

## Abschlussbericht 2010

### **”Selektivoxidation von o-Xylol zu PSA an katalytisch beschichteten Schwämmen”**

#### **Hintergrund und Vorarbeiten**

Die stark exotherme und heterogen katalysierte Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid (PSA) wird technisch in gekühlten Rohrbündelreaktoren durchgeführt. Die katalytischen Schüttungen darin bestehen aus Schalenkontakten mit Vanadium-/Titan-Oxid als Aktivsubstanz. Die derzeit erzielbaren Raum-Zeit-Ausbeuten werden nicht durch die Aktivität und Selektivität der verwendeten Katalysatoren, sondern durch den Druckverlust und insbesondere durch die unzureichende Wärmeabfuhr aus der Schüttung limitiert, da Katalysatoren bei “Hot-Spot“ Temperaturen ab ca. 450 °C irreversibel geschädigt werden.

Katalytisch beschichtete Schwämme aus Metall oder Keramik können bei solchen Verfahren, in denen hohe Fluiddurchsätze und eine effektive Auskopplung von Wärme gefordert sind, eine interessante Alternative zu herkömmlichen Festbetten darstellen [1]. In Vorarbeiten konnte anhand einer Reaktorsimulation gezeigt werden, dass die Limitierungen der PSA-Synthese durch Druckverlust und Wärmeabfuhr weitgehend vermieden werden können, wenn katalytisch beschichtete Schwamm-Monolithe anstelle von Partikelschüttungen eingesetzt werden. Die Raum-Zeit-Ausbeute an PSA ließe sich so mehr als verdoppeln [2]. Außerdem wurde im Rahmen eines vorhergehenden Projektes ein neuartiges Verfahren entwickelt, um Schwämme oder andere Träger mit hochaktiven Nanopartikeln aus Vanadium-/Titan-Oxid zu beschichten [3, 4, 5].

#### **Aufgabenstellung**

Ziel des laufenden Projekts ist es, das Potential von Schwamm-Katalysatoren für den Einsatz in stark exothermen partiellen Oxidationen zu ermitteln und speziell im Hinblick auf die PSA-Herstellung jene Eigenschaften der Schwämme zu identifizieren, die die relevanten Zielgrößen, nämlich PSA-Selektivität, Raum-Zeit-Ausbeute an PSA und thermische Stabilität des Reaktors, am stärksten bzw. am günstigsten beeinflussen.

Dabei sind folgende Teilaufgaben zu bearbeiten:

- Ermittlung der Kinetik der partiellen Oxidation von o-Xylol zu PSA an neuartigen Vanadium-/Titan-Oxid Nanopartikel-Katalysatoren bei isothermer Betriebsweise.
- Aufzeichnung von axialen Temperaturprofilen im Reaktor während der Reaktion und Abgleich mit durch Modellierung (1D) errechneten Temperaturprofilen (polytrope Betriebsweise).
- Vergleich von Schwamm-Monolithen aus verschiedenen Keramiken mit Kugelschüttungen als Katalysatorträger in der PSA-Synthese.

- Untersuchung der Einflüsse von Wärmeleitfähigkeit, Porosität und Porendichte verschiedener keramischer Schwammträger auf die Zielgrößen der PSA-Synthese.
- Verbesserung der Reaktormodellierung durch Implementierung von neuen Korrelationen zum Stoff- und Wärmetransport. Validierung der Simulationsrechnung durch die experimentellen Ergebnisse sowie die Anpassung an einen industriellen PSA-Reaktor.

## Bisherige Fortschritte und Ergebnisse

### Einfluss der Einpassung fester Schwämme in ein Reaktionsrohr

Bereits im Abschlussbericht 2009 wurde dargelegt, welche Bedeutung die spaltfreie Einpassung fester Schwämme in ein Reaktionsrohr hat. Es wurden Versuche mit und ohne Ringspalt um den katalytischen Schwammkörper durchgeführt sowie verschiedene Einpassungsmaterialien verglichen. Im Fokus der Betrachtungen standen die erzielbaren Umsätze an Edukt (o-Xylol) sowie die gemessenen Temperaturprofile, welche sich durch die stark exotherme Reaktion ausprägen. Die Ergebnisse sind inzwischen in der *Chemie Ingenieur Technik* zur Veröffentlichung angenommen worden [6]. Es lässt sich festhalten, dass eine spaltfreie Einpassung fester Schwämme mit einem duktilen und gut wärmeleitenden Material zwingend erforderlich ist, um die guten thermischen Eigenschaften dieser Struktur nutzen zu können. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass mit steigender PPI-Zahl (Porendichte) und somit steigendem Druckverlust über die Packung ein zunehmender Bypassstrom über den Ringspalt zu beobachten ist, der sich negativ auf den erreichbaren Umsatz an o-Xylol auswirkt.

### Kinetische Messungen im Zapfstellenreaktor

Die kinetischen Untersuchungen am hier verwendeten Katalysatorsystem (Vanadium-/Titan-Oxid Nanopartikel) wurden in einem Zapfstellenreaktor, dessen vereinfachtes Verfahrensfliessbild Abb. 1 zu entnehmen ist, unter isothermen Bedingungen durchgeführt.

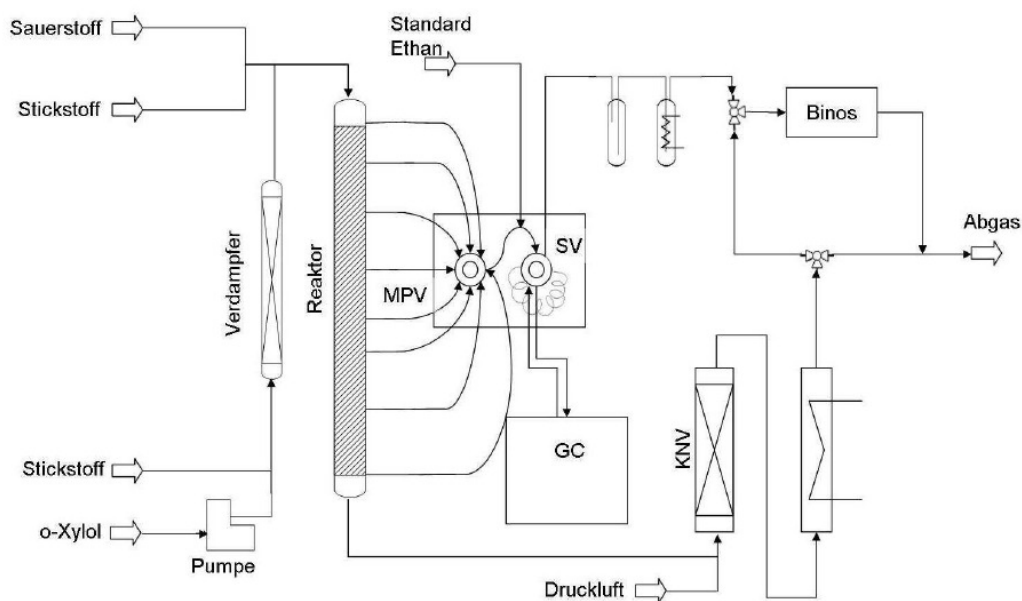
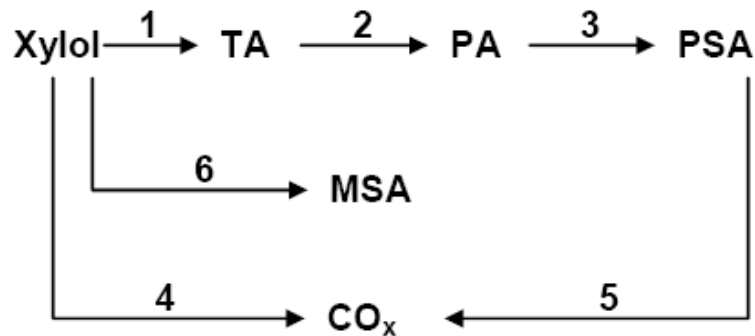


Abbildung 1: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild des Zapfstellenreaktors

Mit dem Ziel die wichtigsten Produkte und Zwischenprodukte des Prozesses zu erfassen, jedoch auch eine möglichst einfache Beschreibung der Kinetik zu realisieren, wurde folgendes Reaktionsnetz in Anlehnung an zahlreiche Literaturstellen verwendet (Abb. 2).



**Abbildung 2: Vereinfachtes Reaktionsnetz der partiellen Oxidation von o-Xylool. o-Xylool (Xylool), o-Tolualdehyd (TA), Phthalid (PA), Phthalsäureanhydrid (PSA), Maleinsäureanhydrid (MSA), Kohlenstoffmonoxid / -dioxid (CO<sub>x</sub>).**

Der Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Teilschritt wurde dabei wie folgt gewählt:

$$r_1 = k_1 \cdot c_{Xylool}^{0.5} \cdot \frac{1}{H}$$

$$r_2 = k_2 \cdot c_{TA}^{0.5} \cdot \frac{1}{H}$$

$$r_3 = k_3 \cdot c_{PA}^{0.5} \cdot \frac{1}{H}$$

$$r_4 = k_4 \cdot c_{Xylool}^{0.5} \cdot \frac{1}{H}$$

$$r_5 = k_5 \cdot c_{PSA}^{0.5} \cdot \frac{1}{H}$$

$$r_6 = k_6 \cdot c_{Xylool}^{0.5} \cdot \frac{1}{H}$$

$$H = (1 + k_h \cdot c_{Xylool})$$

Durch Anpassung an die experimentellen Ergebnisse ergeben sich die in Tab. 1 aufgeführten Aktivierungsenergien  $E_A$  und Geschwindigkeitskonstanten  $k_\infty$ .

**Tabelle 1: Aktivierungsenergien und Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Teilreaktionen in der partiellen Oxidation von o-Xylool**

Teilreaktion	$E_A$	$k_\infty$
	[kJ/mol]	[(mol·m <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /(s·kg)]
k(1)	96.2	2.50E+06
k(2)	73.5	1.20E+05
k(3)	83.5	1.20E+06
k(4)	49.7	1.10E+02
k(5)	187.3	3.20E+12
k(6)	109.7	2.60E+06
k(h)	-85.1	5.30E-07

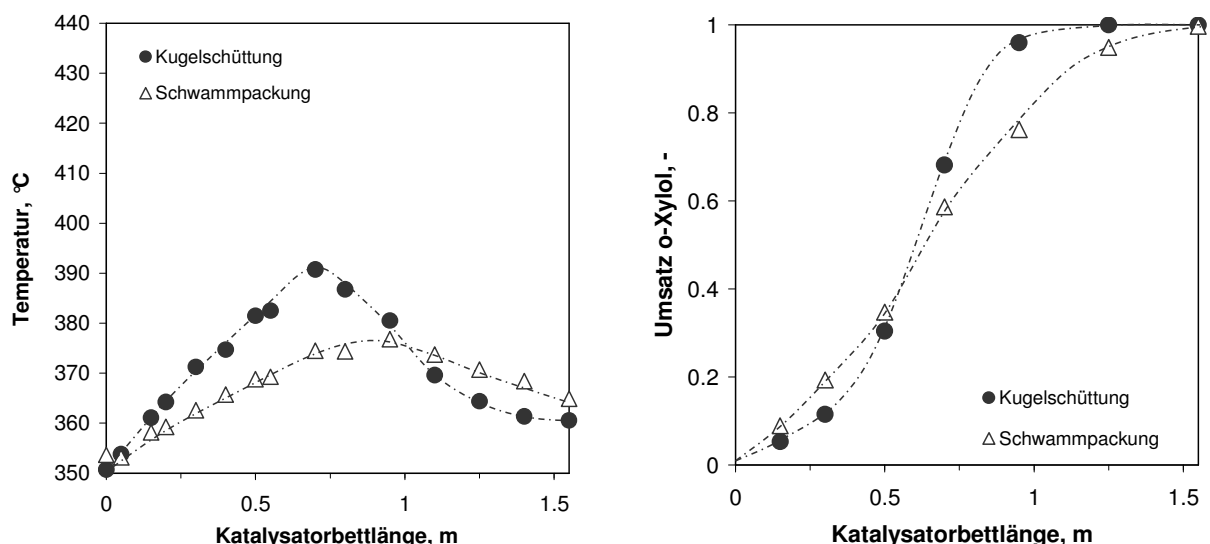
Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden bisher für einen Temperaturbereich von 360 – 375 °C und o-Xylol Eingangskonzentrationen von 0,25 – 0,75 Vol.-% angepasst. Momentane Untersuchungen sollen dazu beitragen den Gültigkeitsbereich auf Temperaturen bis 410°C zu erweitern. Es zeichnet sich jedoch bereits jetzt schon ab, dass die bisherige Anpassung auch in diesem Bereich eine hohe Genauigkeit aufweist.

### Polytrope Reaktionsstudien im Zapfstellenreaktor

Um die Einflüsse von Wärmeleitfähigkeit, Porosität und Porendichte verschiedener keramischer Schwammträger auf die entstehenden Temperaturprofile und Umsatzverläufe im Vergleich zu einer katalytischen Schüttung aus Kugelträgern aufzuzeigen, wurden polytrope Reaktionsstudien im Zapfstellenreaktor durchgeführt. Zum Einsatz kamen Schwämme gleichen Materials, jedoch unterschiedlicher Porendichte und somit unterschiedlicher spezifischer Oberfläche. Des Weiteren wurden Schwämme aus gut und aus schlecht wärmeleitenden Materialien verwendet.

Der Reaktor wurde hierzu so betrieben, dass zunächst eine konstante Wandtemperatur vorgegeben wurde. Durch die exotherme Reaktion konnte sich dann ein Temperaturprofil über die Länge des katalytischen Bettes ausprägen (polytrope Betriebsweise).

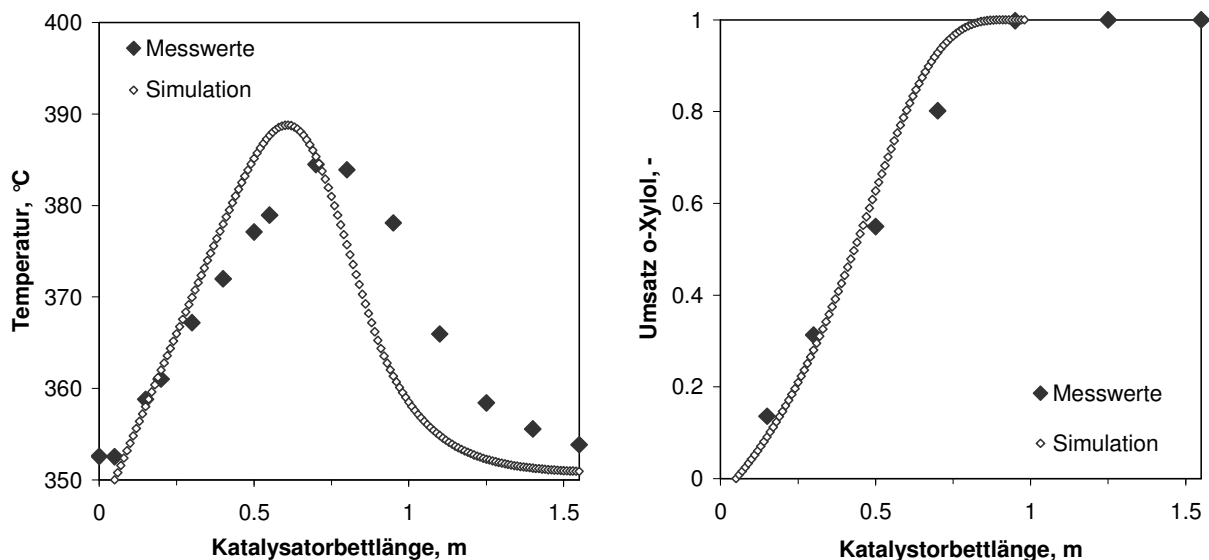
In Abb. 3 sind beispielhaft die gemessenen Temperaturprofile sowie die Umsätze an Edukt für eine Kugelschüttung ( $\varnothing = 3$  mm) sowie einen 30 PPI Schwamm dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass sich durch Verwendung der Schwammpackung als Katalysatorträger für die Aktivkomponente ein niedrigeres Temperaturprofil und ein entsprechend flacherer Umsatzverlauf ergeben. Da die Randbedingungen (Wandtemperatur, Volumenstrom, Eduktkonzentration) in beiden Fällen konstant gehalten wurden, lässt sich für die Schwammpackung ein verbesserter Abtransport der durch Reaktion entstehenden Wärme erkennen.



**Abbildung 3: Temperatur- (links) und Umsatzverlauf von o-Xylol (rechts) über die Katalysatorbettlänge am Beispiel einer katalytischen Kugelschüttung ( $\varnothing = 3$  mm) und einer 30 PPI Schwammpackung. Wandtemperatur, Volumenstrom und Eduktkonzentration in beiden Fällen gleich.**

Weitere hier nicht gezeigt Versuchsreihen bei verschiedensten Randbedingungen sowie mit verschiedenartigen Schwammpackungen unterstreichen diese Beobachtungen. Demnach hat sowohl eine Erhöhung der Porendichte und somit der spez. Oberfläche als auch eine Verbesserung der Feststoffwärmeleitfähigkeit des reinen Schwammmaterials einen positiven Effekt auf den Wärmetransport und resultiert in einer Reduzierung des zu messenden Hot Spots im Temperaturprofil. Diese Erkenntnis führt zu der Überlegung, dass höhere Eduktkonzentrationen realisierbar sind und die damit auftretenden höheren Reaktionswärmen noch kontrolliert und abgeführt werden können. Somit kann eine signifikante Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute des PSA Prozesses erreicht werden. Genaue Abschätzungen sind Gegenstand aktueller Arbeiten.

Simulationsrechnungen unter Berücksichtigung der zuvor genannten kinetischen Parameter sowie neuer Korrelationen für den Wärmetransport der hier verwendeten Schwämme bilden ebenfalls in guter Übereinstimmung die experimentell beobachteten Temperatur- und Umsatzverläufe ab (Abb. 4).



**Abbildung 4: Vergleich von gemessenen und simulierten Temperatur- und Umsatzverläufen einer Schwammpackung**

#### Fazit:

Auf Basis der hier dargelegten sowie weiterer Ergebnisse lässt sich festhalten, dass Schwämme sich als Katalysatorträger in der partiellen Oxidation von o-Xylol eignen. Eigenschaften wie der im Vergleich zu Kugelschüttungen geringere Druckverlust wirken sich direkt positiv auf die Energieeffizienz des Prozesses aus. Ihre guten Wärmetransporteigenschaften führten in dieser Studie zu einer Absenkung des Temperaturmaximums im Reaktor. Weitere Verbesserungen konnten durch die Variation der Schwammeigenschaften erreicht werden. Somit kann der Einsatz von Schwämmen eine signifikante Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute des PSA Prozesses ermöglichen. Zu beachten ist jedoch stets, dass Schwammpackungen im Gegensatz zu Kugelschüttungen immer mit entsprechendem Aufwand spaltfrei in das Reaktionsrohr eingepasst werden müssen, da ansonsten der vorhandene Ringspalt isolierend wirkt und die Vorteile dieser neuartigen Packung nicht zum Tragen kommen.

## Literatur:

- [1] Übersichtsartikel: A. Reitzmann, F. C. Patcas, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Keramische Schwämme – Anwendungspotential monolithischer Netzstrukturen als katalytische Packungen*, Chem. Ing. Tech. 78 (7) (2006), 885-898.
- [2] A. Reitzmann, A. Bareiss, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Simulation of a reactor for the partial oxidation of o-xylene to phthalic anhydride packed with ceramic foam monoliths*, Oil Gas European Magazine (2006), 94-98.
- [3] B. Schimmoeller, H. Schulz, S. E. Pratsinis, A. Bareiss, A. Reitzmann, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Ceramic foams directly-coated with flame-made  $V_2O_5/TiO_2$  for synthesis to phthalic anhydride*, J. Catal. 243 (2006), 82-92.
- [4] A. Bareiss, A. Reitzmann, B. Schimmoeller, S. E. Pratsinis, *Manufacturing process for catalytically active material*, WO 2007/000068.
- [5] B. Schimmoeller, H. Schulz, A. Ritter, A. Reitzmann, B. Kraushaar-Czarnetzki, A. Baiker, S.E. Pratsinis, *Structure of flame-made vanadia/titania and catalytic behaviour in the partial oxidation of o-xylene*, J. of Catal., 256 (2008), 74-83
- [6] P. Mülheims, S. Marz, S.P. Müller, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Einfluss der Einpassung fester Schwämme in ein Reaktionsrohr am Beispiel der partiellen Oxidation von o-Xylol*, Chem. Ing. Tech. 83, No. 3, 2011, 286-294