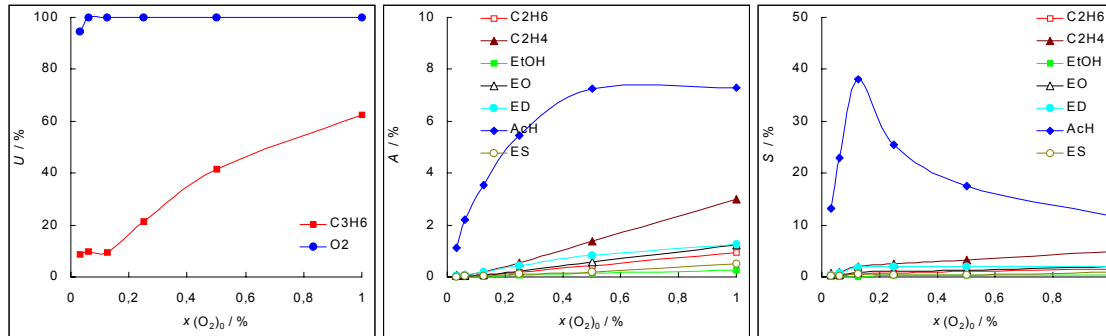


Abbildung 9-65 Unkatalysierte Propenoxidation, $x(\text{O}_2) - T$ -Variation, Ergebnisse der C_2 -Produkte.

T 425 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$ 1 %
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 32 bis 1
 τ 1,81 s



T 450 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$ 1 %
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 32 bis 1
 τ 1,43 s



T 475 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$ 1 %
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 32 bis 1
 τ 1,23 s

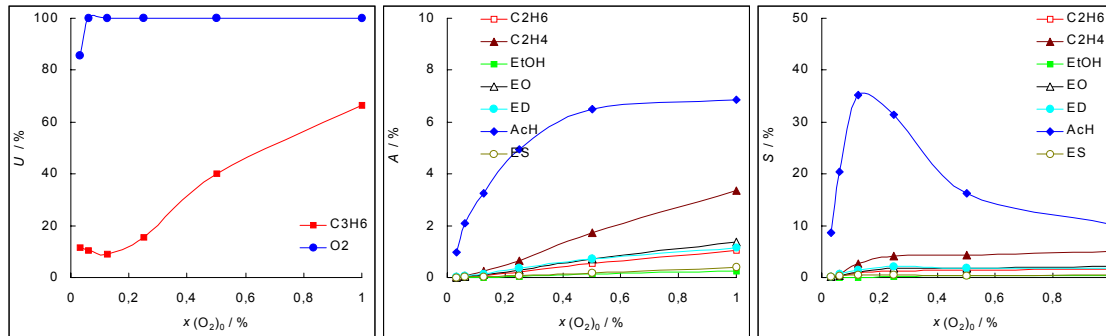
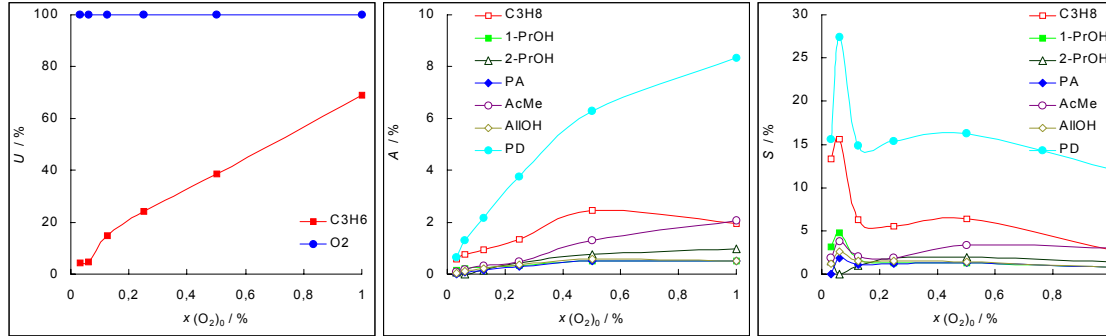
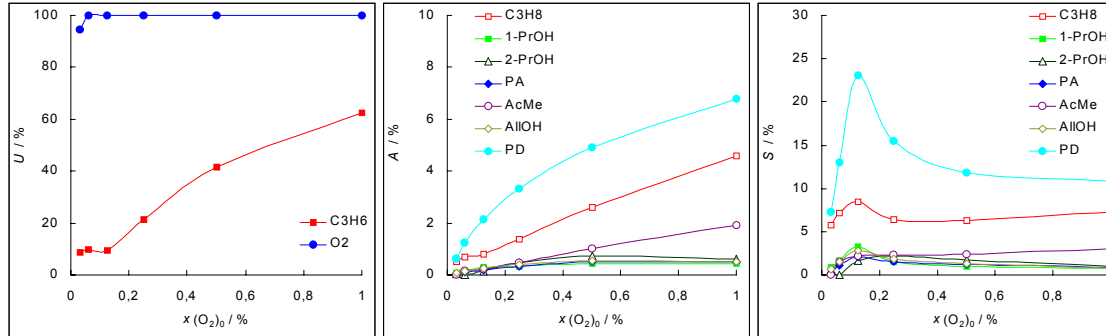


Abbildung 9-66 Unkatalysierte Propenoxidation, $x(\text{O}_2) - T$ -Variation, Ergebnisse der C_3 -Produkte.

T 425 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$ 1 %
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 32 bis 1
 τ 1,81 s



T 450 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$ 1 %
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 32 bis 1
 τ 1,43 s



T 475 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$ 1 %
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 32 bis 1
 τ 1,23 s

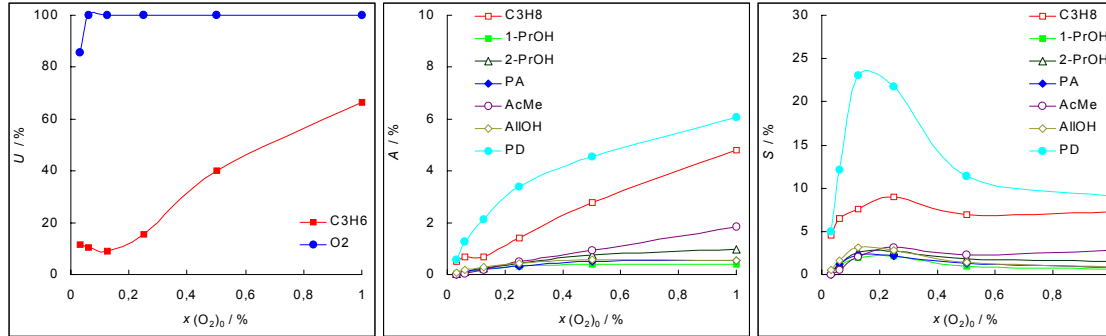
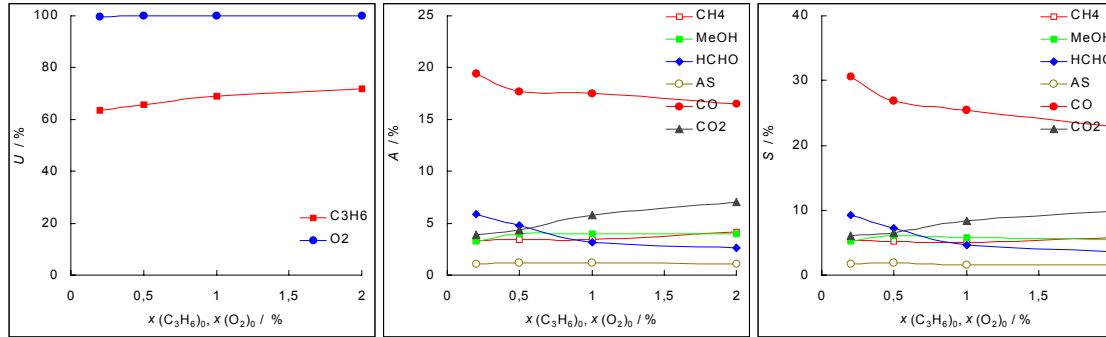
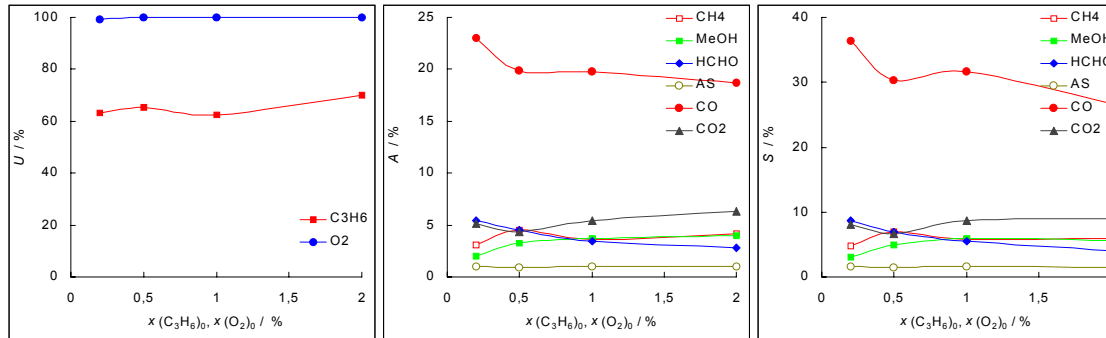


Abbildung 9-67 Unkatalysierte Propenoxidation, $x(\text{C}_3\text{H}_6)$, $x(\text{O}_2) - T$ - Variation, Ergebnisse der C_1 -Produkte.

T 425 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 1
 τ 1,81 s



T 450 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 1
 τ 1,43 s



T 475 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 1
 τ 1,23 s

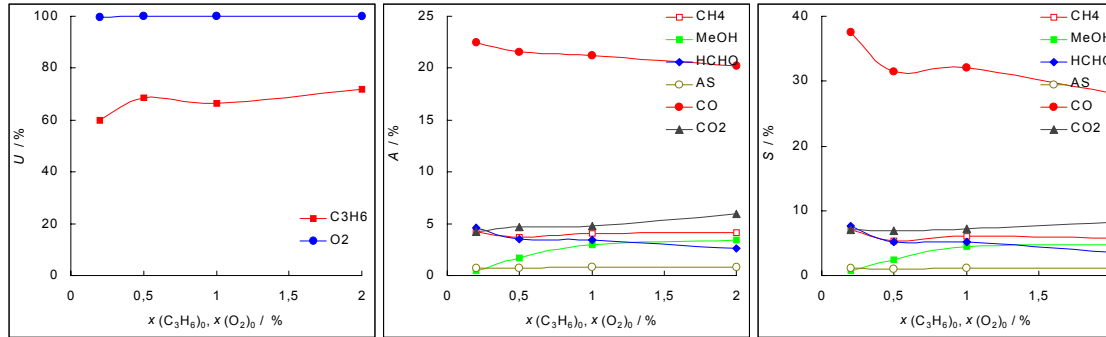
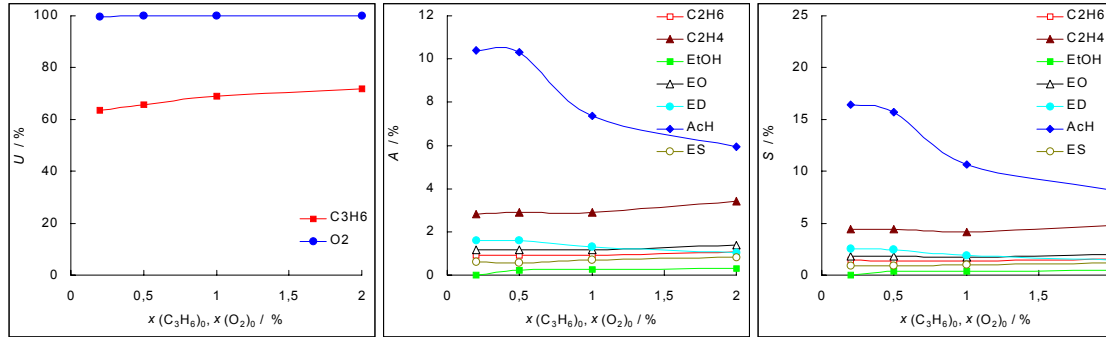
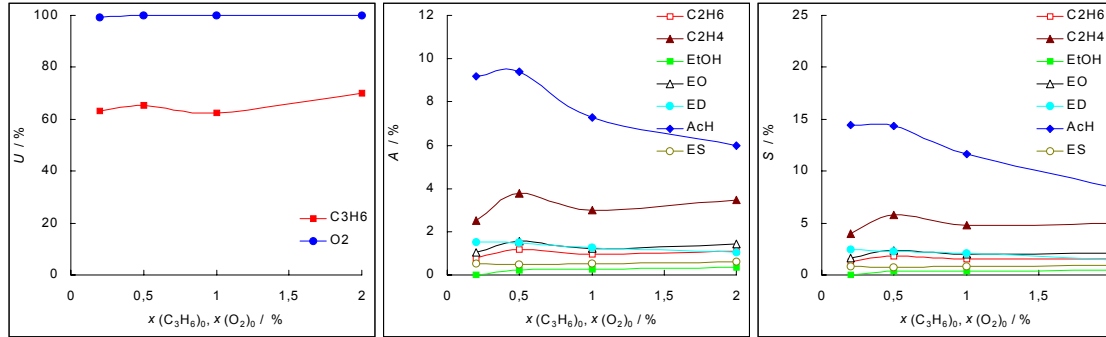


Abbildung 9-68 Unkatalysierte Propenoxidation, $x(\text{C}_3\text{H}_6)$, $x(\text{O}_2) - T$ - Variation, Ergebnisse der C_2 -Produkte.

T 425 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 1
 τ 1,81 s



T 450 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 1
 τ 1,43 s



T 475 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 1
 τ 1,23 s

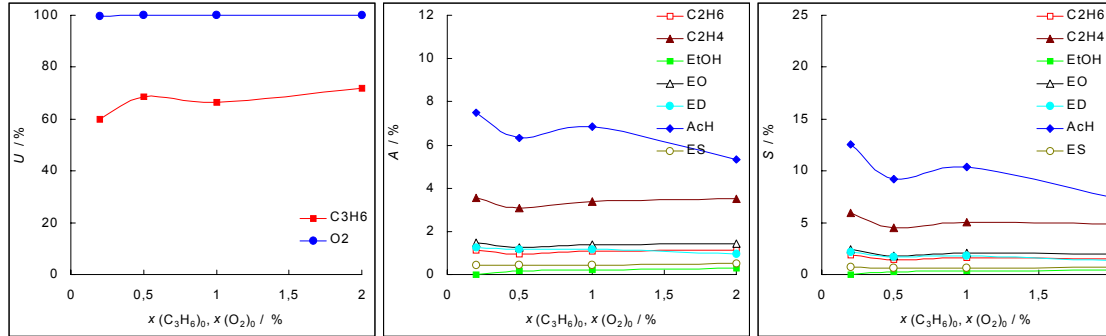
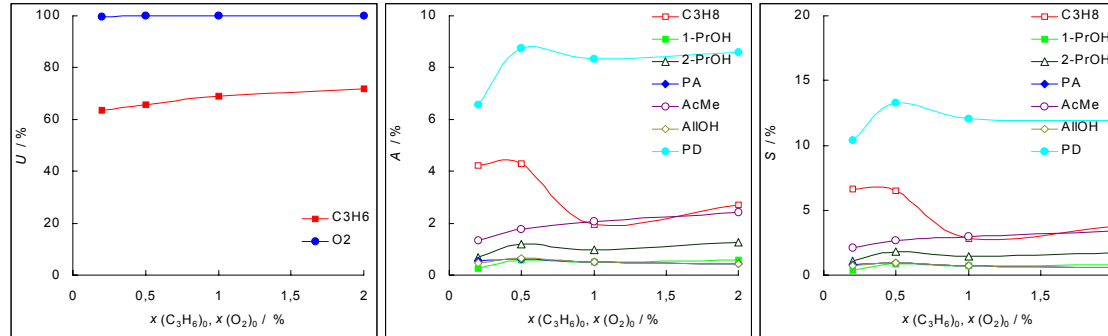
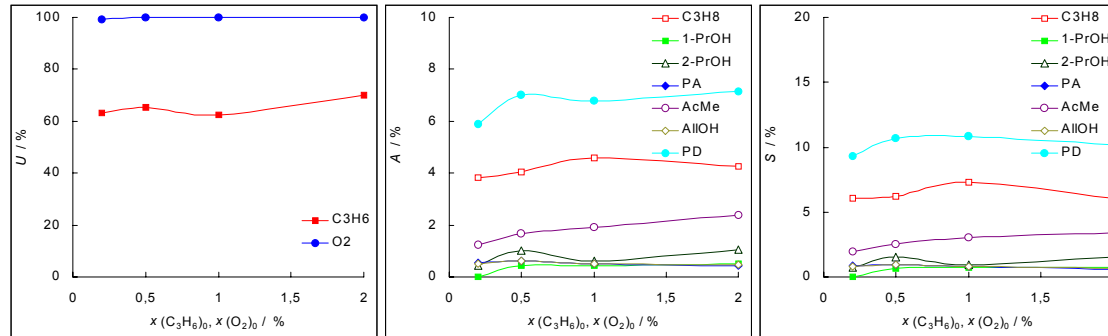


Abbildung 9-69 Unkatalysierte Propenoxidation, $x(\text{C}_3\text{H}_6)$, $x(\text{O}_2) - T$ - Variation, Ergebnisse der C_3 -Produkte.

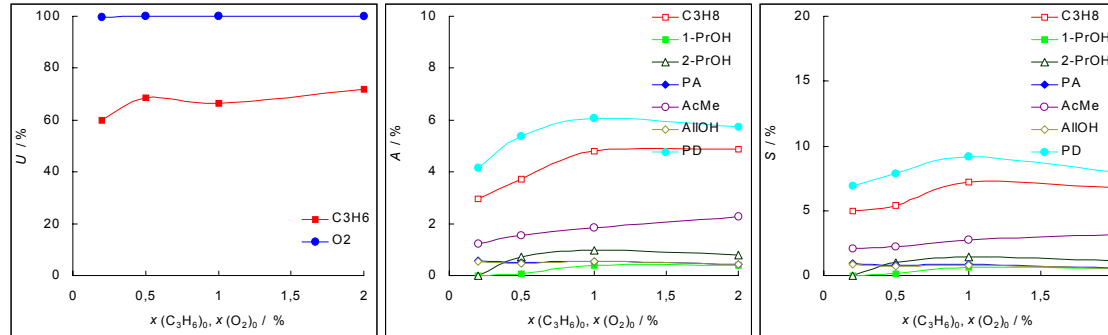
T 425 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 1
 τ 1,81 s



T 450 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 1
 τ 1,43 s



T 475 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 1
 τ 1,23 s



9.6.3 Tabellen zur heterogen katalysierten Propenoxidation

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	$x_{\text{C}_3\text{H}_6}$ / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	$U_{\text{C}_3\text{H}_6}$ / %	U_{O_2} / %	S_{MeOH} / %	S_{HCHO} / %	S_{AcH} / %	S_{PD} / %	$S_{2\text{-PrOH}}$ / %	S_{KW} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %
300**	30	100	1	0,5	7,2	104,4	41,9	100,0	1,3	2,8	18,5	42,6	9,8	2,1	3,7	5,8
325**	30	100	1	0,5	6,8	92,4	51,8	100,0	1,2	2,9	15,0	27,2	8,3	3,0	4,6	5,2
350**	30	100	1	0,5	6,2	87,4	54,6	100,0	1,2	3,5	14,4	20,5	6,9	3,9	6,5	5,0
375**	30	100	1	0,5	5,4	85,5	54,5	100,0	1,5	4,1	14,7	16,7	4,5	5,7	8,8	4,7
400*	30	100	1	0,5	3,4	94,8	45,3	100,0	3,6	5,9	18,6	16,9	2,4	10,0	14,3	4,7
425	30	100	1	0,5	1,8	98,7	41,2	100,0	4,7	7,3	19,0	15,2	1,8	12,2	19,3	4,1
425	20	100	1	0,5	0,8	100,0	35,9	100,0	5,5	9,1	19,7	11,4	1,5	13,7	23,8	3,7
425	22	100	1	0,5	1,0	93,4	40,2	100,0	5,0	7,2	14,6	9,8	1,3	10,6	21,8	3,5
425	26	100	1	0,5	1,3	96,0	42,0	100,0	4,7	7,2	17,7	12,0	2,0	12,2	20,1	3,6
425	30	100	1	0,5	1,8	98,7	41,2	100,0	4,7	7,3	19,0	15,2	1,8	12,2	19,3	4,1
425*	35	100	1	0,5	2,8	92,1	48,0	100,0	3,0	6,1	16,9	15,9	2,1	10,2	14,5	4,2
425	30	150	1	0,5	1,2	89,9	46,5	100,0	3,8	6,0	12,7	12,3	1,6	11,1	17,3	3,6
425	30	100	1	0,5	1,8	98,7	41,2	100,0	4,7	7,3	19,0	15,2	1,8	12,2	19,3	4,1
425*	30	50	1	0,5	3,6	91,8	45,7	100,0	3,5	6,5	13,9	13,9	1,5	11,7	17,3	3,9
425	30	100	1	2	1,8	95,8	89,6	100,0	5,2	2,3	3,7	9,4	0,7	9,8	29,5	25,3
425	30	100	1	0,5	1,8	98,7	41,2	100,0	4,7	7,3	19,0	15,2	1,8	12,2	19,3	4,1
425	30	100	1	0,125	1,8	98,2	12,7	100,0	1,3	11,5	24,4	17,7	1,1	8,3	10,0	1,7

Tabelle 9-65 Heterogen katalysierte Propenoxidation, ohne Katalysator (* Flüssigphase trüb, ** 2. Phase).

T / °C	p / MPa	$\dot{m}_0(\text{ges.})$ / g min ⁻¹	$x_{\text{C}_3\text{H}_6}$ / %	x_{O_2} / %	τ / s	Wf_C / %	$U_{\text{C}_3\text{H}_6}$ / %	U_{O_2} / %	S_{MeOH} / %	S_{HCHO} / %	S_{AcH} / %	S_{PD} / %	$S_{2\text{-PrOH}}$ / %	S_{KW} / %	S_{CO} / %	S_{CO_2} / %
300**	30	100	1	0,5	6,7	102,4	30,7	100,0	4,0	11,7	16,8	34,6	7,7	1,6	5,1	13,8
325**	30	100	1	0,5	6,3	103,4	31,5	100,0	4,1	10,4	19,1	33,5	8,4	2,0	5,9	15,3
350**	30	100	1	0,5	5,8	92,1	46,1	100,0	2,8	5,4	15,3	24,9	6,5	2,9	6,9	7,1
375**	30	100	1	0,5	5,0	83,2	53,6	100,0	2,6	4,6	12,8	16,6	3,6	4,4	8,6	5,8
400**	30	100	1	0,5	3,2	88,8	47,3	100,0	3,2	5,8	14,2	16,5	1,4	7,4	13,0	5,6
425*	30	100	1	0,5	1,7	89,9	45,4	100,0	3,8	6,7	13,9	13,2	1,2	8,9	16,5	4,7
425	20	100	1	0,5	0,8	103,8	28,3	100,0	6,5	12,4	23,0	13,9	1,3	9,4	25,7	9,3
425	22	100	1	0,5	0,9	104,1	29,8	100,0	6,5	11,8	23,4	16,1	1,5	10,8	25,2	6,2
425*	26	100	1	0,5	1,2	95,6	39,3	100,0	4,7	7,9	16,7	14,6	1,3	8,7	19,2	5,6
425*	30	100	1	0,5	1,7	89,9	45,4	100,0	3,8	6,7	13,9	13,2	1,2	8,9	16,5	4,7
425**	35	100	1	0,5	2,6	88,5	48,3	100,0	3,1	6,0	13,5	13,3	1,4	9,3	14,8	5,5
425*	30	150	1	0,5	1,1	88,5	45,2	100,0	3,8	6,6	13,6	11,6	1,2	8,3	16,3	4,8
425*	30	100	1	0,5	1,7	89,9	45,4	100,0	3,8	6,7	13,9	13,2	1,2	8,9	16,5	4,7
425*	30	50	1	0,5	3,4	95,2	41,6	100,0	3,9	7,5	16,5	14,2	1,5	11,1	18,2	5,4
425	30	100	1	2	1,7	105,5	81,8	100,0	5,6	4,6	7,7	12,1	0,3	7,1	30,2	27,4
425*	30	100	1	0,5	1,7	89,9	45,4	100,0	3,8	6,7	13,9	13,2	1,2	8,9	16,5	4,7
425	30	100	1	0,125	1,7	98,3	12,6	100,0	0,9	11,8	26,5	16,4	0,9	7,1	10,6	2,9

Tabelle 9-66 Heterogen katalysierte Propenoxidation, Cu-Bleche (* Flüssigphase trüb, ** 2. Phase).

9.6.4 Grafiken zur heterogen katalysierten Propenoxidation

Abbildung 9-70 Selektivitäten der heterogen katalysierten Propenoxidation, Variation der Temperatur.

p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$ 1 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,5 %
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 2

	ohne	Cu
$m(\text{Kat})_0$	0	9,952 g
τ von	7,21	6,70 s
bis	1,81	1,68 s
RZ	17,59	16,36 L s mol ⁻¹

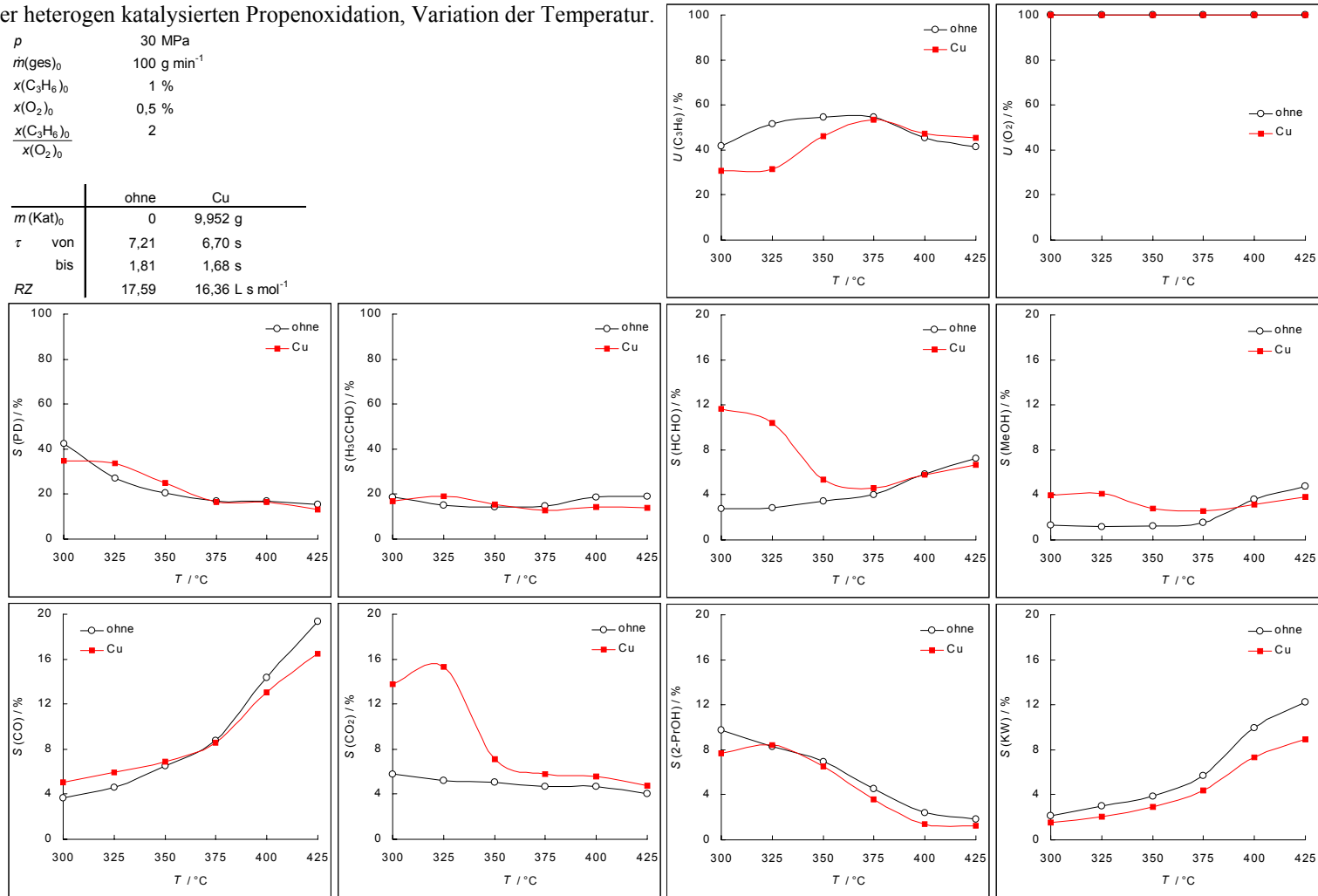


Abbildung 9-71 Raumzeitausbeuten der heterogen katalysierten Propenoxidation, Variation der Temperatur.

p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$ 1 %
 $x(\text{O}_2)_0$ 0,5 %
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ 2

	ohne	Cu
$m(\text{Kat})_0$	0	9,952 g
τ von	7,21	6,70 s
bis	1,81	1,68 s
RZ	17,59	16,36 L s mol ⁻¹

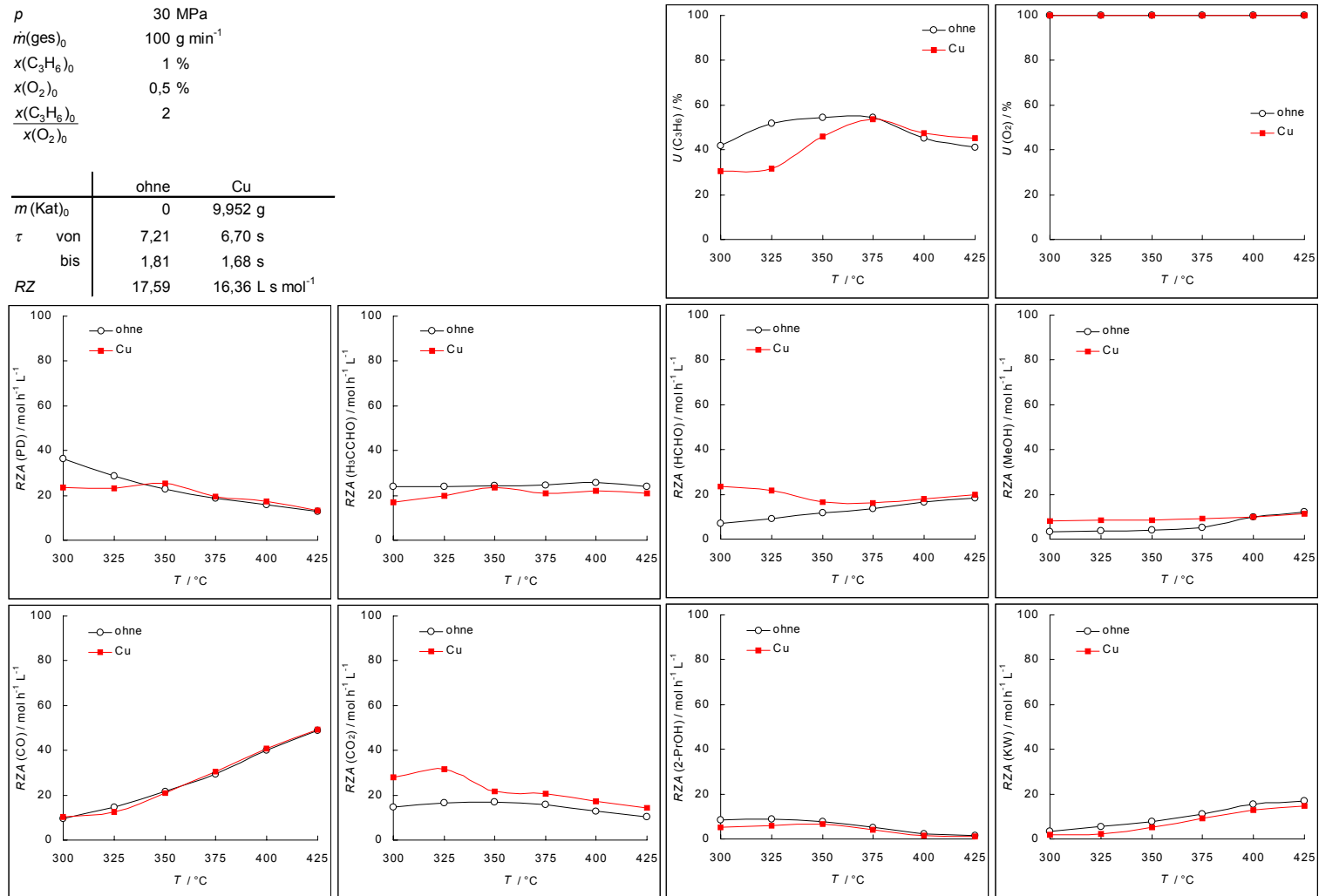


Abbildung 9-72 Selektivitäten der heterogen katalysierten Propenoxidation, Variation des Druckes.

T	425 °C	
$\dot{m}(\text{ges})_0$	100 g min ⁻¹	
$x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$	1 %	
$x(\text{O}_2)_0$	0,5 %	
$\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$	2	
	ohne	Cu
$m(\text{Kat})_0$	0	9,952 g
τ von	0,84	0,78 s
bis	2,80	2,61 s
RZ	17,59	16,36 L s mol ⁻¹

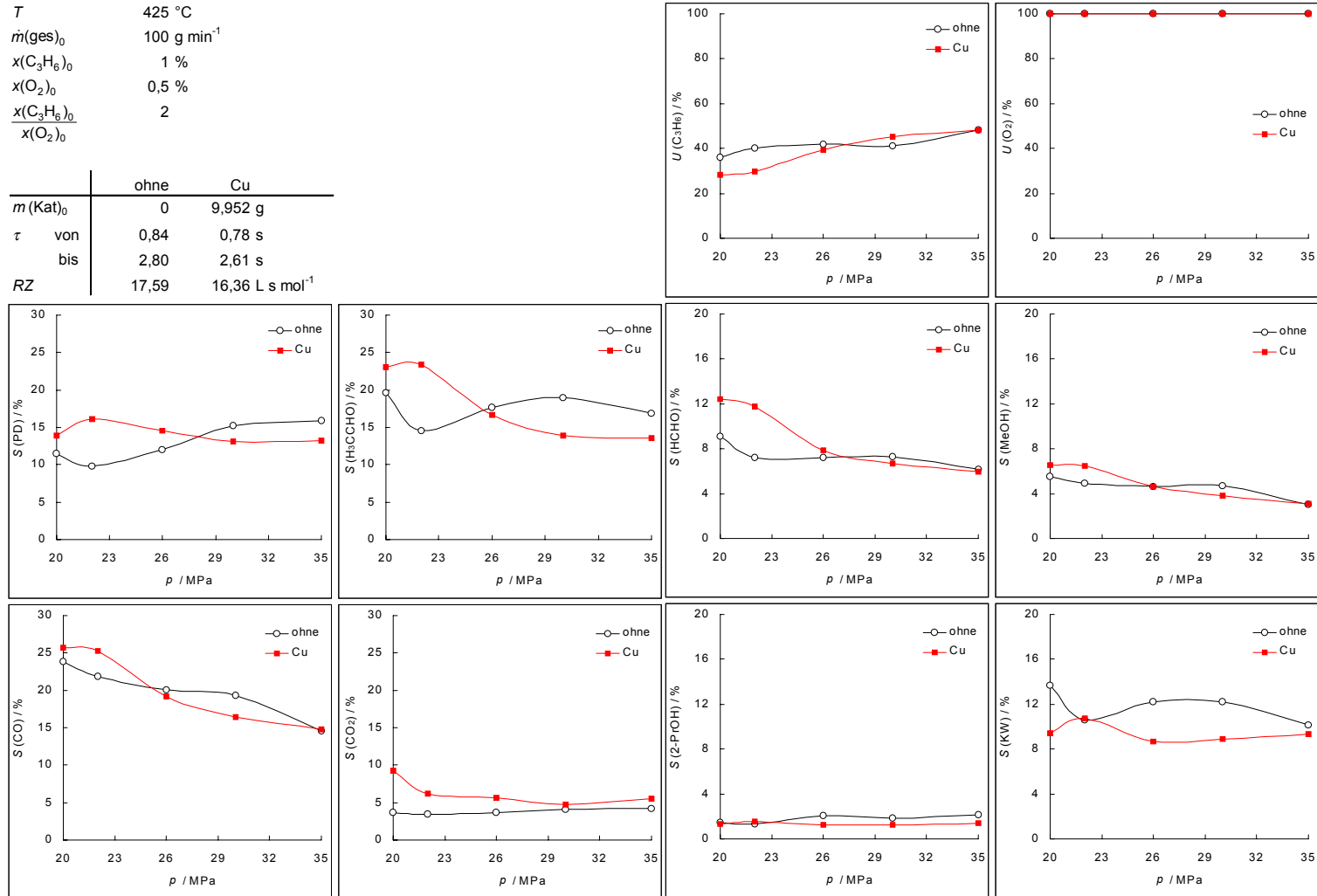


Abbildung 9-73 Raumzeitausbeuten der heterogen katalysierten Propenoxidation, Variation des Druckes.

T	425 °C	
$\dot{m}(\text{ges})_0$	100 g min ⁻¹	
$x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$	1 %	
$x(\text{O}_2)_0$	0,5 %	
$\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$	2	
	ohne	Cu
$m(\text{Kat})_0$	0	9,952 g
τ von	0,84	0,78 s
bis	2,80	2,61 s
RZ	17,59	16,36 L s mol ⁻¹

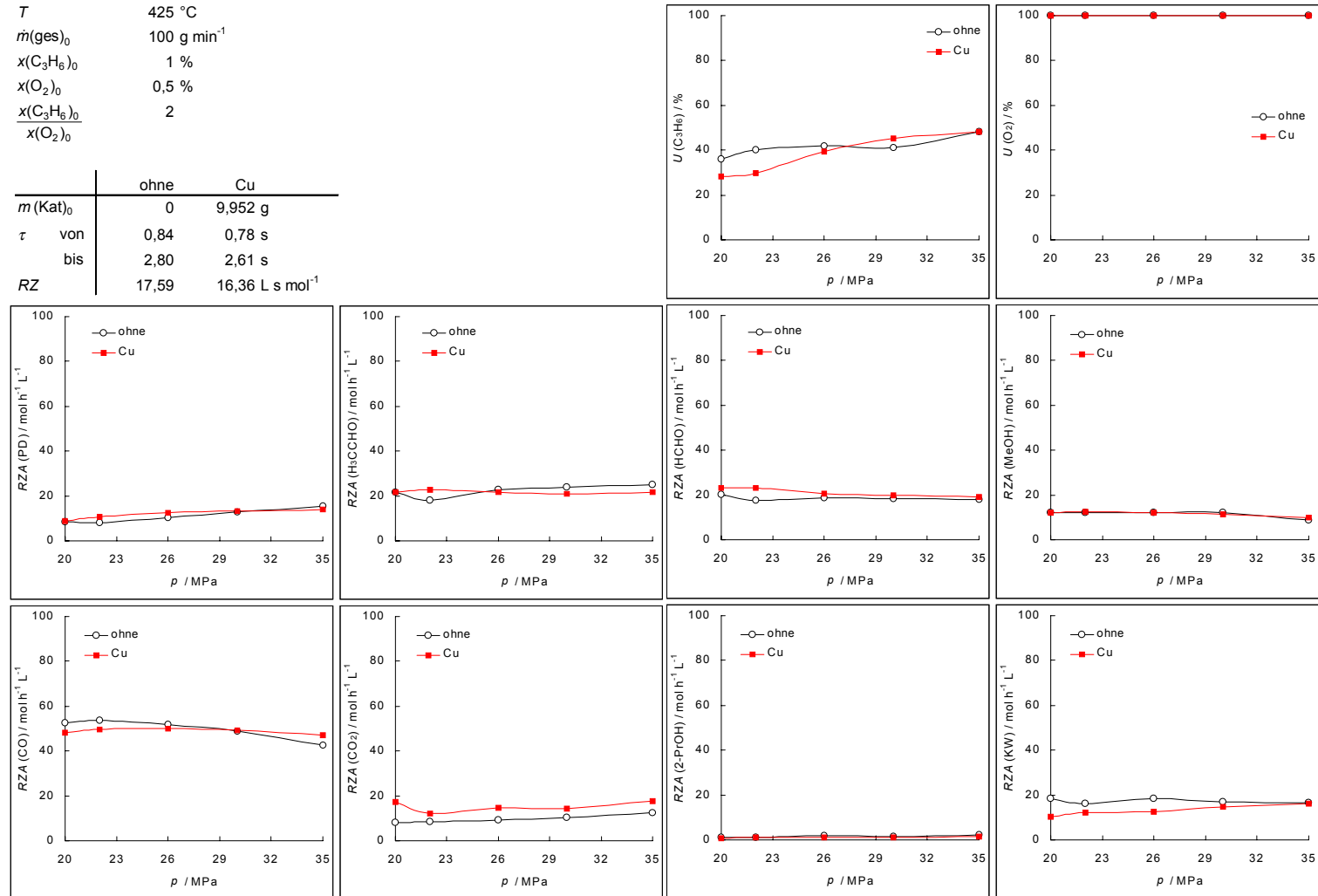


Abbildung 9-74 Selektivitäten der heterogen katalysierten Propenoxidation, Variation des Gesamtmassenstromes.

T	425 °C	
p	30 MPa	
$x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$	1 %	
$x(\text{O}_2)_0$	0,5 %	
$\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$	2	
	ohne	Cu
$m(\text{Kat})_0$	0	9,952 g
τ von	1,21	1,12 s
bis	3,62	3,37 s
RZ von	11,73	10,90 L s mol ⁻¹
bis	35,19	32,71 L s mol ⁻¹

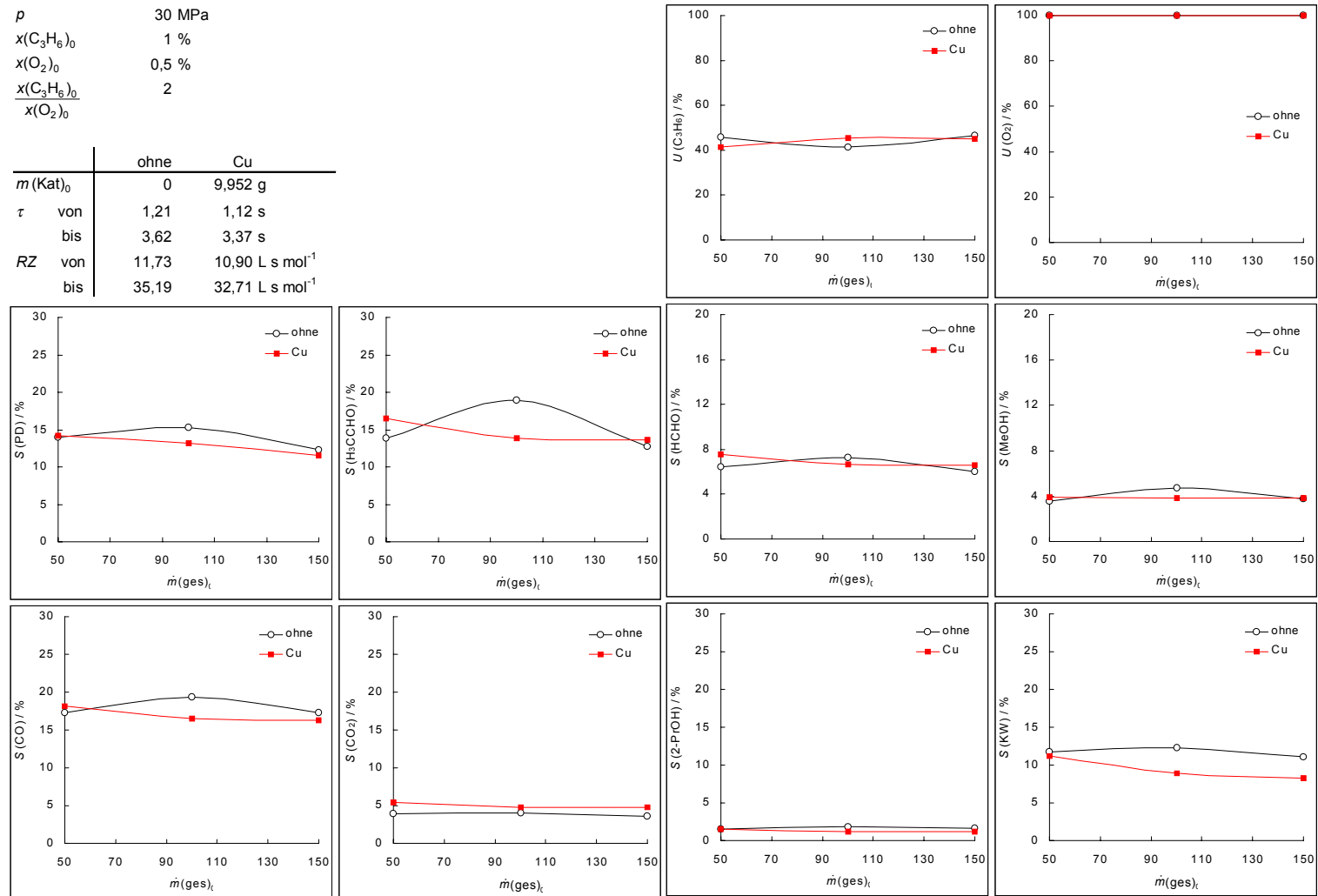


Abbildung 9-75 Raumzeitausbeuten der heterogen katalysierten Propenoxidation, Variation des Gesamtmassenstromes.

T	425 °C	
p	30 MPa	
$x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$	1 %	
$x(\text{O}_2)_0$	0,5 %	
$\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$	2	
	ohne	Cu
$m(\text{Kat})_0$	0	9,952 g
τ von	1,21	1,12 s
bis	3,62	3,37 s
RZ von	11,73	10,90 L s mol ⁻¹
bis	35,19	32,71 L s mol ⁻¹

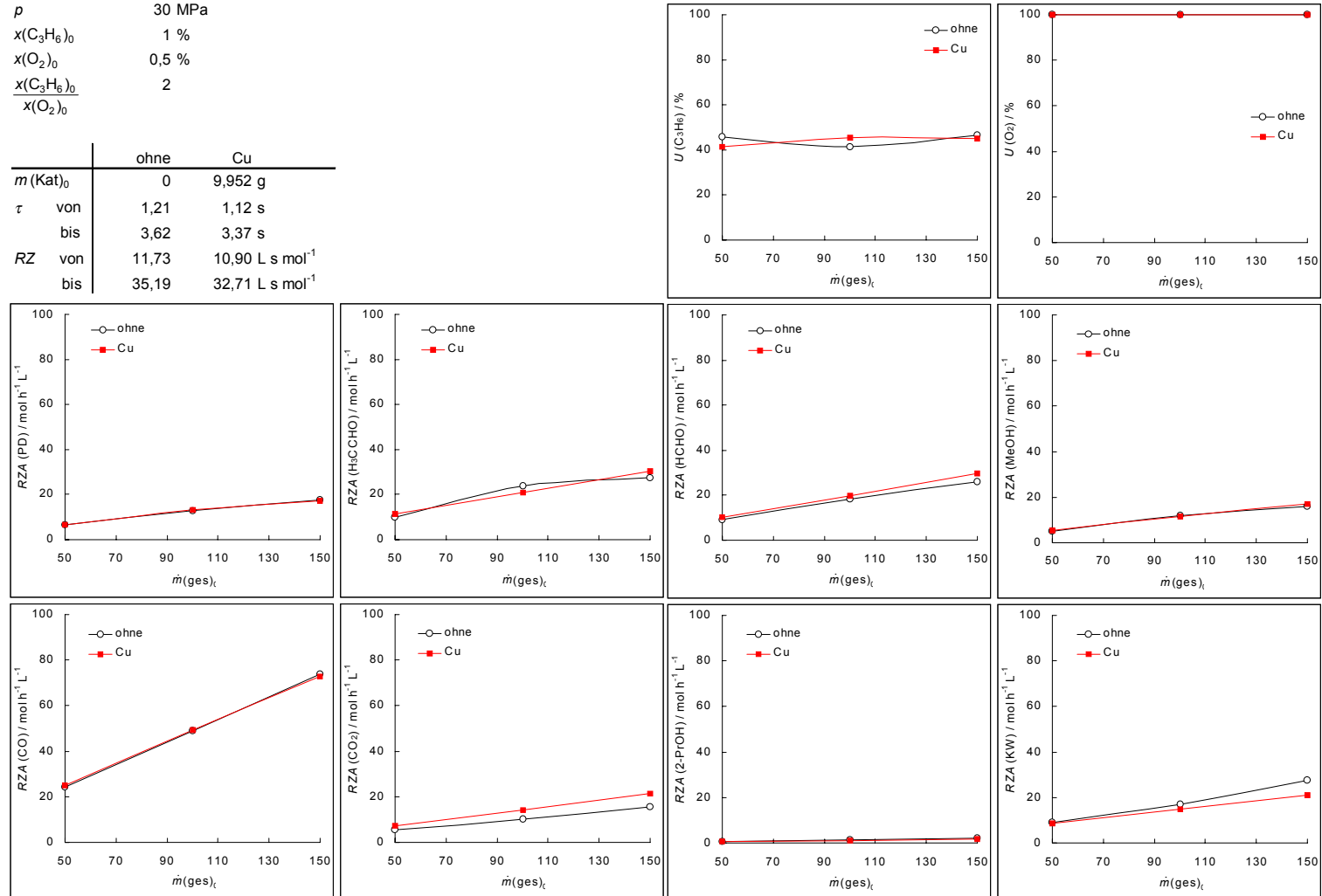


Abbildung 9-76 Selektivitäten der heterogen katalysierten Propenoxidation, Variation der Sauerstoffkonzentration.

T 425 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$ 1 %
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 8
 bis 0,5

	ohne	Cu
$m(\text{Kat})_0$	0	9,952 g
τ	1,81	1,68 s
RZ von	17,79	16,54 L s mol ⁻¹
bis	17,54	16,31 L s mol ⁻¹

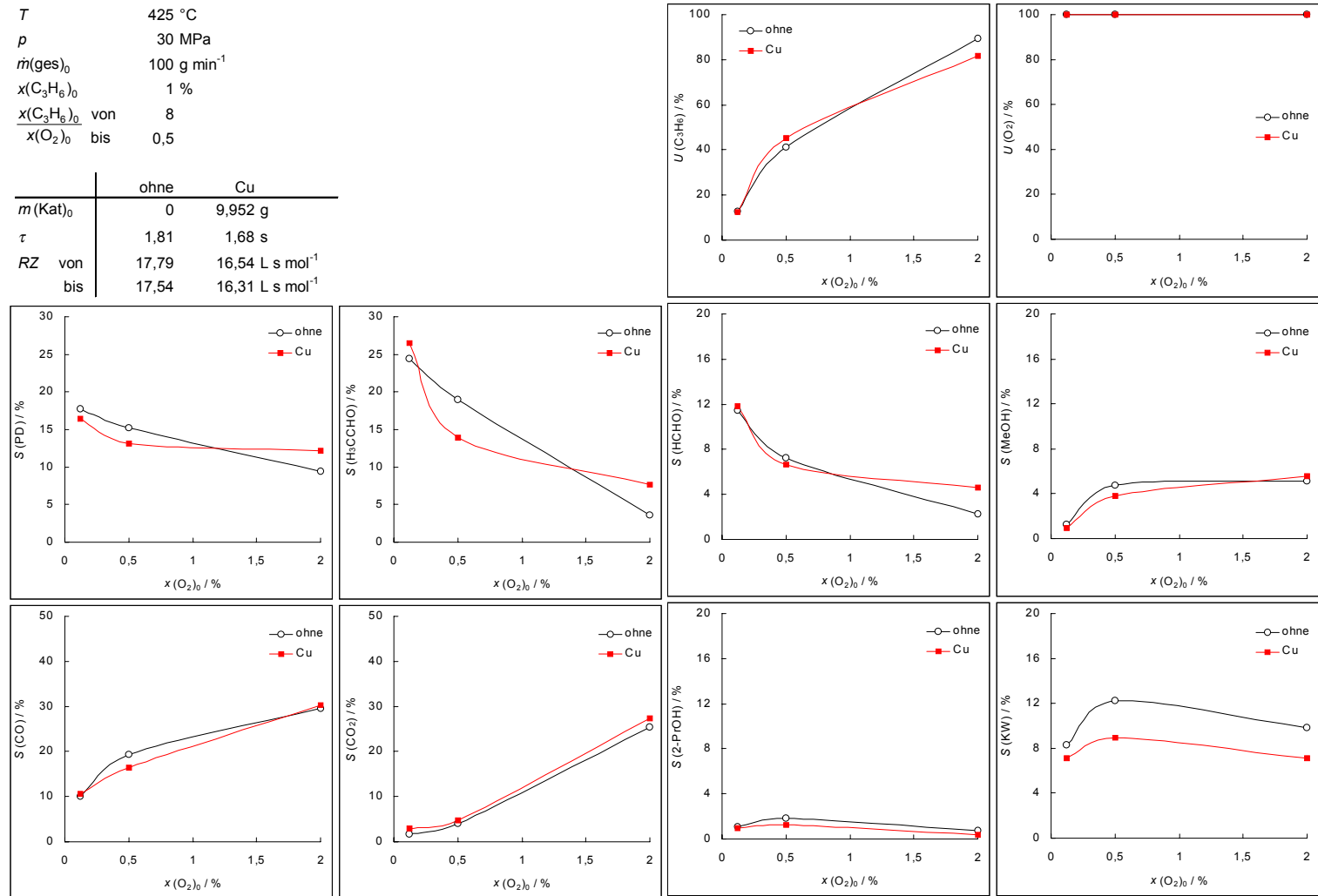


Abbildung 9-77 Raumzeitausbeuten der heterogen katalysierten Propenoxidation, Variation der Sauerstoffkonzentration

T 425 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$ 1 %
 $\frac{x(\text{C}_3\text{H}_6)_0}{x(\text{O}_2)_0}$ von 8
 bis 0,5

	ohne	Cu
$m(\text{Kat})_0$	0	9,952 g
τ	1,81	1,68 s
RZ von	17,79	16,54 L s mol ⁻¹
bis	17,54	16,31 L s mol ⁻¹

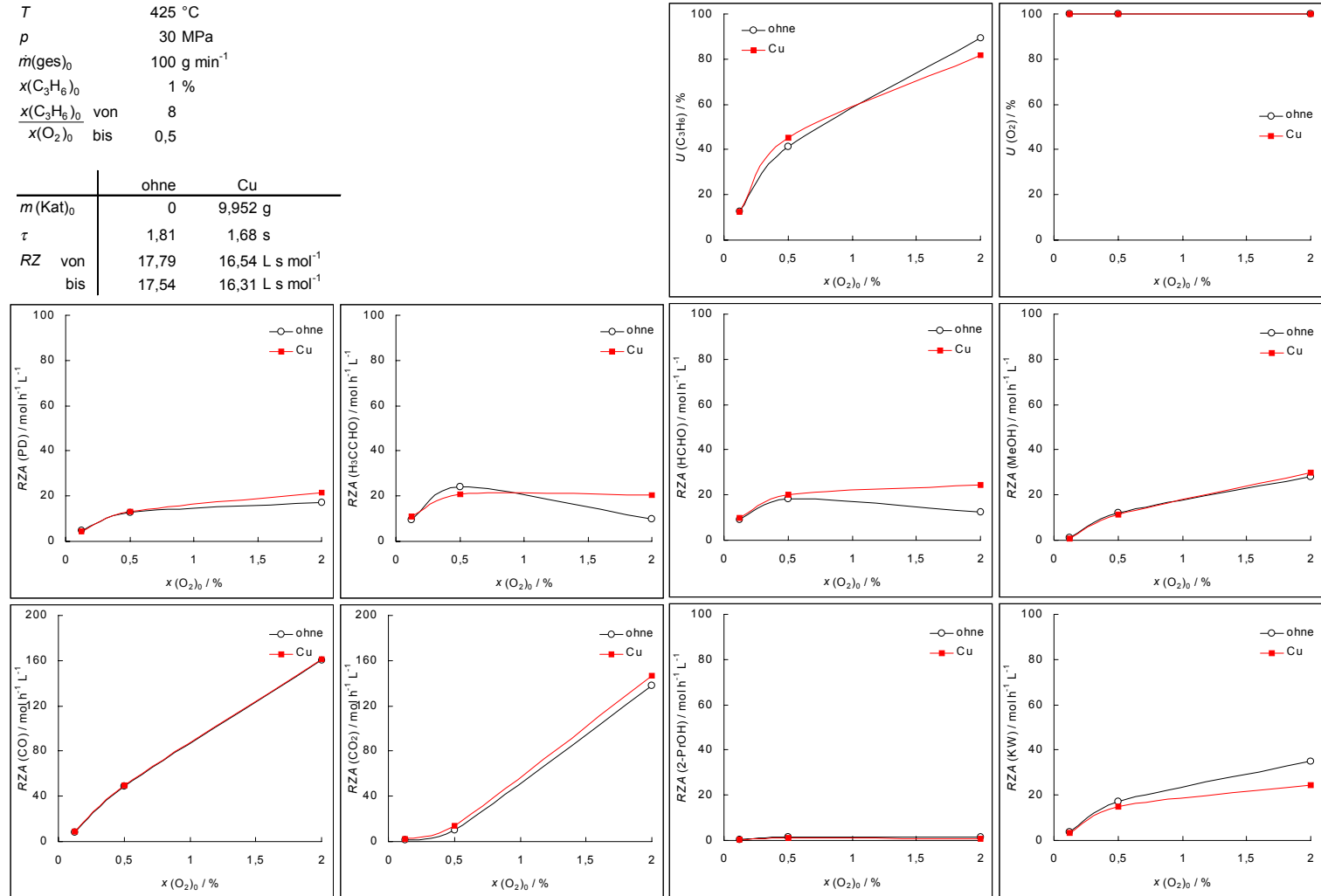


Abbildung 9-78 Selektivitäten der heterogen katalysierten Propenoxidation, Variation des Propen-Sauerstoff-Verhältnisses.

T 425 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$ 1 %
 $x(\text{O}_2)_0$ von 2 %
 bis 0,125 %

	ohne	Cu
$m(\text{Kat})_0$	0	9,952 g
τ	1,81	1,68 s
RZ von	17,79	16,54 L s mol ⁻¹
bis	17,54	16,31 L s mol ⁻¹

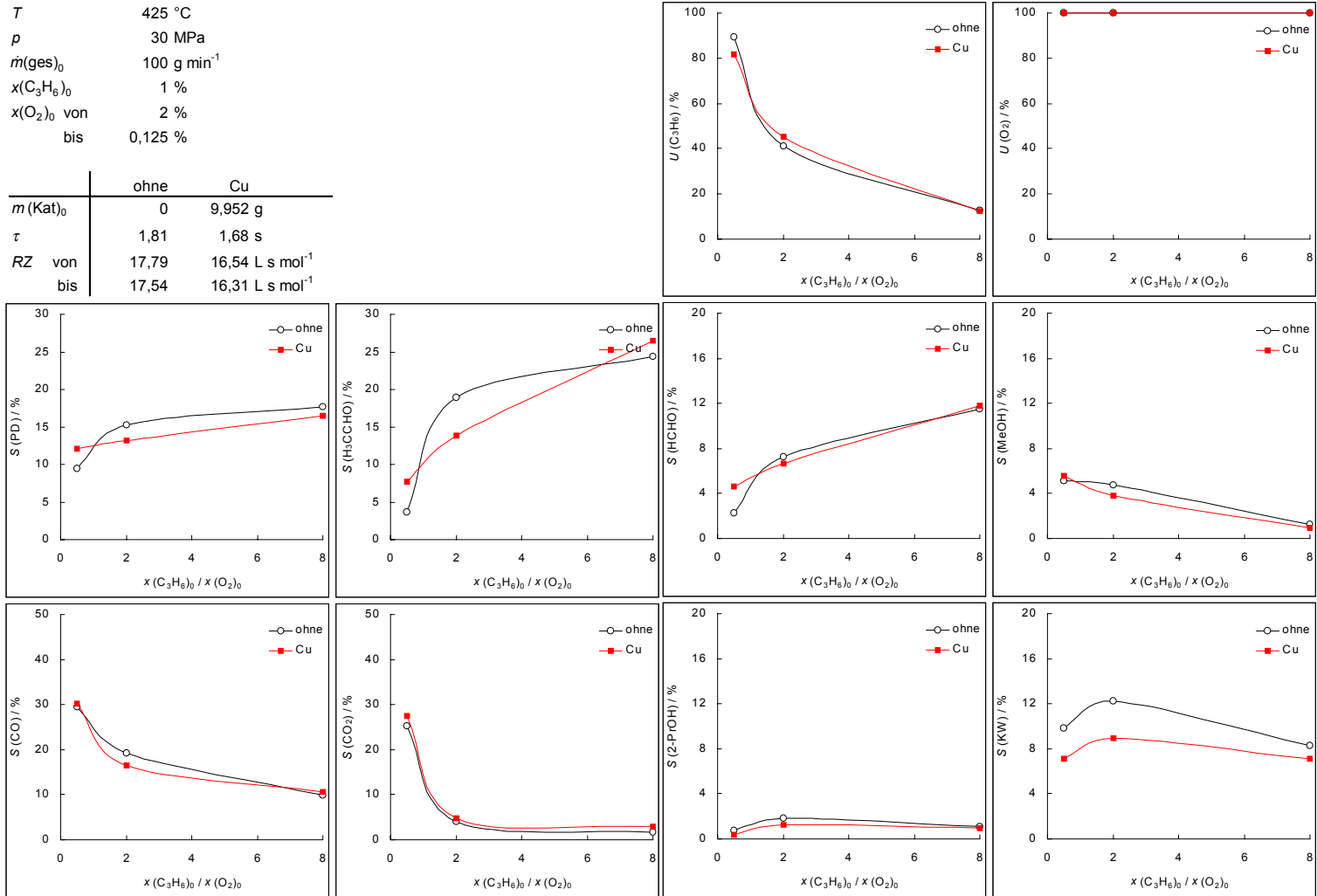
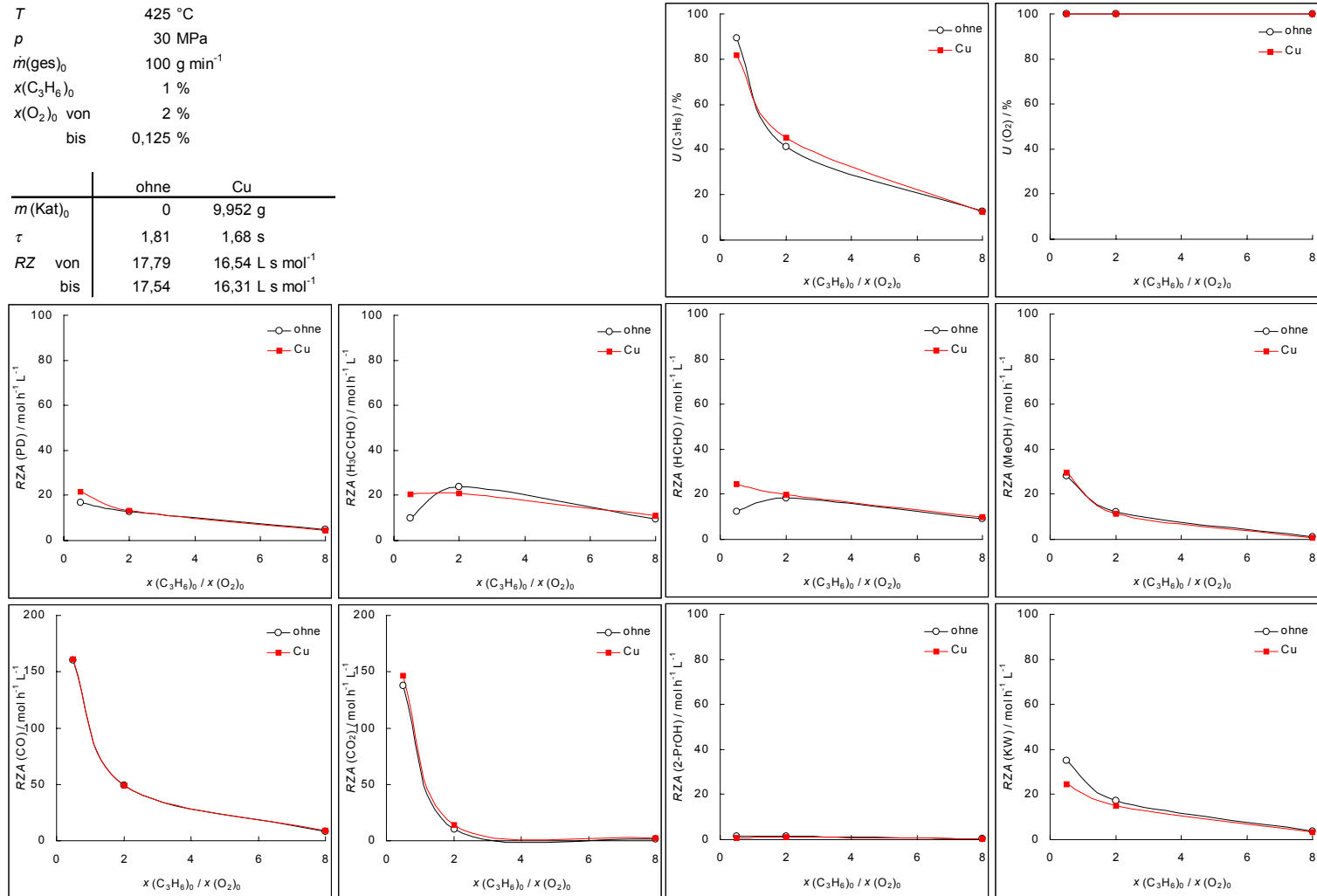


Abbildung 9-79 Raumzeitausbeuten der heterogen katalysierten Propenoxidation, Variation des Propen-Sauerstoff-Verhältnisses.

T 425 °C
 p 30 MPa
 $\dot{m}(\text{ges})_0$ 100 g min⁻¹
 $x(\text{C}_3\text{H}_6)_0$ 1 %
 $x(\text{O}_2)_0$ von 2 %
 bis 0,125 %

	ohne	Cu
$m(\text{Kat})_0$	0	9,952 g
τ	1,81	1,68 s
RZ von	17,79	16,54 L s mol ⁻¹
bis	17,54	16,31 L s mol ⁻¹



Alexander Krämer

Blücherstraße 12
68623 Lampertheim

12.12.2000

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

(Alexander Krämer)

Alexander Krämer

Blücherstraße 12
68623 Lampertheim

12.12.2000

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

(Alexander Krämer)

Lebenslauf

Name: Alexander Krämer
Geburtsdatum: 03.10.1969
Geburtsort: Lampertheim
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulausbildung

08/1976 - 07/1980 Grundschole, Lampertheim
08/1980 - 05/1989 Starkenburg-Gymnasium, Heppenheim,
Abschluss: Abitur

06/1989 - 08/1990 Grundwehrdienst, Mannheim

Berufsausbildung

seit 10/1990 Studium der Chemie, Technische Universität Darmstadt
09/1992 Vordiplomprüfung
12/1995 Diplomprüfung
01/1996 - 09/1996 Diplomarbeit an der Technischen Universität Darmstadt,
Institut für Chemische Technologie I
09/1996 Abschluss: Diplom-Ingenieur
seit 10/1996 Promotionsstudium an der TU Darmstadt, Institut für
Chemische Technologie I

Bisherige Tätigkeiten

11/1997 – 8/2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemische
Technologie der TU Darmstadt,
seit 10/2000 Mitarbeiter der Wehrle-Werk AG, Emmendingen,
Bereich Entwicklung und Marketing

Lampertheim, 12.12.2000

(Alexander Krämer)