

Heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure an Übergangsmetalloxiden



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

Dissertation von
Niklas Stephan Alexander Gora, M. Sc.

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel
Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J. M. Etzold

Darmstadt 2022

Tag der Einreichung: 08. März 2022

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Mai 2022

Gora, Niklas Stephan Alexander: Heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von
Methacrolein zu Methacrylsäure an
Übergangsmetalloxiden

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2023

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-214580

Veröffentlichung unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<http://creativecommons.org/licenses/>

Liste bereits erfolgter Veröffentlichungen

Zeitschriftenbeiträge

N. Gora, M. Heid, S. Knoche, D. Ohlig, M. Tran, A. Drochner, B.J.M. Etzold, H. Vogel, *Hydrothermal synthesized MoVW-Oxides as catalysts for the selective oxidation of methacrolein to methacrylic acid*, ChemCatChem, **2022**.

DOI: in Vorbereitung

S. Knoche, M. Heid, N. Gora, D. Ohlig, J. Steffan, A. Drochner, B.J.M. Etzold, B. Albert, H. Vogel, *Investigation of the acrolein oxidation on heteropolyacid catalysts by transient response methods*, Catal. Sci. Technol., *10* (15), 5231-5244, **2020**.

DOI: 10.1039/d0cy00851f

S. Knoche, M. Heid, N. Gora, D. Ohlig, A. Drochner, B.J.M. Etzold, H. Vogel, *Mechanistic Study on the Selective Oxidation of Acrolein to Acrylic Acid concerning the Role of Water*, ChemCatChem *12* (13), 3560-3575, **2020**.

DOI: 10.1002/cctc.201902348

S. Knoche, M. Heid, N. Gora, D. Ohlig, A. Drochner, C. Hess, B.J.M. Etzold, H. Vogel, *Mechanistic study on the selective oxidation of acrolein to acrylic acid: - Identification of the rate-limiting step via perdeuterated acrolein*, ChemCatChem *11* (14), 3242-3252, **2019**.

DOI: 10.1002/cctc.201900549

M. Heid, S. Knoche, N. Gora, D. Ohlig, A. Drochner, H. Vogel, *Dynamics of Bulk Oxygen in the Selective Oxidation of Acrolein*, ChemCatChem *9* (12), 2390-2398, **2017**.

DOI: 10.1002/cctc.201700124

S. Knoche, M. Heid, N. Gora, D. Ohlig, A. Drochner, H. Vogel, B. Etzold, *Activity Hysteresis during cyclic TPReactions in the Partial Oxidation of Acrolein to Acrylic Acid*, Chemical Engineering & Technology *40* (4), 2084-2095, **2017**.

DOI: 10.1002/ceat.201700111

A. Drochner, D. Ohlig, S. Knoche, N. Gora, M. Heid, N. Menning, T. Petzold, H. Vogel, *Mechanistic studies on the transition metal oxide catalyzed partial oxidation of (meth-)acrolein to corresponding carboxylic acid*, *Topics in Catalysis* 59 (17), 1518-1532, **2016**.

DOI: 10.1007/s11244-016-0670-3

M. Pashchanka, J. Bang, N. S. A. Gora, I. Balog, R. C. Hoffmann J. J. Schneider *Template based precursor route for the synthesis of CuInSe₂ nanorod arrays for potential solar cell applications*, *Beilstein J. Nanotechnol.* 4, 868–874, **2013**.

DOI: 10.3762/bjnano.4.98

Tagungsbeiträge

D. Ohlig, S. Knoche, N. Gora, A. Drochner, B.J.M. Etzold, H. Vogel, *Determining the degree of reduction for metal oxide catalysts via operando Raman spectroscopy*, 51. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar **2018** (Poster).

D. Ohlig, N. Gora, S. Knoche, M. Heid, A. Drochner, B. Etzold, H. Vogel, *Mechanistic studies on the selective oxidation of α,β -unsaturated aldehydes to the corresponding acids on Mo/V/W-mixed oxides*, World Congress of Oxidation Catalysis, Krakau **2017** (Vortrag).

N. Gora, S. Knoche, M. Heid, D. Ohlig, A. Drochner, H. Vogel, *MoVW-mixed oxides for selective oxidation of (Meth-)acrolein*, DT-TUD, Darmstadt **2017** (Vortrag).

N. Gora, S. Knoche, D. Ohlig, M. Heid, A. Drochner, H. Vogel, *Selective Oxidation of unsaturated aldehydes*, DT-TUD, Darmstadt **2017** (Poster).

D. Ohlig, Y. Islam, N. Gora, M. Heid, S. Knoche, A. Drochner, H. Vogel, *Selective oxidation of Acrolein to Acrylic Acid on a Heteropoly acid Catalyst*, 50. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar **2017** (Poster).

M. Pashchanka, J. Bang, N. S. A. Gora, I. Balog, R. C. Hoffmann, J.J. Schneider, *A molecular precursor approach to aligned chalcopyrite CuInSe₂ nanorod arrays for solar cell application*, MRS Fall Meeting, Boston, Massachusetts, **2013** (Poster).

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel für das Vertrauen in mich, für seine Geduld und für seine persönliche Betreuung dieser Arbeit bedanken.

Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J. M. Etzold danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Prof. Dr.-Ing. Alfons Drochner möchte ich meinen besonderen Dank aussprechen. Unabhängig ob wissenschaftliche Fragestellung oder persönlicher Ratschlag, Alfons war immer ehrlich und jederzeit hilfsbereit.

Dem Mitgliedern des Team MOX, (Krasi, Stefan, Maurice, Dominik) danke ich für die tolle gemeinsame Zeit, das gemeinsame Lösen von Problemen im Labor und die freundschaftliche Verbundenheit.

Den Kollegen aus dem AK Vogel danke ich für eine unvergessliche gemeinsame Zeit, trotz aller Herausforderungen der Kernsanierung des Institutsgebäudes und den damit verbundenen Laborumzügen.

Den Mitgliedern des AK Etzold für die Aufnahme der letzten Vogel-Doktoranden in eure Gemeinschaft.

Allen Praktikanten und Masterstudenten (Stephan Schultheis, Minh Hai Tran, Bilal Danisman, Timothy A. Nowak), die mit ihrer Hilfe rund um die MIKI2 zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An der *TU Darmstadt*: Dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Hess danke ich für die Durchführung der XPS Messungen, im Besonderen Dipl.-Ing. Karl Kopp.

Dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr.-Ing. Etzold danke ich für Anfertigung der Aufnahmen mit dem TEM, im Besonderen Dr. G.-R. Zhang und Kai Brunnengräber, M.Sc.

Dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Müller-Plathe danke ich für die Beherbergung in der Schreibphase.

Von dem Team der Werkstätten des Fachbereichs Chemie habe ich viel Unterstützung erfahren. Den Mitarbeitern der Metallwerkstatt um Herrn Martin Schwarz als auch Frank Gotzmann und Dipl.-Ing. Jürgen Ühlken aus der Elektrowerkstatt bin ich sehr dankbar.

Herrn Wittmann, Leiter der Glasbläserei, danke ich für die Anfertigung der Sättiger, Kalzinierrohre und hunderter Quarzglasreaktoren.

Bei Frau Dipl.-Chem. Ingeborg Gärtner vom Zentrum für Konstruktionswerkstoffe / Staatliche Materialprüfungsanstalt Darmstadt im Fachgebiet und Institut für Werkstoffkunde der TU Darmstadt bedanke ich mich für die ICP-OES Analysen.

An der *Universität Bonn*: Danke an den Arbeitskreis von Prof. Dr. Glaum für die XRD Messungen.

Mein Dank gilt im Besonderen der BASF SE für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit sowie Dr. Marco-Oskar Kennema und Dr. Christian Walsdorff für die fachlichen Diskussionen.

Meiner Familie Matthias, Susanne, Caro, Isa, Bene, Stephan, Ulrike und Renate sowie meinen guten Freunden Christian, Florian, David, Janis und Christoph möchte ich an dieser Stelle meinen besonderen Dank aussprechen. All das Verständnis, die Unterstützung und die motivierenden Worte haben mich durch diese Zeit getragen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2015 bis Juli 2018 im Fachbereich Chemie am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel angefertigt.

1. Einleitung	1
2. Motivation und Zielsetzung der Arbeit	2
3. Stand des Wissens	5
3.1. Mechanismus der Partialoxidationen von Acrolein und Methacrolein zu den korrespondierenden Säuren	5
3.2. Physikalische und katalytische Eigenschaften des Mischoxidsystems	7
3.3. Katalysatoren für die Methacroleinoxidation	9
3.4. Konzepte für neuartige Katalysatoren für die Selektivoxidation von Methacrolein	10
3.5. Erkenntnisse über die Wirkungsprinzipien von Promotoren	10
4. Aufbau der Messapparatur und Versuchsstände	13
4.1. Apparatur für kinetische Untersuchungen mit Reaktor im Millimaßstab	13
4.2. Aufbau der Reaktoren zur hydrothermal Synthese	17
4.3. Die Autoklavensicherheitszelle	18
5. Experimentelles	20
5.1. Herstellung der Katalysatoren	20
5.1.1. Herstellung der Präkursorenlösung	20
5.1.2. Hydrothermale Synthese und Isolierung des Feststoffs	21
5.1.3. Kalzinierung der Grünkörperstrukturen	21
5.2. Ermittlung der katalytischen Performance	22
5.3. Elektronenmikroskopische Charakterisierung (REM/TEM/EDX)	24
5.4. Stickstoff-Physisorptionsmessungen (BET)	24
5.5. Pulverdiffraktometrie (XRD)	24
5.6. Photoelektronenspektroskopie (XPS)	25
5.7. Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)	25
6. Ergebnisse der Materialcharakterisierung	26
6.1. Ergebnisse der Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop (REM)	26
6.1.1. Reproduktionsreihe	26
6.1.2. Untersuchungen zur pH-Variationsreihe	29
6.1.3. Untersuchungen zu den Elementvariationsreihen (W, Cu, Sb, Te, B)	33
6.2. Ergebnisse der Untersuchungen am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) und des EDX-Mappings	35
6.3. Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessungen (BET)	43
6.3.1. Reproduktionsreihe	44
6.3.2. pH-Variationsreihe	44
6.3.3. Wolframvariationsreihe	46
6.4. Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie (XRD)	47
6.5. Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie (XPS) sowie der Optischen Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)	49
6.5.1. Untersuchungen ausgewählter Katalysatoren der pH-Reihe	49
6.5.2. Untersuchungen ausgewählter Katalysatoren der Elementvariationsreihen	52

7. Ergebnisse der Performancemessungen und Diskussion	55
7.1. Reproduktionsreihe	55
7.2. Einfluss des pH-Wertes bei der hydrothermalen Synthese	57
7.3. Variation des Wolframanteils	61
7.4. Untersuchung von quaternären Mo/V/W-Oxidssystemen	64
7.4.1. Variationen und Einflüsse des Kupfers	64
7.4.2. Antimon als quaternärer Bestandteil des Mo/V/W-Oxidsystems	65
7.4.3. Tellur als quaternärer Bestandteil des Mo/V/W-Oxidsystems	66
7.4.4. Bor als quaternärer Bestandteil des Mo/V/W-Oxidsystems	68
7.5. Variation der Reaktionstemperatur und Katalysatormasse	69
8. Fazit und Ausblick	72
9. Anhang Teil I	76
9.1. Abkürzungsverzeichnis	76
9.2. Abbildungsverzeichnis	78
9.3. Tabellenverzeichnis	84
9.4. Literaturverzeichnis	85
9.5. Anhang Teil II	90
9.5.1. Verwendete Gleichungen zur Auswertung	90
9.5.2. Verwendete Chemikalien	92
9.5.3. Verwendete Reingase	92
9.5.4. Verwendete Prüfgasgemische zur Kalibrierung des Prozessmassen-spektrometers ,GAM400‘	93
9.5.5. Ermittelte Kalibrierfaktoren für Messungen mit dem Massenspektrometer	93
9.5.6. Photoelektronenspektren	94
9.5.7. Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen	101
9.5.8. Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen	108

1. Einleitung

Einen unverzichtbaren Bestandteil der petrochemischen Wertschöpfungskette stellen heterogen katalysierte Partialoxidationsreaktionen dar. Hierbei steht im Fokus der modernen Forschung die Verbesserung der Katalysatorperformance (Aktivität, Selektivität und Lebensdauer). Diese wird insbesondere von der Katalysatorstruktur, bestehend aus der Oberfläche und dem Katalysatorbulk, bestimmt. Ein maßgeschneidertes Katalysatordesign zum Erreichen hoher Selektivitäten und langer Standzeiten bei großindustrielleren Verfahren ist stets eines der Hauptziele bei der Auslegung und Optimierung chemischer Prozesse.

Ein wirtschaftlich wichtiger Prozess ist die Herstellung von Methylmethacrylat (MMA). Dieses bedeutende Intermediat wird für die Herstellung von Polymethylmethacrylat kurz PMMA (Handelsname Plexiglas®) eingesetzt. MMA wird durch Veresterung von Methacrylsäure mit Methanol gewonnen. Besonders seine hohe Transparenz eröffnet Plexiglas® eine Vielzahl von Anwendungsgebieten. Als Acrylglas wird es beispielsweise zu Scheiben verarbeitet und im Automobilbau für Scheinwerfer und Blinkergehäuse verwendet. Ferner findet es im medizinischen Sektor u.a. als Inhaltsstoff von Dentalprothesen oder als Knochenzement Anwendung¹⁻⁴. PMMA als wichtiger Grundbaustein von alltäglichen Produkten kann bis dato nicht effizient unter dem Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden.

Daher ist es in Zeiten eines wachsenden Problembewusstseins in der breiten Öffentlichkeit umso wichtiger, Herstellungsprozesse besonders effizient zu gestalten. Neben der naturwissenschaftlich-technischen spielen auch ökologische und ökonomische Aspekte eine nicht zu vernachlässigende Rolle, sind somit von großem gesellschaftlichem sowie politischem Interesse. Um bestehende chemische Prozesse effektiver zu gestalten, steht allerdings die Optimierung der eingesetzten Katalysatorsysteme im Vordergrund der industriellen und akademischen Forschung.

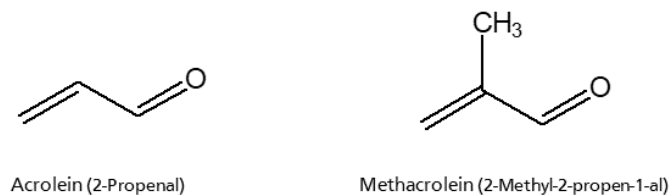
Mit einer jährlichen Produktionsmenge von 2,5-3 Millionen Tonnen ist Methacrylsäure ein bedeutendes Zwischenprodukt bei der Herstellung von MMA⁵. Zur Methacrylsäureherstellung wird der Aldehyd Methacrolein in einer heterogen katalysierten Gasphasenoxidation in Rohrbündelreaktoren mit Luftsauerstoff umgesetzt. Eine Anlage zur Methacrylsäureherstellung nach dem Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation steht in Ludwigshafen mit einer jährlichen Produktionskapazität von 40.000 Tonnen⁶.

2. Motivation und Zielsetzung der Arbeit

Im industriellen Prozess wird Methacrolein derzeit an Heteropolysäure-Katalysatoren (HPA) zu Methacrylsäure umgesetzt. Hierbei wird bei einem Umsatz von 65% mit einer Selektivität von ca. 80% die Säure gebildet⁷. Die eingesetzten Katalysatoren erreichen eine Standzeit von ca. neun Monaten. Trotz intensiver Bemühungen man denke hier an Regenerationsversuche durch Reoxidation mit Luftsauerstoff oder die Kompensation der Desaktivierung durch das Anheben der Reaktionstemperatur wird die Standzeit von einem Jahr nicht überschritten.

Ein Katalysatorsystem mit bemerkenswerter Standzeit ist aus der Acroleinoxidation bekannt. Dort wird der Aldehyd mit Luftsauerstoff an MoVW-Mischoxidkatalysatoren zur Acrylsäure oxidiert. Die Standzeit dieser Mischoxide überschreitet drei Jahre. Während dieser Zeit werden bei Umsätzen größer 95% Selektivitäten zur Säure von ebenfalls größer 95% erreicht⁸.

Acrolein und Methacrolein unterscheiden sich in einer Methylgruppe (siehe Schema 2-1). Jedoch haben bisherige Versuche, Methacrolein an Mischoxid-Katalysatoren umzusetzen, eine geringe Aktivität bei vergleichsweise geringer Selektivität ($S_{MAA} < 40\%$) gezeigt. Die Gründe hierfür werden in der Literatur kontrovers diskutiert.



Schema 2-1: Struktur und IUPAC-Nomenklatur der beiden α/β -ungesättigten Aldehyde.

Damit liegt der Vorteil auf der Hand: Gelänge es die Selektivität bei der Umsetzung von Methacrolein an Mischoxiden zu verbessern, so stände für die Oxidation zur Säure ein vielversprechendes Katalysatorsystem zur Verfügung.

Im Arbeitskreis Vogel wurden in den letzten Jahrzehnten erhebliche Fortschritte bei der Aufklärung der bei der Acroleinoxidation beteiligten Vorgänge an Mischoxidkatalysatoren gemacht. Nicht zuletzt konnte erfolgreich ein Vorschlag für einen Katalysemechanismus postuliert⁷ und experimentelle Beweise durch den Einsatz von Isotopenaustauschtechniken erbracht werden⁹. Anknüpfend an diese Arbeiten soll nun gezielt die Methacroleinoxidation an Mischoxiden weitergeführt werden.

Zuvor wurden bereits die Vorteile der Standzeit des MoVW-Oxidsystems in der Acroleinoxidation beschrieben. Diese Standzeit wäre auch bei der Selektivoxidation von

Methacrolein zu Methacrylsäure wünschenswert. In ihrer Arbeit konnte MENNING zeigen, dass das MoVW-Oxidssystem auch in der Methacroleinoxidation verwendet werden kann. Die erzielte Selektivität zur Methacrylsäure ist mit ca. 40 % zu gering¹⁰. Es ergibt sich die Notwendigkeit das Katalysatorsystem und dadurch die Selektivität zur Methacrylsäure zu verbessern.

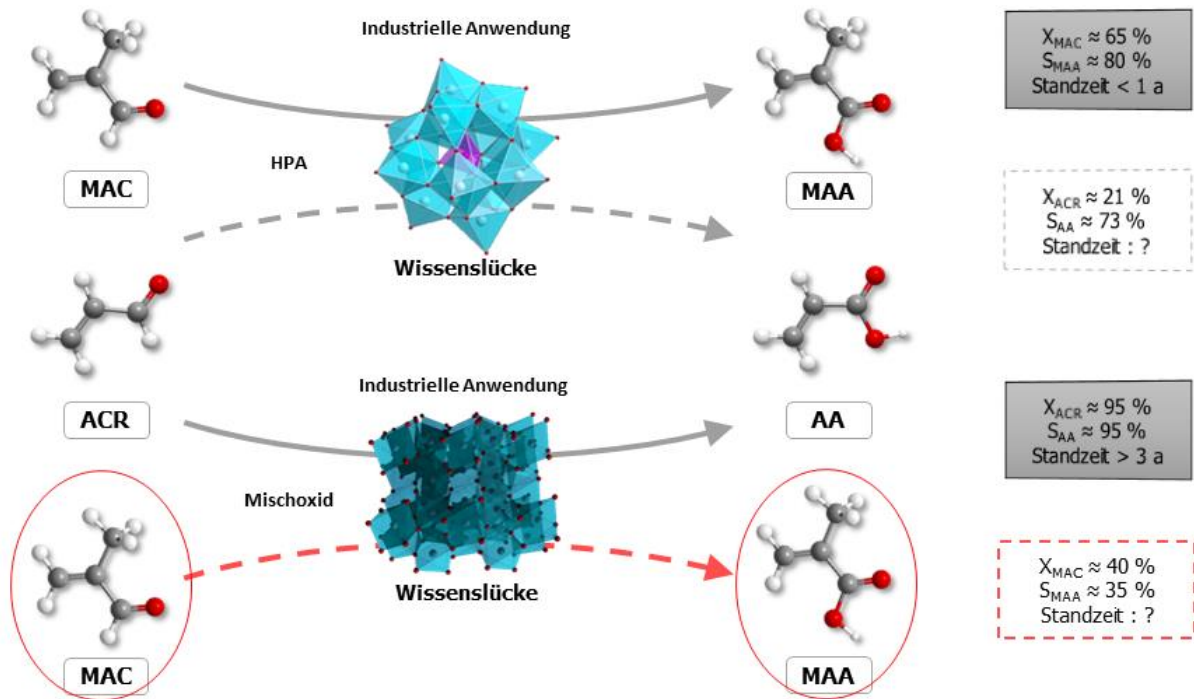


Abbildung 2-1: Darstellung der erzielten Katalysatorperformance von Heteropolysäurekatalysatoren und MoVW-Mischoxiden bei der Selektivoxidation der Aldehyde Acrolein ACR und Methacrolein MAC zu den korrespondierenden Säuren Acrylsäure AA und Methacrylsäure MAA. Für die Kombinationen ACR/HPA und MAC/Mischoxid wurden die Daten aus Laborexperimenten übernommen.⁷ Die Aufgabenstellung dieser Arbeit leitet sich aus dem rot umrandeten Reaktionssystem ab.

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Katalysators für die Gasphasenoxidation von Methacrolein zur Methacrylsäure auf der Grundlage von Molybdän-Vanadium-Wolfram-Mischoxiden.

Eine Verbesserung der Selektivität zur Säure im MoVW-Oxidssystem soll durch eine gezielte Untersuchung und Variation der Präparationsparameter der Katalysatoren erreicht werden. Deshalb sollen im Rahmen dieser Arbeit die Molybdän-Vanadium-Wolfram-Systeme präpariert, hinsichtlich ihrer Performance in der Selektivoxidation untersucht und die Materialeigenschaften geeigneter Katalysatoren charakterisiert werden.

Die Herstellung der Katalysatoren soll durch hydrothermale Synthese im Autoklav und sich daran anschließender Kalzinierung erfolgen. Dabei sollen folgende Variationen durchgeführt werden:

- ◆ Zu Beginn wird der Einfluss des pH-Wertes bei der hydrothermalen Synthese untersucht. Im weiteren Verlauf wird das ternäre Metall Wolfram variiert und der Einfluss auf die Selektivoxidation bestimmt. Ein Ziel bei der Verwendung von quaternären Metallen in der Synthese der Katalysatoren ist die Verbesserung des Selektivitätsmusters. Hierbei werden quaternäre MoVW-Oxidsysteme mit Kupfer, Antimon, Tellur und Bor untersucht.
- ◆ Die hergestellten Katalysatoren sollen anschließend in einer Apparatur für kinetische Untersuchungen mit Reaktor im Millimaßstab hinsichtlich ihrer Performance in der Methacroleinoxidation getestet werden. Hierzu wird eine Apparatur konstruiert, die die Gasversorgung, die Dosierung von Flüssigkomponenten sowie ein optimiertes Reaktordesign für die Gasphasenoxidation ermöglicht. Die Analytik soll mittels Quadrupol-Prozessmassenspektrometer für den Dauerbetrieb in der Methacroleinoxidation ausgelegt. Auf diese Weise sollen geeignete Katalysatorsysteme ermittelt werden. Die vielversprechendsten Systeme werden hinsichtlich ihrer Materialeigenschaften mit Hilfe von Materialcharakterisierungsmethoden (REM, TEM, XRD, XPS, BET u.a.) näher untersucht. Erkenntnisse, die hierbei gewonnen werden, sollen in die Präparation zukünftiger Katalysatoren einfließen.
- ◆ Schlussendlich soll eine Empfehlung bezogen auf die Zusammensetzung eines speziell für die Methacroleinoxidation optimierten Katalysatorsystem möglich sein. Des Weiteren ein Ausblick auf vielversprechende Anknüpfungspunkte für zukünftige Untersuchungen zur Präparation im MoVW-Oxidsystem. Das Fernziel ist die Etablierung eines neuen Katalysators für die industrielle Gasphasenoxidation von Methacrolein zur Methacrylsäure.

3. Stand des Wissens

3.1. Mechanismus der Partialoxidationen von Acrolein und Methacrolein zu den korrespondierenden Säuren

Der Mechanismus der Partialoxidation von Acrolein und Methacrolein zu den korrespondierenden Säuren konnte in den vergangenen Jahren postuliert und vollständig aufgeklärt werden. Als zugrunde liegendes System dient der Mar-van Krevelen Mechanismus¹¹. Dieser beschreibt, dass ein zu oxidierendes Edukt nach erfolgter Chemisorption auf der Katalysatoroberfläche durch den Einbau von Gittersauerstoff oxidiert und anschließend als Oxidationsprodukt desorbiert. In Folge der Desorption wird eine Sauerstoffleerstelle an der Katalysatoroberfläche erzeugt, die durch Sauerstoff aus der Gasphase wieder geschlossen wird. Der für die Selektivoxidation wichtig Gittersauerstoff wird gemäß der Literatur als nucleophiler Sauerstoff der Spezies O^2 beschrieben¹²⁻¹⁴. Im Laufe der Zeit wurde dieses allgemein anerkannte Grundprinzip der heterogen katalysierten Selektivoxidation an Metalloxiden weiter entwickelt. Neben dem Vorhandensein von ausbaubarem Gittersauerstoff müssen zum Einsatz kommende Katalysatoren neben weiteren wichtigen Eigenschaften beispielsweise eine ausreichend hohe Redoxaktivität (Bereitstellung von Gittersauerstoff [Oxidation] und Wiederaufnahme von Gasphasensauerstoff [Reduktion]) aufweisen¹². Darüber hinaus ist die Gegebenheit multifunktionaler Aktivzentren von großer Wichtigkeit, um die einzelnen Schritte der Oberflächenoxidation (Chemisorption, H-Abstraktion oder O-Insertion) zu gewährleisten¹⁵. Intensiv wird in der Literatur der geschwindigkeitsbestimmende Schritt^{16,17}, die Beteiligung des Katalysatorsauerstoffes^{7, 18-21} sowie der Einfluss von Wasser^{7, 22-27} auf die Partialoxidation untersucht. Nach dem von ANDRUSHKEVICH et al. postulierten Mechanismus ist die Desorption der gebildeten Säure der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der selektiven Oxidation von Acrolein¹⁶. TICHY et al. beschrieben hingegen die Reoxidation der Sauerstoffleerstellen im Festkörper oberhalb von 300°C als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt²⁸.

VOGEL et al. untersuchten in zahlreichen Arbeiten^{18, 22, 29-48} detaillierte Teilschritte des Katalysemechanismus und konnte diese Erkenntnisse zu einem Gesamtbild⁷ zusammenfügen. Der Mechanismus (Abbildung 3-1) berücksichtigt die Beteiligung von Bulksauerstoff, die Reoxidation, den Einfluss von Wasser sowie die Oberflächenintermediate bei der Selektivoxidation von Acrolein und Methacrolein zu den korrespondierenden Säuren an MoVW-Oxiden. Durch die Verwendung von volldeutertem Acrolein als Edukt konnte die H-Abstraktion als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Mechanismus ermittelt werden⁹. Vervollständigt wird das Gesamtbild durch die Arbeiten zum Wassereinfluss und Rolle von HPA-Katalysatoren im Mechanismus.^{49, 50}

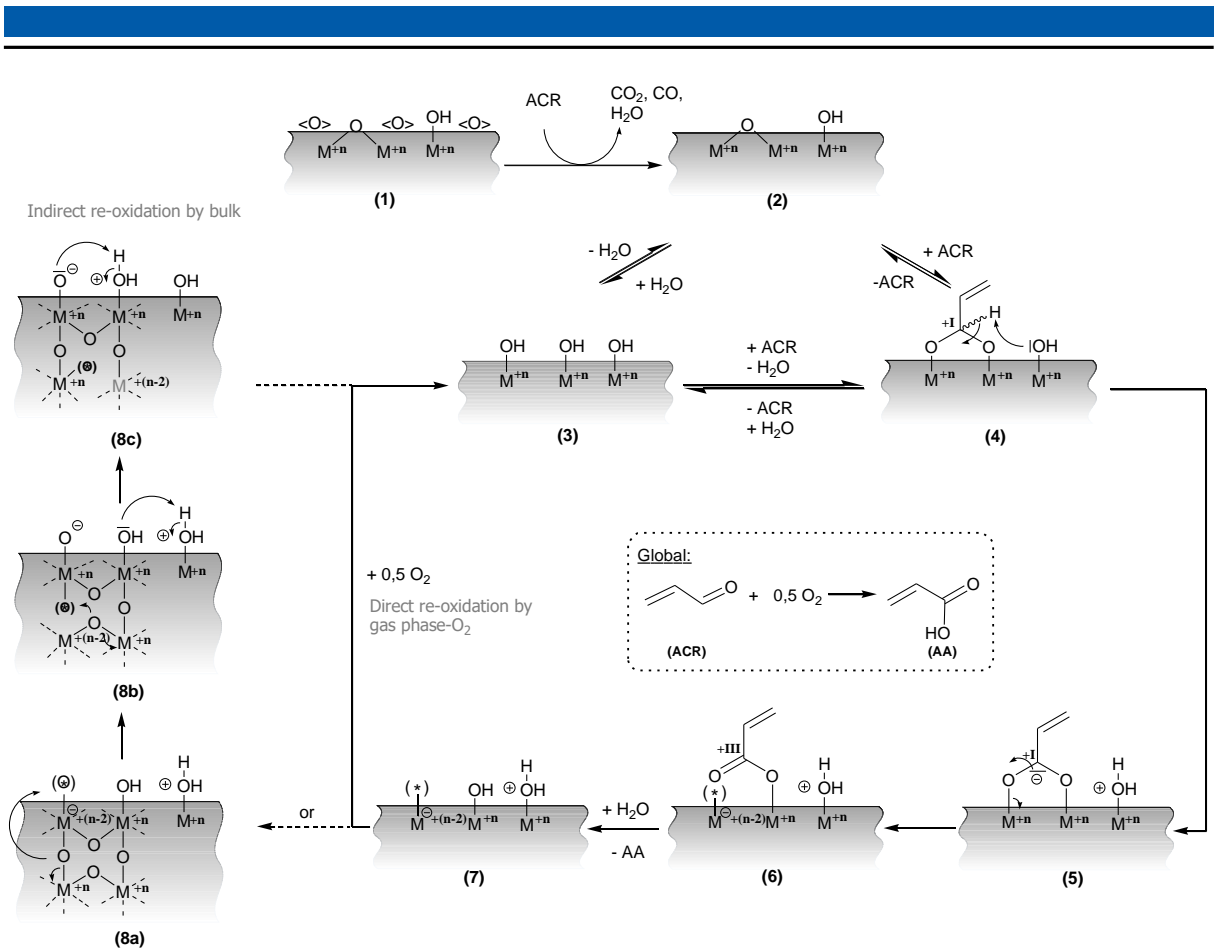


Abbildung 3-1: Der erweiterte Mechanismus der Acroleinoxidation an Mischoxiden nach VOGEL et al. **M**: Mo oder V, **n**: Ladungszustand, **<O>**: nicht selektive Sauerstoffspezies oder hoher Oxidationsgrad der Oberfläche, **(*)**: Sauerstoffleerstelle⁷.

Im ersten Schritt wird Acrolein am Mischoxid zu den Totaloxidationsprodukten umgesetzt. Schritt (2) nach (3) beschreibt die Wasseradsorption. Schritt (2) nach (4) stellt die Adsorption von Acrolein an verbrückendem Sauerstoff und die Ausbildung einer Oberflächenacetalspezies dar. Schritt (3) nach (4) stellt die Adsorption von Acrolein an Oberflächen Hydroxylgruppen und die Ausbildung einer Oberflächenacetalspezies dar. In Schritt (4) nach (5) findet die geschwindigkeitsbestimmende H-Abstraktion unter Spaltung der C-H-Bindung statt. Anschließend kommt es in Schritt (5) nach (6) zu der Umwandlung des Oberflächenacetals in ein Oberflächenacrylat. In Schritt (6) nach (7) kommt es zur Verdrängung und Desorption des Oberflächenacrylats durch gasförmiges Wasser. Schritt (7) nach (3) beschreibt die direkte Reoxidation der in Folge der stattfindenden Desorption entstehenden Leerstellen an der Katalysatoroberfläche durch Sauerstoff aus der Gasphase. In Schritt (8a-c) nach (3) ist die indirekte Reoxidation durch Sauerstoff aus dem Katalysatorbulk gezeigt.⁷

3.2. Physikalische und katalytische Eigenschaften des Mischoxidsystems

Bei der heterogen katalysierten Partialoxidation von Acrolein kommen Mischmetalloxidkatalysatoren (MOX) zum Einsatz. Neben der Synthese von Mischoxiden durch Kristallisation oder Sprühtrocknung von Präkursorlösungen werden Mischoxide durch hydrothermale Synthese hergestellt. Unter dem allgemeinen Begriff der hydrothermalen Synthese versteht man ein Verfahren der präparativen Festkörperchemie. Ursprünglich liegen dieser Methode neben dem wässrigen Medium nahe- und überkritische Bedingungen zu Grunde. Darunter versteht man Temperaturen oberhalb von 374 °C und Drücken über 221 bar. Durch diese drastischen Bedingungen ist es möglich, die Löslichkeit schwerlöslicher Komplexverbindungen zu erhöhen. Beispielsweise lassen sich synthetische Quarzkristalle hoher Reinheit aus einer gesättigten wässrigen SiO₂-Lösung durch Hydrothermalsynthese im Druckautoklaven bei 400 °C und 800 bar herstellen⁵¹. Im Laufe der Zeit wurden die Reaktionsparameter hinzu milderer Bedingungen optimiert. In einer daraus resultierenden moderneren Definition der HT-Synthese versteht man sämtliche Reaktionen die in einem wässrigen Medium bei Drücken oberhalb von 1,0 bar und 100 °C durchgeführt werden⁵². Bei der hydrothermalen Synthese von Mischoxidkatalysatoren für die Acroleinoxidation dient als Grundbaustein ein Molybdän-Vanadium-Wolfram-Mischoxidgerüst. Dieses kann durch den Zusatz von Promotoren hinsichtlich der katalytischen Eigenschaften modifiziert werden. Im Falle von MoVO_x-Systemen bilden sich während der hydrothermalen Synthese sogenannte Polyoxometallat-Anionen aus. Diese Polyoxometallat Anionen bestehen aus einzelnen [Mo₇₂V₃₀O₂₈₂(H₂O)₅₆(SO₄)₁₂]⁻³⁶-Einheiten. Dies konnte durch Untersuchungen von Präkursorlösungen bestehend aus den Vorläufermolekülen Ammoniumheptamolybdat und Vanadylsulfat mittels Raman- und UV/Vis-Spektroskopie gezeigt werden.⁵³⁻⁵⁶

Grundlegende Arbeiten auf diesem Themengebiet wurden von UEDA et al. veröffentlicht⁵⁷⁻⁶¹. UEDA et al. beschreiben die Synthese von kristallinen MoVW-Oxiden mit orthorhombischen und trigonalen Strukturen. Diese übergeordneten Strukturen bestehen aus zwölf pentagonalen [Mo₆O₂₁]⁻⁶-Polyoxymolybdat-Einheiten und bilden das katalytische aktive Zentrum von MOX-Systemen. Die hydrothermal synthetisierten Materialien wurden hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften in der Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure untersucht. Dabei zeigt das orthorhombische System die beste katalytische Performance.⁶² Nach UEDA hängt die Ausbildung der unterschiedlichen Festkörperstrukturen von MoVO_x-Systemen von dem pH-Wert der verwendeten Precursorlösung ab. So werden bei einem pH-Wert von ca. 3 im Wesentlichen tetragonale Mischoxidstrukturen erhalten. Im Bereich zwischen 2,2 und 3 bildet sich orthorhombisches MoVO_x. Bei einem pH-Wert kleiner 2,2 wird größtenteils triklines

MoVO_x erhalten.⁶³ Diese Strukturen unterscheiden sich neben ihrem kristallographischen Aufbau und dem daraus resultierenden Anteil an Mikroporen auch in ihren katalytischen Eigenschaften. So zeigt ortho-MoVO_x Aktivität in der oxidativen Dehydrierung von Ethan zu Ethen.⁶⁴ Triklines Material zeichnet sich in einer hohen Selektivität zur Acrylsäure bei der Acroleinoxidation aus⁶⁵.

Entgegen UEDA et al. benennt MESTL als katalytisch aktive Strukturen unter Reaktionsbedingungen (MoVW)₅O₁₄-Strukturtypen. Er untersuchte industrielle Oxidationskatalysatoren und beobachtet Veränderungen der Oberflächenkomposition im Vergleich zu Bulkmaterial. Er zeichnet das Bild eines Kern-Schale-Modells. Dabei ist die Zusammensetzung der Oberfläche bei Materialien mit thermischer Vorgeschichte / Einsatz unter Reaktionsbedingungen verändert.⁶⁶ Seine Ergebnisse stützen das Konzept der Outermost surface layer⁶⁷. WACHS beschreibt, dass gerade bei Mischmetalloxiden eine amorphe äußere Schicht vorhanden ist. Diese besteht nur aus wenigen Atomlagen. Sie verändert sich unter Reaktionsbedingungen und unterscheidet sich deutlich in Zusammensetzung, elektronischer Struktur, Reduktionsgrad, Fehl- und Defektstellen von der Zusammensetzung des Bulkmaterials. Weitere Untersuchungen zu Änderungen der Strukturen unter Reaktionsbedingungen wurden von FUESS et al. und Vogel durchgeführt. Sie betrachteten die Prozesse, die für Phasenumwandlungen in MoVW-Oxiden maßgeblich sind. Dabei wurde neben oxidierender und reduzierender Atmosphäre auch der Wolframgehalt als Parameter untersucht. Gerade bei Wolframgehalten über 1,5 bezogen auf die stöchiometrischen Anteile Mo₈V₂O_x konnten sie Desaktivierungsprozesse durch Phasenumwandlungen zu anderen Oxidstrukturen beobachten. Sie arbeiten mit sprühgetrockneten Katalysatoren. Hier beschreiben sie detailliert die Nanokristallinität einzelner Domänen im Festkörper sowie amorphe Bereiche. Durch oxidative Bedingungen bei 400 °C treten strukturelle Veränderungen auf. Diese sind irreversibel.⁶⁸ KIEBACH et al. beschreiben bei hydrothermal hergestellten MoW-Oxiden hexagonale Kanäle in der Oxidstruktur. Diese untersuchten sie anhand von Festkörper-NMR Methoden. Bemerkenswert ist ihre Beobachtung hinsichtlich einer einsetzenden Phasenumwandlung von der hexagonalen Wolframbronzestruktur hin zu gemischten Nanostrukturen. Diese Umwandlung tritt oberhalb von 300 °C in oxidierender oder reduzierender Atmosphäre auf.⁶⁹

Neben der Anwendung von Mischoxidkatalysatoren bei der Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure existieren Arbeiten zur Anwendung für andere katalytische Fragestellungen. So beschreiben YI et al. die Bifunktionalität des Systems MoVWO_x. Es wird neben der Acroleinoxidation für die oxidative Dehydrierung von Glycerin eingesetzt.⁷⁰

3.3. Katalysatoren für die Methacroleinoxidation

Industriell werden bei der Oxidation von Methacrolein Heteropolysäurekatalysatoren (HPA) eingesetzt. Einen Literaturüberblick über HPA-Katalysatoren geben die Arbeiten von DÜRR, OHLIG, KANTCHEV und weiteren^{5, 71-84}. Der folgende Abschnitt gibt einen Überblick im Speziellen zu Katalysatorentwicklungen außerhalb des HPA-Systems.

GAUBE et al. untersuchten sprühgetrocknete Schalenkatalysatoren bestehend aus MoVW-Oxiden in der Methacroleinoxidation. In der zweiteiligen Studie untersuchten sie zunächst die Kinetik der Oxidationsreaktion. Im zweiten Teil untersuchten sie variierende Katalysatorzusammensetzungen und verglichen die Methacroleinoxidation mit der Acroleinoxidation. Ihrer Schlussfolgerung nach geschehen die Oxidation des Aldehyds sowie die Folgeoxidation der Säure an unterschiedlichen katalytischen Zentren.^{85, 86} Als aktive Spezies identifizieren Sie in Zusammenarbeit mit SCHLÖGL et al. $(\text{MoVW})_5\text{O}_{14}$ -Phasen.^{87, 88}

ISHIKAWA et al. liefern eine Übersicht der zur Methacrolein-Oxidation untersuchten Katalysatoren. Diese Arbeit⁶³ beschreibt die Sichtweise, dass Katalysatorforschung für Selektivoxidationen eine grundsätzlich neue Synthesestrategie verfolgen sollte. Ziel ist es durch Einheitssynthese hoch geordnete, kristalline Metalloxydstrukturen zu schaffen. Sie beschreibt die Vorzüge von besonders kristallinen Materialien im Hinblick auf die Oxidation von Ethan zu Ethen, Acrolein zu Acrylsäure und weiteren Beispielen. ZHANG et al. untersuchen die Methacroleinoxidation mit MoVBi-Oxiden. Es handelt sich dabei um Partikel mit einem Durchmesser von 20 bis 50 nm.^{89, 90} Diese kristallinen Nanomaterialien zeigen bei 270 °C ca. 28 % Umsatz. Die Selektivität zur Methacrylsäure beträgt 40 % bei gleichzeitiger Selektivität zur Essigsäure von 31,4 %. Dieses kristalline komplexe Metalloxyd ist mikroporös und wird neben der Methacroleinoxidation in der Hydrolyse von Cellobiose untersucht.⁹¹

SENNERICH et al. verwenden hexagonale MoVW-Oxide für die Partialoxidation von Methacrolein. Hierbei vergleichen sie die hexagonale Phase mit der M1-Phase und einer Mischung aus den zuvor genannten.⁹² Ein weiterer Ansatz von SENNERICH et al. zielt darauf ab mit Cäsium und Phosphor eine Mischoxid/HPA-Hybridstruktur zu schaffen und diese hinsichtlich der Performance in der Methacroleinoxidation zu untersuchen.⁹³

3.4. Konzepte für neuartige Katalysatoren für die Selektivoxidation von Methacrolein

ZHOU et al. untersuchen aktivierte Kohlekatalysatoren, Carbon Nanotubes, Graphene und Graphite unter dem Zusatz von Heteroatomen (P, B, N, S) für die Selektivoxidation von MAC zu MAA. Die besten Ergebnisse wurden für aktivierten Kohlenstoff in Verbindung mit 10 wt.% Phosphor erreicht.⁹⁴ KIM et al. untersuchen Molybdän auf SBA-Trägern. Unterschiedliche Molybdän-Beladungen werden mittels Propan Photooxidation untersucht. Dabei werden monomere und oligomere Molybdänspezies als Erklärungsansatz für die unterschiedliche Performance herangezogen.⁹⁵ YASUDA et al. beschreiben modifizierte Chromoxid/Heteropolysäurestrukturen als effiziente Katalysatoren für die selektive Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure.⁹⁶

Grundlegende Arbeiten von ISHIKAWA und UEDA et al. folgen der Strategie Selektivoxidationskatalysatoren auf der Grundlage von multidimensional kristallinen Strukturen bestehend aus komplexen Metalloxiden herzustellen⁹⁷. Dabei starten sie jeweils beim binären Metalloxid und führen zusätzliche Strukturveränderungen über Linker-Metalle oder tertiär zugesetzte Metalloxidprecursoren bei der Synthese durch. Ausgangspunkt der Arbeiten bildet dabei die exakte anorganische Charakterisierung und Strukturaufklärung. Die Katalyse wird als Anwendungsbeispiel oder weitere Charakterisierungsmethode durchgeführt. Neben Arbeiten zu Katalysatoren für die Oxidative Dehydrierung von Ethan zu Ethen^{54, 98-102}, der Selektivoxidation von Propan zu Acrylsäure¹⁰⁰, der Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure^{64, 65, 99, 100, 103-106}, der Selektivoxidation von Allylalkohol zu Acrylsäure^{99, 107}, der Selektivoxidation von Toluol zu Benzoesäure¹⁰⁸ und der Ammoxidation von Propan zu Acrylnitril¹⁰⁹ wird auch die Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure¹¹⁰ beschrieben.

3.5. Erkenntnisse über die Wirkungsprinzipien von Promotoren

Grundsätzlich versteht man unter Promotoren Substanzen, die selbst nicht katalytisch aktiv sind, aber die Aktivität von Katalysatoren positiv beeinflussen. Die genaue Wirkungsweise von Promotoren ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Gemäß VAN SANTEN et al. sind vier Arten von Promotoren bekannt¹¹¹.

- Strukturpromotoren greifen in die Festkörperreaktion der katalytisch aktiven Oberfläche ein. Hierdurch sinkt die Anzahl möglicher Reaktionswege an der Oberfläche wodurch der bevorzugte Reaktionsweg dominiert. In Folge kommt es zur Erhöhung der Selektivität.

- Elektronische Promotoren beeinflussen die chemische Bindung der Adsorbate. Sie verteilen sich in der katalytisch aktiven Phase und haben somit Einfluss auf den elektronischen Charakter der Bindung.
- Texturpromotoren verhindern die einsetzende Sinterung bei hoher thermischer Belastung der Katalysatoren. Sie inhibieren in ihrer Wirkweise das Wachstum kleiner Katalysatorpartikel zu größeren Agglomeraten.
- Katalysatorgiftresistente Promotoren schützen die aktive katalytische Phase vor in Reaktanden enthaltenen oder durch Nebenreaktionen gebildeten Giften. Darüber hinaus gibt Anwendungen von Promotoren für geträgerte Katalysatoren zur Verminderung der Koksbildung durch den Träger selbst¹¹².

Bei Selektivoxidationsreaktionen kommen häufig Promotoren zum Einsatz. So wird bei der Ammoxidation von Propen und Isobuten, bei der Oxidativen Dehydrierung von Buten zu Butadien sowie bei der Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure Antimon als Promotor eingesetzt¹¹³⁻¹¹⁵.

BREITER et al. untersuchen verschiedene Antimonate als Promotoren für MoVWCu-Oxide in der Selektivoxidation von Acrolein. Die Antimonate selbst sind kaum aktiv in der Selektivoxidation. Die Zugabe als Promotor hingegen wirkt sich Ausbeute-erhöhend aus. Sie schreiben der Verbesserung der Selektivität des Mischoxids die Sauerstoff-Donor Wirkung der Antimonoxide zu. Ihre Hypothese folgend enthalten die Mischoxidstrukturen Sauerstoffakzeptoren, sodass die donierende Wirkung der Antimonoxide zur Verbesserung des Selektivitätsmusters führt.¹¹⁶ Bei der Oxidation von Isobutan zu Methacrolein wird Antimon als Bestandteil von MoVTeSb-Oxiden hinsichtlich der Selektivität zu Methacrolein untersucht¹¹⁷. Dabei wurden Katalysatoren neben der Slurry-Methode auch durch hydrothermale Synthese hergestellt und untersucht¹¹⁸.

UEDA et al. untersuchten Antimon in kristallinen, trigonalen und orthorhombischen MoV-Oxidssystemen. Antimon wurde dabei in die heptagonalen Kanäle der MoV-Oxidstruktur eingebaut. Diese Strukturen wurden auf ihre katalytischen Eigenschaften bei der Ammoxidation von Propan untersucht und erzielten Steigerungen hinsichtlich der Selektivität zu Acrylnitril.¹⁰⁹

Mit dem Blick auf die industrielle Herstellung von Acrylsäure durch Partialoxidation von Acrolein an MoV-Oxiden sind als Katalysatorperformance steigernde Promotoren die Elemente Cu, Mn, W, Cr, Sb, Sr und Fe zu nennen.¹¹⁹⁻¹²² UEDA et al. beschreiben die Synthese eines kristallinen, orthorhombischen MoVCu-Oxidsystems und dessen katalytische Verwendung bei der Acroleinoxidation. Kupfer sitzt in der Struktur in einer Ecke der heptagonalen Kanäle. In der Untersuchung der katalytischen Aktivität beobachteten Ueda gesteigerte

Acrylsäureselektivität.¹⁰⁴ THORSTEINSON et al. untersucht MoV-Oxide bei der Oxidehydrierung von Ethan zu Ethen. Hierbei untersuchten sie die Einflüsse von Übergangsmetalloxiden und deren promotierende Wirkung auf die Aktivität und Selektivität. Bemerkenswerterweise beobachteten sie ein Selektivitätsmaximum für MoV-Kompositionen von $\text{Mo}_{0.73}\text{V}_{0.18}\text{O}_x$ unter der Zugabe von Niob als Promotor.¹²³

BHAT et al. verwendeten MoVWFe-Mischoxide zur Oxidation von Methanol zu Formaldehyd. Sie beschreiben die Aktivierung des Katalysators durch thermische Behandlung in Stickstoffatmosphäre (Kalzinierung) und die Auswirkung auf das nanokristalline, inhomogene Material. Sie identifizieren Mischoxidstrukturen vom Mo_5O_{14} -Typ als katalytisch aktive Spezies und beschreiben die Möglichkeit des Einbaus weiterer Metalle (W, Fe) in die Molybdänoxidstruktur.¹²⁴

4. Aufbau der Messapparatur und Versuchsstände

Dieses Kapitel beschreibt die verwendete Kinetikapparatur (im Folgenden MIKI2 genannt) sowie deren konstruktiven Aufbau. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird das Konzept der HT-Reaktorensicherheitszelle vorgestellt und die verwendeten HT-Reaktoren erläutert.

4.1. Apparatur für kinetische Untersuchungen mit Reaktor im Millimaßstab

Die Kinetikapparatur ist das notwendige Werkzeug zur Ermittlung der Katalysatorperformance. Ihr Aufbau ist ein zentraler Bestandteil dieser Arbeit und eine Grundvoraussetzung zur Ermittlung der Katalysatorperformance bei der Untersuchung der Selektivoxidation des Methacroleins.

Für die Konstruktion wird ein modularer Aufbau, gegliedert in vier Segmente, gewählt. Die Segmente sind nach ihrer Funktion in der Gesamtapparatur benannt. Dies sind das Sättigermodul, das Gasversorgungsmodul, das Reaktormodul und das Analytikmodul. In Abbildung 4-1 ist das Fließbild der Gesamtapparatur abgebildet.

Das Sättigermodul (grüner Kasten in Abbildung 4-1) beinhaltet die Glassättiger, die zur Dosierung der flüssigen Reaktionskomponenten dienen. Dies sind Methacrolein und Essigsäure. In dem Modul sind neben den Sättigern und deren beheizten Gasversorgungsleitungen auch Kryostaten untergebracht. Diese dienen der konstanten Temperierung der Sättiger und sind zu diesem Zweck über isolierte Schlauchleitungen mit ihnen verbunden. Darüber hinaus sind im Sättigermodul Sicherheitseinrichtungen installiert. Das ist eine Edelstahlwanne mit ausreichend Hold-Upvolumen für den Fall von Leckagen und Glasbruch. Jeweils ein Sicherheitsventil pro Sättiger dient zur Absicherung gegen Überdruck der Glasbauteile. Zwei Gaswaschflaschen, gefüllt mit Natriumbisulfitlösung zur Neutralisierung von Methacrolein, die der Abluft des Sättigermoduls vorgeschaltet ist. Eine leistungsstarke Objektabsaugung erzeugt konstanten Frischluftdurchfluss sowie leichten Unterdruck im gesamten Modul, um im Falle eines Stoffaustritts eine Kontamination der Laborluft zu verhindern.

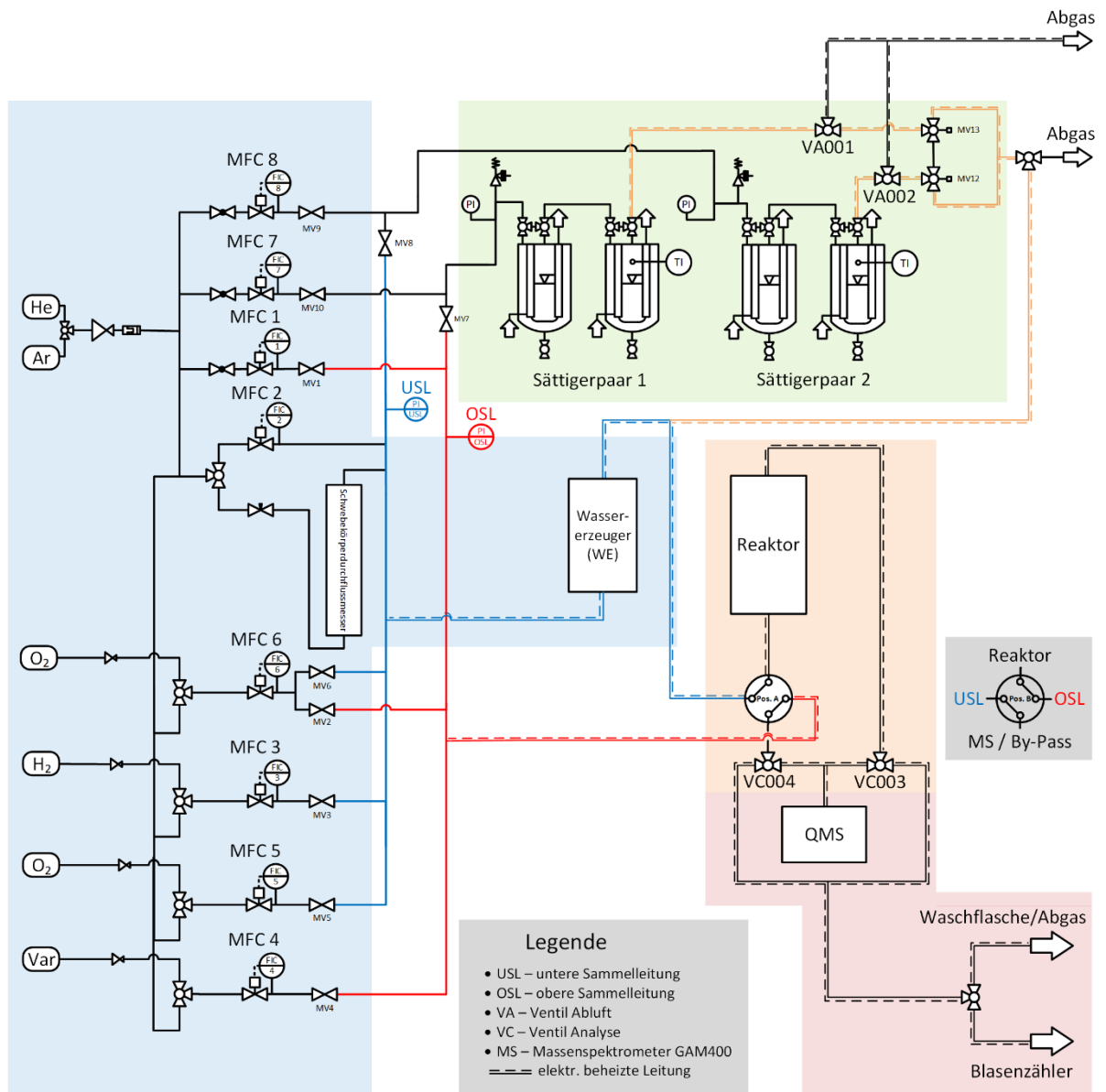


Abbildung 4-1: Fließbild der Mikrokinetikapparatur. Farblich markiert sind die einzelnen Module. Sättigermodul grün, Gasversorgungsmodul blau, Reaktormodul orange und Analytikmodul rot.

Das Gasversorgungsmodul (blauer Kasten in Abbildung 4-1) hat die zentrale Aufgabe die Verbrauchseinrichtungen mit den Prozessgasen zu versorgen. Hierzu sind acht Mass-Flow-Controller (MFC) Typ Bronkhorst EL-Flow so angeordnet, dass der Volumenstrom der benötigten Gase exakt eingestellt werden kann. An das Gasversorgungsmodul sind die Inertgase Helium und Argon, Druckluft als pneumatisches Steuermedium sowie die Prozessgase Wasserstoff und Sauerstoff angebunden. Darüber hinaus existieren zwei variable Gasanschlüsse für Komponenten wie Kalibriergasmischungen, Ethan oder Sondergase wie Deuterium und Sauerstoff-18. Es existieren eine Vielzahl von handbetriebenen Dreiwegehähnen und zwei pneumatisch betriebene Dreiwegehähne sowie ein elektrisch angetriebenes Vierwegeventil.

Diese dienen der Gasverteilung auf die Sammelleitungen und in die Zuführungen der Sättiger. Des Weiteren verfügt das Gasversorgungsmodul über einen Wassererzeuger. Dieser generiert Wasserdampf durch Synthese aus Wasserstoff und Sauerstoff. Das Modul ist mit einer leistungsfähigen Objektabsaugung versehen, um bei einer etwaigen Undichtigkeit austretende Gase abzusaugen.

Neben dieser zentralen Aufgabe der Gasdosierung beinhaltet das Modul die Starkstromunterverteilung für die Gesamtapparatur sowie Kontroll- und Steuereinheiten zur Leistungsregulierung der Heizbänder und Datenkommunikation mit dem Anlagensteuerungscomputer.

Das Reaktionsmodul (oranger Kasten in Abbildung 4-1) beinhaltet als Zentralkomponente der Gesamtanlage den Reaktor. Dieser besteht aus zwei Edelstahlhalbschalen, zwei Hochleistungsheizpatronen sowie das Quarzglasreaktorrohr. Das Quarzglasreaktorrohr ist mit Hilfe von Cajon-Verschraubungen an die Edelstahlkapillaren angeschlossen. Im Inneren wird die Katalysatorschüttung mittels Quarzglaswollestopfen in Position gehalten. Die Reaktionstemperatur in der Katalysatorschüttung wird mit einem Thermoelement (Typ K) gemessen. Der Reaktorblock ist mit einer temperaturbeständigen Isolierung aus Gosaler versehen. Es gibt auf der Vorder- und Rückseite je einen Druckluftanschluss, der zur Kühlung der Edelstahlhalbschalen eingesetzt wird. Der Reaktor ist hinter dem Vierwegeventil positioniert. Hierdurch kann wahlweise die Reaktionsgasmischung durch den Reaktor oder im By-Pass um den Reaktor herumgeleitet werden. Danach befindet sich erneut eine Wahlmöglichkeit in Form von zwei Dreiwegehähnen, um das Gasgemisch in das Analytikmodul zur Analyse oder in Abgassystem strömen zu lassen. Das Abgassystem befindet sich unterhalb der Reaktorebene. Hier sind zwei Paare aus Abgaswaschflaschen so angeordnet, dass alle Abgasströme aus der Anlage, dem Reaktor bzw. respektive dem Analytikmodul zuerst dekontaminiert werden, bevor der verbleibende Gasstrom der Abluft zugeführt wird. Das Reaktormodul ist wie auch die anderen Module der Gesamtapparatur mit einer eigenen, leistungsfähigen Objektabsaugung ausgestattet um bei einem etwaigen Stoffaustritt anfallende Gase abzusaugen.

Das Analytikmodul (roter Kasten in Abbildung 4-1) besteht aus einer mehrstufigen Gasprobenahme gekoppelt an ein Quadrupol Massenspektrometer (QMS). Das verwendete QMS GAM400 der Firma InProcess Instruments (IPI) verfügt über drei Vakuumpumpen, einen Hochfrequenzgenerator, einen Sekundärelektronenvervielfacher- und Faradaydetektor sowie eine Hochvakuumereinheit mit Ionenquelle, Quadrupolstäben und Detektor, als zentrales Bauteil.

Die zweistufige Gasprobenahme besteht aus einer desaktivierten Quarzglaskapillare (Länge: 85 cm, Durchmesser: 150 μm) gefolgt von einer Lochscheibe (Durchmesser: 2 μm) vor dem Hochvakuumbauteil. Die Edelstahlkapillaren des Reaktorausgangs verlaufen durch einen beheizbaren Kasten, sodass die Probenahmesektion isotherm bei 200 °C gehalten wird. Dies ist in Abbildung 4-2 gezeigt.

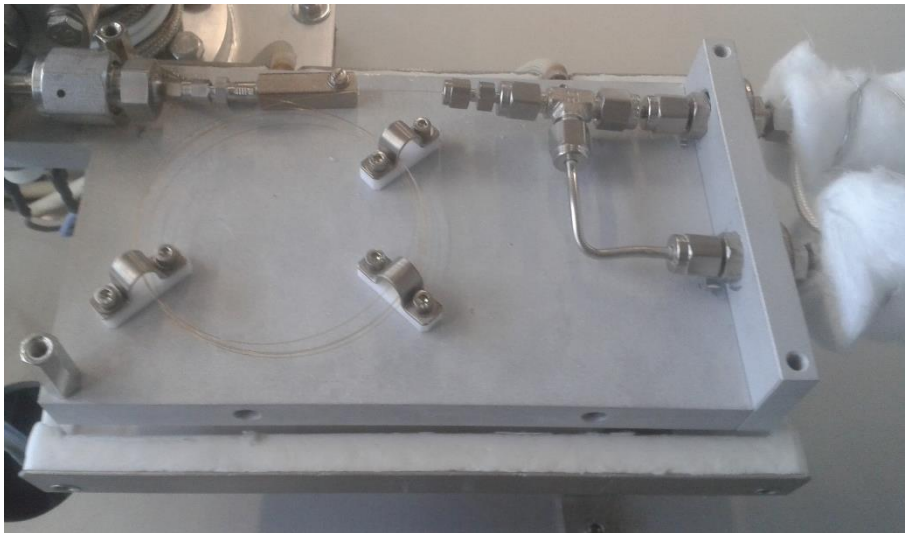


Abbildung 4-2: Die beheizbare, zweistufige Gasprobenahmeeinrichtung des GAM400 (hier geöffnet während Wartungsarbeiten). Im linken Teil des Fotos befindet sich die aufgewickelte Quarzglaskapillare. Im rechten Teil des Bildes oben: isolierte Edelstahlkapillaren vom Reaktorausgang.

Die in das Hochvakuumbauteil eingesaugten Gasmoleküle werden durch Elektronenstoßionisation ($E_{\text{Ionisierung}}: 70 \text{ eV}$) fragmentiert. Die geladenen Teilchen werden im Anschluss durch ein hochfrequentes Wechselfeld entlang der Quadrupolstäbe beschleunigt und nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis getrennt am Detektor erfasst. Das detektierte Spannungssignal wird durch einen Sekundärelektronenvervielfacher verstärkt, von einer Auswerteeinheit umgewandelt und über eine serielle Schnittstelle an die Datenerfassungssoftware QuadStar32-bit auf dem Auswertungscomputer gesendet.

4.2. Aufbau der Reaktoren zur hydrothermal Synthese

Für die Synthese der Mischoxidkatalysatoren werden zwei baugleiche Hydrothermalreaktoren verwendet. Ein Autoklav besteht aus einem Innenbecher aus PTFE, einem Außenbecher aus Edelstahl und einem Deckel. Der Autoklav wird von zwei Aluminiumhalbschalen umschlossen.

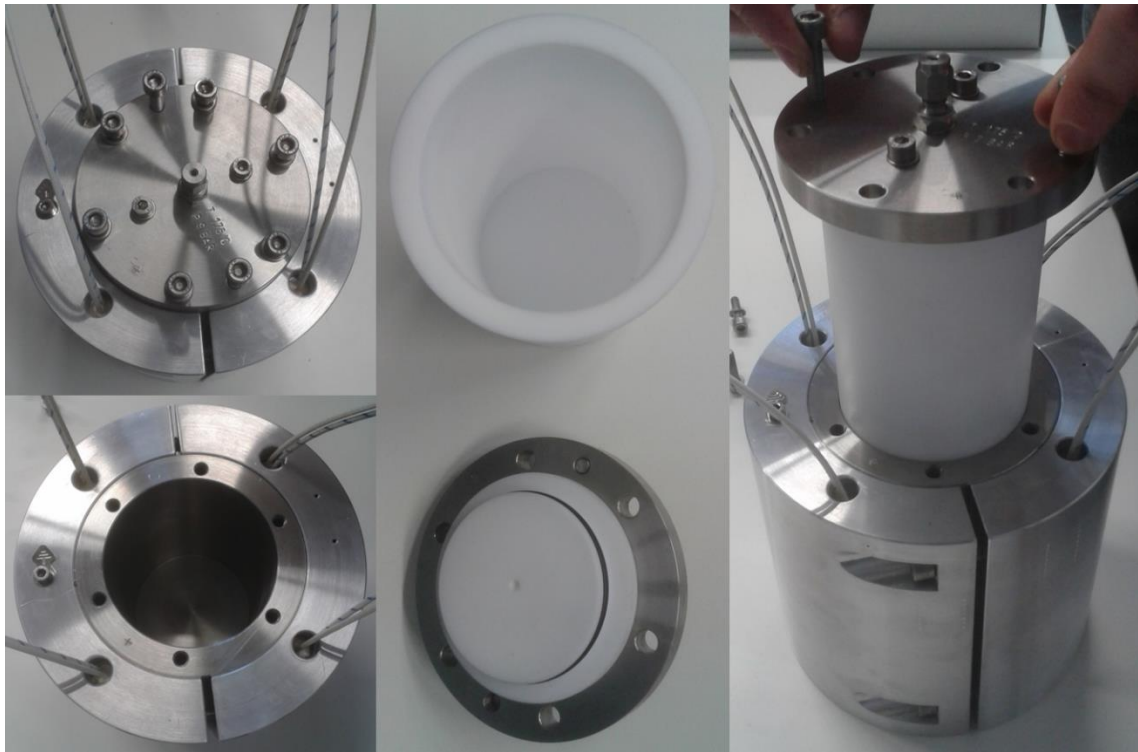


Abbildung 4-3: Hydrothermalreaktor (oben links), Edelstahlreaktor mit Aluminiumhalbschalen inkl. jeweils zwei Hochleistungsheizpatronen (unten links), Innenbecher aus PTFE und Edelstahldeckel mit angeschraubtem PTFE-Innendeckel (mitte) sowie Seitenansicht mit herausgezogenem PTFE-Innenbecher (rechts).

Der Innenbecher aus PTFE hat einen Innendurchmesser von 60 mm. Bei einer Höhe von 105 mm resultiert ein ungefähres Bechervolumen von 300 mL. Der Becher ist aus PTFE Vollmaterial gedreht. Er dichtet gegen einen Deckel aus PTFE über einen O-Ring (Viton). Der PTFE-Deckel ist Bestandteil des zweiteiligen Autoklavendeckels. Er ist von außen mittels Schrauben an einem runden Edelstahldeckel befestigt. Der Außenbecher des Autoklaven ist aus dem gleichen druckfesten Edelstahl (1.4301) wie der Deckel gefertigt. Er wird mit Hilfe von sechs Innensechskantschrauben verschlossen. Zur Temperaturkontrolle der Reaktionslösung ist ein PTFE-ummanteltes Thermoelement (Typ K, TMH GmbH, Maintal) durch eine Bohrung im Außen- und Innendeckel geführt. Es hat 35 mm Abstand zum Boden des Innenbeckers. Der Abstand ist notwendig, um eine Berührung des eingesetzten Magnetührstabes zu verhindern. Zur homogenen

Durchmischung der Reaktionslösung wird ein Kreuzbalken-Magnetrührstab mit PTFE-Ummantelung sowie eine Laborheizrührplatte eingesetzt. Die Beheizung des HT-Reaktors erfolgt über vier Hochleistungsheizpatronen (Heinz Stegmaier GmbH, Fridingen) mit einer Gesamtleistung von 1600 Watt. Dazu sind je zwei Heizpatronen in eine Aluminiumhalbschale eingelassen. Der Reaktor wird von den zwei Halbschalen umschlossen. Die Regulierung der Heizleistung übernimmt ein elektrischer Regler (Jumo, LTR 2500 Juchheim GmbH, Solingen). Die Regelung erfolgt auf das Innenthermoelement des Autoklaven; ein weiteres Thermoelement ist in eine der Halbschalen eingebaut. Es dient als Sicherheitstemperaturüberwachung. In Verbindung mit dem verwendeten elektrischen Regler erfolgt die Abschaltung der Heizleistung bei Überschreitung der Sicherheitstemperatur.

4.3. Die Autoklavensicherheitszelle

Der Betriebsdruck der verwendeten Autoklave beträgt während einer Synthesereaktion bis zu neun bar. Um den Reaktor nicht wie in der Vergangenheit im Digestorium betreiben zu müssen, wird die Autoklavensicherheitszelle speziell auf diese Anforderungen abgestimmt konstruiert. Die Anforderungen sind wie folgt definiert: Platzsparender Aufbau, paralleles Betreiben beider HT-Reaktoren unabhängig voneinander, Druckentlastung im Falle eines Zerplatzen des Reaktors ohne Personengefährdung, abgesaugter Betriebsinnenraum, elektrischer Regler zugänglich unabhängig vom Betriebsraum des Reaktors.

Zur Realisierung der Anforderungen wird eine fahrbare Sicherheitszelle aus ITEM-Profilen konstruiert. Sie hat einen zweiteiligen Aufbau. Dieser ist gespiegelt entlang der Längsachse. In Abbildung 4-4 wird der Aufbau ersichtlich. Ein Kompartiment besteht aus dem Reaktionsraum in dem sich ein HT-Reaktor samt beheizbaren Mantel und Magnetrührplatte befindet. Dieser Raum ist mit einer leistungsstarken Objektabsaugung verbunden. Die Versorgungs- und Signalleitungen sind durch die Rückwand geführt. Die Kabeldurchführung sowie alle Spalten zwischen ITEM-Profilen und Metallplatten sind mit Silikon abgedichtet. Die Öffnung auf der Vorderseite ist zum Spritzschutz und als erste Barriere mit einer abnehmbaren Acrylglasplatte verschraubt. Die zweite Barriere bildet eine abnehmbare, 32 kg schwere ITEM-Profil/Stahlplattenverbundkonstruktion. Sie verhindert im Falle eines Reaktorburst den Austritt von Bruchstücken in den Laborbereich. Gleichzeitig wird der entweichende Gasdruck zu den Seiten und nach unten abgelenkt. Hierdurch ist verglichen mit dem Aufstellort im Digestorium ein effektiver Personenschutz gewährleistet.

Erstmals wurde im Zuge des Umbaus ein Mehrkanal-Messwertumformer installiert. Dieser ist an einen Computer angeschlossen. Hierdurch ist neben der Kontrolle der Reaktorinnentemperatur aus der Ferne auch eine Aufzeichnung des Temperaturverlaufes der Synthesereaktion möglich. Somit können Aufheiz- bzw. Abkühlraten bestimmt und dokumentiert werden.



Abbildung 4-4: Fahrbare Autoklavensicherheitszelle im Aufbau (links), Betrieb von zwei HT-Reaktoren gleichzeitig (mit erster Barriere, zweite Barriere für Fotoaufnahme abgenommen; mitte) und eingebauter HT-Reaktor mit beheizbaren Halbschalen (rechts).

5. Experimentelles

5.1. Herstellung der Katalysatoren

Die Katalysatorherstellung untergliedert sich in drei Schritte. Erstens das Herstellen der Präkursorenlösung, zweitens die hydrothermale Synthese und anschließende Isolierung des Feststoffes sowie dessen Trocknung gefolgt von Schritt drei, der Kalzinierung der erhaltenen Grünkörperstruktur zum Erhalt der finalen Mischmetalloxidzusammensetzung im Endmaterial. Das Endmaterial wird als Katalysator bezeichnet und hinsichtlich Materialeigenschaften und katalytischer Performance in der Selektivoxidationsreaktion untersucht.

5.1.1. Herstellung der Präkursorenlösung

Hierzu werden bis zu drei unterschiedliche Metallsalzlösungen angesetzt, die die späteren Metallbestandteile als Einwaagestöchiometrie enthalten. Für die erste Lösung („Lösung 1“) werden die abgewogenen Mengen an Ammoniumheptamolybdat Tetrahydrat und Ammoniummetawolframat Monohydrat in 120 mL bidestilliertem Wasser unter Rühren gelöst. Die zweite Lösung („Lösung 2“) enthält Vanadylsulfat Monohydrat und nach Erfordernis eine quaternäre Metallsalzkomponente unter Rühren gelöst in 120 mL bidestilliertem Wasser. „Lösung 3“ wird nur angesetzt, falls die Zugabe eines quaternären Metalls nicht mit der Vanadylsulfatlösung („Lösung 2“) erfolgt. Ist dies der Fall, wird das Volumen von „Lösung 2“ um das notwendige Volumen für „Lösung 3“ verringert. Das Gesamtvolumen aller Lösungen beträgt in jedem Synthesefall 240 mL, jedoch unter der Vernachlässigung der Volumenzunahme durch den Eintrag der Feststoffmengen.

Nachdem alle Lösungen für 30 min gerührt wurden, wird Lösung 2 und 3 mit Hilfe von zwei Tropftrichtern in die Lösung 1 unter Rühren zugetropft. Die Zugabe erfolgt über 30 min lang unter ständigem Rühren der Lösung 1. Die vereinigten Lösungen werden für weitere 30 min gerührt. Nun wird 10 M Schwefelsäure zur Einstellung des pH-Wertes der resultierenden Suspension verwendet. Dazu wird zunächst die verwendete pH-Elektrode („JUMO BlackLine 201005“ in Kombination mit dem Messgerät “JUMO 202710” und Pt100 Temperatursensor) in den Pufferlösungen mit pH-Wert 4,00 und 7,00 kalibriert. Anschließend wird die Schwefelsäure tropfenweise zur Suspension gegeben. Dieser Vorgang geschieht über 20 min, um dem System genügend Zeit zur Equilibrierung zu geben. Nach der pH-Werteinstellung wird die Suspension samt Kreuzbalkenmagnetührstab in den PTFE-Becher überführt. Nun wird die Precursorlösung über eine Edelstahlkanüle für zehn Minuten mit Stickstoff inertisiert.

5.1.2. Hydrothermale Synthese und Isolierung des Feststoffs

Nach erfolgter Inertisierung wird der Tefloninnenbecher in den Edelstahlautoklaven überführt. Dieser wird mit den sechs Innensechskantschrauben fest verschlossen und in die Reaktorsicherheitszelle gestellt. Die Halbschalen zur Beheizung werden an den Autoklaven angelegt und verschraubt. Das Innenthermoelement wird mit dem Mehrkanal-Messwertumformer verbunden und die Magnetrührplatte wird gestartet. Jetzt wird am Computer eine neue Datei zur Datenerfassung der Synthesereaktion angelegt und die Datenaufzeichnung begonnen. Erst jetzt wird die Freigabe zur Heizleistungsregulierung am elektrischen Regler quittiert. Die Synthesereaktion wird für mindestens 24 Stunden nach dem Erreichen des Plateaus bei 175 °C durchgeführt. Der Reaktor wird nach der Synthesedauer entnommen und im Wasserbad abgekühlt. Neben dem Wasserbad existiert ein weiterer Anschlusspunkt für das Reaktorinnenthermoelement sowie für das Thermoelement des Wasserbades. Erst nach vollständiger Abkühlung der Lösung unter 40 °C wird der Reaktor aus dem Abkühlbad entnommen. Die Datenerfassung am Computer wird beendet. Der Reaktor wird aufgeschraubt und der Tefloninnenbecher vorsichtig entnommen. Die Mutterlauge sowie der Feststoff samt Magnetrührstab werden über einen Büchnertrichter filtriert. Die Mutterlauge in der Saugflasche wird erneut verwendet, um Feststoffreste mit Hilfe eines Glasstabes von der Innenwand des Teflonbechers zu lösen. Diese Suspension wird auch auf dem Büchnertrichter gegeben. Nachdem fünf Minuten Luft ‚durchgesaugt‘ wurde, kann der Magnetrührstab, welcher nun fast vollständig frei von Feststoffanhaftungen ist, entnommen werden. Der isolierte Feststoff auf dem Filter wird in ein Becherglas überführt. Der Feststoff wird in 120 mL 0,4 molarer wässriger Oxalsäurelösung resuspendiert. Dies geschieht unter Rühren bei 80-90 °C für 60 min. Danach wird der Feststoff über einem Büchnertrichter isoliert und für 18 Stunden bei 80 °C im Trockenschrank unter Luftatmosphäre getrocknet.

5.1.3. Kalzinierung der Grünkörperstrukturen

Der getrocknete Feststoff wird in einem Achatmörser für fünf Minuten homogenisiert. Das Pulver wird abgewogen und in ein Kalzinierinnenrohr überführt. Das Kalzinierinnenrohr wird samt Außenrohr in den Drehrohrkalzinierofen eingebaut. Dazu wird das Innenrohr mittels Quarzglaswollestopfen verschlossen und das Thermoelement des Kalzinierofens im Innenrohr bis zur Feststoffschüttung geführt. Das Innenrohr wird während des Kalziniervorganges mit einer Umdrehung pro Minute gedreht und dabei mit 100 mL min⁻¹ Gas durchströmt. Als Gasmedium kann dabei Stickstoff als Interkomponente oder Luft (Oxidationskomponente) bzw. Ammoniak oder Wasserstoff als Reduktivkomponente gewählt werden. Die Ofen-

innentemperatur wird mit einer Rampe von 2 K min^{-1} bis auf 486 °C erhöht. Anschließend wird diese Temperatur für 120 Minuten gehalten. Im Anschluss wird die Heizung abgeschaltet, sodass der Ofen frei auf Raumtemperatur abkühlt. Nach dem Abkühlen des Ofens wird das Innenrohr ausgebaut, der Feststoff entnommen und gewogen.

Die auf diese Weise hergestellten Katalysatoren werden für die Charakterisierung der Materialeigenschaften sowie für die Ermittlung der katalytischen Performance in der Selektivoxidation von Methacrolein verwendet.

5.2. Ermittlung der katalytischen Performance

Die katalytischen Eigenschaften der hergestellten Katalysatoren werden durch isotherme Langzeitmessungen ermittelt. Dazu wird eine Probe in der Gasphasenoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure in der Kinetikapparatur untersucht. Hierzu werden 40 bis 250 mg des zu untersuchenden Materials in ein Quarzglasreaktorrohr eingewogen und mittels Quarzglaswollestopfen fixiert. Die exakte Einwaage, das Netto- sowie Bruttogewicht des Reaktorrohres werden im Messprotokoll notiert.

Vor Beginn jeder Messung wird zunächst der Feedstrom des Reaktors analysiert. Hierzu wird der Feedstrom über den By-Pass des Reaktors direkt zum QMS geleitet. Dies geschieht für 40-60 min. Während dessen wird der Reaktor von einem Heliumvolumenstrom aus der oberen Sammelleitung durchströmt. Die ist beispielhaft in Abbildung 5-1 dargestellt. Das Reaktorrohr wird durch Öffnen des Reaktors und dem Austausch gegen ein Leerreaktorrohr zwischen die Cajon-Verschraubungen der reaktorzu- und abführenden Leitungen eingebaut. Er wird mit Hilfe eines Gosleral-Formstückes auf exakt derselben Position wie in voran gegangenen Messungen fixiert. Der Reaktor wird durch das Verschrauben der zweiten Reaktorhalbschale geschlossen. Der Reaktorblock wird im Anschluss mit einer Temperaturrampe von 15 K min^{-1} auf Reaktionstemperatur (z.B. 300 °C) aufgeheizt.

Um die Oxidation zu starten, wird der Heliumstrom, der den Reaktor durchströmt, mittels Vierwegeventil gegen den Feedstrom getauscht. Gleichzeitig wird der Reaktorausgangsstrom auf das QMS geleitet, sodass die den Reaktor verlassenden Komponenten zeitaufgelöst detektiert werden können. Der Heliumstrom, der durch das Drehen des Vierwegeventils durch den By-Pass geleitet wird, strömt nun durch die Abgaswaschflaschen ins Abgas.

Zur Beendigung einer isothermen Langzeitmessung wird erneut das Vierwegeventil betätigt und die Hahnstellung nach dem Reaktor verändert. Hierdurch gelangt der Feedgasstrom direkt auf das QMS und der Reaktor wird von Helium durchströmt. Nun wird die Reaktorbeheizung

abgeschaltet und der Reaktorblock abgekühlt. Durch dieses Vorgehen wird die Feedgaszusammensetzung vor und nach jeder Messung bestimmt.

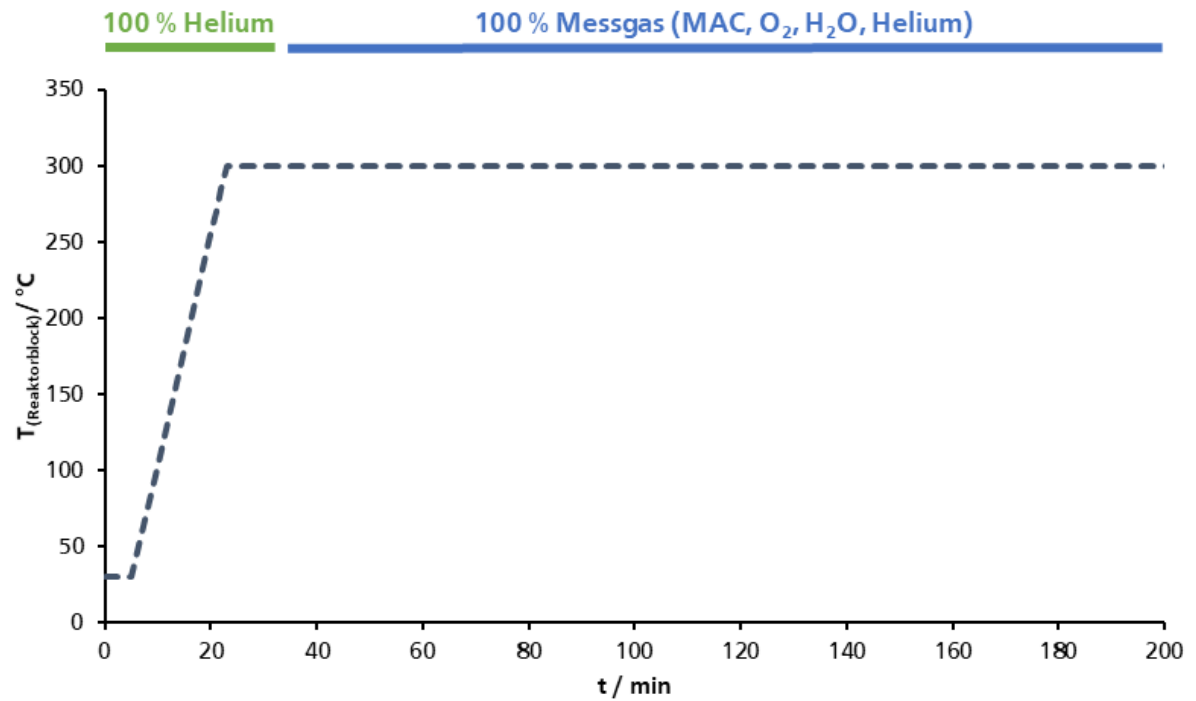


Abbildung 5-1: Schematischer Temperaturverlauf beim Anfahren einer isothermen Langzeitmessung. Die Heizrate beträgt $\beta = 15 \text{ K min}^{-1}$.

5.3. Elektronenmikroskopische Charakterisierung (REM/TEM/EDX)

Zur Charakterisierung der Proben wird ein Rasterelektronenmikroskop XL30 FEG der Firma Philips/FEI verwendet. In Vorbereitung für die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung werden die Proben direkt auf ein leitfähiges Kohlenstofftape präpariert. Dieses wird zuvor auf einen Aluminiumprobenhalter geklebt. Die Proben sind unbesputtert. Bei der Untersuchung im Hochvakuum wird eine Beschleunigungsspannung von 10,0 bis 30,0 kV verwendet. (Reproduktionsreihe, pH-Variationsreihe, Wolframreihe).

Bei der Charakterisierung der Proben am Transmissionselektronenmikroskop wird ein Gerät der Firma JOEL Typ: 2100F verwendet. Die Beschleunigungsspannung bei der Untersuchung beträgt 200 kV. Zur Vorbereitung werden die Proben in absolutem Ethanol suspendiert und ein Tropfen der Suspension auf ein Kupfertränergitter getropft. Das getrocknete Kupfertränergitter wird im Anschluss in den Hochvakuumteil des Transmissionselektronenmikroskops eingeschleust und ausgewählte Segmente der Probe werden untersucht.

5.4. Stickstoff-Physisorptionsmessungen (BET)

Die Stickstoffphysisorptionsmessungen werden an einem QuadraSorb SI der Firma QuantaChrome durchgeführt. Die Bestimmung erfolgt dabei durch Stickstoffadsorptionsmessung nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller.¹²⁵ Zur Vorbereitung der Proben werden diese für 120 min bei Raumtemperatur evakuiert, dann mit 3 K min^{-1} auf 300 °C aufgeheizt, im Anschluss für zwölf Stunden bei 300 °C und einem Druck von 0,67 mbar ausgeheizt. Hierfür wird ein FLOWVAC Degaser der Firma QuantaChrome benutzt.

5.5. Pulverdiffraktometrie (XRD)

Die Untersuchungen mittels Pulverdiffraktometrie werden an der Universität Bonn von der Gruppe von Prof. Dr. Glaum, Fachbereich Anorganische Chemie, durchgeführt. Das verwendete Gerät ist ein Pulverdiffraktometer der Firma Huber vom Typ G670. Es arbeitet nach der Guiniermethode. Für die Experimente wird $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($1,54059 \text{ \AA}$)¹²⁶ verwendet. Die Trennung der Strahlung von anderen Wellenlängen erfolgt mittels eines gebogenen Germaniumkristalls. Die (100)-Ebene des Kristalls ist so ausgerichtet, dass ausschließlich für diesen Winkel und die Wellenlänge der $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung die Bragg'sche Gleichung¹²⁷ erfüllt ist.

5.6. Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Untersuchung der Oberflächenzusammensetzung der Proben erfolgt am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der TU Darmstadt. Es wird ein ESCA SSX 100 Elektronenspektrometer der Firma Surface Science Laboratories Inc. verwendet. Die Messungen erfolgen mit monochromatischer Al-K α -Strahlung, Anregungsenergie 9 kV, 10 mA. Gemessen wird im "constant analyser energy mode (CAE)" mit einer Passenergie von 150 eV für Übersichtsspektren und 50 eV für Bindungsspektren.

5.7. Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die Analysen der Proben mittels optischer Emissionsspektroskopie werden am Zentrum für Konstruktionswerkstoffe/Staatliche Materialprüfungsanstalt Darmstadt im Fachgebiet und Institut für Werkstoffkunde der TU Darmstadt durchgeführt. Dafür wird ein Gerät Optima 2000 DV – Optical Emission Spectrometer der Firma Perkin Elmer verwendet. Zur Vorbereitung werden die Proben in 40 mL einer 1.0 M NaOH-Lösung in bidestilliertem Wasser gelöst. Die Lösungen werden vor der Analyse im Verhältnis 1:5 mit bidestilliertem Wasser verdünnt.

6. Ergebnisse der Materialcharakterisierung

Im vorliegenden Kapitel werden die Ergebnisse der Materialcharakterisierung aufgelistet. Die hergestellten Katalysatoren wurden hinsichtlich ihrer Morphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Es wurden weitere Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie durchgeführt. Zur Beurteilung der Elementverteilung wurde ein EDX-Mapping durchgeführt. Es wurden Stickstoff Physisorptionsmessungen (BET) zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche durchgeführt. Zur genaueren Analyse der Struktur wurden die Proben mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Die Materialien wurden mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht, um die genaue Zusammensetzung an der Oberfläche beurteilen zu können. Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Bulkphase, dient die Atomabsorptionsspektroskopie.

Die hergestellten Proben der Reproduktionsreihe wurden zu Beginn untersucht, um den Ausgangspunkt für weitere Variationen in der Synthese sowie den Einfluss anderer Elemente zu validieren. Die innerhalb der pH-Variationsreihe hergestellten Katalysatoren wurden intensiver charakterisiert. Bei dieser Reihe sind deutliche Veränderungen in der Performance als auch in den Materialeigenschaften messbar, verglichen mit der Reproduktions- oder Elementvariationsreihe.

6.1. Ergebnisse der Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop (REM)

Nachfolgend werden die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung dargestellt. Im ersten Teil wurden die Katalysatoren der Reproduktionsreihe hinsichtlich ihrer Morphologie analysiert. Der zweite Teil befasst sich mit den Katalysatoren der pH-Variationsreihe.

6.1.1. Reproduktionsreihe

Es wurden sechs Proben untersucht die innerhalb der Reproduktionsreihe hergestellt wurden. Bei den Proben handelt es sich um bereits kalzinierte Katalysatoren, alle mit identischer Zielstöchiometrie und gleichem pH-Wert bei der hydrothermalen Synthese, hergestellt in zwei unterschiedlichen Reaktoren, denen jedoch der gleiche Aufbau zu Grunde liegt.

In Abbildung 6-1 und Abbildung 6-2 sind die Aufnahmen einer Katalysatorprobe gezeigt. Die restlichen Aufnahmen sind im Anhang Teil II (Kapitel 9.5.7) aufgeführt. Auf eine Übersichtsaufnahme des jeweiligen Katalysators folgt eine Detailaufnahme, die der Vermessung der Durchmesser der Rods dient. Die Übersichtsaufnahmen wurden bei einer Vergrößerung von

10.000-20.000 angefertigt. Die Detailaufnahmen wurden bei 50.000 bzw. 80.000-facher Vergrößerung angefertigt.

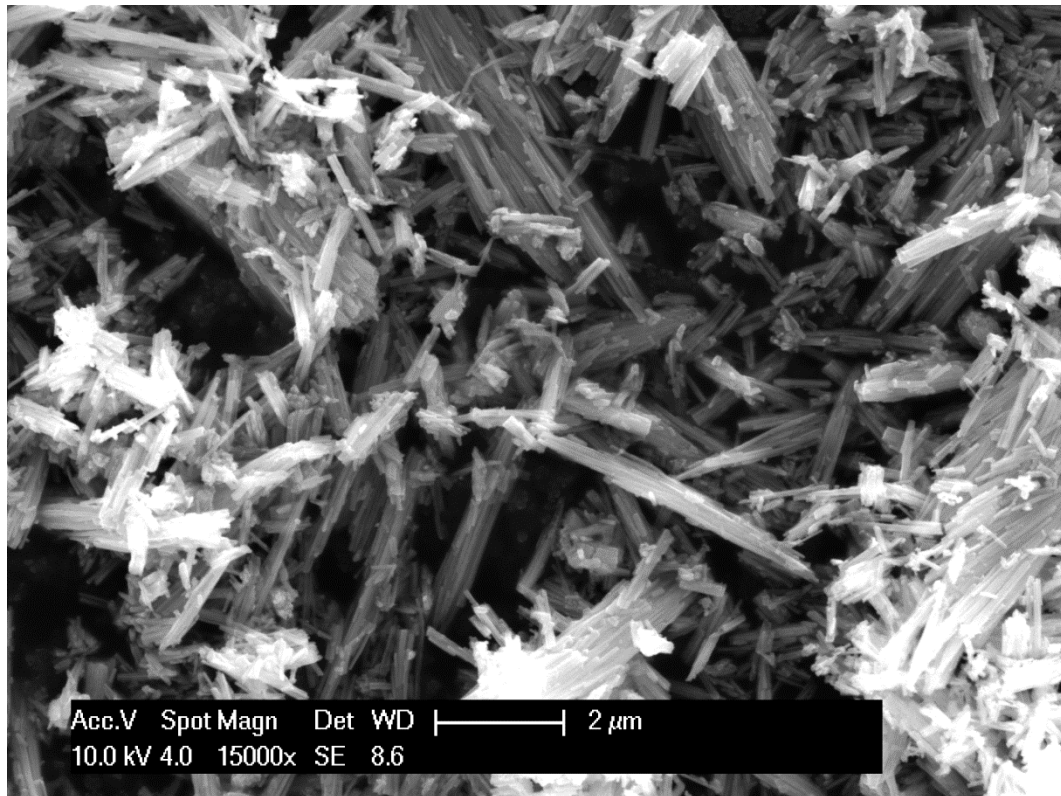


Abbildung 6-1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe; hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ pH=2,0, spezifische Oberfläche(BET)= $45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (HT2706B)

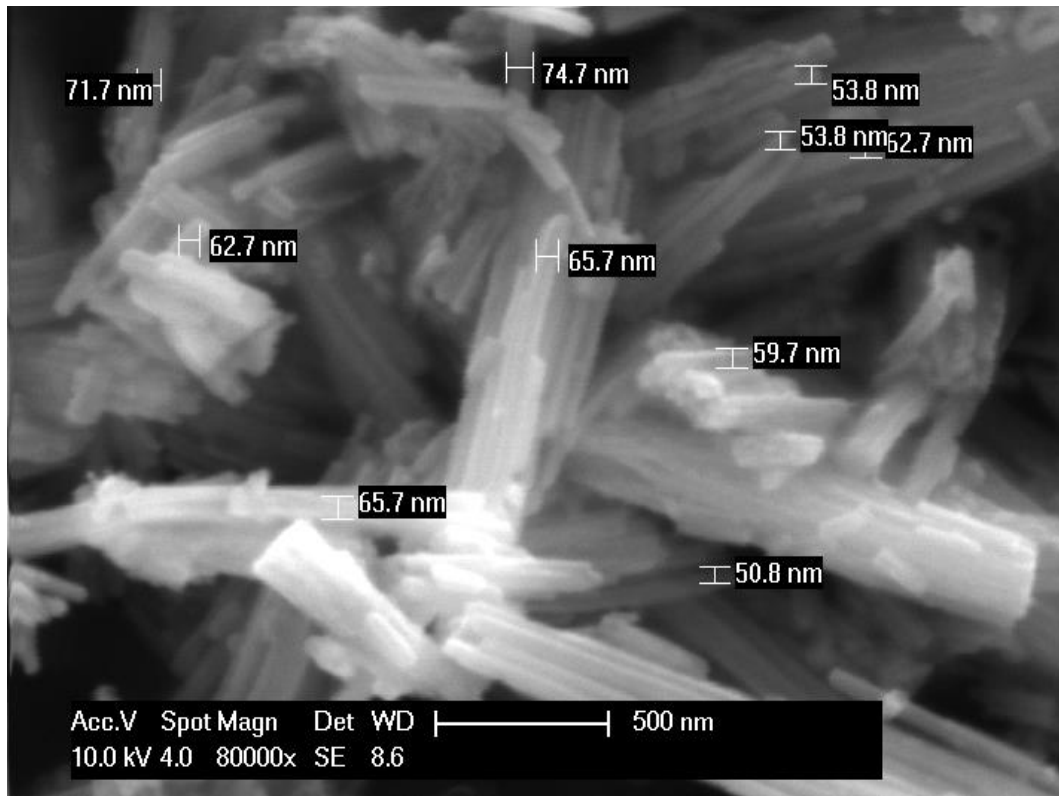


Abbildung 6-2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe; Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$ pH=2,0, spezifische Oberfläche(BET)= $45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (HT2706B). Die Beschriftungen innerhalb der Abbildung stellen die Querabmessungen der Rods dar.

Bei allen Proben handelt es sich um ein festes, oxidisches Material. Das Material hat eine nadelartige Struktur mit einer Länge von 1000 - 3000 nm. Alle Proben dieser Reihe vereint ihr hohes Aspektverhältnis. So ist der Durchmesser der Nadeln, verglichen mit ihrer Länge, klein. Die Werte bewegen sich zwischen 200 und 800 nm.

Bei weiterer Vergrößerung ist zu erkennen, dass sich die Nadeln aus Bündeln zusammensetzen. Diese Bündel bestehen aus parallel angeordneten Nanorods. Diese Rods haben Durchmesser zwischen 50 und 80 nm. Die makroskopische Struktur der Nadeln entsteht durch das Abbrechen der einzelnen Rods, aus denen die Nadeln zusammengesetzt sind.

Alle Proben der Reproduktionsreihe haben eine homogene Morphologie. Sowohl das Aspektverhältnis, als auch der Durchmesser der Nadeln sind im Rahmen der Schwankungsbreite identisch. Unter Berücksichtigung des Fehlers bei der Vermessung der Rods am Rasterelektronenmikroskop im Nanometermaßstab sind die erhaltenen Ergebnisse als identisch zu beurteilen.

6.1.2. Untersuchungen zur pH-Variationsreihe

Es wurden 13 Proben untersucht, die innerhalb der pH-Variationsreihe hergestellt wurden. Bei den Proben handelt es sich um bereits kalzinierte Katalysatoren, alle mit identischer Zielstöchiometrie, jedoch unterschiedlichem pH-Wert bei der hydrothermalen Synthese. In Abbildung 6-3 ist ein Mo/V/W-Mischoxid mit der Einwaagestöchiometrie $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ gezeigt. In den beiden darauf folgenden Zusammenstellungen sind jeweils sechs Aufnahmen der Proben mit Synthese-pH-Wert 1,4-1,9 (Abbildung 6-4) und pH 2,1-2,7 (Abbildung 6-5) abgebildet.

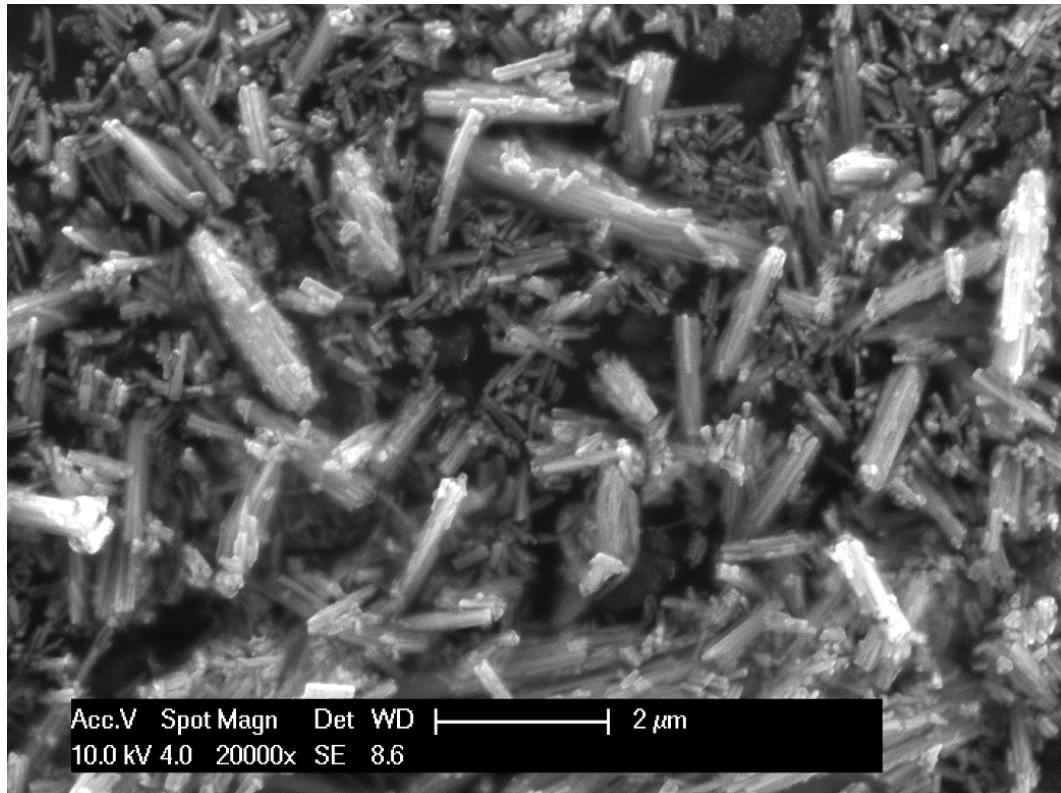


Abbildung 6-3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe; hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $pH=2,0$, spezifische Oberfläche(BET)= $45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

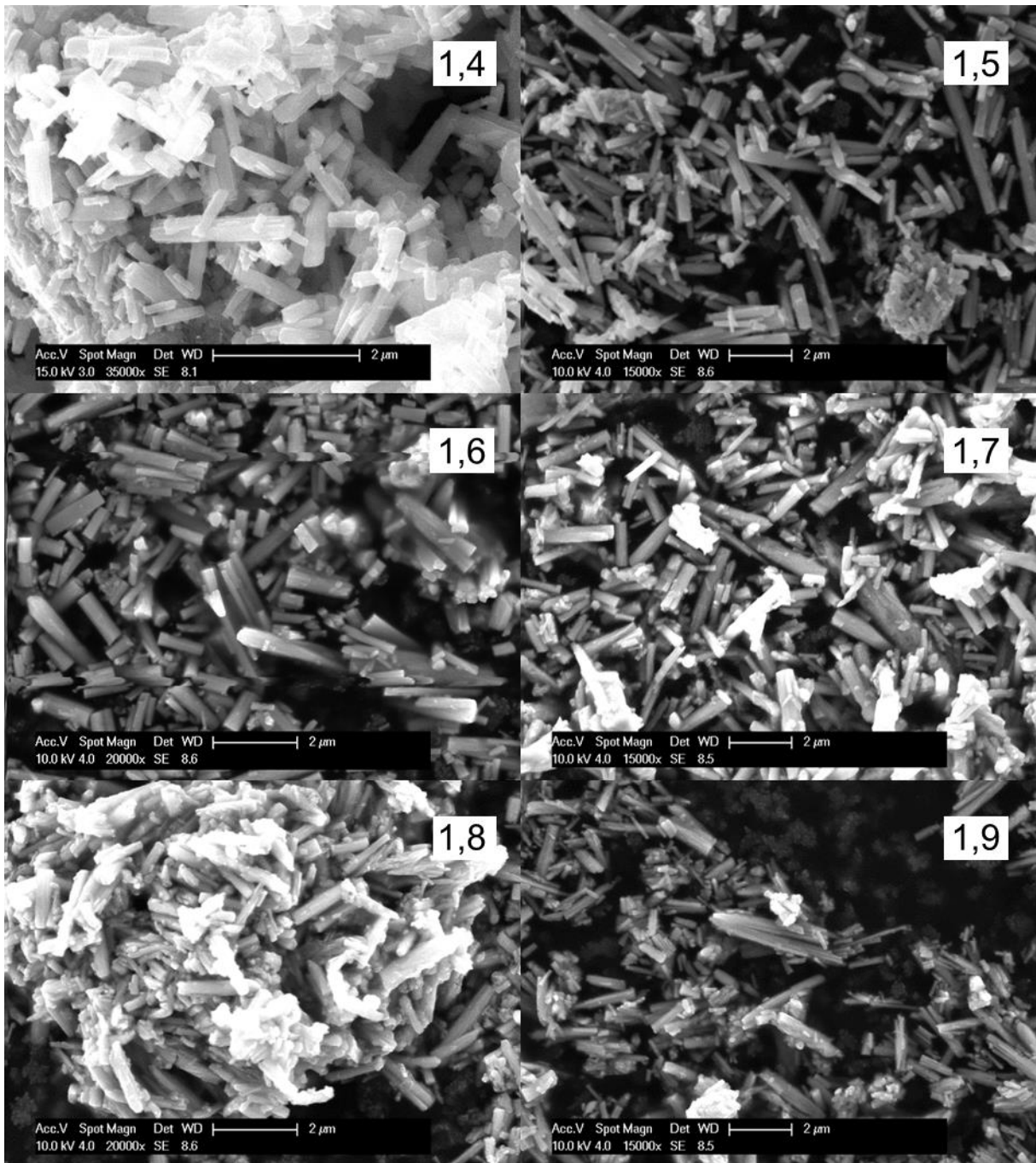


Abbildung 6-4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von sechs Katalysatorproben; hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $1,4 \leq \text{pH} \leq 1,9$ und spezifischer Oberfläche(BET)= 10 - 34 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Die SynthesepH-Werte sind in der jeweiligen Aufnahme eingefügt.

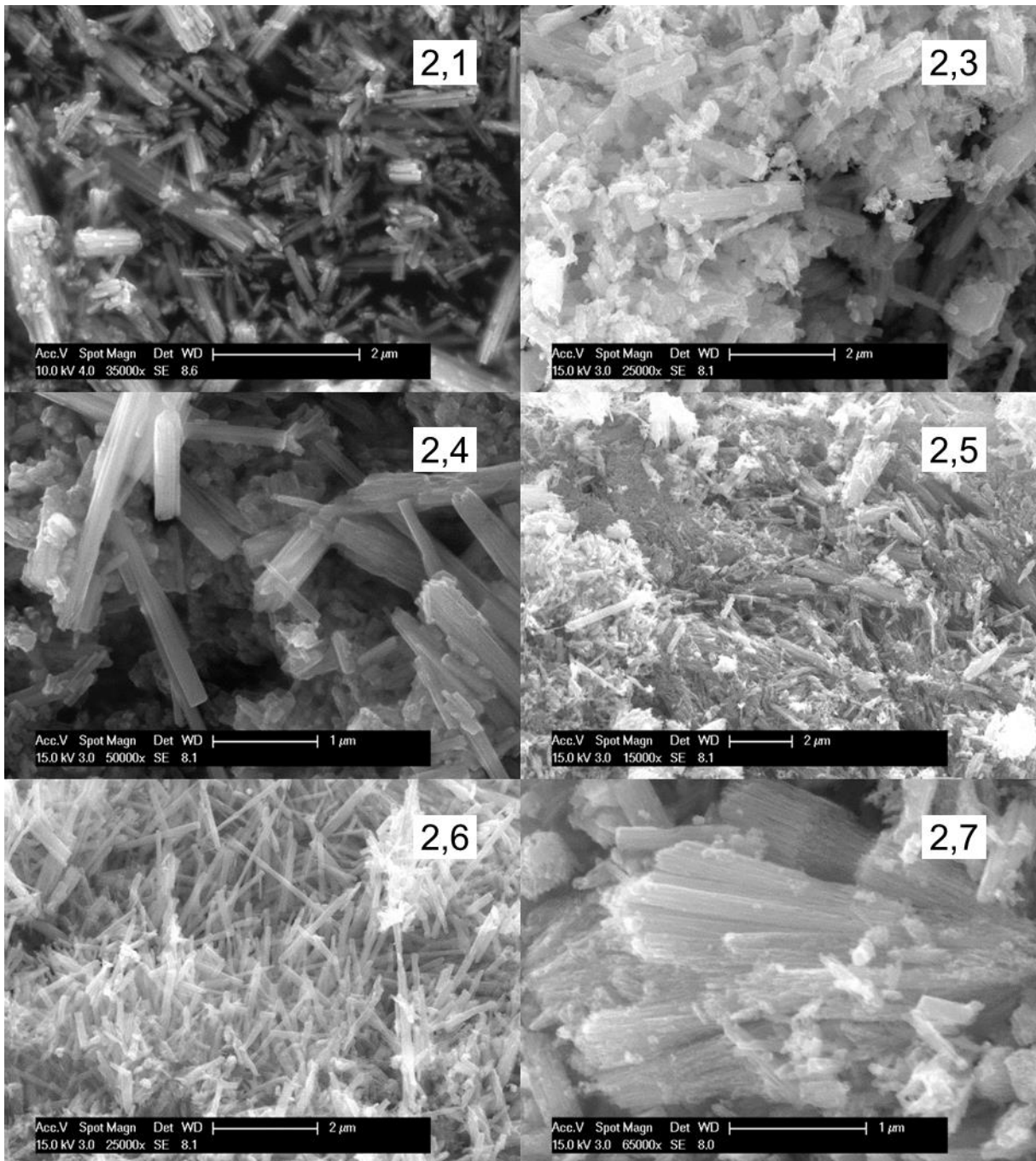


Abbildung 6-5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von sechs Katalysatorproben; Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$, $2,1 \leq \text{pH} \leq 2,7$ und spezifischer Oberfläche(BET)= $44 - 53 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die SynthesepH-Werte sind in der jeweiligen Aufnahme eingefügt.

Bei allen Proben handelt es sich um ein festes, oxidisches Material. Das Material hat eine Nadelartige Struktur mit einer Länge von ein bis drei μm . Alle Proben dieser Reihe vereint ihr hohes Aspektverhältnis. So ist der Durchmesser der Nadeln, verglichen mit ihrer Länge, klein. Die Werte bewegen sich zwischen 200 und 800 nm.

Bei weiterer Vergrößerung ist zu erkennen, dass sich die Nadeln aus Bündeln zusammensetzen. Diese Bündel bestehen aus parallel angeordneten Nanorods. Diese Rods haben Durchmesser zwischen 30 und 160 nm. Die makroskopische Struktur der Nadeln entsteht durch das Abbrechen der einzelnen Rods, aus denen die Nadeln zusammengesetzt sind.

Vergleicht man unterschiedliche Proben der pH-Reihe mit einander, so fällt auf, dass sich der Durchmesser der Rods innerhalb der Reihe verändert. Er unterliegt zwar einer gewissen statistischen Schwankungsbreite, jedoch ist ein genereller Trend erkennbar. Mit zunehmendem pH-Wert werden abnehmende Durchmesser für die Nanorods beobachtet, (Abbildung 6-6).

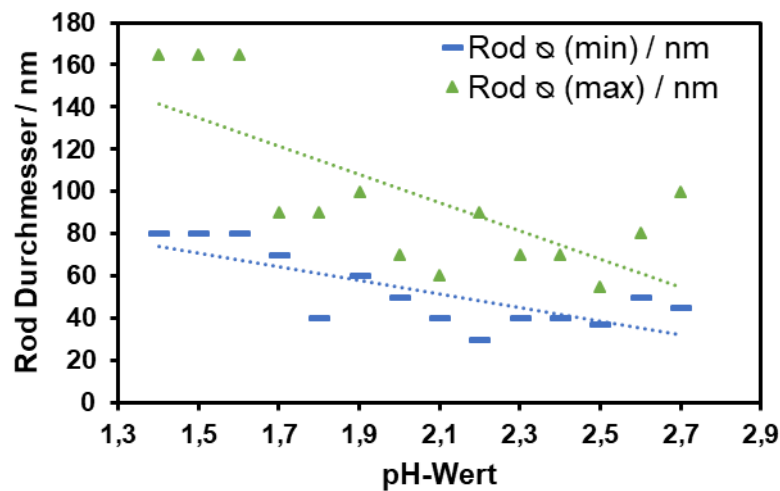


Abbildung 6-6: Auftragung der kleinsten und größten gemessenen Durchmesser einzelner Rods.

Dieser für die Rods beobachtete Trend verhält sich bei den Nadeln gegenläufig. Die Durchmesser der Nadeln steigen mit zunehmendem pH-Wert an, (Abbildung 6-7).

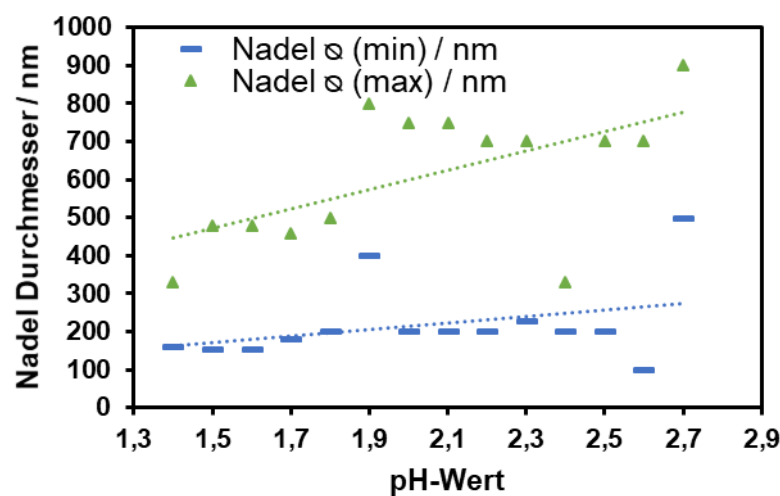


Abbildung 6-7: Auftragung der kleinsten und größten gemessenen Durchmesser einzelner Nadeln.

6.1.3. Untersuchungen zu den Elementvariationsreihen (W, Cu, Sb, Te, B)

Die Beobachtungen zu den Katalysatoren der Elementvariationsreihen decken sich mit den Beobachtung, die im Rahmen der pH-Variationsreihe gemacht wurden. Für die Katalysatoren der Element-Variationsreihen bei einem Standard-pH-Wert von 2,0 hergestellt werden, decken sich die Beobachtung für Morphologie, Länge und Durchmesser mit den Beobachtungen für den Katalysator bei einem Synthese pH-Wert von 2,0.

Alle Proben zeigen eine nadelartige Morphologie und besitzen Längen zwischen 1 und 3 μm . Die Durchmesser sind vergleichbar mit den untersuchten Proben der Reproduktionsreihe (siehe 6.1.1).

Im folgenden Abschnitt sind einige ausgewählte Elementquantifizierungen gezeigt. Diese wurden unter zu Hilfenahme der Energie-dispersiven Röntgenanalyse (EDX) während der Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop angefertigt.

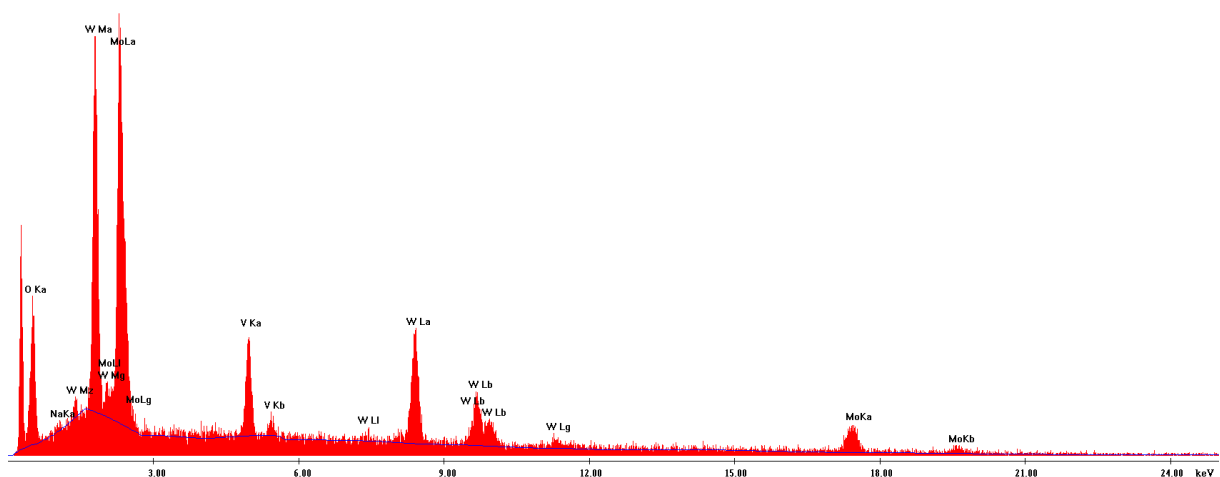


Abbildung 6-8: Untersuchte Probe HT0108B der Wolfram-Variationsreihe. Ermittelte Stöchiometrie: $\text{Mo}_8\text{V}_{1,8}\text{W}_{2,94}\text{O}_{40,6}$ (normiert auf Molybdän mit dem Index acht.)

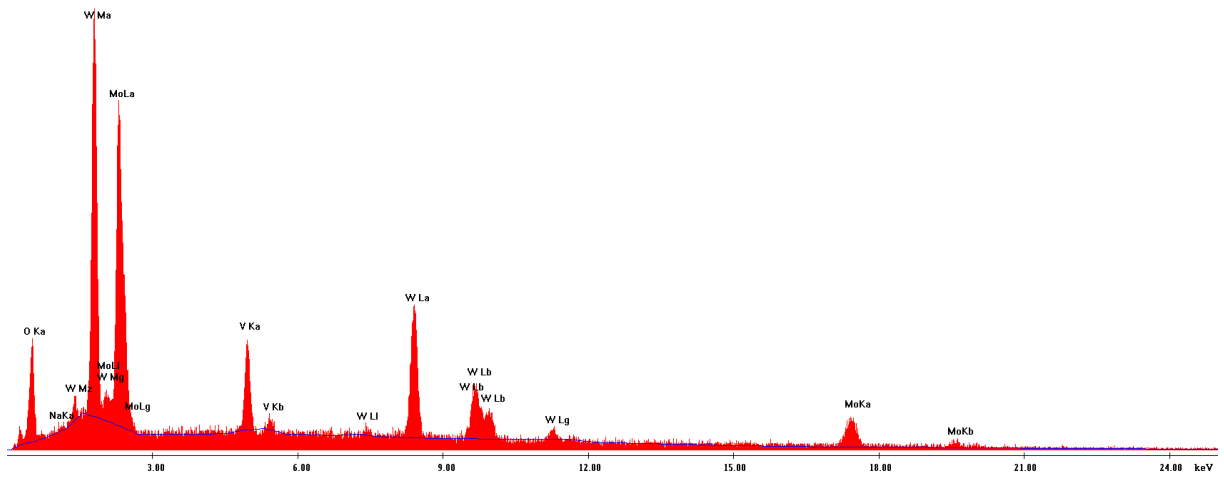


Abbildung 6-9: Untersuchte Probe HT1508B der Wolfram-Variationsreihe. Ermittelte Stöchiometrie: $\text{Mo}_8\text{V}_{1,55}\text{W}_{3,37}\text{O}_{28,0}$ (normiert auf Molybdän mit dem Index acht.)

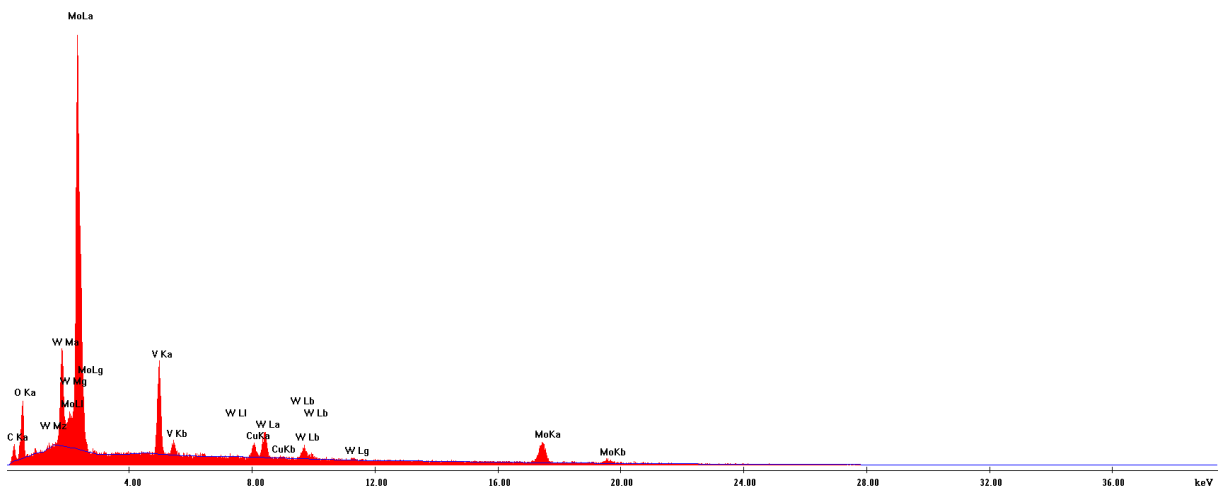


Abbildung 6-10: Untersuchte Probe HT0509B der Kupfervariationsreihe. Ermittelte Stöchiometrie: $\text{Mo}_8\text{V}_{1,93}\text{W}_{0,85}\text{Cu}_{0,45}\text{O}_{26,0}$ (normiert auf Molybdän mit dem Index acht.)

6.2. Ergebnisse der Untersuchungen am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) und des EDX-Mappings

Im folgenden Abschnitt sind die Aufnahmen gezeigt, die mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie angefertigt werden. Zunächst werden Übersichtsaufnahmen der Katalysatorprobe bei 10.000 bzw. 25.000-facher Vergrößerung diskutiert. Gegen Ende des Abschnitts werden Detailaufnahmen ausgewählter Rods mit 400.000-facher Vergrößerung gezeigt. Zusätzliche Aufnahmen dieser Untersuchungsreihe sind zur Verbesserung der Übersichtlichkeit im Anhang Teil II (Kapitel 9.5.8) zu finden.

In Abbildung 6-11 sind neben Bruchstücken auch viele intakte Nadeln zu erkennen. Übereinander liegende Strukturen im Probenmaterial sind am höheren Materialkontrast (dunklere Stellen) erkennbar.

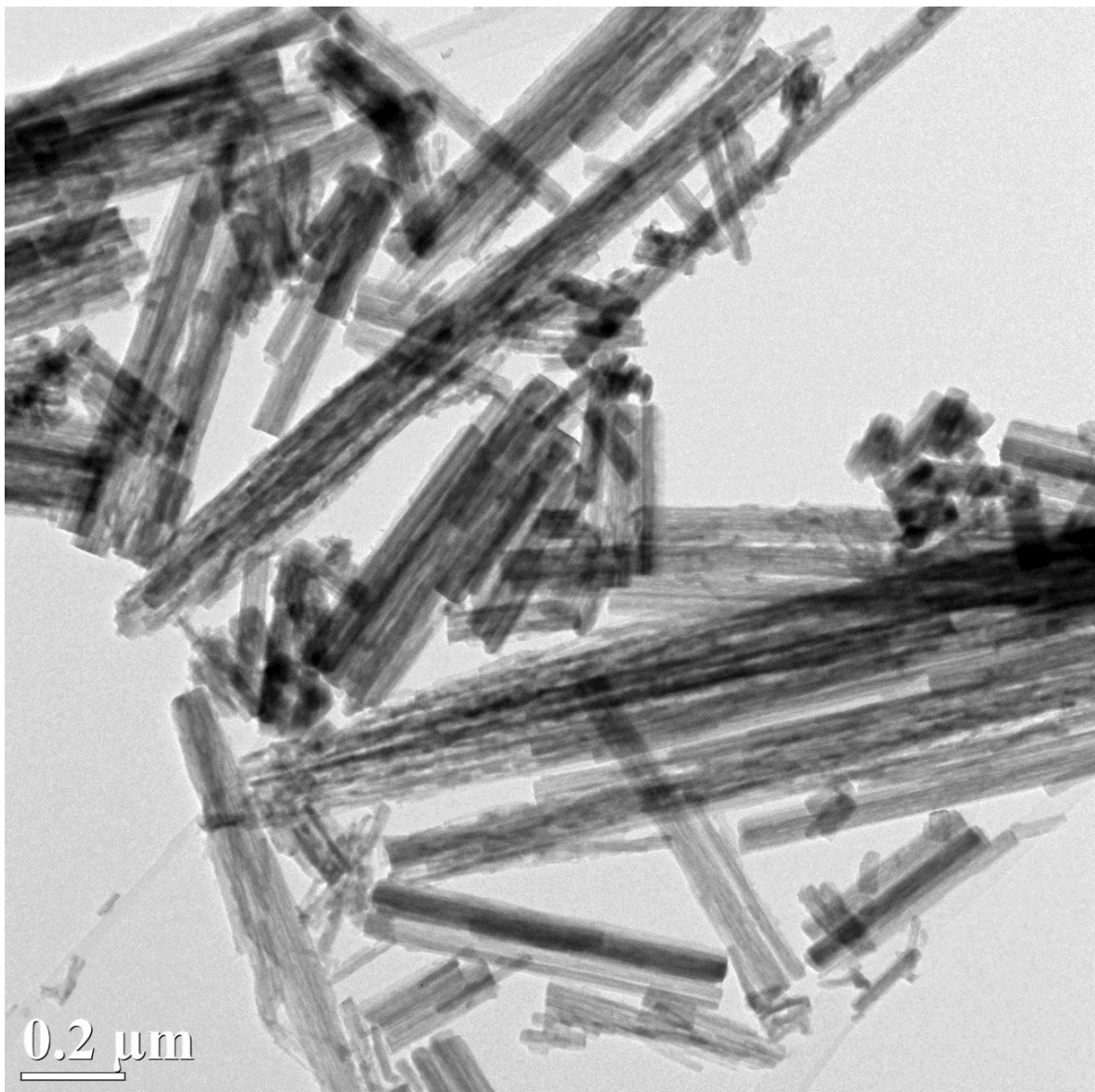


Abbildung 6-11: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 10.000-facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $pH=2,0$.

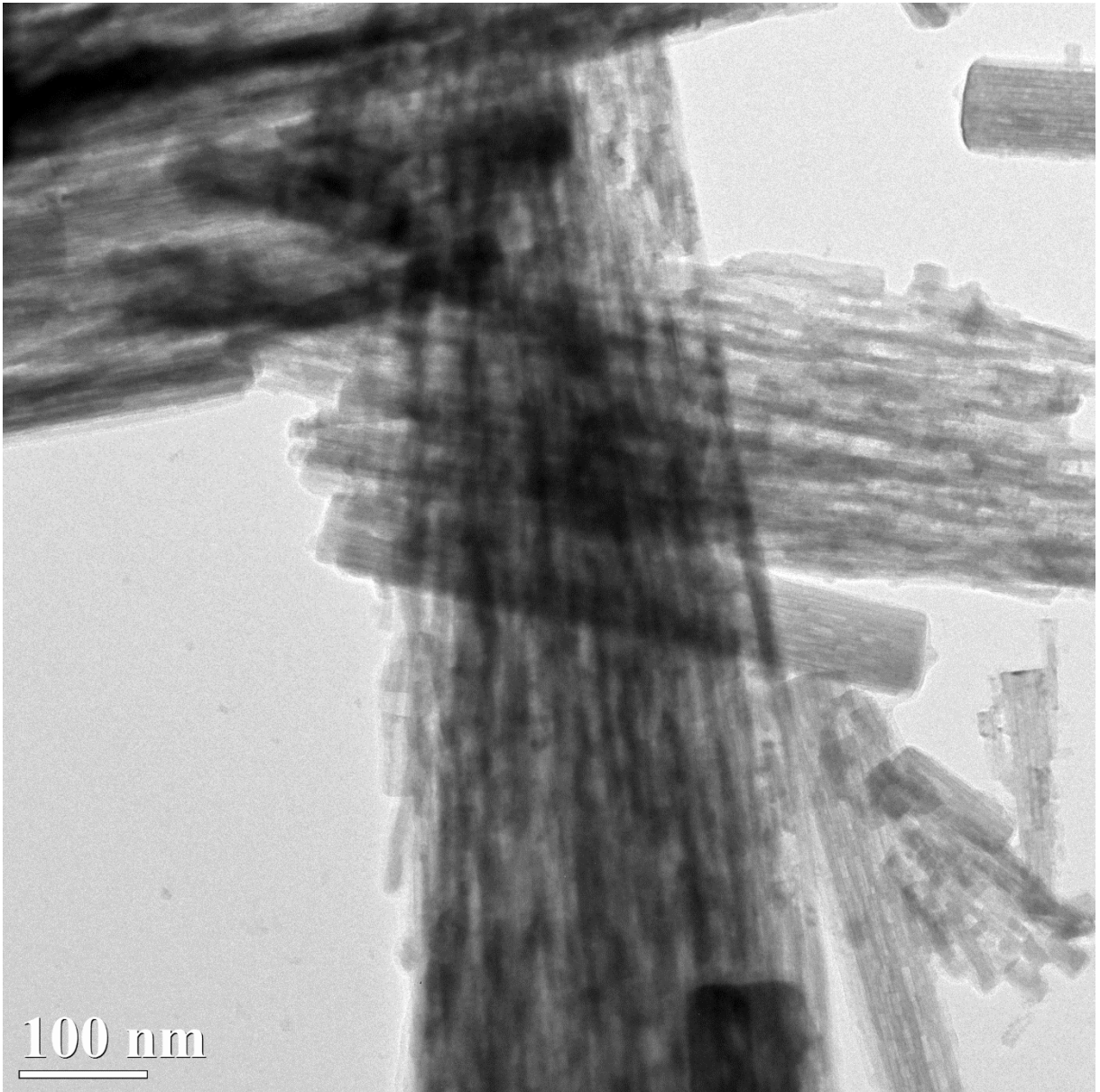


Abbildung 6-12: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 25000-facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$.

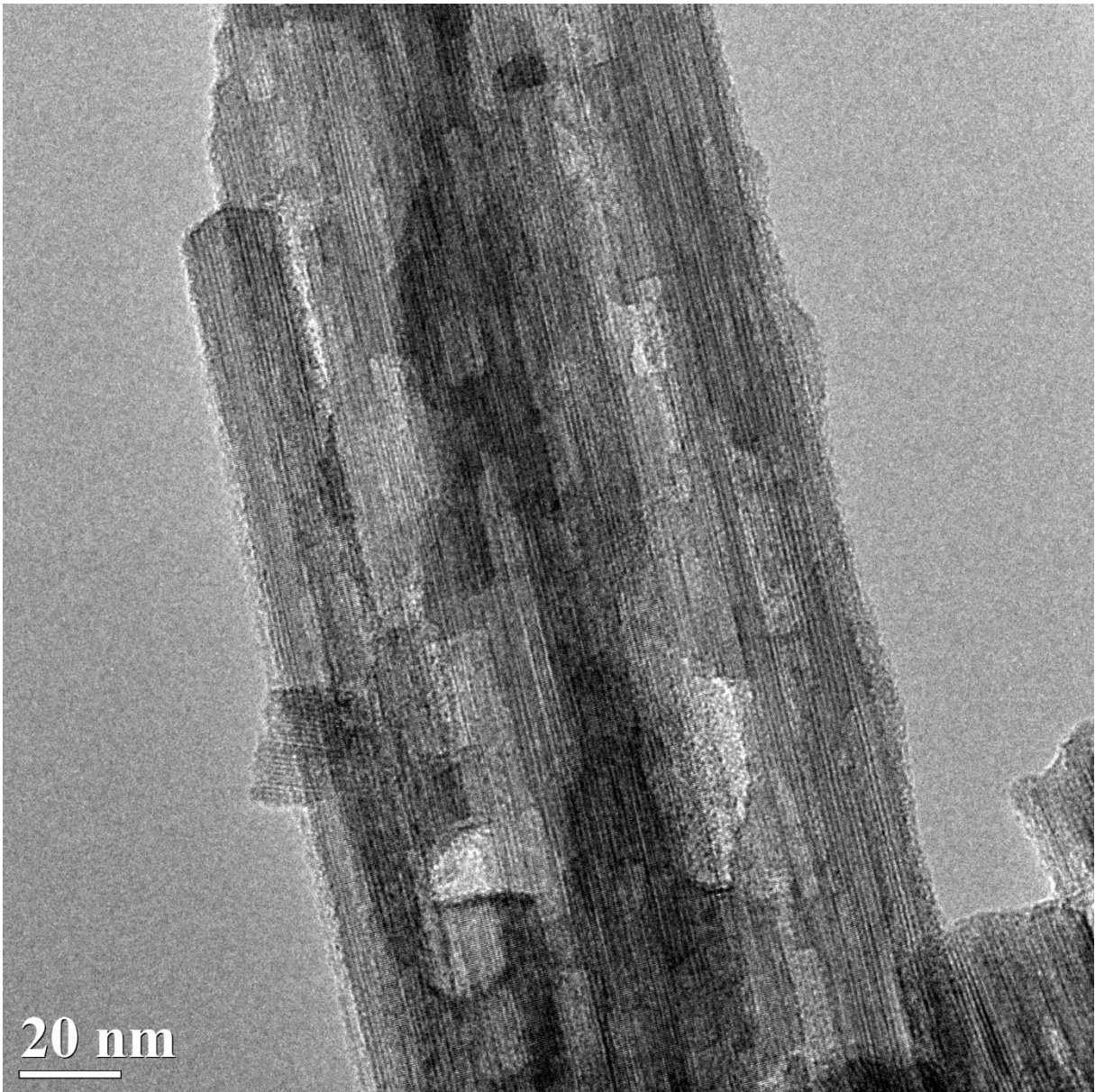


Abbildung 6-13: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 100.000-facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$.

Abbildung 6-13 zeigt eine Detailaufnahme einer Katalysatorprobe mit nadelförmiger Morphologie. Erkennbar sind unterschiedliche kristallographischen Domänen und die parallele Anordnung der Gitternetzlinien entlang der Längsachse der Nadel. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass die geometrische Form der Nadel durch die unterschiedliche Länge der einzelnen Rods entsteht, aus denen sich die Nadel zusammensetzt.

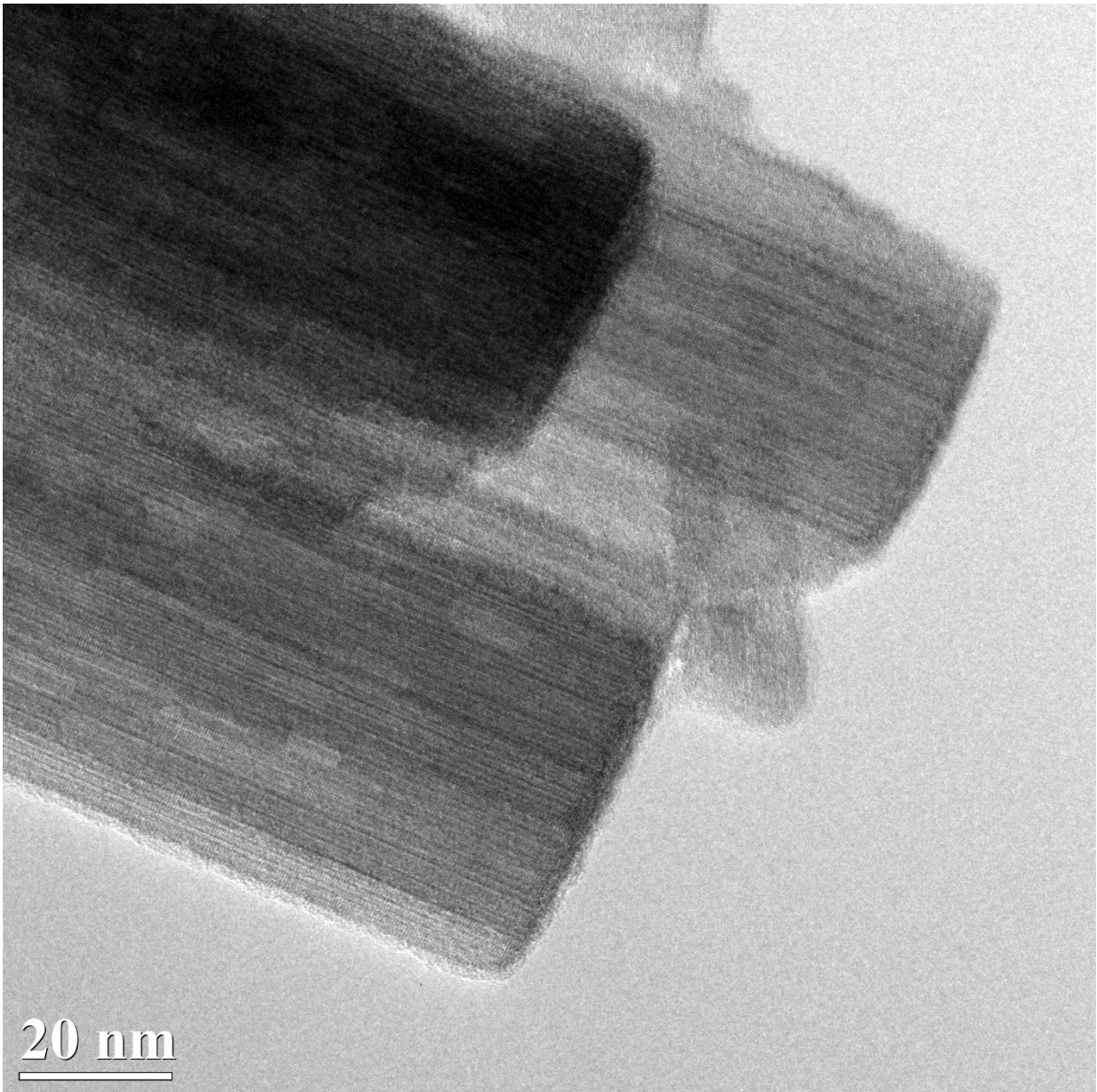


Abbildung 6-14: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 150.000 facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$.

Abbildung 6-14 zeigt das Ende einer Nadel; Erkennbar sind drei übereinander liegende Rods und deren Ende. Im linken unteren Bildrand ist, wie schon am linken Rand in Abbildung 6-13, eine äußere Terminierungsschicht zu sehen. Diese Schicht besitzt keine regelmäßige Anordnung der Atome in einer Vorzugsorientierung. Allgemein wird diese Schicht als amorphe Schicht oder im engl. als ‚termination layer‘ bezeichnet.

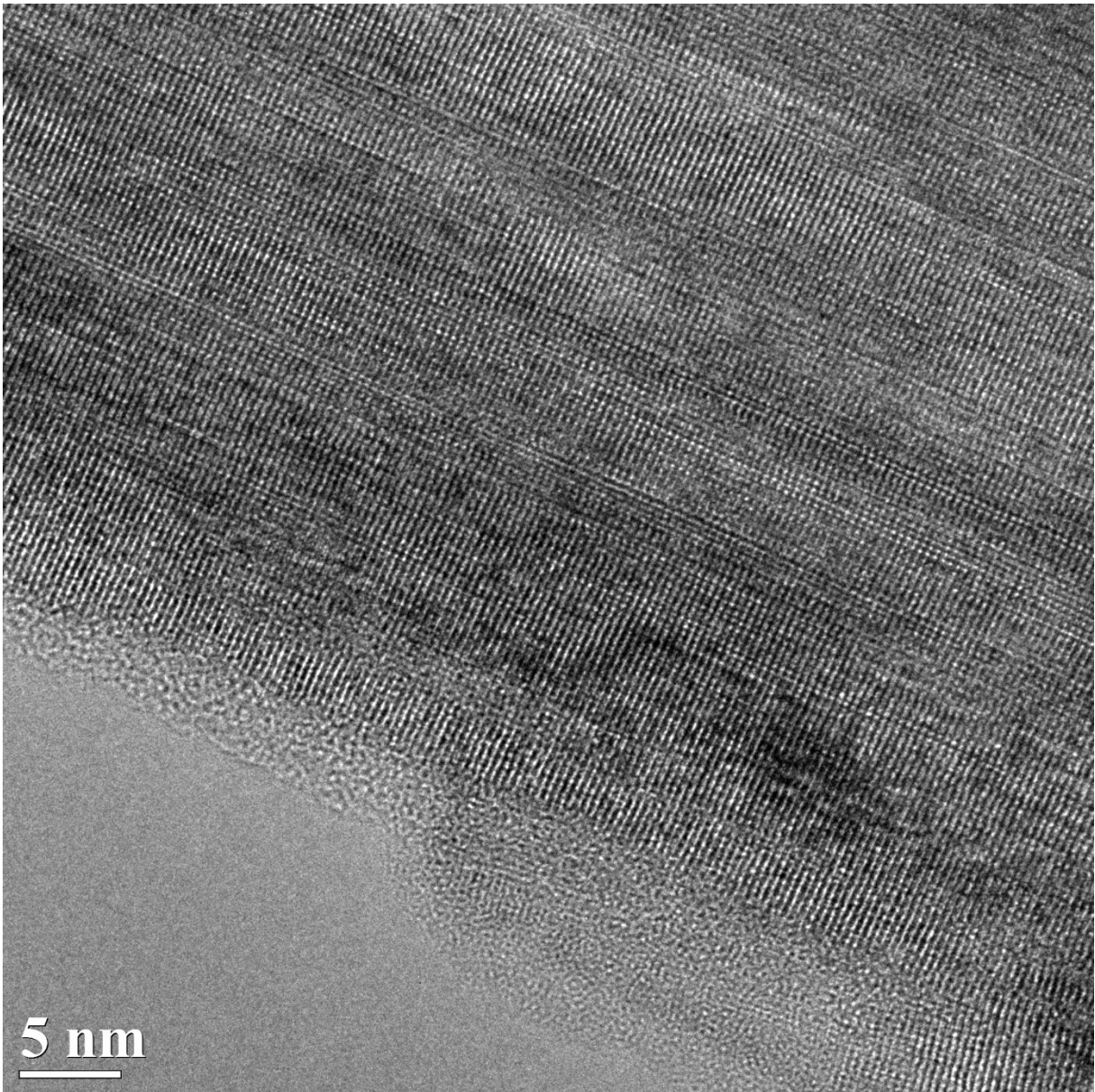


Abbildung 6-15: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 400.000-facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $pH=2,0$.

Abbildung 6-15 zeigt diese Schicht („termination layer“) mit 400.000-facher Vergrößerung. Hieraus wird deutlich ersichtlich, dass keine Fernordnung der Atome vorliegt, sondern es sich um eine amorphe Schicht handelt. Die äußere amorphe Hülle ist nicht örtlich begrenzt, wie etwa auf die Längsseiten der Rods, sondern befindet sich auch an den Enden der Nanostäbe, wie in Abbildung 6-16 ersichtlich wird.

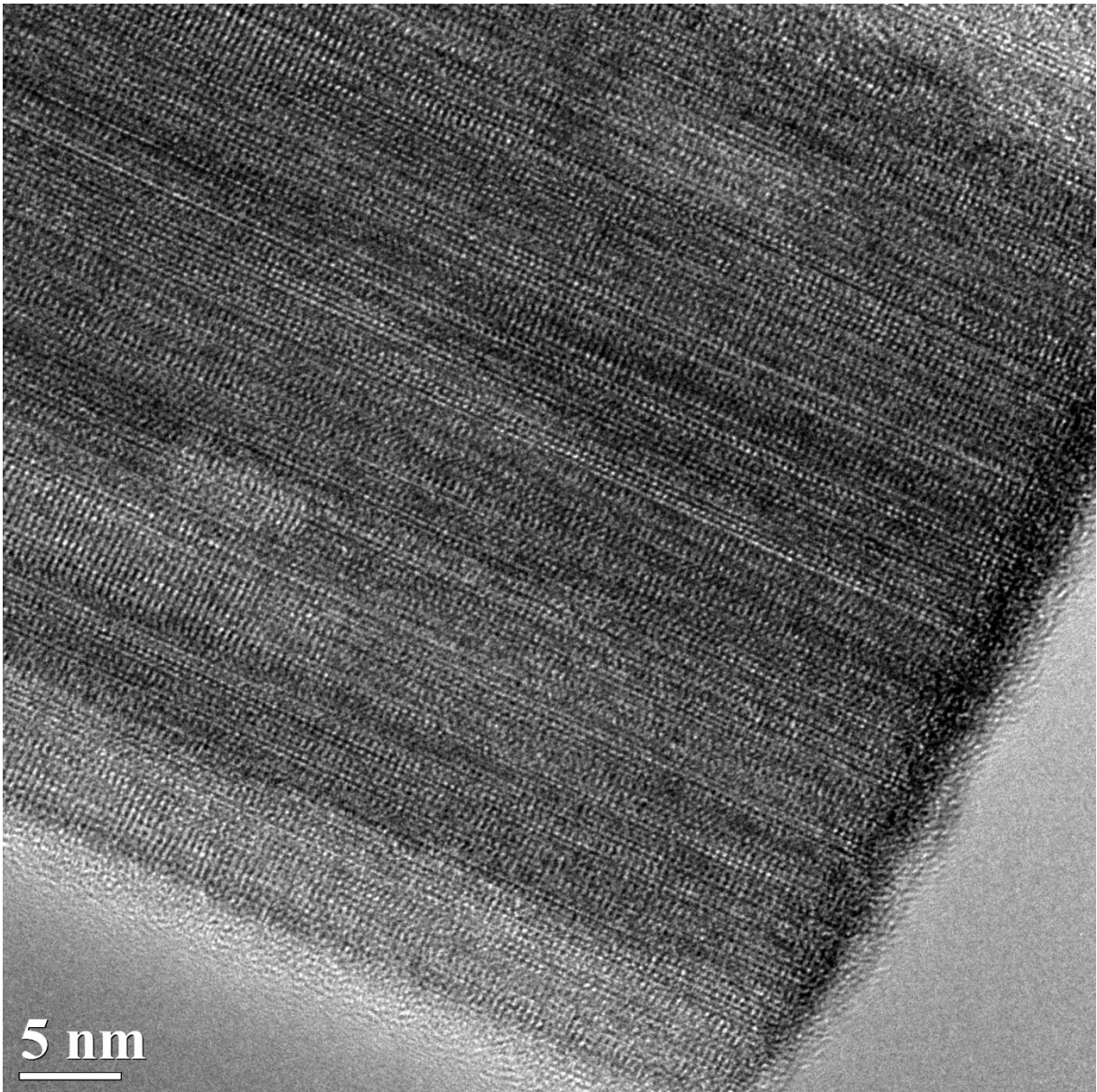


Abbildung 6-16: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 400.000-facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$.

Diese äußere Schicht (‘termination layer‘ oder kurz TL) ist die, der Katalyse ausgesetzte Lage von Atomen. Hier adsorbieren Gase und gasförmige Moleküle und wechselwirken mit den Atomen des Festkörpers. Diese, in der Literatur auch als ‘outermost surface‘ bezeichnete Schicht, ist der Ort an dem die Ausbildung von Intermediatspezies wie beispielsweise eines ‘surface acetals‘ oder anderen Adsorbatstrukturen stattfindet. Ihre chemische Zusammensetzung hat somit einen Einfluss auf die an der Oberfläche ablaufenden Prozesse.⁶⁷

Eine Schwierigkeit bei der Untersuchung solcher Oberflächenprozesse ist unter anderem das Nichtvorhandensein von analytischen Methoden, um gerade die wenigen Atome an der Oberfläche zu charakterisieren. Methoden wie XPS sind nicht spezifisch genug um

Informationen einiger weniger Atome abzubilden (bspw. Art der Atome, Oxidationszustände). Methoden wie EDX haben ein zu großes Interaktionsvolumen mit dem Festkörper, bezogen auf die Oberflächenatome.

In der Literatur werden diesbezüglich viele Diskussionen geführt mit welchen weiteren Methoden man die örtliche und absolute Konfiguration der an der Katalyse beteiligten Atome abbilden könnte. Zu nennen wären In-situ Ramanspektroskopie oder XANES Messungen. Diese haben jedoch auch ihre Grenzen; so gibt es bei der In-Situ-Ramanspektroskopie an Mischoxiden das Problem, dass bei der dunklen Oberfläche die damit verbundene benötigte Energie zur Anregung der Metall-Sauerstoffschwingungen zu Fluoreszenzeffekten führt.

Eine weitere allgemeine Schwierigkeit stellt die Tatsache dar, dass sich katalytisch aktive Strukturen nur unter Reaktionsbedingungen ausbilden, so ist beispielsweise ein gewisser Reduktionsgrad des Katalysators notwendig, um das Eduktmolekül selektiv zum Zielmolekül umzusetzen. Dieser Reduktionsgrad lässt sich bei Mischoxiden jedoch nur unter Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Gaszusammensetzung) ausbilden, nicht jedoch mit reduzierenden Molekülen wie beispielsweise Wasserstoff oder Kohlenmonoxid^{20, 128}.

Zur Analyse der Elementverteilung wurde ein EDX-Mapping durchgeführt. Hierzu wurde während der Untersuchung einer Probe am TEM die Häufigkeitsverteilung der einzelnen Elemente analysiert. Die orts aufgelöste Wiederfindung der Elemente ist in Form von Farbintensivitätsunterschieden in Abbildung 6-17 dargestellt. Hierfür wird ein Mo/V/W/B-Mischoxid ausgewählt. Dabei ist die primäre Fragestellung, ob sich alle Elemente homogen im Festkörper verteilen. Sekundär ist zu klären, ob es Anreicherungen bestimmter Elemente an der Oberfläche eines Nanostabes gibt.

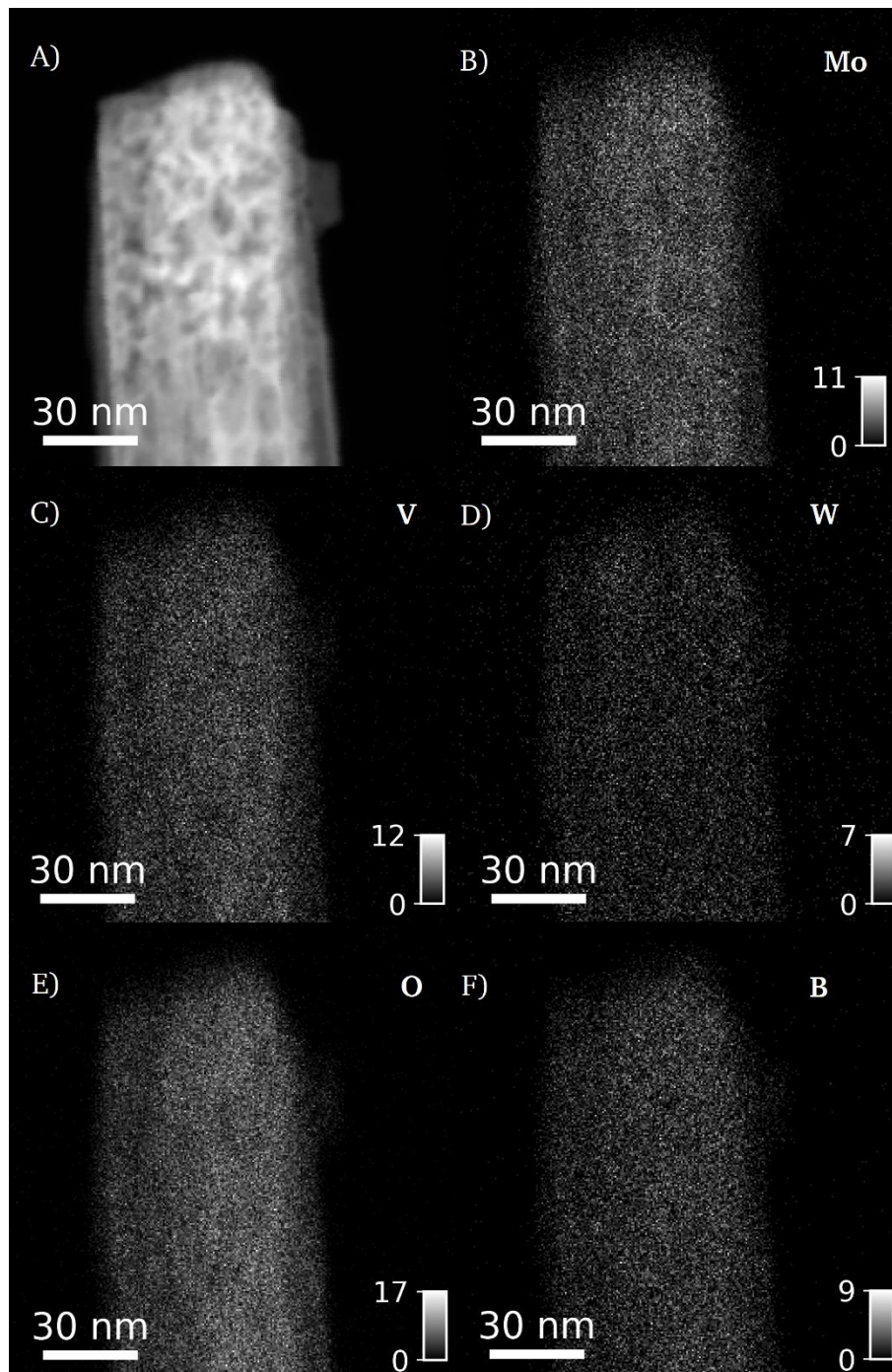


Abbildung 6-17: Übersichtsdarstellung der Aufnahmen des EDX-Mappings am TEM. A) Kombinierte Darstellung aller Elementhäufigkeiten. B) Häufigkeitsverteilung von Molybdän, C) Vanadium, D) Wolfram, E) Sauerstoff, F) Bor.

Aus der EDX-Analyse geht eine homogene Verteilung der Elemente im Festkörper hervor. Für keines der untersuchten Elemente (Mo, V, W, O, B) ist eine Akkumulation an der Oberfläche oder im Bulk des Festkörpers festzustellen. Diese Ergebnisse sind analog für Katalysatoren ohne Bor oder ein anderes quaternäres Metall beobachtet worden.

6.3. Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessungen (BET)

Zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche der hergestellten Katalysatoren wurden Stickstoffphysisorptionsmessungen durchgeführt. Dabei wurden die kalzinierten Proben zuvor für 24 Stunden im Hochvakuum vorbehandelt und dabei zwölf Stunden bei 300 °C ausgeheizt. Die gemessenen Isothermen werden nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller ausgewertet. In Abbildung 6-18 ist eine gemessene Isotherme für einen Katalysator mit Standardzusammensetzung gezeigt.

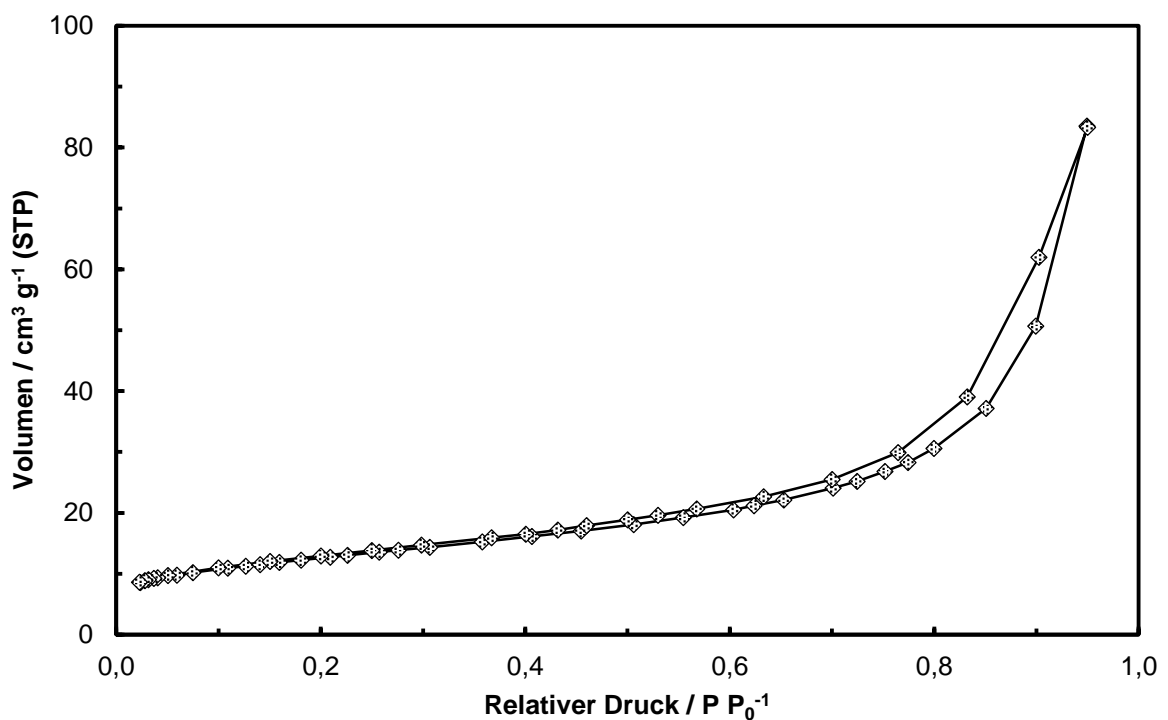


Abbildung 6-18: Adsorptions- und Desorptionsisotherme eines Katalysators der Reproduktionsreihe. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $p\text{H}=2,0$ und spezifischer Oberfläche(BET)= $45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (HT0707B).

Das untersuchte Material ist unporös und Micro-Poren können ausgeschlossen werden. Die schmale Hysterese in Abbildung 6-18 entsteht durch intrapartikuläre Kanäle zwischen den einzelnen Rods. Diese Beobachtungen deckt sich mit den Charakterisierungsergebnissen am Rasterelektronenmikroskop und den daraus resultierenden Abbildungen in Kapitel 6.1.1.

6.3.1. Reproduktionsreihe

Die Ergebnisse für die spezifische Oberfläche der untersuchten Proben aus der Reproduktionsreihe sind in Tabelle 6-1 aufgelistet.

Tabelle 6-1: Übersicht der spezifischen Oberflächen der Proben aus der Reproduktionsreihe. Alle Proben haben eine Zielstöchiometrie von $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$.

Bezeichnung	Spezifische Oberfläche / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
HT2706B	45
HT2906A	45
HT2906B	34
HT0407A	35
HT0707B	45
HT0808A	38

6.3.2. pH-Variationsreihe

Es wurden 14 Katalysatoren dieser Reihe untersucht. Dabei wurden für Proben, welche bei pH-Werten zwischen 1,4 und 1,8 hergestellt wurden, vergleichsweise geringe spezifische Oberflächen ermittelt. Die Werte lagen zwischen 8 und $21 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. Dahingegen zeigen Katalysatoren die bei pH-Werten von 1,9 und höher hergestellt wurden spezifische Oberflächen von 34 bis $53 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, (Abbildung 6-19).

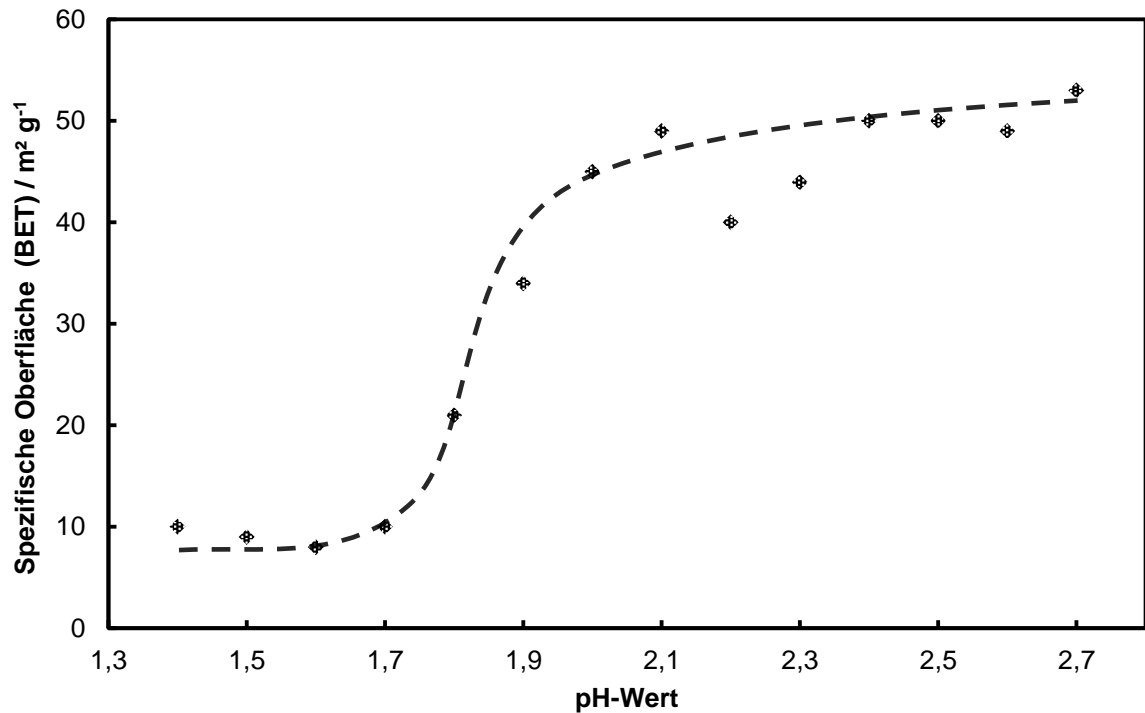


Abbildung 6-19: Spezifische Oberflächen der Katalysatoren der pH-Reihe. Es handelt sich dabei um kalzinierte Proben. Diese wurden zuvor im Vakuum bei 300 °C ausgeheizt.

Wie Abbildung 6-19 verdeutlicht, besteht ein Zusammenhang zwischen dem bei der hydrothermalen Synthese eingestellten pH-Wert und der resultierenden spezifischen Oberfläche der hergestellten Katalysatoren. Die Kurve beschreibt einen ‚sigmoiden‘ Verlauf. Gut zu erkennen sind die zwei Bereiche mit niedrigen und hohen spezifischen Oberflächen, die in Abhängigkeit des pH-Wertes erhalten werden.

6.3.3. Wolframvariationsreihe

Es wurden 12 Katalysatoren dieser Reihe untersucht. Dabei wurden für die Proben die spezifischen Oberflächen ermittelt. Die Werte lagen zwischen 35 und 52 m² g⁻¹, (Tabelle 6-2).

Tabelle 6-2: Übersicht der spezifischen Oberflächen der Proben aus der Wolframvariationsreihe.

Bezeichnung	Stöchiometrie	Spezifische Oberfläche / m ² g ⁻¹
HT2507A	Mo ₈ V ₂ W ₀ O _x	42
HT2507B	Mo ₈ V ₂ W _{0,25} O _x	35
HT0808A	Mo ₈ V ₂ W _{0,5} O _x	38
HT2707A	Mo ₈ V ₂ W _{0,75} O _x	37
HT2707B	Mo ₈ V ₂ W _{1,0} O _x	44
HT0308A	Mo ₈ V ₂ W _{1,25} O _x	49
HT0308B	Mo ₈ V ₂ W _{1,5} O _x	48
HT0808B	Mo ₈ V ₂ W _{1,75} O _x	44
HT0108A	Mo ₈ V ₂ W _{2,0} O _x	48
HT0108B	Mo ₈ V ₂ W _{3,0} O _x	49
HT1508A	Mo ₈ V ₂ W _{2,5} O _x	52
HT1508B	Mo ₈ V ₂ W _{4,0} O _x	50

Aus den Ergebnissen der Messung der spezifischen Oberfläche der 12 Katalysatoren der Wolframvariationsreihe ist kein genereller Trend abzuleiten. Ab einer Wolframzielstöchiometrie von W_{1,25} werden spezifische Oberflächen von 50±2 m² g⁻¹ erhalten. Die spezifischen Oberflächen der Wolframzielstöchiometrie von W₀ bis W_{1,25} und W_{1,75} erreichen 40±5 m² g⁻¹.

6.4. Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie (XRD)

Die hergestellten Mischoxidkatalysatoren der pH-Variationsreihe wurden mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Bei den Proben handelt es sich um unter Stickstoffatmosphäre kalzinierte Katalysatoren; für die verwendeten Bedingungen bei der Kalzinierung (siehe Kapitel 5.1.3). Bei der Synthese wurde der pH-Wert in Schritten von 0,1 variiert. Auf diese Weise wurden 14 Katalysatoren von pH=1,4 bis 2,7 hergestellt. Zum besseren Vergleich der erhalten Pulverdiffraktogramme sind diese in Abbildung 6-20 bis Abbildung 6-22 übereinander angeordnet.

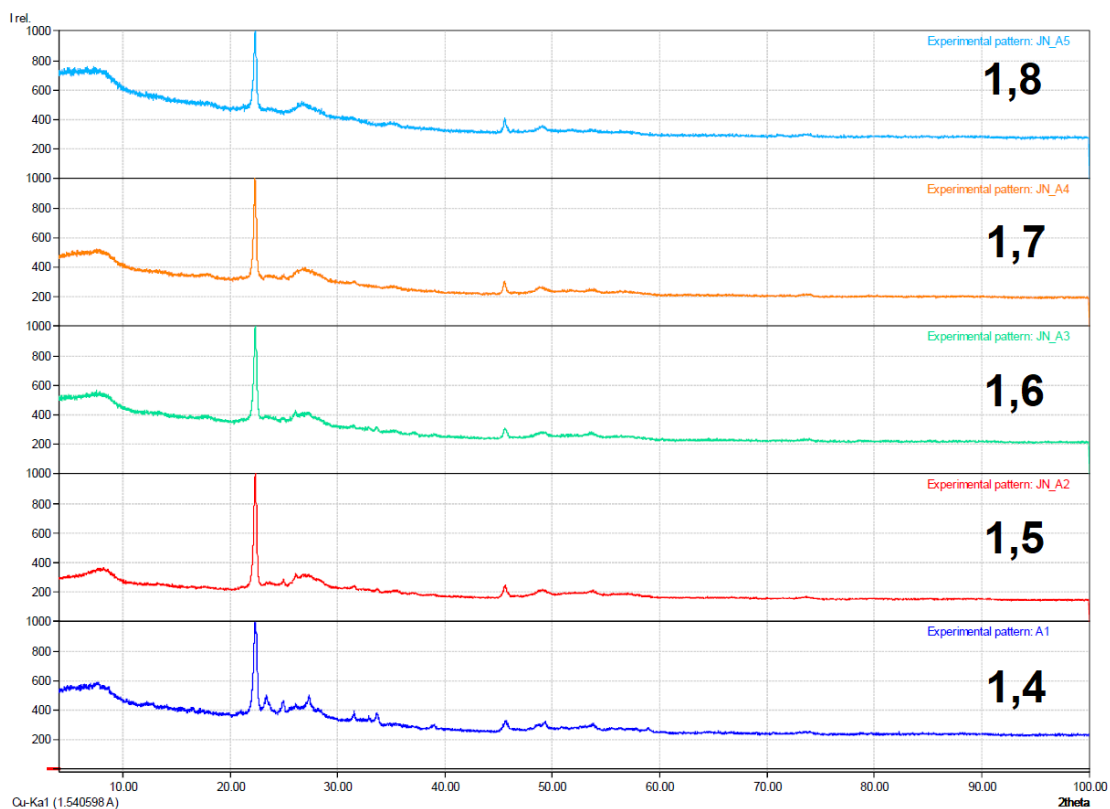


Abbildung 6-20: Pulverdiffraktogramme der Katalysatorproben der pH-Reihe. Probe A1 entspricht einem Mischoxidkatalysator, hergestellt durch hydrothermale Synthese bei $pH=1,4$ und Zielstöchiometrie $Mo_8V_2W_{0,5}O_x$. Probe A5 dem Synthese- pH -Wert 1,8.

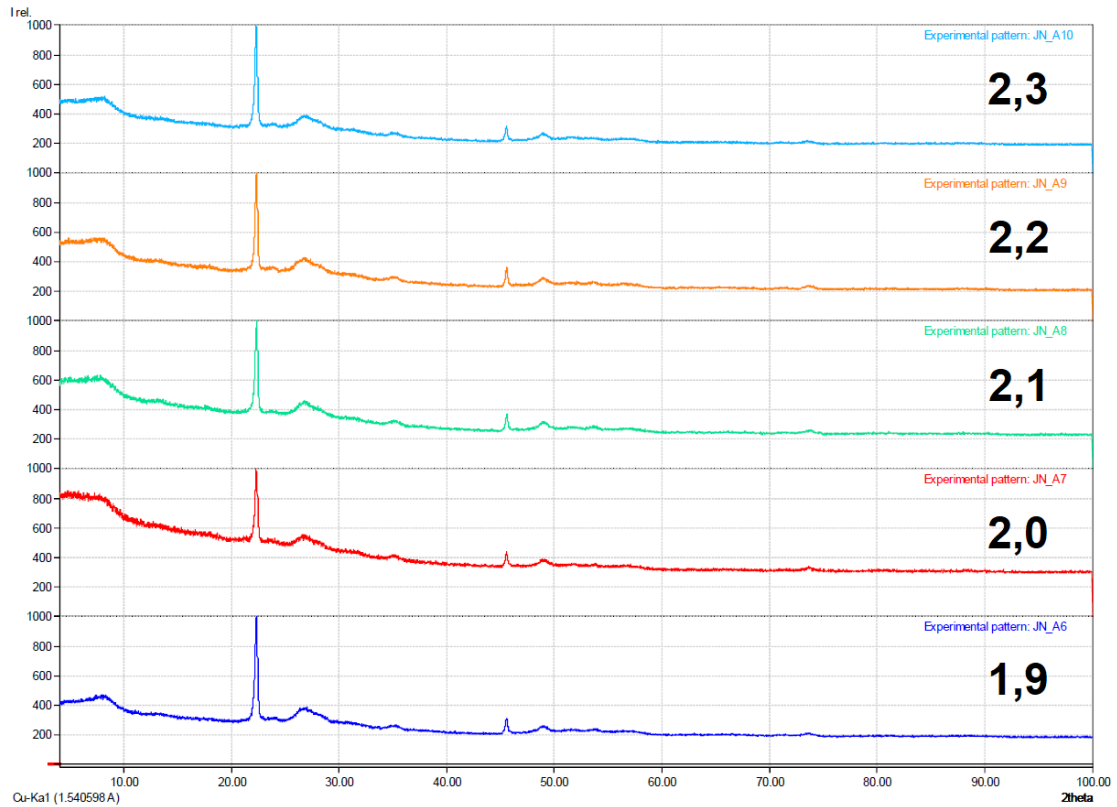


Abbildung 6-21: Pulverdiffraktogramme der Katalysatorproben der pH-Reihe. Probe A6 entspricht einem Mischoxidkatalysator, hergestellt durch hydrothermale Synthese bei $pH=1,9$ und Zielstöchiometrie $Mo_8V_2W_{0,5}O_x$. Probe A10 dem Synthese- pH Wert 2,3.

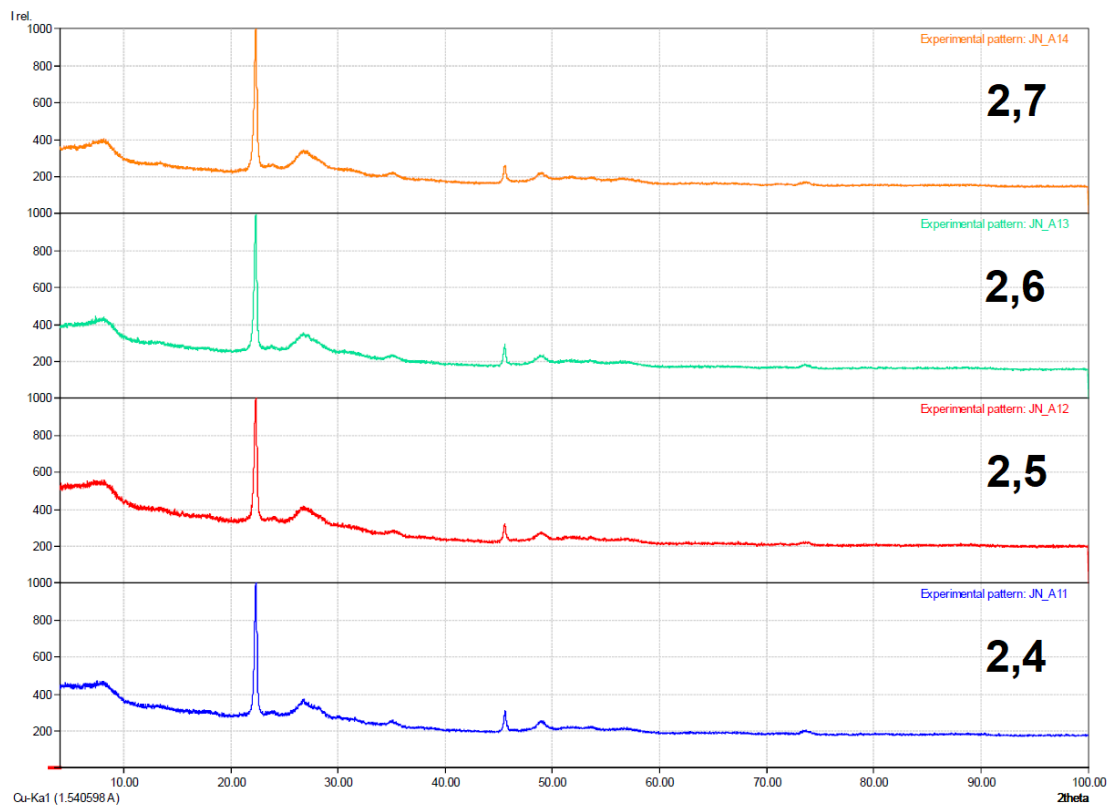


Abbildung 6-22: Pulverdiffraktogramme der Katalysatorproben der pH-Reihe. Probe A11 entspricht einem Mischoxidkatalysator, hergestellt durch hydrothermale Synthese bei $pH=2,4$ und Zielstöchiometrie $Mo_8V_2W_{0,5}O_x$. Probe A14 dem Synthese- pH Wert 2,7.

Die Messungen der Pulverdiffraktogramme erfolgen mit monochromatischer Cu-K α Strahlung (1,540598 Å). Alle Proben zeigen intensive charakteristische Reflexe bei 23 2Theta, sowie eine Dopplung dieses Reflexes bei 46 2Theta. Diese Reflexe stammen von der Orientierung des Materials entlang der Longitudinalachse, welche aus der nadelartigen Form des Materials resultiert. Davon abgesehen gibt es keine charakteristischen Reflexe. Das Material ist weitestgehend amorph.

Eine Abweichung dieser Beobachtung ist bei der Probe mit Synthese-pH-Wert 1,4 zu erkennen; diese Probe weist zusätzliche Reflexe bei 24, 25, 27, 31 und 33 2Theta auf. Diese und die zuvor erwähnten Reflexe werden in der Literatur¹²⁹ immer wieder im Zusammenhang mit den Phasen Mo₅O₁₄,⁸⁷ und Mo₄O₁₁^{16, 17} diskutiert, als aktive Phasen bei der Acroleinoxidation. MoVTaNb-Oxide bestehen aus der M1 und M2 Phase. Die Reflexe bei 23 und 46 2Theta werden in der Literatur im Kontext der M1-Phase diskutiert.¹³⁰⁻¹³⁴ Verglichen mit Diffraktogrammen der zuvor erwähnten Phasen, kann für das Material A1 (Synthese-pH-Wert 1,4) das Vorliegen identischer Phasen ausgeschlossen werden. Alle anderen Proben (A2 bis A14) sind der Probe A1 ähnlich, jedoch mit größeren röntgenamorphen Anteilen.

6.5. Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie (XPS) sowie der Optischen Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie aufgeführt. Zur Analyse der Oberflächenkomposition wurden ausgewählte Katalysatoren der pH-Reihe sowie der Elementvariationsreihen vermessen. Einige ausgewählte Katalysatoren der pH-Reihe wurden zusätzlich mittels ICP-OES untersucht.

6.5.1. Untersuchungen ausgewählter Katalysatoren der pH-Reihe

Die vermessenen Proben aus der pH-Variationsreihe stehen repräsentativ für den abgedeckten pH-Wert-Bereich bei der Präparation. Hierzu wurden 7 von 14 Katalysatoren untersucht. Die Variationsbreite reicht von 1,4 bis 2,6. Die erhaltenen Anteile können Tabelle 6-3 entnommen werden. Für einen Katalysator mit pH-Wert = 2,0 ist in Abbildung 6-23 ein Übersichtspektrum gezeigt.

Tabelle 6-3: Ergebnisse der XPS-Messung ausgewählter Katalysatoren der pH-Reihe (1,4 bis 2,6).

Name	pH	C / at%	O / at%	V / at%	Mo / at%	W / at%	V/Mo
HT1708A	1,4	14,19	64,53	2,36	16,46	2,46	0,143
HT1407B	1,6	13,00	65,10	3,20	16,16	2,54	0,198
HT1407A	1,8	14,05	64,28	4,00	14,94	2,73	0,268
HT0707B	2,0	14,58	63,49	3,41	15,49	3,03	0,220
HT1807B	2,2	13,74	65,10	3,58	14,91	2,67	0,240
HT2208A	2,4	18,25	61,25	3,15	14,71	2,64	0,214
HT2408A	2,6	17,39	61,96	3,59	14,37	2,68	0,250

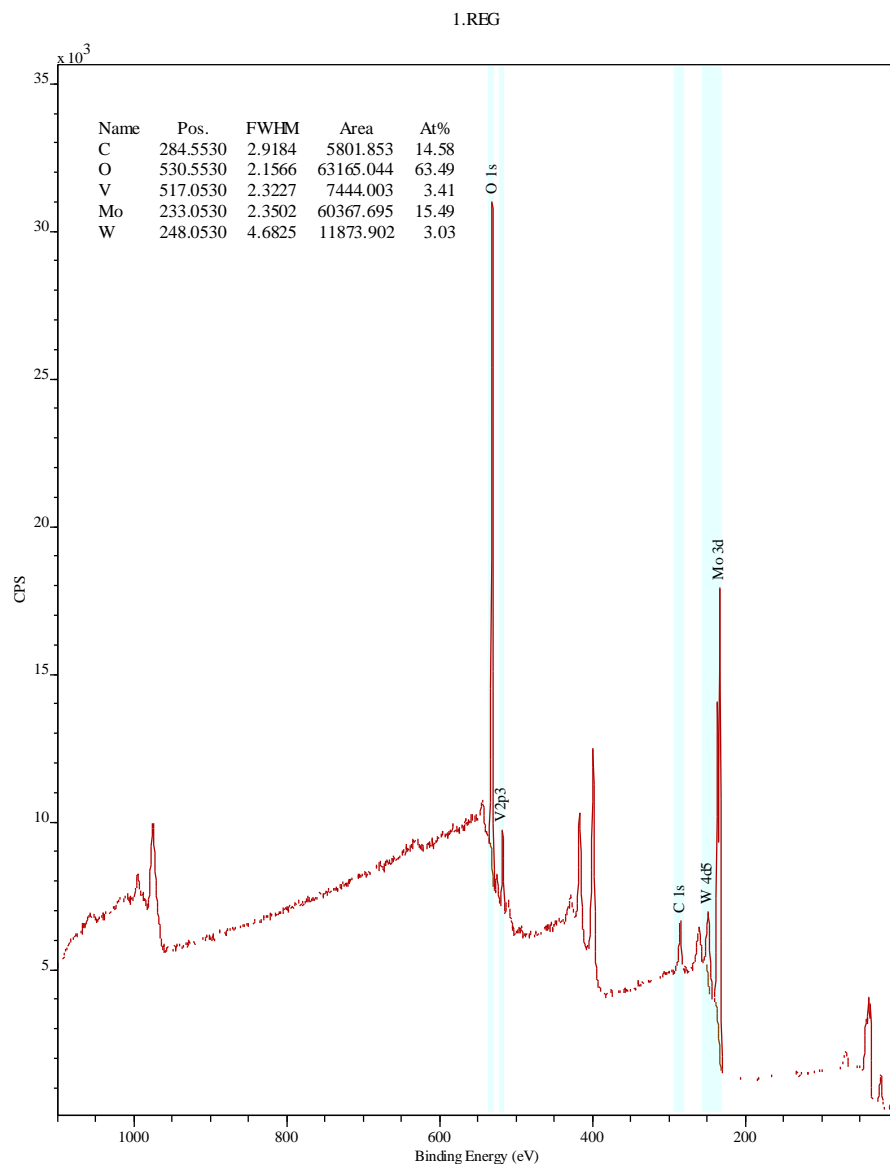


Abbildung 6-23: Photoelektronenspektrum einer Katalysatorprobe (HT0707B), as prepared, auf einem Kohlenstoffprobenhalter. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$.

In Abbildung 6-24 sind die ermittelten Oberflächenanteile von Molybdän und Vanadium, sowie das Molybdän/Vanadiumverhältnis in Abhängigkeit des pH-Wertes dargestellt. Mit steigendem pH-Wert geht eine Zunahme der Vanadiumkonzentration an der Oberfläche einher. Demgegenüber steht eine Abnahme der Molybdänkonzentration an der Oberfläche mit steigendem pH-Wert.

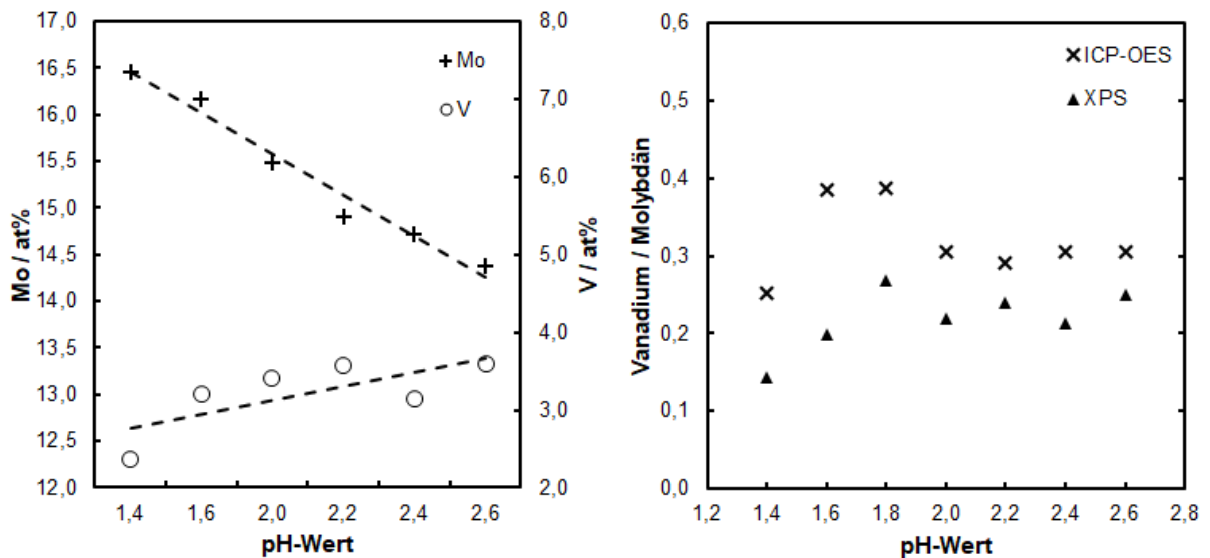


Abbildung 6-24: Vergleich des Einbaus von Vanadium und Molybdän in Abhängigkeit des pH-Wertes während der Synthese. Links: Oberflächengehalt von Molybdän und Vanadium gemessen mit XPS. Rechts: Vergleich des V/Mo-Verhältnisses ermittelt mit XPS und ICP-OES.

Die XPS-Ergebnisse (Abbildung 6-24) zeigen eine Änderung der Oberflächenzusammensetzung bezogen auf Vanadium und Molybdän. Der Molybdängehalt an der Oberfläche nimmt mit steigendem pH-Wert ab. Der Vanadiumgehalt nimmt mit steigendem pH-Wert zu.

Der Vergleich der ermittelten Stöchiometrien der Oberfläche (XPS) und des Gesamtmaterials (ICP-OES) zeigt ein unterschiedliches Vanadium/Molybdänverhältnis.

Zum Vergleich der Ergebnisse beider Charakterisierungstechniken sind die Werte in Tabelle 6-4 gegenübergestellt. Für die Berechnung der Stöchiometrie werden die Indizes auf den stöchiometrischen Index von acht für Molybdän normiert.

Im Festkörper des Katalysators liegt ein höherer Vanadiumgehalt als an der Oberfläche vor. Dies wird durch das gezeigte Vanadium/Molybdänverhältnis rechts in Abbildung 6-24 verdeutlicht. Die Proben der Synthese-pH-Werte 1,6 und 1,8 bilden ein Maximum für das Vanadium/Molybdänverhältnis im Festkörper. Der Gehalt an der Oberfläche ist qualitativ

gleich, mit Ausnahme der Probe für pH=1,6. Alle Proben haben einen höheren Wolframgehalt verglichen mit der Zielstöchiometrie bei der Synthese. Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse der Gehaltsbestimmung mittels XPS eine Anreicherung von Wolfram an der Oberfläche verglichen mit den Ergebnissen für den Festkörper.

Tabelle 6-4: Stöchiometrie berechnet aus XPS und ICP-OES. Die stöchiometrischen Indices sind auf einen Molybdänindex von acht normiert.

Name	pH	XPS			ICP-OES		
		Mo	V	W	Mo	V	W
HT1708A	1,4	8	1,15	1,20	8	2,01	1,11
HT1407B	1,6	8	1,58	1,26	8	3,08	1,31
HT1407A	1,8	8	2,14	1,46	8	3,11	1,02
HT0707B	2,0	8	1,76	1,56	8	2,44	0,88
HT1807B	2,2	8	1,92	1,43	8	2,33	0,72
HT2208A	2,4	8	1,71	1,44	8	2,44	0,82
HT2408A	2,6	8	2,00	1,49	8	2,45	0,93

6.5.2. Untersuchungen ausgewählter Katalysatoren der Elementvariationsreihen

Die vermessenen Proben aus der Elementvariationsreihe stehen repräsentativ für den abgedeckten Bereich bei der Präparation. Hierzu werden Proben mit den quaternären Elementen Kupfer, Antimon, Tellur und Bor mittels XPS untersucht. Zusätzlich wird ein Mo/V/W-Mischoxid untersucht, dass in einer Atmosphäre aus 5,0 vol.-% Ammoniak in Stickstoff kalziniert wurde. In Tabelle 6-5 sind die erhaltenen Anteile der charakterisierten Proben aufgelistet.

Tabelle 6-5: Ergebnisse der XPS-Messung ausgewählter Katalysatoren der Elementvariationsreihe.

Name	C / at%	O / at%	Mo / at%	V / at%	W / at%	B / at%	Te / at%	Sb / at%	Cu / at%	N / at%
HT1601C B _{0,2}	18,5	61,8	13,8	3,3	2,5	* ¹ NM				
HT1801C B _{2,0}	12,2	65,3	16,3	3,5	2,8	*NM				
HT1212C Te _{0,2}	19,0	59,6	15,2	3,3	1,7		1,3			
HT0512D Sb _{0,01}	15,7	64,0	14,3	3,6	2,4			*NM		
HT1201D Sb _{2,0}	14,2	43,5	20,8	5,5	2,5			13,6		
HT2811D Cu _{0,005}	16,6	62,3	15,2	3,4	2,6				*NM	
MOX-HT NH ₃ _005	14,6	61,4	15,2	3,1	2,3					3,4

Aus den ermittelten Anteilen der Elemente wird die Stöchiometrie berechnet. Dabei werden die stöchiometrischen Indizes der Elemente in Bezug auf Molybdän mit dem stöchiometrischen Index acht, die in Tabelle 6-6 aufgelistet sind. Für die präparierten Systeme mit Bor kann kein Borgehalt auf der Probenoberfläche gemessen werden. Der Tellurgehalt des quaternären Tellursystems liegt mit $\text{Mo}_8\text{V}_{1,75}\text{W}_{0,88}\text{Te}_{0,67}\text{O}_x$ höher als die eingestellte Stöchiometrie bei die Synthese. Das Antimonsystem weist ebenfalls einen, im Verhältnis zur Einwaagestöchiometrie $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{Sb}_{2,0}\text{O}_x$ erhöhten Antimongehalt mit $\text{Mo}_8\text{V}_{2,11}\text{W}_{0,97}\text{Sb}_{5,24}\text{O}_x$ auf. Im Kupfersystem wurde bewusst ein sehr niedriger stöchiometrischer Anteil von $\text{Cu}=0,005$ gewählt. Dieser kann bei der XPS-Messung nicht bestätigt werden. Das unter Ammoniak/Stickstoff Atmosphäre kalzinierte, ternäre System weist Stickstoff an der Festkörperoberfläche auf. Die normierte Stöchiometrie beträgt $\text{Mo}_8\text{V}_{1,65}\text{W}_{1,22}\text{N}_{1,79}\text{O}_x$.

¹ *NM bedeutet Element ist nicht messbar

Tabelle 6-6: Stöchiometrie berechnet aus XPS. Die stöchiometrischen Indices sind auf einen Molybdänindex von acht normiert.

Name bzw. Zielstöchiometrie	Mo /XPS	V / XPS	W /XPS	Quaternärer Bestandteil /XPS
HT1601C B _{0,2}	8,00	1,91	1,46	*NM
HT1801C B _{2,0}	8,00	1,70	1,40	*NM
HT1212C Te _{0,2}	8,00	1,75	0,88	0,67 (Te)
HT0512D Sb _{0,01}	8,00	2,00	1,37	*NM
HT1201D Sb _{2,0}	8,00	2,11	0,97	5,24 (Sb)
HT2811D Cu _{0,005}	8,00	1,78	1,34	*NM
MOX-HT NH _{3_005}	8,00	1,65	1,22	1,79 (N)

7. Ergebnisse der Performancemessungen und Diskussion

Im vorliegenden Kapitel werden die Ergebnisse der Performancemessungen aufgelistet. Die hergestellten Katalysatoren wurden hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften in der selektiven Gasphasenoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure getestet. Die Ergebnisse sind nach Präparationspaketen gegliedert und werden im Anschluss an das jeweilige Unterkapitel diskutiert.

7.1. Reproduktionsreihe

Zu Beginn der präparativen Arbeiten wurde zunächst ein Ausgangspunkt („Benchmark“) für alle anderen darauf folgenden Variationen untersucht. Hierbei liegt der Fokus auf der Reproduzierbarkeit der hergestellten Katalysatoren im Hinblick auf Materialeigenschaften und katalytische Performance. Nur mit einem vergleichbaren Startpunkt von Seiten des Festkörpers, ist es möglich, die Einflüsse auf die katalytische Performance in Bezug auf die eingestellte Stöchiometrie und anderer Veränderungen bei der hydrothermalen Synthese zu beurteilen. Ein weiterer Aspekt, der bei der Beurteilung der Reproduzierbarkeit Beachtung finden soll, ist der Einfluss der verwendeten Hydrothermal-Synthesereaktoren. Die für die hydrothermale Synthese zur Verfügung stehenden Reaktoren sind jeweils mit einem Tefloninnenbecher sowie Deckel gegen die korrosiven Bedingungen geschützt. Auch das Thermoelement im Reaktorinneren ist durch einen Teflonüberzug geschützt. Wie bereits in Kapitel 4.2 gezeigt, ist die Wandstärke des Überzugs um ein vielfaches geringer als die Wandstärke des Bechers und Deckelmaterials. Des Öfteren muss deshalb auch das Thermoelement getauscht werden, da es sonst auf Grund der korrosiven Bedingungen angegriffen wird und es in Folge dessen zu einer Metallkontamination bei der Synthese kommen kann. Da somit nie die exakt gleichen Bedingungen gegeben sind, zielt ein zweiter Aspekt bei der Reproduzierbarkeitsuntersuchung auf die Einflüsse des Reaktors ab.

Die hergestellten Katalysatoren dieser Untersuchungsreihe werden mittels stationärer Messung beurteilt. Hierzu werden sie isotherm bei 300 °C für mind. 24h in der Apparatur für kinetische Untersuchungen mit Reaktor im Millimaßstab bei der Methacroleinoxidation untersucht.

Die Messungen erfolgen jeweils mit einer Probenmasse von 50 bzw. 75 mg. Die ermittelten Umsatz- und Selektivitätswerte sind in Abbildung 7-1 und Abbildung 7-2 dargestellt.

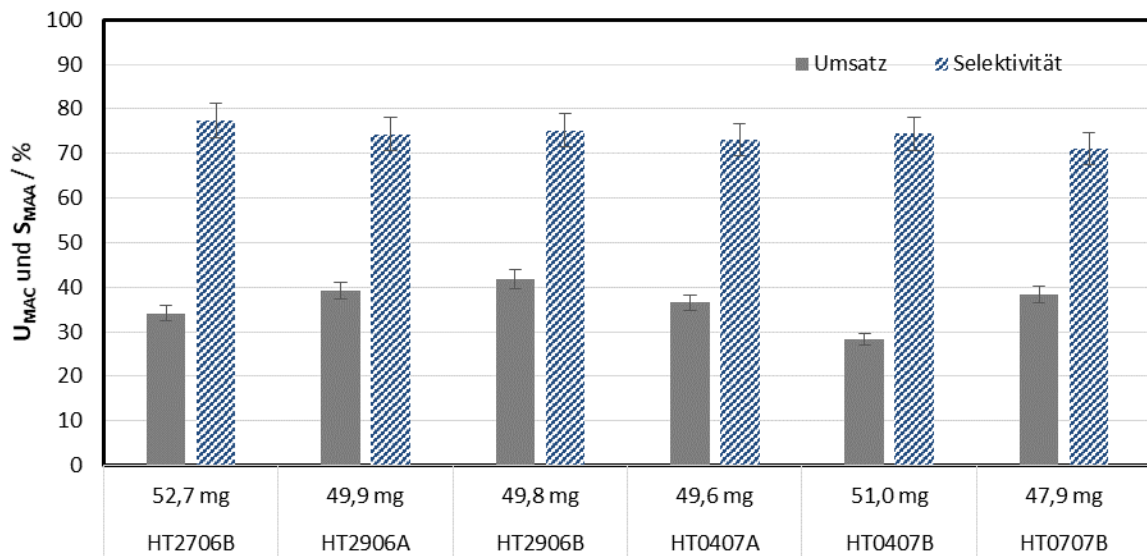


Abbildung 7-1: Auftragung der Methacrolein Umsätze und der Selektivitäten zu Methacrylsäure für Katalysatoren der Reproduktionsreihe. Die Messungen wurden bei 300 °C und mit Einwaagen von 50 mg durchgeführt. Messgaszusammensetzung: 5 vol.-% MAC, 10 vol.-% O₂, 30 vol.-% Wasser, Rest Helium.

Die ermittelten Werte für den Methacroleinumsatz weichen nur gering voneinander ab. Berücksichtigt man den Fehler, der durch die minimal unterschiedliche Einwaage sowie die in Kapitel 6.3.1 gezeigte unterschiedliche spezifische Oberfläche entsteht, zeigen die untersuchten Katalysatoren keine Unterschiede. Hinzu kommt der Fehler der eigentlichen Performancemessung, der sich aus Fehlern in der Gasdosierung sowie bei der Analytik zusammensetzt.

Vor diesem Hintergrund kann die hydrothermale Synthese als reproduzierbar angesehen werden.

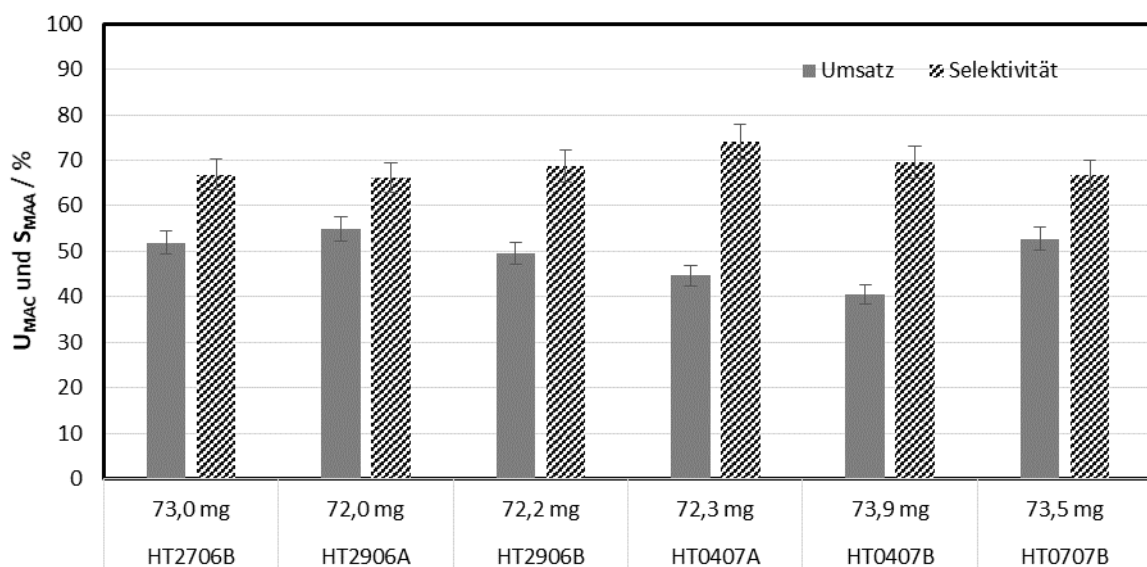


Abbildung 7-2: Auftragung der Methacrolein Umsätze bzw. der Selektivitäten zu Methacrylsäure für Katalysatoren der Reproduktionsreihe. Die Messungen wurden bei 300 °C und mit Einwaagen von 75 mg durchgeführt. Messgaszusammensetzung: 5 vol.-% MAC, 10 vol.-% O₂, 30 vol.-% Wasser, Rest Helium.

Die ermittelten Selektivitäten, dargestellt in Abbildung 7-2, weichen max. um 5 % voneinander ab. Diese werden bei den zuvor bereits diskutierten Umsätzen gemessen. Im Rahmen der Varianz der Umsätze und des apparativen Fehlers, sind die Selektivitäten als vergleichbar zu beurteilen.

Durch die dreifach wiederholte Parallelsynthese, die übereinstimmenden Ergebnisse bei der Materialcharakterisierung und die vergleichbaren Performancemessungen konnte gezeigt werden, dass ein reproduzierbares Ausgangssystem vorhanden ist. Dies bildet den Startpunkt für die Evaluation weiterer Einflüsse bei der hydrothermalen Synthese von Katalysatoren auf Basis von Mischoxiden sowie deren systematische Untersuchung der katalytischen Eigenschaften bei der Gasphasenoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure.

7.2. Einfluss des pH-Wertes bei der hydrothermalen Synthese

Nach dem ein Ausgangspunkt bei der präparativen Herstellung des Festkörpers geschaffen wurde, ist es möglich weitere Parameter bei der hydrothermalen Synthese von Mischoxiden zu untersuchen. Von Interesse ist, neben der Variation der Festkörperzusammensetzung, auch die Menge an zugefügter Schwefelsäure zu variieren. Diese korrespondiert mit dem pH-Wert der Präkursorlösung vor der hydrothermalen Synthese. Deshalb lässt sich der Einfluss über die Messung des pH-Wertes in der Reaktionslösung kontrollieren.

Ausgehend von der Zielstöchiometrie $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ werden unterschiedliche Katalysatoren hergestellt, um den Einfluss der Säuremenge und somit des pH-Wertes bei der HT-Synthese auf die Performance hinsichtlich der Methacroleinoxidation zu untersuchen. Eine Auflistung der hergestellten Systeme und des eingestellten pH-Wertes zeigt Tabelle 7-1.

Tabelle 7-1: Hergestellte Katalysatoren im Rahmen der pH-Variationsreihe. Angaben zur Zielstöchiometrie, pH-Wert sowie Bezeichnung.

Bezeichnung	Zielstöchiometrie	Eingestellter pH-Wert
HT2408B	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$	2,70 +/- 0,03
HT2408A	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$	2,60 +/- 0,03
HT2208B	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$	2,50 +/- 0,03
HT2208A	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$	2,40 +/- 0,03
HT1708B	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$	2,30 +/- 0,03
HT1807B	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$	2,20 +/- 0,03

HT1807A	Mo ₈ V ₂ W _{0,5} O _x	2,10 +/- 0,03
HT0707B	Mo ₈ V ₂ W _{0,5} O _x	2,00 +/- 0,03
HT1107A	Mo ₈ V ₂ W _{0,5} O _x	1,90 +/- 0,03
HT1407A	Mo ₈ V ₂ W _{0,5} O _x	1,80 +/- 0,03
HT1107B	Mo ₈ V ₂ W _{0,5} O _x	1,70 +/- 0,03
HT1407B	Mo ₈ V ₂ W _{0,5} O _x	1,60 +/- 0,03
HT2007A	Mo ₈ V ₂ W _{0,5} O _x	1,50 +/- 0,03
HT1708A	Mo ₈ V ₂ W _{0,5} O _x	1,40 +/- 0,03

Exemplarisch sind im Folgenden die ermittelten Umsätze und Selektivitäten für ausgewählte Katalysatoren der pH-Variationsreihe gezeigt. In Abbildung 7-3 sind Messungen mit einer Katalysatormasse von 50 mg aufgetragen.

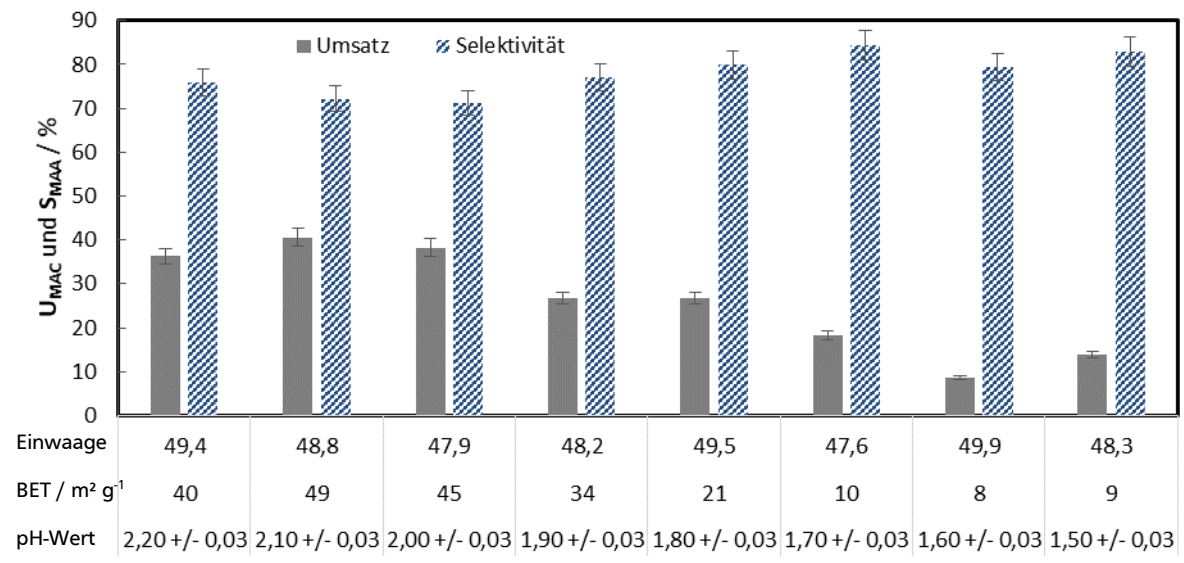


Abbildung 7-3: Performancemessung ausgewählter Katalysatoren der pH-Variationsreihe. Die Messungen wurden bei 300 °C und mit Einwaagen von 50 mg durchgeführt. Messgaszusammensetzung: 5 vol.-% MAC, 10 vol.-% O₂, 30 vol.-% Wasser, Rest Helium.

In Abbildung 7-3 sind die Ergebnisse der Messungen mit einer Einwaage von 50 mg Katalysator gezeigt. Hierfür wurden die Katalysatoren mit einem Synthese-pH-Wert von 1,5-2,2 vermessen. Die Katalysatoren wurden bei Methacroleinumsätzen zwischen 10 und 40 % stationär vermessen. Die ermittelten Selektivitäten lagen dabei zwischen 70 und 83 %.

Zusätzlich wurden Messungen mit 75 und 100 mg Katalysatormasse durchgeführt. Im Folgenden sind exemplarisch die Messungen mit 100 mg Einwaage in Abbildung 7-4 gezeigt.

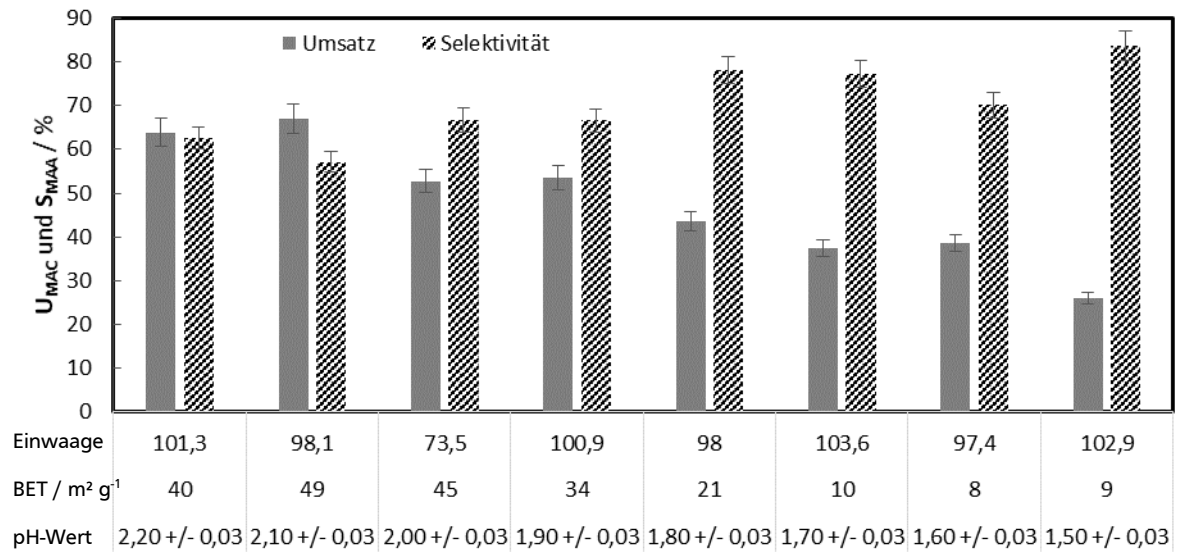


Abbildung 7-4: Performancemessung ausgewählter Katalysatoren der pH-Variationsreihe. Die Messungen wurden bei 300 °C und mit Einwaagen von 100 mg durchgeführt. Messgaszusammensetzung: 5 vol.-% MAC, 10 vol.-% O₂, 30 vol.-% Wasser, Rest Helium.

In Abbildung 7-4 sind die ermittelten Umsätze und Selektivitäten für die Messungen mit 100 mg Katalysatoreinwaage gezeigt. Im Rahmen dieser Messreihe wurden Proben des Synthese pH-Wertes von 1,5-2,2 vermessen. Die Umsätze variieren dabei zwischen 25 und 65 % die ermittelten Selektivitäten lagen zwischen 55 und 80 %.

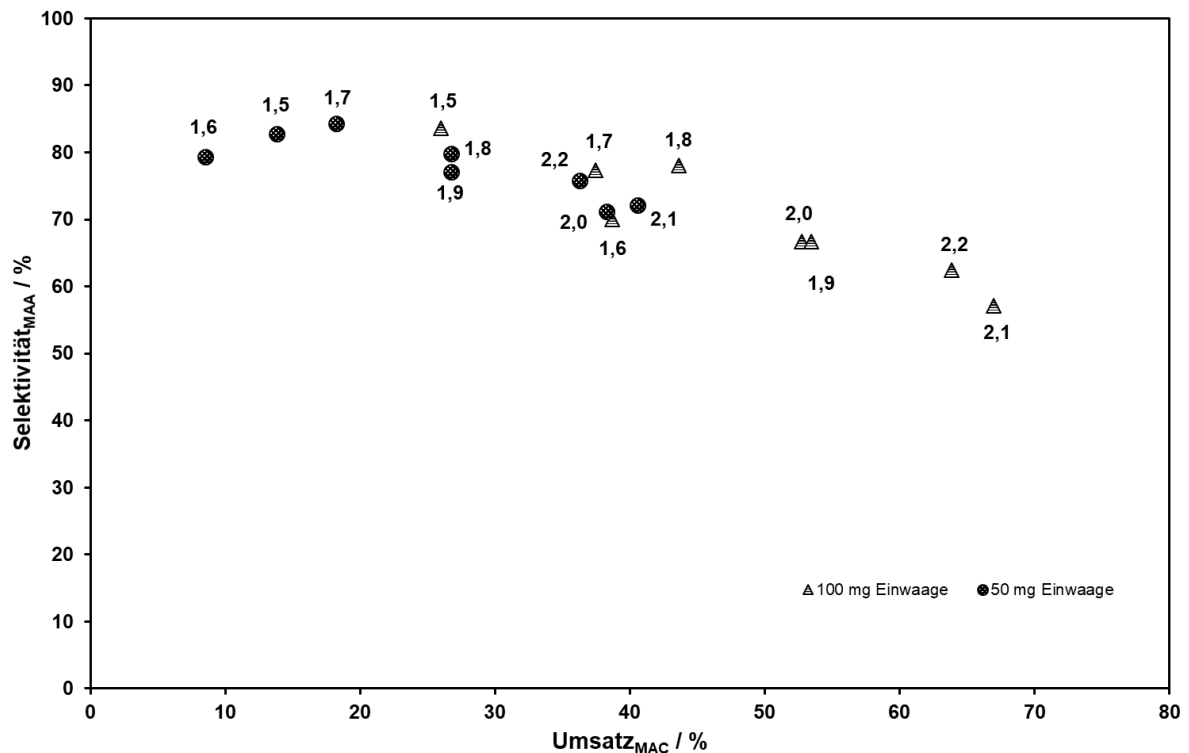


Abbildung 7-5: S/U-Diagramm ausgewählter Katalysatoren der pH-Variationsreihe. Die Synthese-pH-Werte zu jedem Katalysator finden sich im Diagramm. Alle Messungen wurden bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C und einer Messgaszusammensetzungen von 5 vol.-% MAC, 10 vol.-% O₂, 30 vol.-% Wasser, Rest Helium durchgeführt. Die Einwaagen betragen 100 mg (Dreiecke) und 50 mg (Kreise).

Abbildung 7-5 zeigt die Auftragung der Selektivität gegen den Umsatz. Erwartungsgemäß wird ersichtlich, dass die Selektivität mit steigendem Umsatz sinkt. Die Messungen mit 50 mg Einwaage korrelierend mit niedrigen Umsätzen zeigen dabei höhere Selektivitäten, verglichen mit den Selektivitäten der 100 mg Einwaage bei höherem Umsatz.

Im Kapitel 6.3.2 ist der Zusammenhang zwischen Synthese-pH-Wert und der spezifischen Oberfläche der resultierenden Katalysatoren beschrieben. In Abbildung 7-6 sind die ermittelten Umsätze im Rahmen isothermer Messungen gegen die absolute Oberfläche der Katalysatoren in jeder Messung im pH-Wertbereich zwischen 1,5 und 2,2 gezeigt.

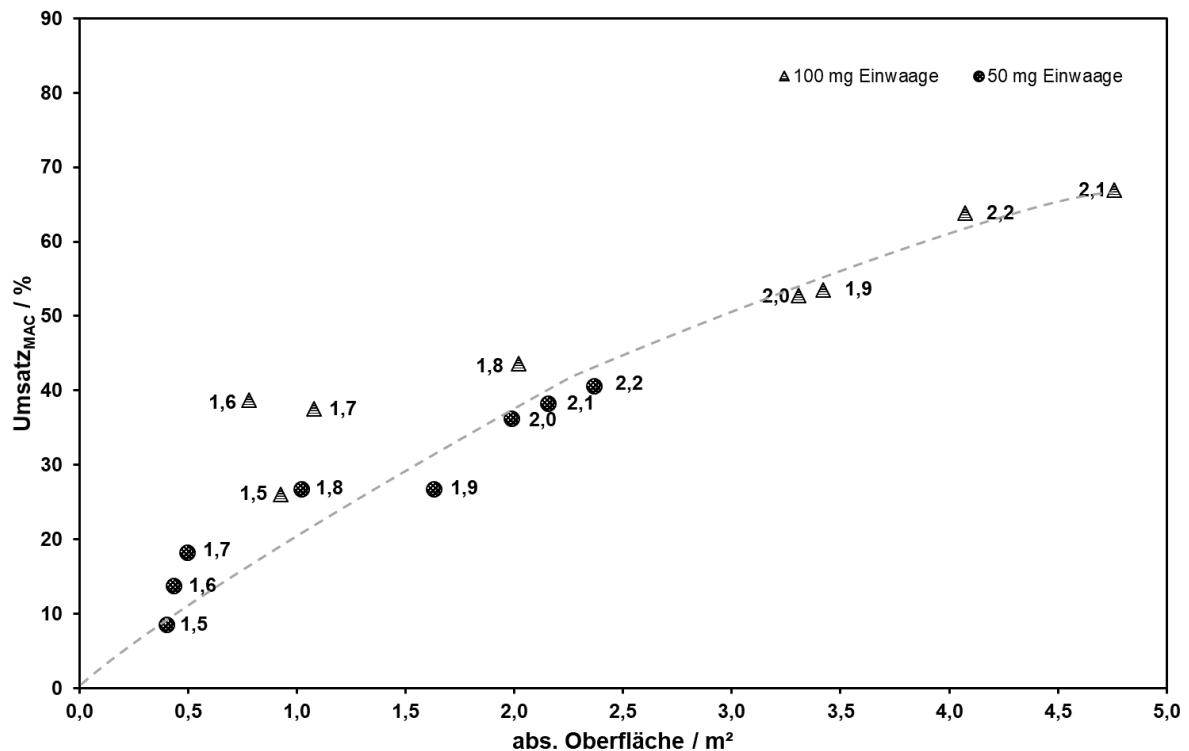


Abbildung 7-6: Auftragung des Methacroleinumsatzes gegen die absolute Oberfläche für ausgewählte Katalysatoren der pH-Variationsreihe. Die Synthese-pH-Werte zu jedem Katalysator finden sich im Diagramm. Alle Messungen wurden bei einer Reaktionstemperatur von 300°C und einer Messgaszusammensetzungen von 5 vol.-% MAC, 10 vol.-% O₂, 30 vol.-% Wasser, Rest Helium durchgeführt. Die Einwaagen betragen 100 mg (Dreiecke) und 50 mg (Kreise).

Betrachtet man für beide Einwaagen den Zusammenhang zwischen dem Methacroleinumsatz und der ermittelten BET-Oberfläche, so zeigen Proben mit höherer spezifischer Oberfläche grundsätzlich einen größeren Umsatz verglichen mit Proben mit geringer BET-Oberfläche. Hieraus resultierend ist der Umsatz in erster Näherung von der spezifischen Oberfläche des Katalysators abhängig.

7.3. Variation des Wolframanteils

Bei den vorangegangenen Präparationsreihen wurde die Stöchiometrie der Precursorlösung bewusst konstant gehalten. Um den optimalen stöchiometrischen Ausgangspunkt für weitere Präparationen zu ermitteln, wird im Rahmen dieser Variationsreihe der Wolframanteil variiert. Dies dient der Überprüfung, ob sich das ternäre System hinsichtlich der katalytischen Performance optimal zusammensetzt. Für die Addition eines vierten Metalls zum Mischmetalloxidkatalysator ist dies ein unerlässlicher Schritt. Zu diesem Zweck wird das Verhältnis von Molybdän zu Vanadium konstant gehalten. Der Anteil der ternären Komponente Wolfram wird variiert.

Im Folgenden sind Ergebnisse der Performancemessung, wie in Abbildung 7-7 gezeigt, detailliert beschrieben.

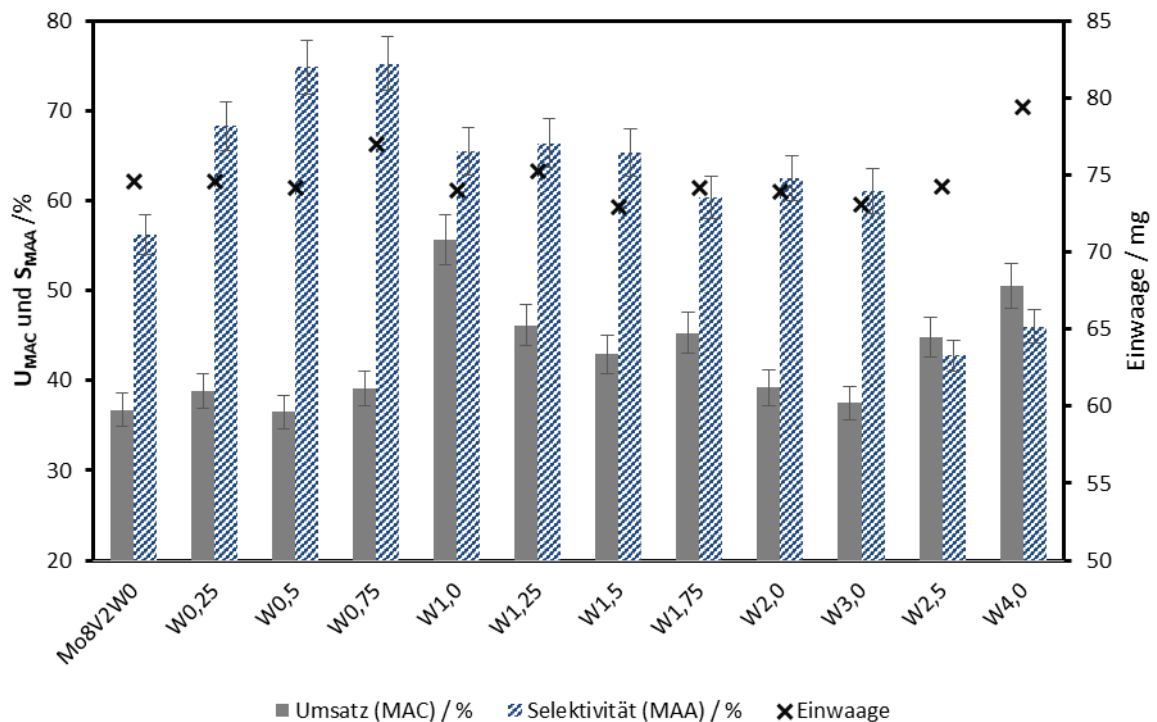


Abbildung 7-7: Ergebnisse der isothermen Langzeitmessungen von Katalysatoren der Wolfram-Variationsreihe. Alle Messungen wurden bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C und einer Messgaszusammensetzungen von 5 vol.-% MAC, 10 vol.-% O₂, 30 vol.-% Wasser, Rest Helium durchgeführt. Die ermittelten spezifischen Oberflächen der Katalysatoren liegen zwischen 35 und 52 m² g⁻¹ (siehe hierzu auch Kapitel 6.3.3).

Abbildung 7-7 zeigt zum einen die Ausgangszusammensetzung von Molybdän/Vanadium sowie die jeweilig variierte Stöchiometrie im Hinblick auf den Wolframanteil. Die Wolframanteile 0,25 bis 0,75 weisen Selektivitäten um bzw. über 70 % zu Methacrylsäure bei Umsätzen zwischen 30 und 40 % auf. Die Wolframanteile von 1,0 bis 3,0 zeigen bei Umsätzen zwischen 40 und 50 % konstante Selektivität um die 60 %. Die BET-Oberfläche der jeweiligen Katalysatoren liegen zwischen 35 und 52 m² g⁻¹ (siehe hierzu auch Kapitel 6.3.3).

Hinsichtlich der optimalen Zusammensetzung des ternären Systems kann das Optimum der Stöchiometrie für den Wolfram Anteil bei 0,50-0,75 gesehen werden. Zur Vergleichbarkeit mit vorangegangenen Präparationsreihen wird die Stöchiometrie in den anderen Variationsreihen konstant bei 0,50 gehalten. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass zwischen der Präparation einer Variationsreihe und dem vollständigen Vorliegen der Performance-Daten mehrere Monate liegen und darüber hinaus aus organisatorischen Gründen in diesem Zeitraum bereits andere Variationsreihen präpariert werden.

Die Tatsache, dass es durch einen höheren Wolframanteil zu einer beginnenden Verdünnung der beiden Aktivkomponenten (Mo, V) kommt, ist bewusst akzeptiert. Zur Vergleichbarkeit mit den anderen Variationsreihen ist die Verdünnung bewusst nicht Teil dieser Betrachtung. Aufgrund von Limitierung hinsichtlich Messzeit an der Anlage, Umfang der Präparationen, Ressourceneinsatz sowie des beträchtlichen Umfangs der Aufgabenstellung, wurde die Evaluation der Verdünnung zurückgestellt.

7.4. Untersuchung von quaternären Mo/V/W-Oxidssystemen

7.4.1. Variationen und Einflüsse des Kupfers

Im Rahmen der Kupfer-Variationsreihe wurden Katalysatoren mit geringen Kupferanteilen in der allgemeinen Stöchiometrie $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{Cu}_y\text{O}_x$ hergestellt. Dabei wurde die Stöchiometrie von Kupfer beginnend mit 0,001 bis 0,1 variiert. Um die Kupfervariationsreihe mit den vorangegangenen Präparationsreihen vergleichen zu können, wurden die Anteile an Molybdän, Vanadium, und Wolfram konstant gehalten. Die hierbei eintretende Verdünnung der Restkomponenten im Bezug zu Kupfer ist dabei vernachlässigbar gering. Somit kann davon ausgegangen werden, dass bei einem Vergleich der Katalysatoren untereinander nur der Einfluss des variierenden Kupferanteils betrachtet wird. Um Kontaminationen auf nachfolgende Präparationen von Katalysatoren ausschließen zu können, wurde diese Kupfervariationsreihe in eigens dafür angeschafften Glasgefäßen und Tefloninnenbecher des HT-Reaktors hergestellt. Die Katalysatoren wurden unter den gleichen Messbedingungen wie die vorangegangenen Reihen untersucht. Zur Vergleichbarkeit wurden identische Einwaagen gewählt.

In Abbildung 7-8 sind die Ergebnisse der Performancemessungen einiger Katalysatorsysteme, unter dem Aspekt eines variierenden Kupferanteils im Mischoxid, gezeigt.

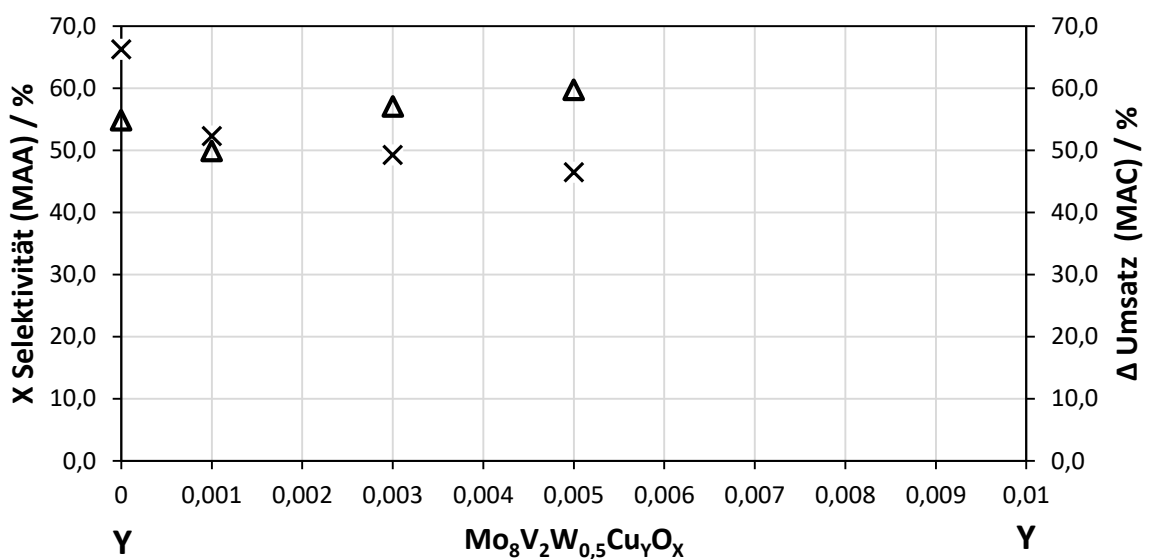


Abbildung 7-8: Auftragung der Selektivitäten (x) zu Methacrylsäure für Katalysatoren mit variierendem Kupfergehalt. Der Umsatz an Methacrolein ist auf der Sekundärachse (Δ) aufgetragen. Die Messungen wurden bei 300 °C und mit Einwaagen von 75 mg durchgeführt. Messgaszusammensetzung: 5 vol.-% MAC, 10 vol.-% O_2 , 30 vol.-% Wasser, Rest Helium.

Anhand Abbildung 7-8 ist ersichtlich, dass durch den Einbau von Kupfer die Selektivität zu Methacrylsäure sinkt. Es ist eine Zunahme des Umsatzes von 5 % zu beobachten. Im gleichen

Verlauf ist eine Abnahme der Selektivität der Bildung von Methacrylsäure von 66 % (ohne Kupfer) auf 46 % ($\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{Cu}_{0,005}\text{O}_x$) zu beobachten. Eine Erkenntnis, die allen Performancemessungen zu Grunde liegt ist die gesteigerte Selektivität von Kupfer zu Totaloxidationsprodukten. Kupfer weist eine hohe Redoxaktivität auf. Durch die Aufnahme von Gasphasensauerstoff und der anschließenden Abgabe an den Katalysatorbulk kommt es zu einem stetigen Wechsel der Oxidationsstufen des eingebauten Kupfers. Als Folge werden die Mischmetalloxidkatalysatoren beschleunigt reoxidiert, sodass es zu einer gesteigerten Aktivität der untersuchten Katalysatoren und der damit verbundenen Totaloxidation von Methacrolein zu seinen Oxidationsprodukten kommt.

7.4.2. Antimon als quaternärer Bestandteil des Mo/V/W-Oxidsystems

Bei der Präparation wurde das Verhältnis von Mo, V und W zueinander konstant gewählt. Der Anteil der quaternären Komponente Antimon wurde variiert. Die Ermittlung der katalytischen Performance wurde bei zwei unterschiedlichen Feedgaszusammensetzungen durchgeführt. Als Feedgaszusammensetzungen wurden 5 vol.-% MAC, 10 vol.-% O_2 , 30 vol.-% Wasser, Rest Helium und 2,2 vol.-% MAC, 4,4 vol.-% O_2 , 27 vol.-% Wasser, Rest Helium gewählt. Die Gesamtvolumenströme waren konstant mit 20 NmL min^{-1} . Zum einen ist so der Vergleich mit allen vorangegangenen Messungen möglich. Zum anderen ermöglichen die Bedingungen unter Erhöhung des Wasseranteils eine Abschätzung der Performance im Vergleich zu den beschriebenen Messungen in der Literatur¹³⁵. Die in Abbildung 7-9 gezeigten Messungen beziehen sich auf die Standardfeedgaszusammensetzung.

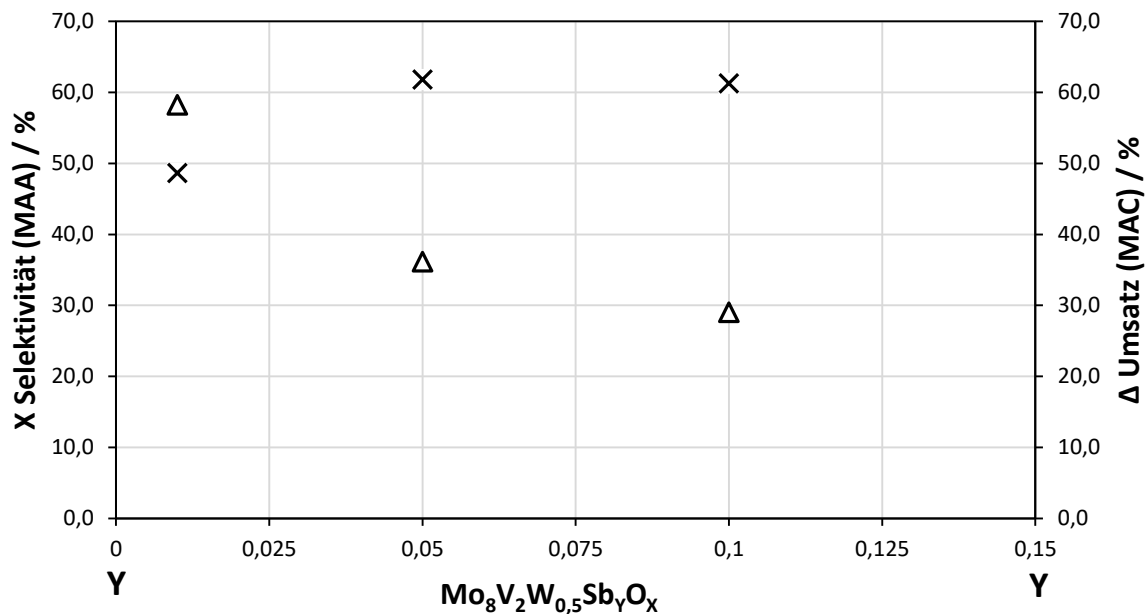


Abbildung 7-9: Auftragung der Selektivitäten (Symbol x) zu Methacrylsäure für Katalysatoren mit variierendem Antimongehalt. Der Umsatz an Methacrolein ist auf der Sekundärachse (Symbol Δ) aufgetragen. Die Messungen wurden bei 300 °C und mit Einwaagen von 50 mg durchgeführt. Messgaszusammensetzung: 5 vol.-% MAC, 10 vol.-% O₂, 30 vol.-% Wasser, Rest Helium.

Die gewählten Synthesestöchiometrien zeigen eine Abnahme des Umsatzes mit steigendem Antimongehalt (U: Sb_{0,01} > Sb_{0,05} > Sb_{0,1}), verglichen bei identischen Reaktionsbedingungen und identischer Einwaage.

Zusätzlich zu den quaternären Systemen wurde ein quinäres System präpariert. Mo₈V₂W_{0,5}Cu_{0,02}Sb_{0,01}O_x weist unter Reaktionsbedingungen eine Selektivität zur Methacrylsäure von 38 % beim Umsatz von 71 % Methacrolein auf. Die Selektivität zur Essigsäure ist erhöht verglichen mit Antimonsystemen ohne Kupfer. Der gesteigerte Umsatz im Vergleich zu den quaternären Systemen weiter oben ist nach vorläufiger Interpretation dem Kupferanteil im Mischoxid zuzuordnen. Diese Beobachtung deckt sich mit den Erkenntnissen des Kupferkapitel 7.4.1 sowie den Umsätzen von Mischoxiden mit vergleichbaren Kupferanteilen im Festkörper.

7.4.3. Tellur als quaternärer Bestandteil des Mo/V/W-Oxidsystems

Im Rahmen dieser Variationsreihe wurden Katalysatoren mit unterschiedlichen Telluranteilen synthetisiert. Die Katalysatoren wurden hinsichtlich ihrer katalytischen Performance in der Selektivoxidation von Methacrolein untersucht. In Abbildung 7-10 sind diese Katalysatoren zusammen mit der ermittelten Selektivität aufgetragen.

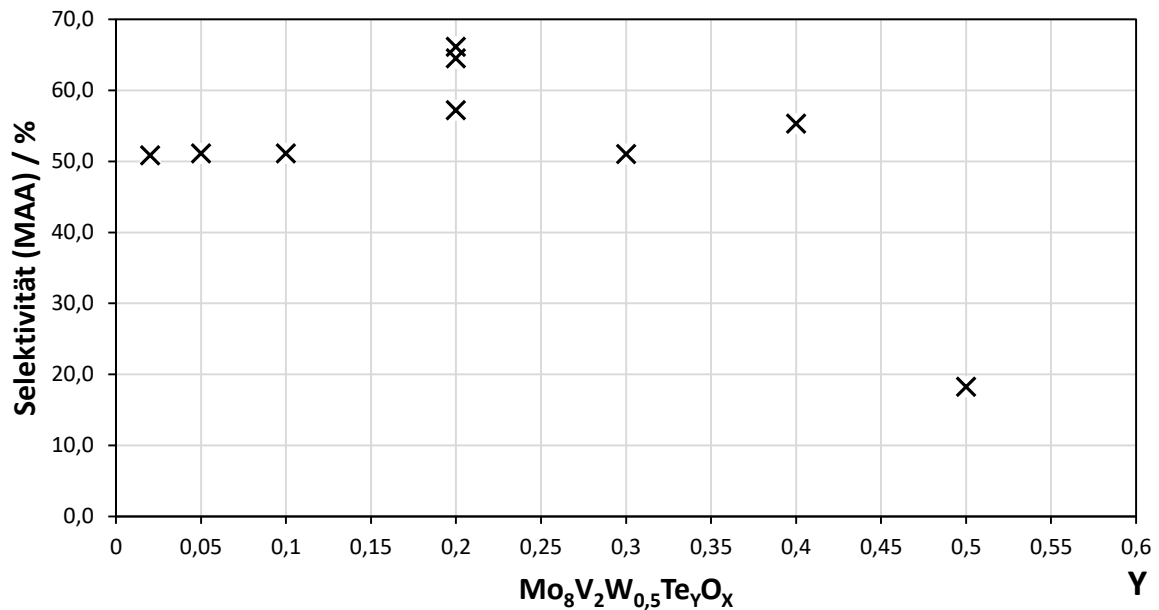


Abbildung 7-10: Auftragung der Selektivitäten zu Methacrylsäure für Katalysatoren mit variierendem Tellurgehalt. Die Messungen wurden bei 300 °C und einem Umsatz_(MAC) zwischen 27 und 58 % durchgeführt. Alle Einwaagen betragen 50 mg. Die Messungen für den Katalysator Tellur 0,5 weicht von allen anderen Messungen ab; hierbei wurde ein Umsatz von 15 % erzielt. Somit ist keine Vergleichbarkeit zu den anderen Messungen gegeben. Der ermittelte Wert kann deshalb nicht mit den anderen ermittelten Werten ins Verhältnis gesetzt werden.

Alle Messungen wurden mit einem Feed von 2,2 vol.-% MAC, 4,4 vol.-% O₂, 27 vol.-% Wasser, Rest Helium durchgeführt. Die höchste Selektivität zur Methacrylsäure wurde für den Katalysator Tellur 0,2 ermittelt ($S_{\text{MAA}} = 66 \%$, $U_{\text{MAC}} = 42 \%$). Eine Messung mit dem Katalysator Tellur 0,2 wurde mit dem unkalzinierten Katalysator durchgeführt ($S_{\text{MAA}} = 57 \%$, $U_{\text{MAC}} = 58 \%$). Eine Messung mit dem kalzinierten Katalysator Tellur 0,2 wurde zum Vergleich mit 5,0 vol.-% MAC, 10 vol.-% O₂, 30 vol.-% Wasser, Rest Helium durchgeführt ($S_{\text{MAA}} = 64 \%$, $U_{\text{MAC}} = 49 \%$).

Die Katalysatoren der Tellurreihe zeigen im Rahmen der durchgeführten Performancemessungen keine Beeinflussung der Selektivität zur Methacrylsäure in Abhängigkeit des Telluranteils. Eine Ausnahme dieser Beobachtung stellt der Katalysator mit einem Telluranteil von 0,2 dar. Dieser wurde zur genaueren Untersuchung bei unterschiedlichen Messbedingungen getestet. Die höchste Selektivität ($S_{\text{MAA}} = 66 \%$, $U_{\text{MAC}} = 42 \%$) wurde hierbei mit einem Feed von 2,2 vol.-% MAC, 4,4 vol.-% O₂, 27 vol.-% Wasser, Rest Helium ermittelt.

7.4.4. Bor als quaternärer Bestandteil des Mo/V/W-Oxidsystems

Im Rahmen dieser Variationsreihe wurden Katalysatoren mit unterschiedlichen Boranteilen synthetisiert. Die Katalysatoren wurden hinsichtlich ihrer katalytischen Performance in der Selektivoxidation von Methacrolein untersucht. In Abbildung 7-11 ist eine Auswahl dieser Katalysatoren zusammen mit den ermittelten Selektivitäten aufgetragen.

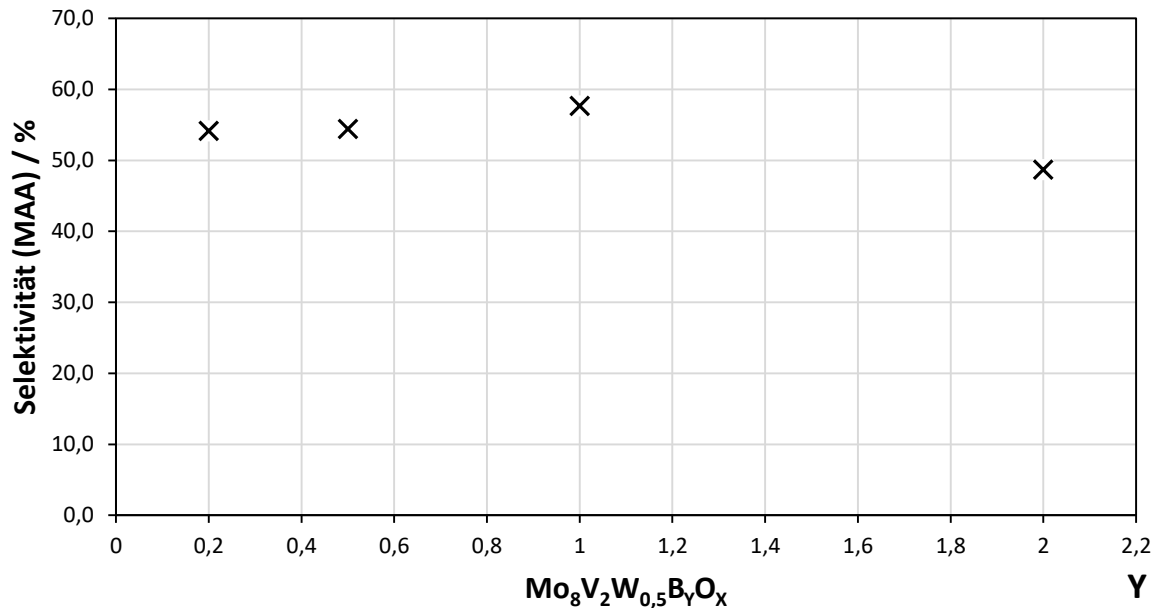


Abbildung 7-11: Auftragung der Selektivitäten zu Methacrylsäure für Katalysatoren mit variierendem Borgehalt. Die Messungen wurden bei 300 °C und einem Umsatz_(MAC) zwischen 44 und 47 % durchgeführt. Alle Einwaagen betragen 50 mg. Messgaszusammensetzung: 2,2 vol.-% MAC, 4,4 vol.-% O₂, 27 vol.-% Wasser, Rest Helium.

Die Auftragung der Messergebnisse in Abbildung 7-11 zeigt einen nahezu unveränderten Verlauf der Selektivität zur Methacrylsäure. Eine mögliche Interpretation dieser Ergebnisse legt nahe, dass zum einen der Anteil an Bor, welcher in die Gitterstruktur des Mischoxids eingebaut wurde konstant ist. Zum anderen wirkt sich ein unterschiedlicher Boranteil im Katalysator nicht auf die Selektivität zur Methacrylsäure aus.

7.5. Variation der Reaktionstemperatur und Katalysatormasse

Im Rahmen der vorangegangenen Kapitel wurden Katalysatoren hinsichtlich ihrer Einwaagestöchiometrien und des eingestellten pH-Wertes bei der Hydrothermal-Synthese variiert. Ein Katalysator, der sich als geeignet für die Methacroleinoxidation erwiesen hat, wurde in der Gasphasenoxidation zur Methacrylsäure hinsichtlich der Reaktionstemperatur und der eingesetzten Katalysatormasse untersucht. Hierzu wurden unterschiedliche Katalysatormassen bei verschiedenen Reaktionstemperaturen mittels isothermer Langzeitmessung in der Selektivoxidation getestet. In Abbildung 7-12 ist ein S/U-Diagramm gezeigt.

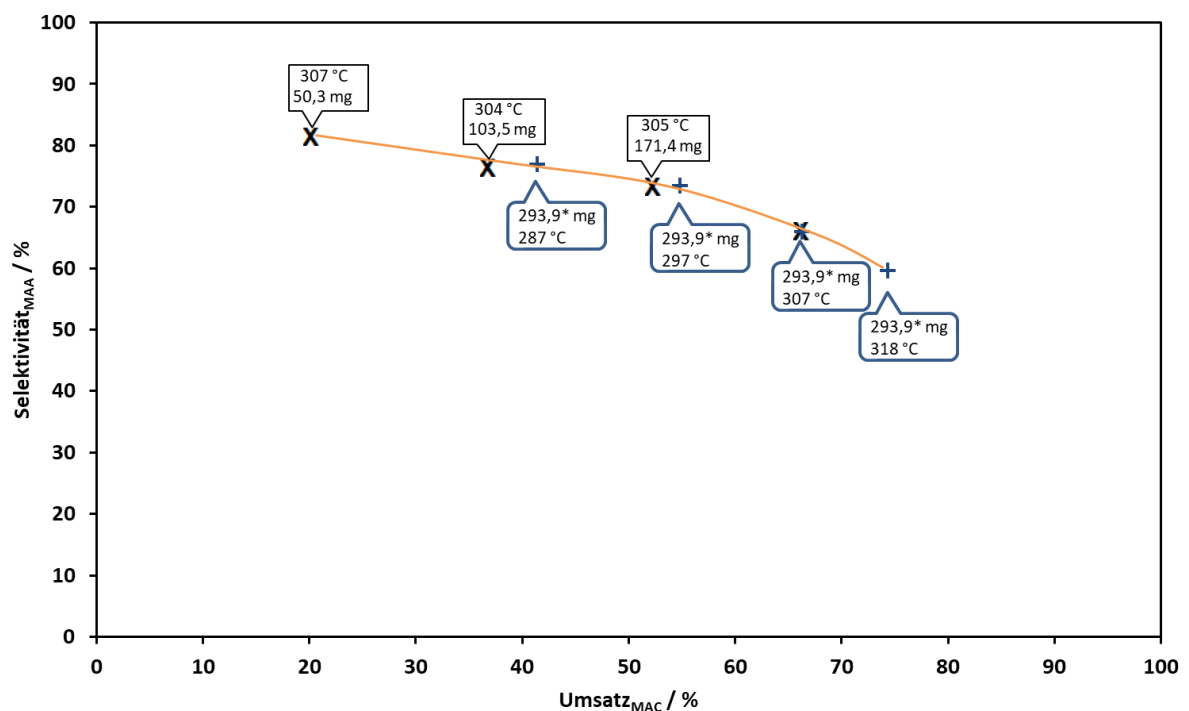


Abbildung 7-12: Auftragung der Selektivitäten (Symbol x für konstante Temperatur und Symbol + für konstante Masse) zu Methacrylsäure gegen den Methacroleinumsatz für den Katalysator mit der Synthesestöchiometrie $\text{Mo}_{0,8}\text{V}_{2,05}\text{W}_{0,5}\text{O}_x$, pH-Wert = 1,6, $S_{\text{BET}} = 7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die Messungen wurden bei 287 bis 318 °C und mit Einwaagen von 50 bis 300 mg durchgeführt. Die exakten Bedingungen sind für jede Messung im Kasten an dem Symbol (x) und (+) beschrieben. Messgaszusammensetzung: 5 vol.-% MAC, 10 vol.-% O_2 , 30 vol.-% Wasser, Rest Helium.

Im S/U-Diagramm in Abbildung 7-12 ist der typische Verlauf einer Folgereaktion zu erkennen. Bei einem Methacroleinumsatz von 20 % liegt die ermittelte Selektivität zur Methacrylsäure bei ca. 81 %. Die Erhöhung der Katalysatormasse bewirkt bei gleicher Temperatur (304 bis 307 °C) eine Zunahme des Umsatzes bis auf 65 %. Hierbei nimmt S_{MAA} von 81 auf 66 % ab. Dies ist durch eine Verschiebung des Selektivitätsmusters zu den Folgeoxidationsprodukten Essigsäure, CO, CO_2 und H_2O zu erklären.

Bei konstanter Katalysatormasse (hier: 294 mg), steigt erwartungsgemäß der Umsatz von Methacrolein mit steigender Temperatur. Liegt der Umsatz für eine Reaktionstemperatur von 287 °C bei 42 % steigt der Umsatz durch eine Temperaturerhöhung von 31 K auf 74 %.

Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur verringert sich die Selektivität zur Methacrylsäure von 77 auf 59 %. Da die Masse und die Länge der Katalysatorschüttung konstant sind, kann die Selektivitätsabnahme mit steigender Temperatur durch eine erhöhte Bildung von Folgeoxidationsprodukten erklärt werden.



8. Fazit und Ausblick

Zu Beginn dieser Forschungsarbeit wurde eine kontinuierlich betriebene Anlage zur Untersuchung der Gasphasenoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure aufgebaut. Diese ermöglicht es, durch die integrierte Analytik mittels Massenspektrometrie, die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zeitaufgelöst zu detektieren. Die Anlage ermöglicht die Dosierung der erforderlichen gasförmigen Reaktionskomponenten, die sichere Reaktionsführung und verhindert durch die Begleitbeheizung aller relevanten Rohrleitungen das Auskondensieren der gasförmigen Reaktionskomponenten. Mittels dieser Anlage wurden Messungen der Aktivität und Selektivität der hergestellten Mo/V/W/X-Oxid-Katalysatoren durchgeführt.

Die Mischoxidkatalysatoren wurden mittels hydrothormaler Synthese im Autoklaven hergestellt. Hierzu wurden ternäre, quaternäre oder quinäre Metallpräkursorenlösungen vereinigt und nach erfolgter pH-Werteinstellung wurde im Hydrothermal-Reaktor die Grünkörperstruktur erzeugt. Nach dem Kalzinieren im Drehrohrofen wurden die Materialeigenschaften der auf diese Weise hergestellten Katalysatoren charakterisiert.

Durch die Kombination der Erkenntnisse aus Performancemessung und Materialcharakterisierung sind Rückschlüsse auf den Einfluss einzelner Syntheseparameter möglich. Im Umkehrschluss gilt dies auch für Rückschlüsse von Syntheseparametern auf die Materialeigenschaften und die katalytische Performance.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte der Zusammenhang zwischen der BET-Oberfläche und dem pH-Wert, der in der Präkursorlösung eingestellt wird, belegt werden. Die Variation des pH-Wertes ermöglicht somit die Kontrolle der BET-Oberfläche. Die spezifische Oberfläche nimmt mit steigendem pH-Wert zu. Ebenso wird mit steigendem pH-Wert eine Zunahme des Vanadiumgehaltes an der Katalysatoroberfläche erhalten. Umgekehrt verhält es sich mit dem Molybdängehalt an der Oberfläche. Dieser nimmt mit steigendem pH-Wert ab.

Hierdurch ist es möglich bei anderen Synthese-Stöchiometrien gezielt die BET-Oberfläche des zu präparierenden Katalysators einzustellen. Dies kann in einfacher Weise durch Einstellung des pH-Wertes der Präkursorlösung geschehen. Diese Kontrollierbarkeit ist ein Werkzeug mit hohem Potenzial, um mittels hydrothormaler Synthese gezielt Katalysatoren hinsichtlich ihrer Stöchiometrie und Oberfläche herstellen zu können. Im Rahmen der Evaluierung des pH-Wert-Einflusses wurde ein Selektivitätsmaximum zur Methacrylsäure bei geringem pH-Wert ($> 1,8$) beobachtet. Da Vanadium und Molybdän in der Literatur als maßgeblich für das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten bei der Methacroleinoxidation beschrieben werden, ist hier auch die

Erklärung für die veränderten Selektivitäten zur Methacrylsäure in Abhängigkeit des pH-Wertes zu sehen.

Als weitere Fragestellung dieser Arbeit wurde der Einfluss von Wolfram als ternäres Metall in hydrothermal synthetisierten Mischoxidkatalysatoren auf die Selektivoxidation des Methacroleins untersucht. Optimal hinsichtlich der Methacrylsäureselektivität zeigte sich eine Zusammensetzung des ternären Systems für den Wolframanteil von 0,5 bis 0,75 bezogen auf die Stöchiometrie des $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_V$ -Oxidsystems. Bei der Verwendung konstanter Katalysatormasse für Performanceexperimente wurde ein gesteigerter Umsatz trotz einsetzender Vanadiumverdünnung beobachtet.

Als weiterer Aspekt bei der Präparation wurde der Zusatz von quaternären Metallen in hydrothermal synthetisierten Mischoxidkatalysatoren auf die Performance der Selektivoxidation des Methacroleins untersucht. Hierbei wurden Zusätze von Kupfer, Tellur, Antimon und Bor untersucht.

Quaternäre Systeme mit Kupfer zeigten eine Zunahme der Bildung von Totaloxidationsprodukten. Es wurde eine Steigerung des Umsatzes im einstelligen Prozentbereich beobachtet, jedoch ging diese Steigerung mit einer Abnahme der Selektivität zur Methacrylsäure einher. Kupfer erhöht durch den Oxidationsstufenwechsel das Sauerstoffangebot im Metalloxidsystem. Hierdurch werden die Metalle (Mo, V), die für die Selektivoxidation zuständig sind, in einen höheren Oxidationszustand versetzt, was in der Abnahme der Selektivoxidation und einer Zunahme der Totaloxidation resultiert.

Antimon als Bestandteil führt bei Einbau in das MoVW -Oxidsystem zu einer Abnahme der katalytischen Aktivität. Dies zeigt sich in einer Abnahme des Methacroleinumsatzes. Die präparierten Systeme mit Antimon zeigten keine signifikante Verbesserung der Selektivität zur Methacrylsäure.

Wird Bor als quaternärer Bestandteil verwendet, zeigt sich eine gleichbleibende Katalysatorperformance in der Selektivoxidation. Dies lässt möglicherweise auf einen konstanten Einbau in die Festkörperstruktur schließen. Ein durchgeführtes TEM-EDX-Mapping zeigte eine gleichmäßige Verteilung des Nichtmetalls in der Festkörperstruktur. Unterschiedliche Boranteile im MoVW -Oxidsystem haben keine Auswirkung auf die Selektivität zur Methacrylsäure.

Quaternäre Systeme mit Tellur zeigten in der Selektivoxidation eine Zunahme der Selektivität zur Methacrylsäure bei ca. 1,8 Atomprozent. Niedrigere oder höhere Anteile zeigten keine signifikante Verbesserung der Selektivität. Von den untersuchten quaternären Systemen stellt

das Oxidsystem mit Tellur einen interessanten Kandidaten für zukünftige Untersuchungen zur selektiven Methacroleinoxidation an Übergangsmetalloxiden dar.

Durch die Variation der Reaktionstemperatur für einen Katalysator resultiert ein Umsatz/Selektivitätsverlauf einer Folgereaktion. Die Variation der Katalysatormasse liefert das gleiche Ergebnis. Wieder wird ein typischer Umsatz/Selektivitätsverlauf einer Folgereaktion erhalten. Dies deutet auf nicht desorbierte Methacrylsäuremoleküle hin, die zu den Folgeoxidationsprodukten Essigsäure, CO₂, CO und H₂O umgesetzt werden. Diese Beobachtungen zum Folgeoxidationsverhalten von MoVW-Mischoxiden in der Methacroleinoxidation stehen in Einklang mit den Erkenntnissen von anderen Arbeiten zur Selektivoxidation von Acrolein und Methacrolein^{7, 72, 128, 136}.

Das MoVW-Oxidsystem kann durch die Einflussnahme bei der hydrothermalen Synthese positiv hinsichtlich der Selektivität zur Methacrylsäure beeinflusst werden. Es bietet ein entsprechendes Potential für die zukünftige industrielle Anwendung bei der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure.

Ausblick

Eine besondere Herausforderung für die etablierten analytischen Methoden der Wissenschaft ist die Zugänglichkeit der katalytisch aktiven Zentren bei der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation.

Nur wenige Atomlagen auf der Oberfläche des Katalysators nehmen an den katalytischen Prozessen bei der Gasphasenoxidation teil. Diese sind aus mehreren Gründen analytisch schwer zugänglich. Dies wird genauer durch die sogenannte ‚pressure gap‘, ‚materials gap‘ und ‚complexity gap‘ beschrieben¹²¹.

Das Vorgehen, anorganisch exakt charakterisierte Materialien (hohe Ordnung im Katalysatorbulk) einzusetzen und dadurch Rückschlüsse auf aktive Strukturen zu ziehen, ist eine Möglichkeit. Jedoch werden immer wieder Veränderungen unter Reaktionsbedingungen an der Oberfläche des Festkörpers beobachtet oder im Speziellen Kohlenstoffdeposite bei der Methacroleinoxidation^{10, 128}. I.E. WACHS beschreibt sehr genau die sogenannte ‚outermost sphere‘ - ein Konzept, nachdem die der Gasphase exponierten Atomlagen maßgeblich für die katalytischen Eigenschaften verantwortlich sind⁶⁷.

Die Beobachtungen im Rahmen dieser Arbeit stützen dieses Konzept. So konnte bei transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen eine wenige Atomlagen starke, äußere, amorphe Schicht gefunden werden. Diese Schicht ist in Abbildung 8-1 mit blauen Pfeilen angedeutet.

In Zukunft könnten durch Fortschritte bei Entwicklung analytischer Methoden gezielt Fragestellungen der heterogenen Katalyse beantwortet werden.

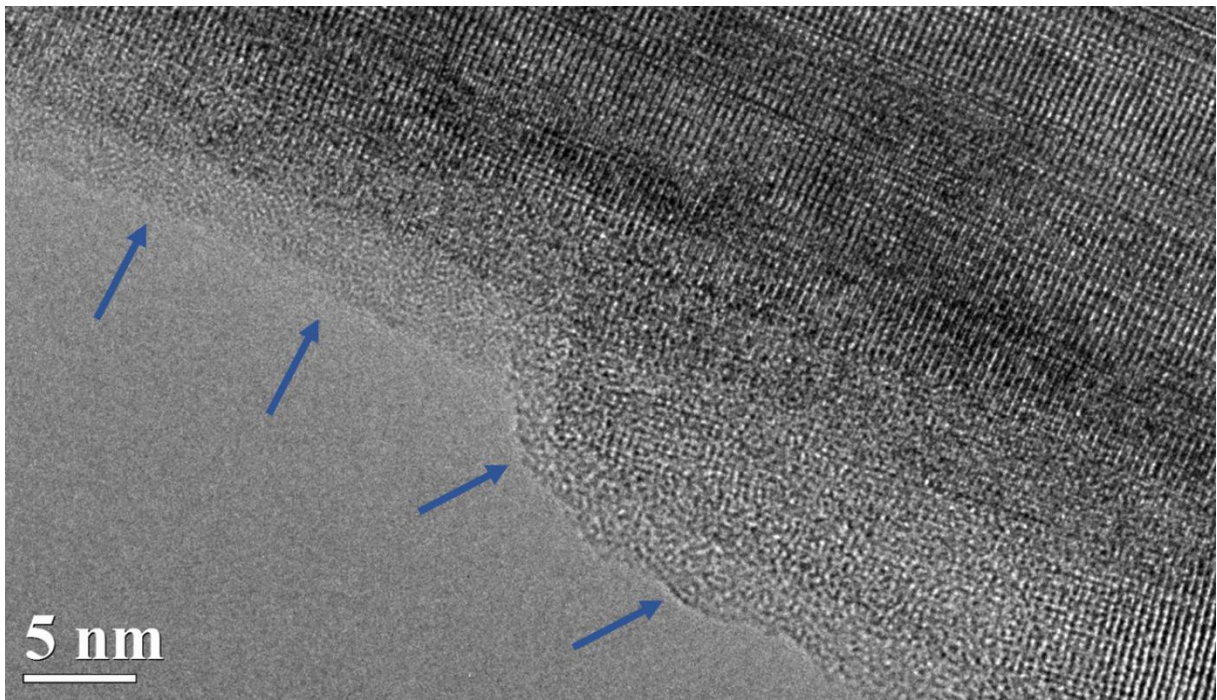


Abbildung 8-1: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines Rods einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 400.000-facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$. Die zuvor beschriebene ‚outermost sphere‘ ist mit blauen Pfeilen hervorgehoben. Deutlich zu erkennen: Wie sich die äußeren, amorphen Atomlagen von der Fernordnung der Atome im Festkörper unterscheiden.

Für zukünftige Arbeiten auf dem Themengebiet der MoVW-Mischoxide wäre es von Interesse, sich der ‚outermost sphere‘ mit dezidierter Fragestellung zu widmen. Im Besondern die exakte Stöchiometrie der oberen Atomlagen. Die Vermutung liegt nahe, dass diese Stöchiometrie der ‚outermost sphere‘ von der Stöchiometrie im Bulk abweicht. Zusätzlich ist zu klären, ob es zu einer einsetzenden Verdünnung der aktiven Zentren durch Kohlenstoffdeposite kommt.

9. Anhang Teil I

9.1. Abkürzungsverzeichnis

AA	Acrylic acid, Acrylsäure
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AcOH	Acetic acid, Essigsäure
ACR	Acrolein
BET	Physisorptionsmessung nach Brunauer, Emmett und Teller
EDX	Energie dispersive Röntgenanalyse
engl.	Englisch, englischem
<i>F</i>	Volumenkorrekturfaktor
<i>ges</i>	gesamt
HPA	heteropoly acid, Heteropolysäure
HT	hydrothermal
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasma
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MAA	Methacrylic acid, Methacrylsäure
MAC	Methacrolein
MEHQ	4-Methoxyphenol, Hydrochinonmonomethylether
MMA	Methylmethacrylat
MOX	Mischmetalloxid
PMMA	Polymethylmethacrylat
φ_i	Volumenprozent der Komponente i
PTFE	Polytetrafluorethylen
PTZ	Phenotiazin
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
REM	Rasterelektronenmikroskop
S_i	Selektivität der Komponente i

TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TL	termination layer
\dot{V}	Volumenstrom
X_i	Umsatz der Komponente i
XPS	x-ray photoelectron spectroscopy, Photoelektronenspektroskopie
XRD	x-ray diffraction, Röntgenpulverdiffraktometrie
Y_i	Ausbeute der Komponente i

9.2. Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2-1: Darstellung der erzielten Katalysatorperformance von Heteropolysäurekatalysatoren und MoVW-Mischoxiden bei der Selektivoxidation der Aldehyde Acrolein ACR und Methacrolein MAC zu den korrespondierenden Säuren Acrylsäure AA und Methacrylsäure MAA. Für die Kombinationen ACR/HPA und MAC/Mischoxid wurden die Daten aus Laborexperimenten übernommen.⁷ Die Aufgabenstellung dieser Arbeit leitet sich aus dem rot umrandeten Reaktionssystem ab. . 3
- Abbildung 3-1: Der erweiterte Mechanismus der Acroleinoxidation an Mischoxiden nach VOGEL et al. **M**: Mo oder V, **n**: Ladungszustand, **<O>**: nicht selektive Sauerstoffspezies oder hoher Oxidationsgrad der Oberfläche, (*) : Sauerstoffleerstelle⁷. 6
- Abbildung 4-1: Fließbild der Mikrokinetikapparatur. Farblich markiert sind die einzelnen Module. Sättigermodul grün, Gasversorgungsmodul blau, Reaktormodul orange und Analytikmodul rot. 14
- Abbildung 4-2: Die beheizbare, zweistufige Gasprobenahmeeinrichtung des GAM400 (hier geöffnet während Wartungsarbeiten). Im linken Teil des Fotos befindet sich die aufgewickelte Quarzglas Kapillare. Im rechten Teil des Bildes oben: isolierte Edelstahlkapillaren vom Reaktorausgang. 16
- Abbildung 4-3: Hydrothermalreaktor (oben links), Edelstahlreaktor mit Aluminiumhalbschalen inkl. jeweils zwei Hochleistungsheizpatronen (unten links), Innenbecher aus PTFE und Edelstahldeckel mit angeschraubtem PTFE-Innendeckel (mitte) sowie Seitenansicht mit herausgezogenem PTFE-Innenbecher (rechts). 17
- Abbildung 4-4: Fahrbare Autoklavensicherheitszelle im Aufbau (links), Betrieb von zwei HT-Reaktoren gleichzeitig (mit erster Barriere, zweite Barriere für Fotoaufnahme abgenommen; mitte) und eingebauter HT-Reaktor mit beheizbaren Halbschalen (rechts). 19
- Abbildung 5-1: Schematischer Temperaturverlauf beim Anfahren einer isothermen Langzeitmessung. Die Heizrate beträgt $\beta = 15 \text{ K min}^{-1}$ 23
- Abbildung 6-1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe; hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ pH=2,0, spezifische Oberfläche(BET) = $45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (HT2706B) 27
- Abbildung 6-2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe; Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ pH=2,0, spezifische Oberfläche(BET) = $45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (HT2706B). Die Beschriftungen innerhalb der Abbildung stellen die Querabmessungen der Rods dar. 28
- Abbildung 6-3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe; hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ pH=2,0, spezifische Oberfläche(BET) = $45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 29
- Abbildung 6-4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von sechs Katalysatorproben; hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $1,4 \leq \text{pH} \leq 1,9$ und spezifischer

Oberfläche(BET) = 10 - 34 m ² g ⁻¹ . Die Synthese-pH-Werte sind in der jeweiligen Aufnahme eingefügt.	30
Abbildung 6-5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von sechs Katalysatorproben; Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid Mo ₈ V ₂ W _{0,5} O _x 2,1 ≤ pH ≤ 2,7 und spezifischer Oberfläche(BET) = 44 - 53 m ² g ⁻¹ . Die Synthese-pH-Werte sind in der jeweiligen Aufnahme eingefügt.	31
Abbildung 6-6: Auftragung der kleinsten und größten gemessenen Durchmesser einzelner Rods.	32
Abbildung 6-7: Auftragung der kleinsten und größten gemessenen Durchmesser einzelner Nadeln.	32
Abbildung 6-8: Untersuchte Probe HT0108B der Wolfram-Variationsreihe. Ermittelte Stöchiometrie: Mo ₈ V _{1,8} W _{2,94} O _{40,6} (normiert auf Molybdän mit dem Index acht.)	33
Abbildung 6-9: Untersuchte Probe HT1508B der Wolfram-Variationsreihe. Ermittelte Stöchiometrie: Mo ₈ V _{1,55} W _{3,37} O _{28,0} (normiert auf Molybdän mit dem Index acht.)	34
Abbildung 6-10: Untersuchte Probe HT0509B der Kupfer-Variationsreihe. Ermittelte Stöchiometrie: Mo ₈ V _{1,93} W _{0,85} Cu _{0,45} O _{26,0} (normiert auf Molybdän mit dem Index acht.) ..	34
Abbildung 6-11: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 10.000-facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid Mo ₈ V ₂ W _{0,5} O _x pH=2,0.	35
Abbildung 6-12: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 25000-facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid Mo ₈ V ₂ W _{0,5} O _x pH=2,0.	36
Abbildung 6-13: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 100.000-facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid Mo ₈ V ₂ W _{0,5} O _x pH=2,0.	37
Abbildung 6-14: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 150.000 facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid Mo ₈ V ₂ W _{0,5} O _x pH=2,0.	38
Abbildung 6-15: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 400.000-facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid Mo ₈ V ₂ W _{0,5} O _x pH=2,0.	39
Abbildung 6-16: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 400.000-facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid Mo ₈ V ₂ W _{0,5} O _x pH=2,0.	40
Abbildung 6-17: Übersichtsdarstellung der Aufnahmen des EDX-Mappings am TEM. A) Kombinierte Darstellung aller Elementhäufigkeiten. B) Häufigkeitsverteilung von Molybdän, C) Vanadium, D) Wolfram, E) Sauerstoff, F) Bor.	42

Abbildung 6-18: Adsorptions- und Desorptionsisotherme eines Katalysators der Reproduktionsreihe. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$ und spezifischer Oberfläche(BET) = $45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (HT0707B).....	43
Abbildung 6-19: Spezifische Oberflächen der Katalysatoren der pH-Reihe. Es handelt sich dabei um kalzinierte Proben. Diese wurden zuvor im Vakuum bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgeheizt.....	45
Abbildung 6-20: Pulverdiffraktogramme der Katalysatorproben der pH-Reihe. Probe A1 entspricht einem Mischoxidkatalysator, hergestellt durch hydrothermale Synthese bei $\text{pH}=1,4$ und Zielstöchiometrie $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$. Probe A5 dem Synthese- pH -Wert 1,8.	47
Abbildung 6-21: Pulverdiffraktogramme der Katalysatorproben der pH-Reihe. Probe A6 entspricht einem Mischoxidkatalysator, hergestellt durch hydrothermale Synthese bei $\text{pH}=1,9$ und Zielstöchiometrie $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$. Probe A10 dem Synthese- pH -Wert 2,3.	48
Abbildung 6-22: Pulverdiffraktogramme der Katalysatorproben der pH-Reihe. Probe A11 entspricht einem Mischoxidkatalysator, hergestellt durch hydrothermale Synthese bei $\text{pH}=2,4$ und Zielstöchiometrie $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$. Probe A14 dem Synthese- pH -Wert 2,7.	48
Abbildung 6-23: Photoelektronenspektrum einer Katalysatorprobe (HT0707B), as prepared, auf einem Kohlenstoffprobenhalter. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$	50
Abbildung 6-24: Vergleich des Einbaus von Vanadium und Molybdän in Abhängigkeit des pH-Wertes während der Synthese. Links: Oberflächengehalt von Molybdän und Vanadium gemessen mit XPS. Rechts: Vergleich des V/Mo-Verhältnis ermittelt mit XPS und ICP-OES.....	51
Abbildung 7-1: Auftragung der Methacrolein Umsätze und der Selektivitäten zu Methacrylsäure für Katalysatoren der Reproduktionsreihe. Die Messungen wurden bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ und mit Einwaagen von 50 mg durchgeführt. Messgaszusammensetzung: 5 vol.-% MAC , 10 vol.-% O_2 , 30 vol.-% Wasser , Rest Helium.	56
Abbildung 7-2: Auftragung der Methacrolein Umsätze bzw. der Selektivitäten zu Methacrylsäure für Katalysatoren der Reproduktionsreihe. Die Messungen wurden bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ und mit Einwaagen von 75 mg durchgeführt. Messgaszusammensetzung: 5 vol.-% MAC , 10 vol.-% O_2 , 30 vol.-% Wasser , Rest Helium.	56
Abbildung 7-3: Performancemessung ausgewählter Katalysatoren der pH-Variationsreihe. Die Messungen wurden bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ und mit Einwaagen von 50 mg durchgeführt. Messgaszusammensetzung: 5 vol.-% MAC , 10 vol.-% O_2 , 30 vol.-% Wasser , Rest Helium.	58
Abbildung 7-4: Performancemessung ausgewählter Katalysatoren der pH-Variationsreihe. Die Messungen wurden bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ und mit Einwaagen von 100 mg durchgeführt. Messgaszusammensetzung: 5 vol.-% MAC , 10 vol.-% O_2 , 30 vol.-% Wasser , Rest Helium.	59
Abbildung 7-5: S/U-Diagramm ausgewählter Katalysatoren der pH-Variationsreihe. Die Synthese- pH -Werte zu jedem Katalysator finden sich im Diagramm. Alle Messungen wurden bei einer Reaktionstemperatur von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer	

Messgaszusammensetzungen von 5 vol.-% MAC, 10 vol.-% O ₂ , 30 vol.-% Wasser, Rest Helium durchgeführt. Die Einwaagen betragen 100 mg (Dreiecke) und 50 mg (Kreise).	60
Abbildung 7-6: Auftragung des Methacroleinumsatzes gegen die absolute Oberfläche für ausgewählte Katalysatoren der pH-Variationsreihe. Die Synthese-pH-Werte zu jedem Katalysator finden sich im Diagramm. Alle Messungen wurden bei einer Reaktionstemperatur von 300°C und einer Messgaszusammensetzungen von 5 vol.-% MAC, 10 vol.-% O ₂ , 30 vol.-% Wasser, Rest Helium durchgeführt. Die Einwaagen betragen 100 mg (Dreiecke) und 50 mg (Kreise).....	61
Abbildung 7-7: Ergebnisse der isothermen Langzeitmessungen von Katalysatoren der Wolfram-Variationsreihe. Alle Messungen wurden bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C und einer Messgaszusammensetzungen von 5 vol.-% MAC, 10 vol.-% O ₂ , 30 vol.-% Wasser, Rest Helium durchgeführt. Die ermittelten spezifischen Oberflächen der Katalysatoren liegen zwischen 35 und 52 m ² g ⁻¹ (siehe hierzu auch Kapitel 6.3.3).....	62
Abbildung 7-8: Auftragung der Selektivitäten (x) zu Methacrylsäure für Katalysatoren mit variierendem Kupfergehalt. Der Umsatz an Methacrolein ist auf der Sekundärachse (Δ) aufgetragen. Die Messungen wurden bei 300 °C und mit Einwaagen von 75 mg durchgeführt. Messgaszusammensetzung: 5 vol.-% MAC, 10 vol.-% O ₂ , 30 vol.-% Wasser, Rest Helium.	64
Abbildung 7-9: Auftragung der Selektivitäten (Symbol x) zu Methacrylsäure für Katalysatoren mit variierendem Antimongehalt. Der Umsatz an Methacrolein ist auf der Sekundärachse (Symbol Δ) aufgetragen. Die Messungen wurden bei 300 °C und mit Einwaagen von 50 mg durchgeführt. Messgaszusammensetzung: 5 vol.-% MAC, 10 vol.-% O ₂ , 30 vol.-% Wasser, Rest Helium.	66
Abbildung 7-10: Auftragung der Selektivitäten zu Methacrylsäure für Katalysatoren mit variierendem Tellurgehalt. Die Messungen wurden bei 300 °C und einem Umsatz _(MAC) zwischen 27 und 58 % durchgeführt. Alle Einwaagen betragen 50 mg. Die Messungen für den Katalysator Tellur 0,5 weicht von allen anderen Messungen ab; hierbei wurde ein Umsatz von 15 % erzielt. Somit ist keine Vergleichbarkeit zu den anderen Messungen gegeben. Der ermittelte Wert kann deshalb nicht mit den anderen ermittelten Werten ins Verhältnis gesetzt werden.	67
Abbildung 7-11: Auftragung der Selektivitäten zu Methacrylsäure für Katalysatoren mit variierendem Borgehalt. Die Messungen wurden bei 300 °C und einem Umsatz _(MAC) zwischen 44 und 47 % durchgeführt. Alle Einwaagen betragen 50 mg. Messgaszusammensetzung: 2,2 vol.-% MAC, 4,4 vol.-% O ₂ , 27 vol.-% Wasser, Rest Helium.....	68
Abbildung 7-12: Auftragung der Selektivitäten (Symbol x für konstante Temperatur und Symbol + für konstante Masse) zu Methacrylsäure gegen den Methacroleinumsatz für den Katalysator mit der Synthesestöchiometrie Mo _{8,0} V _{2,05} W _{0,5} O _x , pH-Wert = 1,6, S _{BET} = 7 m ² g ⁻¹ . Die Messungen wurden bei 287 bis 318 °C und mit Einwaagen von 50 bis 300 mg durchgeführt. Die exakten Bedingungen sind für jede Messung im Kasten an dem Symbol (x) und (+) beschrieben. Messgaszusammensetzung: 5 vol.-% MAC, 10 vol.-% O ₂ , 30 vol.-% Wasser, Rest Helium.	69

Abbildung 8-1: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines Rods einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 400.000-facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$. Die zuvor beschriebene ‚outermost sphere‘ ist mit blauen Pfeilen hervorgehoben. Deutlich zu erkennen: Wie sich die äußeren, amorphen Atomlagen von der Fernordnung der Atome im Festkörper unterscheiden.....	75
Abbildung 9-1: HT1008AB	94
Abbildung 9-2: HT1407A.	95
Abbildung 9-3: HT1407B.....	96
Abbildung 9-4: HT1708A.	97
Abbildung 9-5: HT1807B.....	98
Abbildung 9-6: HT2208A.	99
Abbildung 9-7: HT2408A.	100
Abbildung 9-8: Das verwendete Rasterelektronenmikroskop Philips XL30 FEG am Fachbereich Materialwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt.	101
Abbildung 9-9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe; Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$ und spezifischer Oberfläche(BET) = $45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (HT2906A).....	102
Abbildung 9-10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe; Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$ und spezifischer Oberfläche(BET) = $45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (HT2906A). Die Beschriftungen innerhalb der Abbildung stellen die Querabmessungen der Rods dar.	102
Abbildung 9-11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe; Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$ und spezifischer Oberfläche(BET) = $34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (HT2906B)	103
Abbildung 9-12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe; Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$ und spezifischer Oberfläche(BET) = $34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (HT2906B). Die Beschriftungen innerhalb der Abbildung stellen die Querabmessungen der Rods dar.	103
Abbildung 9-13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe; Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$ und spezifischer Oberfläche(BET) = $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (HT0407A).....	104
Abbildung 9-14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe; Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$ und spezifischer Oberfläche(BET) = $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (HT0407A). Die Beschriftungen innerhalb der Abbildung stellen die Querabmessungen der Rods dar.	104

Abbildung 9-15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe; Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$ und spezifischer Oberfläche(BET) = $45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (HT0707B)	105
Abbildung 9-16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe; Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$ und spezifischer Oberfläche(BET) = $45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (HT0707B). Die Beschriftungen innerhalb der Abbildung stellen die Querabmessungen der Rods dar.	105
Abbildung 9-17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe; Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$ und spezifischer Oberfläche(BET) = $38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (HT0808A)	106
Abbildung 9-18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe; Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$ und spezifischer Oberfläche(BET) = $38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (HT0808A). Die Beschriftungen innerhalb der Abbildung stellen die Querabmessungen der Rods dar.	106
Abbildung 9-19: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 10.000-facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$	108
Abbildung 9-20: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 15.000-facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$	109
Abbildung 9-21: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 120.000-facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$	110
Abbildung 9-22: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 400.000-facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$	111
Abbildung 9-23: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 400.000-facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$	112
Abbildung 9-24: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 400.000-facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$	113
Abbildung 9-25: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 500.000-facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$	114

9.3. Tabellenverzeichnis

Tabelle 6-1: Übersicht der spezifischen Oberflächen der Proben aus der Reproduktionsreihe. Alle Proben haben eine Zielstöchiometrie von $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$	44
Tabelle 6-2: Übersicht der spezifischen Oberflächen der Proben aus der Wolframvariationsreihe.	46
Tabelle 6-3: Ergebnisse der XPS-Messung ausgewählter Katalysatoren der pH-Reihe (1,4 bis 2,6).	50
Tabelle 6-4: Stöchiometrie berechnet aus XPS und ICP-OES. Die stöchiometrischen Indices sind auf einen Molybdänindex von acht normiert.	52
Tabelle 6-5: Ergebnisse der XPS-Messung ausgewählter Katalysatoren der Elementvariationsreihe.	53
Tabelle 6-6: Stöchiometrie berechnet aus XPS. Die stöchiometrischen Indices sind auf einen Molybdänindex von acht normiert.	54
Tabelle 7-1: Hergestellte Katalysatoren im Rahmen der pH-Variationsreihe. Angaben zur Zielstöchiometrie, pH-Wert sowie Bezeichnung.	57

9.4. Literaturverzeichnis

1. H. H. Kung: 'Oxidative Dehydrogenation of Light (C₂ to C₄) Alkanes', in 'Advances in Catalysis', (eds. D. D. Eley, et al.), 1-38; 1994, Academic Press.
2. A. W. Smith, I. T. Jackson, and J. Yousefi, *European Journal of Plastic Surgery*, 1999, **22**(1), 17-21.
3. K. Nagai, *Applied Catalysis A: General*, 2001, **221**(1), 367-377.
4. A. Thione, P. C. Cavadas, L. Landin, and J. Ibañez, *Journal of Plastic, Reconstructive & Aesthetic Surgery*, 2010, **63**(12), 2191-2192.
5. L. Zhou, S. Zhang, Z. Li, J. Scott, Z. Zhang, R. Liu, and J. Yun, *RSC Advances*, 2019, **9**(58), 34065-34075.
6. W. Bauer Jr.: 'Methacrylic Acid and Derivatives', in 'Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry', 2011, Wiley-VCH.
7. A. Drochner, D. Ohlig, S. Knoche, N. Gora, M. Heid, N. Menning, T. Petzold, and H. Vogel, *Topics in Catalysis*, 2016, **59**(17-18), 1518-1532.
8. M. Otake: 'Vapor Phase Oxidation of alpha,beta-Unsaturated aldehydes Re-investigation of the Mechanism', "U.S.-Japan Seminar on the Catalytic Activity of Polyoxoanions", Shimoda, Japan, May 28-30, 1985, 100-102.
9. S. Knoche, M. Heid, N. Gora, D. Ohlig, A. Drochner, C. Hess, B. Etzold, and H. Vogel, *ChemCatChem*, 2019, **11**(14), 3242-3252.
10. N. Menning, *Dissertation*, 2017, Technische Universität Darmstadt.
11. P. Mars and D. W. van Krevelen, *Chemical Engineering Science*, 1954, **3**, 41-59.
12. R. K. Grasselli, *Topics in Catalysis*, 2002, **21**(1), 79-88.
13. J. C. Védrine, *Topics in Catalysis*, 2002, **21**(1), 97-106.
14. E. W. Arnold and S. Sundaresan, *Chemical Engineering Communications*, 1987, **58**(1-6), 213-230.
15. R. K. Grasselli, J. D. Burrington, D. J. Buttrey, P. DeSanto, C. G. Lugmair, A. F. Volpe, and T. Weingand, *Topics in Catalysis*, 2003, **23**(1), 5-22.
16. T. V. Andrushkevich, *Catalysis Reviews*, 1993, **35**(2), 213-259.
17. J. Tichý and J. Machek, *Catalysis Letters*, 1992, **15**(4), 401-404.
18. P. Kampe, L. Giebeler, D. Samuelis, J. Kunert, A. Drochner, F. Haass, A. H. Adams, J. Ott, S. Endres, G. Schimanke, T. Buhrmester, M. Martin, H. Fuess, and H. Vogel, *Phys Chem Chem Phys*, 2007, **9**(27), 3577-3589.
19. S. Knoche, M. Heid, N. Gora, D. Ohlig, A. Drochner, H. Vogel, and B. J. M. Etzold, *Chemical Engineering & Technology*, 2017, **40**(11), 2084-2095.
20. M. Heid, S. Knoche, N. Gora, D. Ohlig, A. Drochner, B. J. M. Etzold, and H. Vogel, *ChemCatChem*, 2017, **9**(12), 2390-2398.
21. A. Drochner, P. Kampe, N. Menning, N. Blickhan, T. Jekewitz, and H. Vogel, *Chemical Engineering & Technology*, 2014, **37**(3), 398-408.
22. S. Endres, *Dissertation*, 2009, Technische Universität Darmstadt.
23. T. Jekewitz, N. Blickhan, S. Endres, A. Drochner, and H. Vogel, *Catalysis Communications*, 2012, **20**, 25-28.
24. T. Petzold, N. Blickhan, A. Drochner, and H. Vogel, *ChemCatChem*, 2014, **6**(7), 2053-2058.
25. T. V. Andrushkevich and E. V. Ovchinnikova, *Molecular Catalysis*, 2020, **484**, 110734.
26. K. Y. Koltunov, V. I. Sobolev, and V. M. Bondareva, *Catalysis Today*, 2017, **279**, 90-94.
27. T. Petzold, *Dissertation*, 2015, Technische Universität Darmstadt.
28. J. Tichy, J. Machek, and J. Švachula, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 1984, **25**(3), 231-235.
29. J. Ott, *Dissertation*, 2004, Technische Universität Darmstadt.
30. J. Kunert, A. Drochner, J. Ott, H. Vogel, and H. Fueß, *Applied Catalysis A: General*, 2004, **269**(1-2), 53-61.

31. A. Drochner, P. Kampe, J. Kunert, J. Ott, and H. Vogel, *Applied Catalysis A: General*, 2005, **289**(1), 74-83.
32. R. Böhling, A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß, and H. Vogel: 'Interaction of surface- and bulk-oxygen in Mo/V-mixed oxides during the partial oxidation of an unsaturated Aldehyde: A concentration-programmed-reduction study', in 'Studies in Surface Science and Catalysis', (eds. A. Corma, et al.), 1739-1744; 2000, Elsevier.
33. T. Jekewitz, *Dissertation*, 2012, Technische Universität Darmstadt.
34. M. Fehlings, *Dissertation*, 2000, Technische Universität Darmstadt.
35. K. Krauß, *Dissertation*, 2000, Technische Universität Darmstadt.
36. K. Krauß, A. Drochner, M. Fehlings, J. Kunert, and H. Vogel, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, **162**(1), 413-422.
37. K. Krauß, A. Drochner, M. Fehlings, J. Kunert, and H. Vogel, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, **177**(2), 237-245.
38. S. Endres, P. Kampe, J. Kunert, A. Drochner, and H. Vogel, *Applied Catalysis A: General*, 2007, **325**(2), 237-243.
39. P. Kampe, *Dissertation*, 2007, Technische Universität Darmstadt.
40. A. H. Adams, F. Haaß, T. Buhrmester, J. Kunert, J. Ott, H. Vogel, and H. Fuess, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, **216**(1), 67-74.
41. G. Schimanke, M. Martin, J. Kunert, and H. Vogel, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2005, **631**(6-7), 1289-1296.
42. A. Drochner, P. Kampe, N. Blickhan, T. Jekewitz, and H. Vogel, *Chemie Ingenieur Technik*, 2011, **83**(10), 1667-1680.
43. H. Vogel, R. Böhling, and H. Hibst, *Catalysis Letters*, 1999, **62**(1), 71-78.
44. R. Böhling, A. Drochner, M. Fehlings, D. König, and H. Vogel, *Chemie Ingenieur Technik*, 1999, **71**(3), 226-230.
45. A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß, and H. Vogel, *Chemie Ingenieur Technik*, 1999, **71**(8), 861-864.
46. C. Schmitt, L. Giebeler, R. Schierholz, S. Endres, C. Fasel, H. Vogel, and H. Fuess, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 2007, **221**(11-12), 1525-1548.
47. N. Dürr, K. Kantchev, A. Drochner, and H. G. Vogel, *Chemie Ingenieur Technik*, 2012, **84**(8), 1234-1234.
48. J. Kuhnert, *Dissertation*, 2003, Technische Universität Darmstadt.
49. S. Knoche, M. Heid, N. Gora, D. Ohlig, J. Steffan, A. Drochner, B. Etzold, B. Albert, and H. Vogel, *Catalysis Science & Technology*, 2020, **10**(15), 5231-5244.
50. S. Knoche, M. Heid, N. Gora, D. Ohlig, A. Drochner, B. Etzold, and H. Vogel, *ChemCatChem*, 2020, **12**(13), 3560-3575.
51. E. Riedel and C. Janiak: 'Anorganische Chemie - 7. Auflage'; 2007, Berlin, de Gruyter.
52. A. Rabenau, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1985, **24**(12), 1026-1040.
53. J. Noack, F. Rosowski, R. Schlögl, and A. Trunschke, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2014, **640**(14), 2730-2736.
54. T. Konya, T. Katou, T. Murayama, S. Ishikawa, M. Sadakane, D. Buttrey, and W. Ueda, *Catalysis Science & Technology*, 2013, **3**(2), 380-387.
55. B. Botar, P. Kögerler, and C. L. Hill, *Chemical Communications*, 2005(25), 3138-3140.
56. A. Müller, A. M. Todea, J. van Slageren, M. Dressel, H. Bögge, M. Schmidtman, M. Luban, L. Engelhardt, and M. Rusu, *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, **44**(25), 3857-3861.
57. D. Vitry, Y. Morikawa, J. L. Dubois, and W. Ueda, *Applied Catalysis A: General*, 2003, **251**(2), 411-424.
58. W. Ueda, D. Vitry, T. Kato, N. Watanabe, and Y. Endo, *Research on Chemical Intermediates*, 2006, **32**(3), 217-233.
59. N. Watanabe and W. Ueda, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, **45**(2), 607-614.

60. T. Katou, D. Vitry, and W. Ueda, *Catalysis Today*, 2004, **91-92**, 237-240.
61. T. Katou, D. Vitry, and W. Ueda, *Chemistry Letters*, 2003, **32**(11), 1028-1029.
62. C. Qiu, C. Chen, S. Ishikawa, Z. Zhang, T. Murayama, and W. Ueda, *Catalysis, Structure & Reactivity*, 2015, **1**(2), 71-77.
63. S. Ishikawa, Z. Zhang, and W. Ueda, *ACS Catalysis*, 2018, **8**(4), 2935-2943.
64. S. Ishikawa and W. Ueda, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**(3), 617-629.
65. C. Qiu, C. Chen, S. Ishikawa, T. Murayama, and W. Ueda, *Topics in Catalysis*, 2014, **57**(14), 1163-1170.
66. G. Mestl, *Topics in Catalysis*, 2006, **38**(1), 69-82.
67. I. E. Wachs, *Catalysis Today*, 2005, **100**(1-2), 79-94.
68. L. Giebler, A. Wirth, J. A. Martens, H. Vogel, and H. Fuess, *Applied Catalysis A: General*, 2010, **379**(1-2), 155-165.
69. R. Kiebach, N. Pienack, W. Bensch, J.-D. Grunwaldt, A. Michailovski, A. Baiker, T. Fox, Y. Zhou, and G. R. Patzke, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 3022-3033.
70. Y. S. Yun, K. R. Lee, H. Park, T. Y. Kim, D. Yun, J. W. Han, and J. Yi, *ACS Catalysis*, 2015, **5**(1), 82-94.
71. N. Dürr, *Dissertation*, 2014, Technische Universität Darmstadt.
72. D. Ohlig, *Dissertation*, 2020, Technische Universität Darmstadt.
73. K. M. Kantchev, *Dissertation*, 2021, Technische Universität Darmstadt.
74. N. Y. Tetsuro Selyama, Kolchl Eguchl, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1985, **24**(1).
75. M. Kanno, T. Yasukawa, W. Ninomiya, K. Ooyachi, and Y. Kamiya, *Journal of Catalysis*, 2010, **273**(1), 1-8.
76. M. Kanno, Y.-k. Miura, T. Yasukawa, T. Hasegawa, W. Ninomiya, K. Ooyachi, H. Imai, T. Tatsumi, and Y. Kamiya, *Catalysis Communications*, 2011, **13**(1), 59-62.
77. H. Zhang, R. Yan, L. Yang, Y. Diao, L. Wang, and S. Zhang, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, **52**(12), 4484-4490.
78. S.-S. Wang and G.-Y. Yang, *Chemical Reviews*, 2015, **115**(11), 4893-4962.
79. S. Illies and B. Kraushaar-Czarnetzki, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, **55**(31), 8509-8518.
80. Y. Zheng, H. Zhang, L. Wang, S. Zhang, and S. Wang, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2016, **10**(1), 139-146.
81. Y.-L. Cao, L. Wang, L.-L. Zhou, G.-J. Zhang, B.-H. Xu, and S.-J. Zhang, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, **56**(3), 653-664.
82. L. Zhou, L. Wang, Y. Cao, Y. Diao, R. Yan, and S. Zhang, *Molecular Catalysis*, 2017, **438**, 47-54.
83. L. Zhou, L. Wang, Y. Diao, R. Yan, and S. Zhang, *Molecular Catalysis*, 2017, **433**, 153-161.
84. Y.-L. Cao, L. Wang, B.-H. Xu, and S.-J. Zhang, *Chemical Engineering Journal*, 2018, **334**, 1657-1667.
85. H. Böhnke, J. Gaube, and J. Petzoldt, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, **45**(26), 8801-8806.
86. H. Böhnke, J. Gaube, and J. Petzoldt, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, **45**(26), 8794-8800.
87. M. Dieterle, G. Mestl, J. Jäger, Y. Uchida, H. Hübner, and R. Schlögl, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, **174**(1-2), 169-185.
88. O. Ovsitser, Y. Uchida, G. Mestl, G. Weinberg, A. Blume, J. Jäger, M. Dieterle, H. Hübner, and R. Schlögl, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, **185**(1-2), 291-303.
89. Z. Zhang, M. Sadakane, T. Murayama, and W. Ueda, *Dalton Transactions*, 2014, **43**(36), 13584-13590.
90. Z. Zhang, M. Sadakane, T. Murayama, S. Izumi, N. Yasuda, N. Sakaguchi, and W. Ueda, *Inorganic Chemistry*, 2014, **53**(2), 903-911.

91. Z. Zhang, S. Ishikawa, Y. Tsuboi, M. Sadakane, T. Murayama, and W. Ueda, *Faraday Discuss*, 2016, **188**, 81-98.
92. M. Sennerich, P. Weidler, and B. Kraushaar-Czarnetzki, *Catalysis Communications*, 2020, **141**, 106016.
93. M. Sennerich, P. G. Weidler, S. Heißler, and B. Kraushaar-Czarnetzki, *Catalysts*, 2021, **11**(2).
94. L. Zhou, Y. Sun, B. Li, Z. Li, Z. Zhang, J. Yun, and R. Liu, *Catalysis Communications*, 2019, **126**, 44-49.
95. J. Kim, N. Ichikuni, T. Hara, and S. Shimazu, *Catalysis Today*, 2016, **265**, 90-94.
96. S. Yasuda, A. Iwakura, J. Hirata, M. Kanno, W. Ninomiya, R. Otomo, and Y. Kamiya, *Catalysis Communications*, 2019, **125**, 43-47.
97. S. Ishikawa, Z. Zhang, T. Murayama, N. Hiyoshi, M. Sadakane, and W. Ueda, *Topics in Catalysis*, 2019, **62**(17), 1157-1168.
98. S. Ishikawa, D. Kobayashi, T. Konya, S. Ohmura, T. Murayama, N. Yasuda, M. Sadakane, and W. Ueda, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**(13), 7195-7206.
99. S. Ishikawa, T. Murayama, B. Katryniok, F. Dumeignil, M. Araque, S. Heyte, S. Paul, Y. Yamada, M. Iwazaki, N. Noda, and W. Ueda, *Applied Catalysis A: General*, 2019, **584**, 117151.
100. S. Ishikawa, X. Yi, T. Murayama, and W. Ueda, *Catalysis Today*, 2014, **238**, 35-40.
101. S. Ishikawa, X. Yi, T. Murayama, and W. Ueda, *Applied Catalysis A: General*, 2014, **474**, 10-17.
102. S. Ishikawa, M. Tashiro, T. Murayama, and W. Ueda, *Crystal Growth & Design*, 2014, **14**(9), 4553-4561.
103. C. Chen, N. Kosuke, T. Murayama, and W. Ueda, *ChemCatChem*, 2013, **5**(10), 2869-2873.
104. S. Ishikawa, Y. Yamada, C. Qiu, Y. Kawahara, N. Hiyoshi, A. Yoshida, and W. Ueda, *Chemistry of Materials*, 2019, **31**(4), 1408-1417.
105. M. Sadakane, N. Watanabe, T. Katou, Y. Nodasaka, and W. Ueda, *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, **46**(9), 1493-1496.
106. W. D. Pyrz, D. A. Blom, M. Sadakane, K. Kodato, W. Ueda, T. Vogt, and D. J. Buttrey, *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(6), 2033-2040.
107. T. Murayama, B. Katryniok, S. Heyte, M. Araque, S. Ishikawa, F. Dumeignil, S. Paul, and W. Ueda, *ChemCatChem*, 2016, **8**(14), 2415-2420.
108. T. Murayama, S. Ishikawa, N. Hiyoshi, Y. Goto, Z. Zhang, T. Toyao, K.-i. Shimizu, S. Lee, and W. Ueda, *Catalysis Today*, 2021, **363**, 60-66.
109. S. Inukai, S. Ishikawa, T. Tanabe, Y. Jing, T. Toyao, K.-I. Shimizu, and W. Ueda, *Chemistry of Materials*, 2020, **32**(4), 1506-1516.
110. S. Ishikawa, N. Noda, M. Wada, S. Tsurumi, and W. Ueda, *ACS Catalysis*, 2020, **10**(18), 10535-10545.
111. R. A. van Santen, *Surface Science*, 1991, **251-252**, 6-11.
112. F. S. Stone, *Journal of Molecular Catalysis*, 1990, **59**(2), 147-163.
113. C. G. Lugmair and H. Li: 'Metal oxide catalyst material and processes for making and using same', Patent US 201602796.18A1, 2016.
114. C. Miao, W. Wu, Z. Fan, T. Zeng, C. Ma, and S. Wu: 'Catalyst for the Oxidative Dehydrogenation of Butene to Butadiene and Preparation Process thereof', Patent US009546118B2, 2017.
115. C. A. Welker-Nieuwoudt, A. Karpov, F. Rosowski, K. J. Mueller-Engel, H. Vogel, A. Drochner, N. Blickhan, N. Duerr, T. Jekewitz, N. Menning, T. Petzold, and S. Schmidt: 'Process for Heterogeneously Catalyzed Gas Phase Partial Oxidation of (Meth)Acrolein to (Meth)Acrylic Acid', Patent US0091811 69B2, 2015.
116. S. Breiter, M. Estenfelder, H. G. Lintz, A. Tenten, and H. Hibst, *Applied Catalysis A: General*, 1996, **134**(1), 81-89.

-
117. J. Guan, M. Jia, S. Jing, Z. Wang, L. Xing, H. Xu, and Q. Kan, *Catalysis Letters*, 2006, **108**(3), 125-129.
 118. J. Guan, H. Wang, K. Song, C. Xu, Z. Wang, and Q. Kan, *Catalysis Communications*, 2009, **10**(10), 1437-1440.
 119. G. Srikant and H. A.-H. Mohammed: 'Advances in Catalytic Technologies for Selective Oxidation of Lower Alkanes', in 'Petrochemical Catalyst Materials, Processes, and Emerging Technologies', 22-52; 2016, Hershey, PA, USA, IGI Global.
 120. J. C. Védrine: '8 - Main industrial processes using metal oxides as catalysts or support and future trends in heterogeneous catalysis', in 'Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis', (ed. J. C. Védrine), 401-549; 2018, Elsevier.
 121. R. Schlogl, *Angew Chem Int Ed Engl*, 2015, **54**(11), 3465-3520.
 122. A. Chieragato, J. M. López Nieto, and F. Cavani, *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, **301-302**, 3-23.
 123. E. M. Thorsteinson, T. P. Wilson, F. G. Young, and P. H. Kasai, *Journal of Catalysis*, 1978, **52**(1), 116-132.
 124. B. R. Bhat, J.-S. Choi, and T.-H. Kim, *Catalysis Letters*, 2007, **117**(3-4), 136-139.
 125. S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 1938, **60**, 309 - 319.
 126. G. Hölzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Härtwig, and E. Förster, *Physical Review A*, 1997, **56**(6), 4554-4568.
 127. W. H. Bragg and W. L. Bragg, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1913, **88**(605), 428-438.
 128. M. Heid, *Dissertation*, 2018, Technische Universität Darmstadt.
 129. L. Chen, E. G. Derouane, and J. C. Védrine, *Applied Catalysis A: General*, 2004, **270**(1-2), 157-163.
 130. E. García-González, J. M. López Nieto, P. Botella, and J. M. González-Calbet, *Chemistry of Materials*, 2002, **14**(10), 4416-4421.
 131. B. Chu, L. Truter, T. A. Nijhuis, and Y. Cheng, *Catalysis Science & Technology*, 2015, **5**(5), 2807-2813.
 132. P. DeSanto, J. Buttrey Douglas, K. Grasselli Robert, G. Lugmair Claus, F. Volpe Anthony, H. Toby Brian, and T. Vogt, *Structural aspects of the M1 and M2 phases in MoVNbTeO propane ammoxidation catalysts*, in *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. 2004. p. 152.
 133. P. DeSanto, D. J. Buttrey, R. K. Grasselli, W. D. Pyrz, C. G. Lugmair, A. F. Volpe, T. Vogt, and B. H. Toby, *Topics in Catalysis*, 2006, **38**(1), 31-40.
 134. P. DeSanto, D. J. Buttrey, R. K. Grasselli, C. G. Lugmair, A. F. Volpe, B. H. Toby, and T. Vogt, *Topics in Catalysis*, 2003, **23**(1), 23-38.
 135. S. Shimizu and S. Nakamura: 'Industrial Catalyst for Oxidation of Methacrolein to Methacrylic Acid', "U.S.-Japan Seminar on the Catalytic Activity of Polyoxoanions", Shimoda, Japan, May 28-30, 1985, 60-74.
 136. N. Menning, A. Drochner, B. Etzold, and H. Vogel, *Catalysis Today*, 2021, **363**, 85-92.
 137. H. Böhnke, *Dissertation*, 2000, Technische Universität Darmstadt.
 138. S. Knoche, *Dissertation*, 2021, Technische Universität Darmstadt.

9.5. Anhang Teil II

9.5.1. Verwendete Gleichungen zur Auswertung

Das Reaktionssystem Methacrolein / Methacrylsäure lässt sich durch folgende Reaktionsgleichungen beschreiben. Alle relevanten Komponenten (MAC, MAA, AcOH, H₂O, CO, CO₂) sind durch die Gleichungen in Einklang mit der Literatur vollständig beschrieben^{10, 71, 73, 128, 137, 138}.

Selektivoxidation



Bildung von Essigsäure



Totaloxidation



Volumenkorrekturfaktor

Da die Partial- und Totaloxidation nicht volumenbeständig verläuft, wird ein Volumenkorrekturfaktor F eingeführt.

$$F = \frac{\dot{V}_{ges}^{aus}}{\dot{V}_{ges}^{ein}} \quad \text{Gleichung 9.6}$$

\dot{V}_{ges}^{ein} : Gesamtvolumenstrom am Reaktoreingang

\dot{V}_{ges}^{aus} : Gesamtvolumenstrom am Rektorausgang

Der Stoffmengenstrom des Inertgases Helium ist im Verlauf der Reaktion konstant. Unter der Berücksichtigung der Beziehung $\dot{V}_{He} = \varphi_{He} * \dot{V}_{ges}$ kann der Volumenkorrekturfaktor F wie folgt berechnet werden:

$$F = \frac{\dot{V}_{He}^{aus} * \varphi_{He}^{ein}}{\dot{V}_{He}^{ein} * \varphi_{He}^{aus}} = \frac{\varphi_{He}^{ein}}{\varphi_{He}^{aus}} \quad \text{Gleichung 9.7}$$

φ_i^{ein} : Volumenanteil der Komponente i im Eingangsvolumenstrom

φ_i^{aus} : Volumenanteil der Komponente i im Ausgangsvolumenstrom

Umsatz, Selektivität und Ausbeute

Um die Kenngrößen bei den Performanceexperimenten berechnen zu können wird der Volumenkorrekturfaktor herangezogen. Für die Oxidation von Methacrolein ergeben sich folgende Gleichungen:

$$X_{MAC} = 1 - \frac{\varphi_{MAC}^{aus} * F}{\varphi_{MAC}^{ein}} \quad \text{Gleichung 9.8}$$

$$S_{MAA} = \frac{\varphi_{MAA}^{aus} * F - \varphi_{MAA}^{ein}}{\varphi_{MAC}^{ein} - \varphi_{MAC}^{aus} * F} \quad \text{Gleichung 9.9}$$

$$S_{AcOH} = \frac{\varphi_{AcOH}^{aus} * F - \varphi_{AcOH}^{ein}}{\varphi_{MAC}^{ein} - \varphi_{MAC}^{aus} * F} \quad \text{Gleichung 9.10}$$

$$Y_{MAA} = \frac{\varphi_{MAA}^{aus} * F - \varphi_{MAA}^{ein}}{\varphi_{MAC}^{ein}} \quad \text{Gleichung 9.11}$$

$$Y_{AcOH} = \frac{\varphi_{AcOH}^{aus} * F - \varphi_{AcOH}^{ein}}{\varphi_{MAC}^{ein}} \quad \text{Gleichung 9.12}$$

Elementbilanzen

Der Volumenkorrekturfaktor F kann für die Berechnung der Elementbilanzen verwendet werden. Für die Selektivoxidation werden die folgenden Gleichungen verwendet:

$$EB_C = \frac{(4 * \varphi_{MAC}^{aus} + 4 * \varphi_{MAA}^{aus} + 2 * \varphi_{AcOH}^{aus} + \varphi_{CO_2}^{aus} + \varphi_{CO}^{aus}) * F}{(4 * \varphi_{MAC}^{ein} + 4 * \varphi_{MAA}^{ein} + 2 * \varphi_{AcOH}^{ein} + \varphi_{CO_2}^{ein} + \varphi_{CO}^{ein})} \quad \text{Gleichung 9.13}$$

$$EB_H = \frac{(6 * \varphi_{MAC}^{aus} + 6 * \varphi_{MAA}^{aus} + 4 * \varphi_{AcOH}^{aus} + 2 * \varphi_{H_2O}^{aus}) * F}{(6 * \varphi_{MAC}^{ein} + 6 * \varphi_{MAA}^{ein} + 4 * \varphi_{AcOH}^{ein} + 2 * \varphi_{H_2O}^{ein})} \quad \text{Gleichung 9.14}$$

$$EB_O = \frac{(\varphi_{MAC}^{aus} + 2 * \varphi_{MAA}^{aus} + 2 * \varphi_{AcOH}^{aus} + 2 * \varphi_{CO_2}^{aus} + \varphi_{CO}^{aus}) * F}{(\varphi_{MAC}^{ein} + 2 * \varphi_{MAA}^{ein} + 2 * \varphi_{AcOH}^{ein} + 2 * \varphi_{CO_2}^{ein} + \varphi_{CO}^{ein})} \quad \text{Gleichung 9.15}$$

9.5.2. Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Summenformel	Hersteller	Reinheit
Ammoniumheptamolybdat Tetrahydrat	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4 \text{H}_2\text{O}$	Acros Organics	> 99 %
Ammoniummetawolframat Monohydrat	$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \times \text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	< 85 %
Antimon(III)acetat	$\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$	Sigma Aldrich	99,9 %
Borsäure	$\text{B}(\text{OH})_3$	Sigma Aldrich	> 99 %
Essigsäure	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	Acros Organics	99,8 %
Kupfersulfat Pentahydrat	$\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$	Acros Organics	> 99 %
Methacrolein	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$	BASF SE	> 95 % ¹
Methacrylsäure	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	BASF SE	> 95 % ¹
		Sigma Aldrich	99 % ²
Molekularsieb 4Å, Typ 514	-	Carl Roth	
Oxalsäure	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	Acros Organics	98 %
Phenotiazin	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NS}$	Acros Organics	98 % ³
Schwefelsäure	H_2SO_4	Carl Roth	96 %
Tellursäure Dihydrat	$\text{Te}(\text{OH})_6 \times 2 \text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	> 99 %
Vanadylsulfat Pentahydrat	$\text{VO}_2\text{SO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$	Fisher Scientific	97 %

¹=technisch; ²= enthält 250 ppm MEHQ als Inhibitor ³=verwendet als Inhibitor für die Stabilisation der Monomere

9.5.3. Verwendete Reingase

Gas	Summenformel	Hersteller	Reinheit
Helium	He	Westfalen	5.0
Sauerstoff	O ₂	Westfalen	3.5
Stickstoff	N ₂	Linde	-/- ¹
Wasserstoff	H ₂	Westfalen	5.0

¹=kaltvergast, aus der Institutsversorgung

9.5.4. Verwendete Prüfgasgemische zur Kalibrierung des Prozessmassenspektrometers ‚GAM400‘

Prüfgasgemisch	Zusammensetzung	Hersteller	Reinheit
Kohlenstoffdioxid in Helium	4,00 % CO ₂ in He	Westfalen	3.8 in He 5.0
Kohlenstoffmonoxid in Helium	4,00 % CO in He	Westfalen	3.8 in He 5.0
Sauerstoff in Helium	10,00 % O ₂ in He	Westfalen	4.0 in He 5.0
Wasserstoff in Helium	7,00 % H ₂ in He	Westfalen	5.0 in He 5.0

9.5.5. Ermittelte Kalibrierfaktoren für Messungen mit dem Massenspektrometer

K / (m/z) ¹	2	4	18	28	32	44	60	70	86
CO	0	0	0	2,009	0	0	0	0	0
CO₂	0	0	0	0,1433	0	1,808	0	0	0
H₂O	0	0	1,395	0	0	0	0	0	0
O₂	0	0	0	0	1,564	0	0	0	0
H₂	4,639	0	0	0	0	0	0	0	0
He	0	1	0	0	0	0	0	0	0
MAC	0	0	0	0,04787	0,03777	0	0	0,8234	0
MAA	0	0	0	0	0	0,09902	0	0	0,5291
AcOH	0	0	0,05777	0,06844	0	0,1056	0,5179	0	0

¹=Aufgetragen sind die Komponenten (K) gegen die „Masse zu Ladungsverhältnisse“ (m/z) mit den ermittelten Kalibrierfaktoren.

9.5.6. Photoelektronenspektren

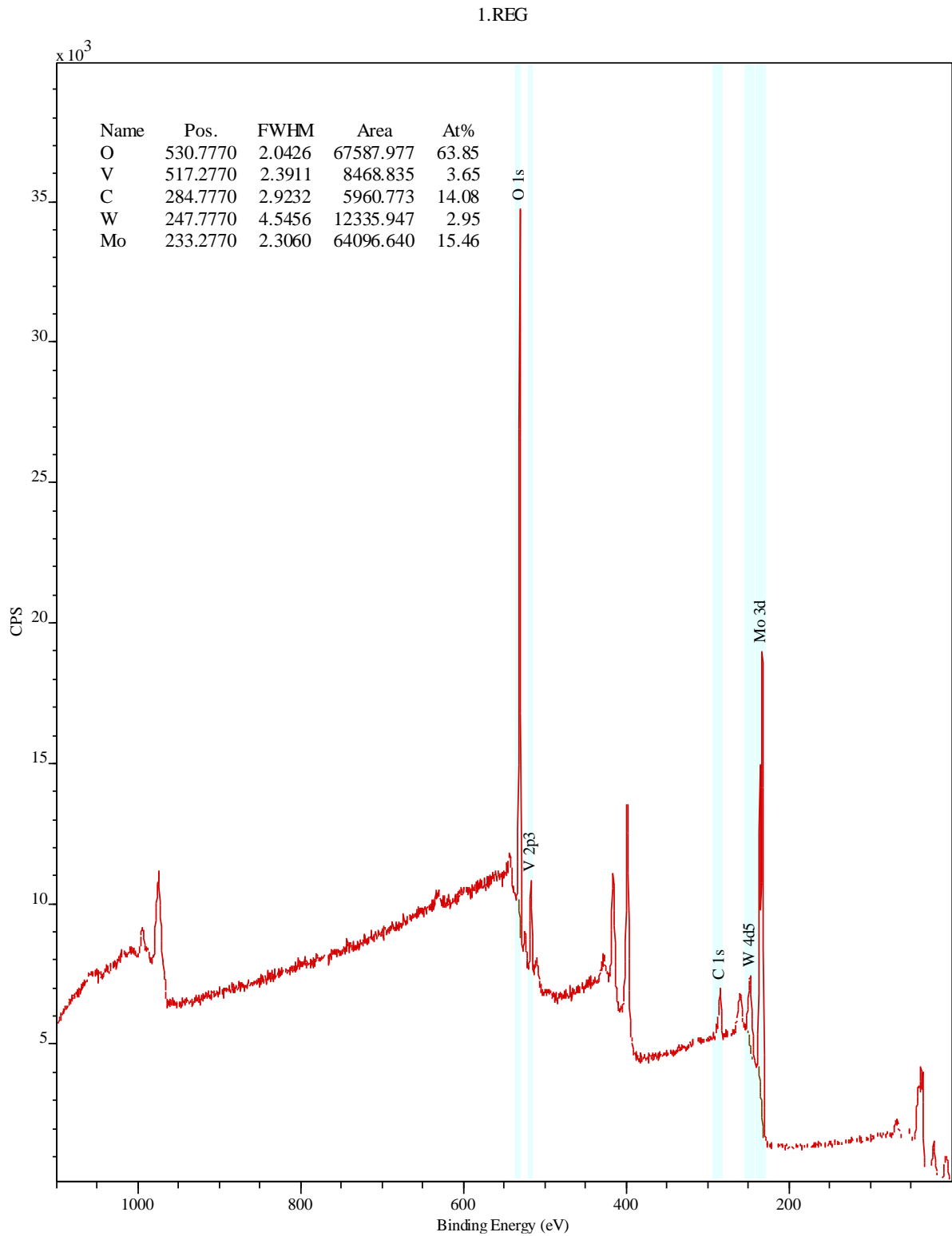


Abbildung 9-1: HT1008AB

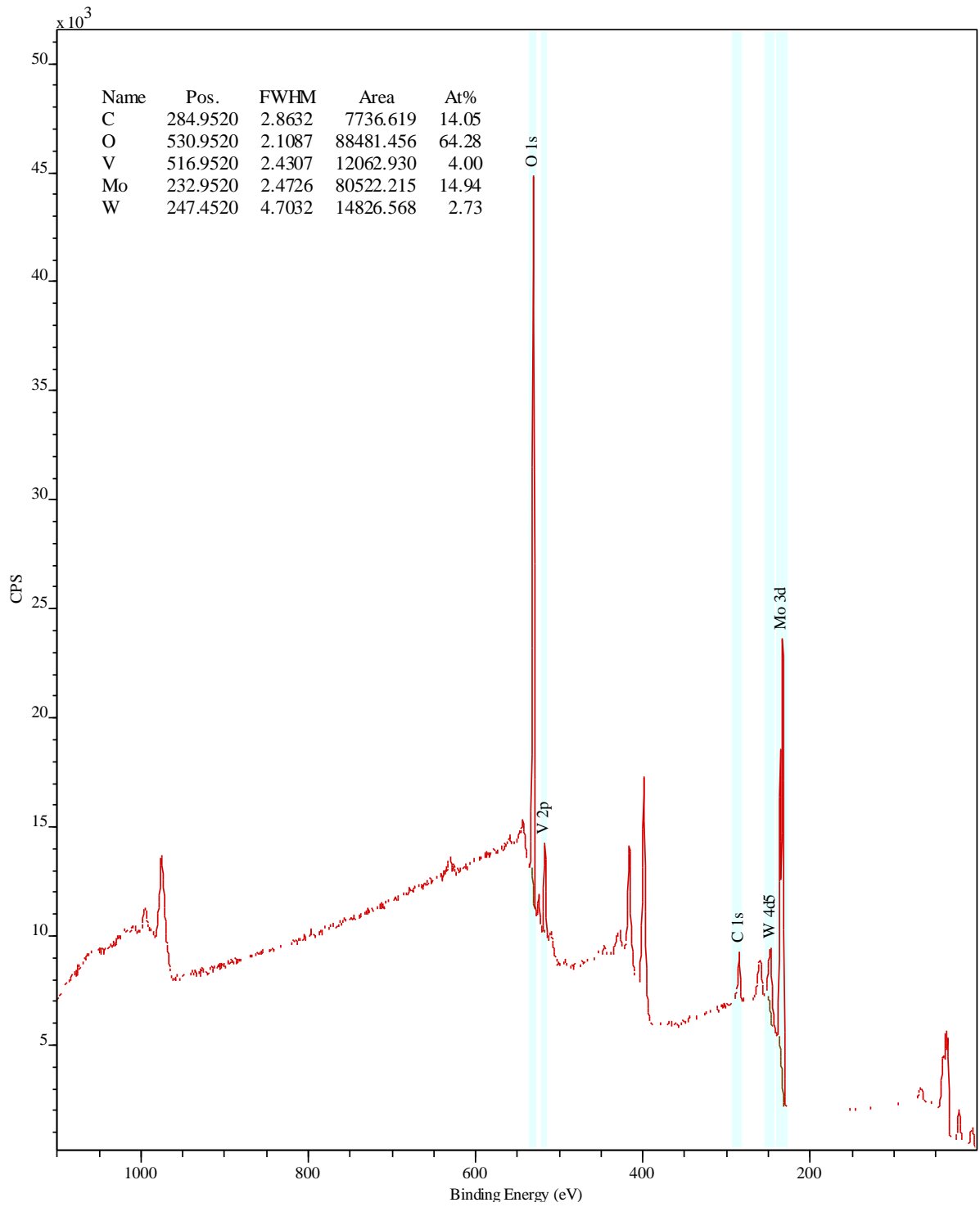


Abbildung 9-2: HT1407A.

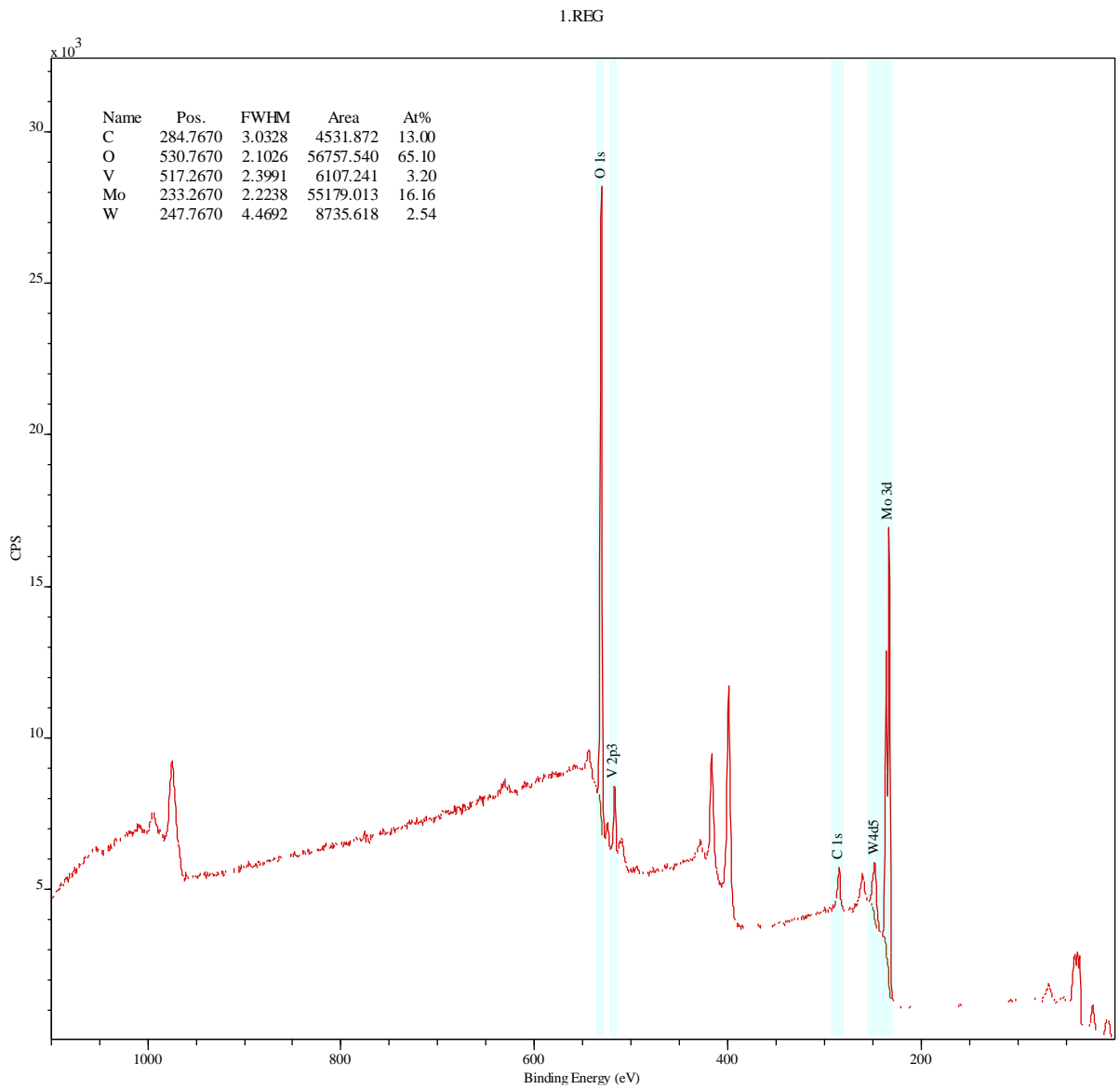


Abbildung 9-3: HT1407B.

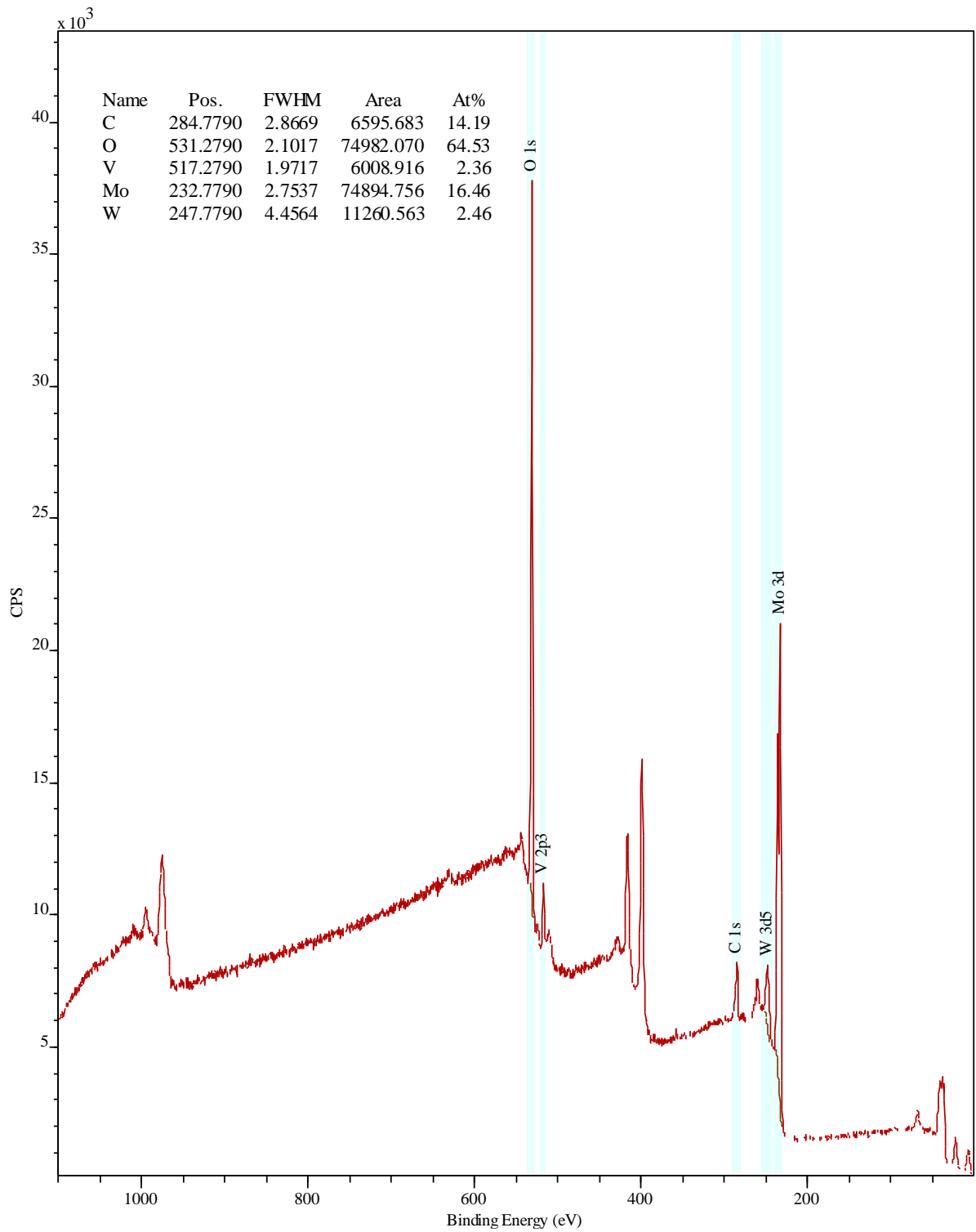


Abbildung 9-4: HT1708A.

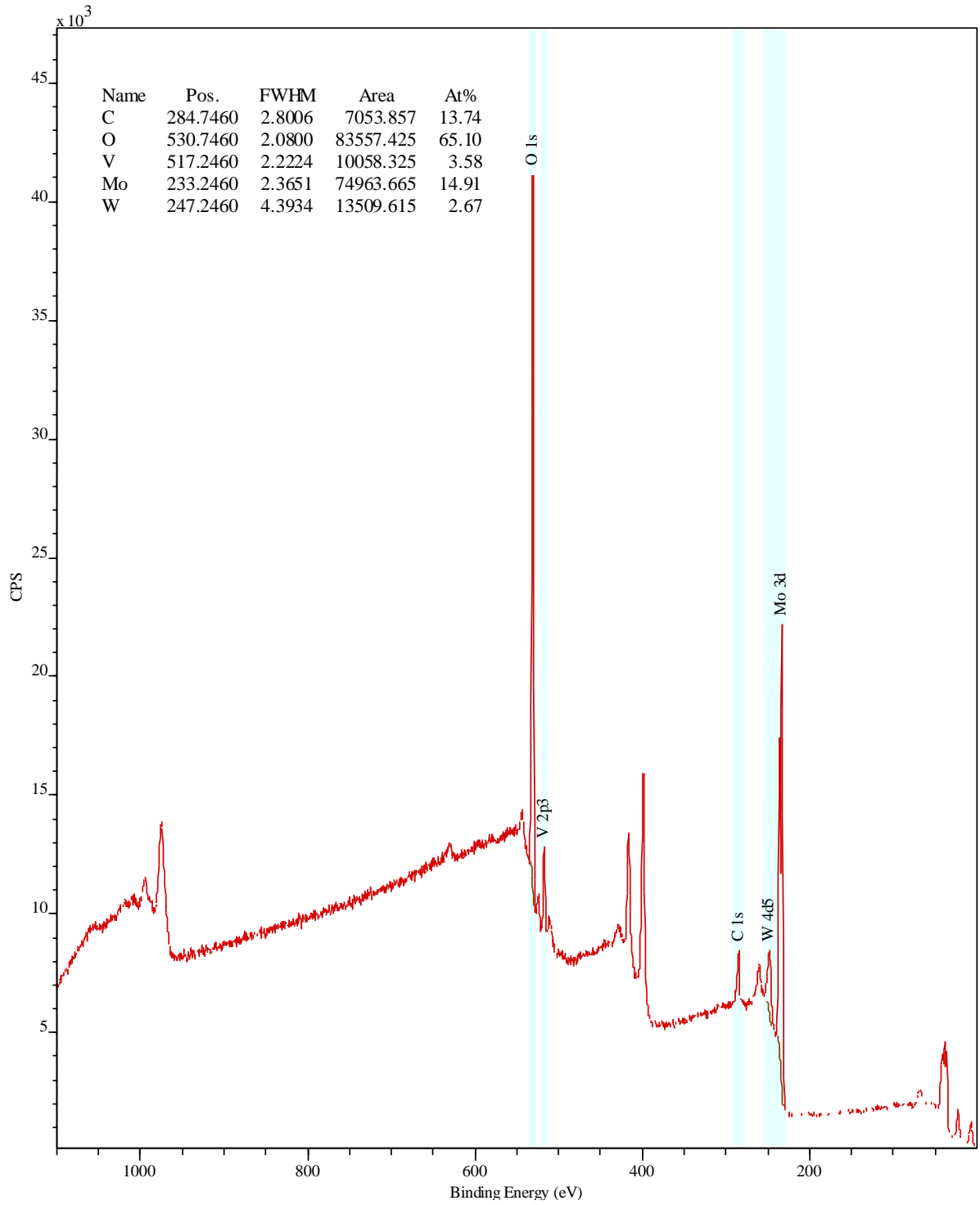


Abbildung 9-5: HT1807B.

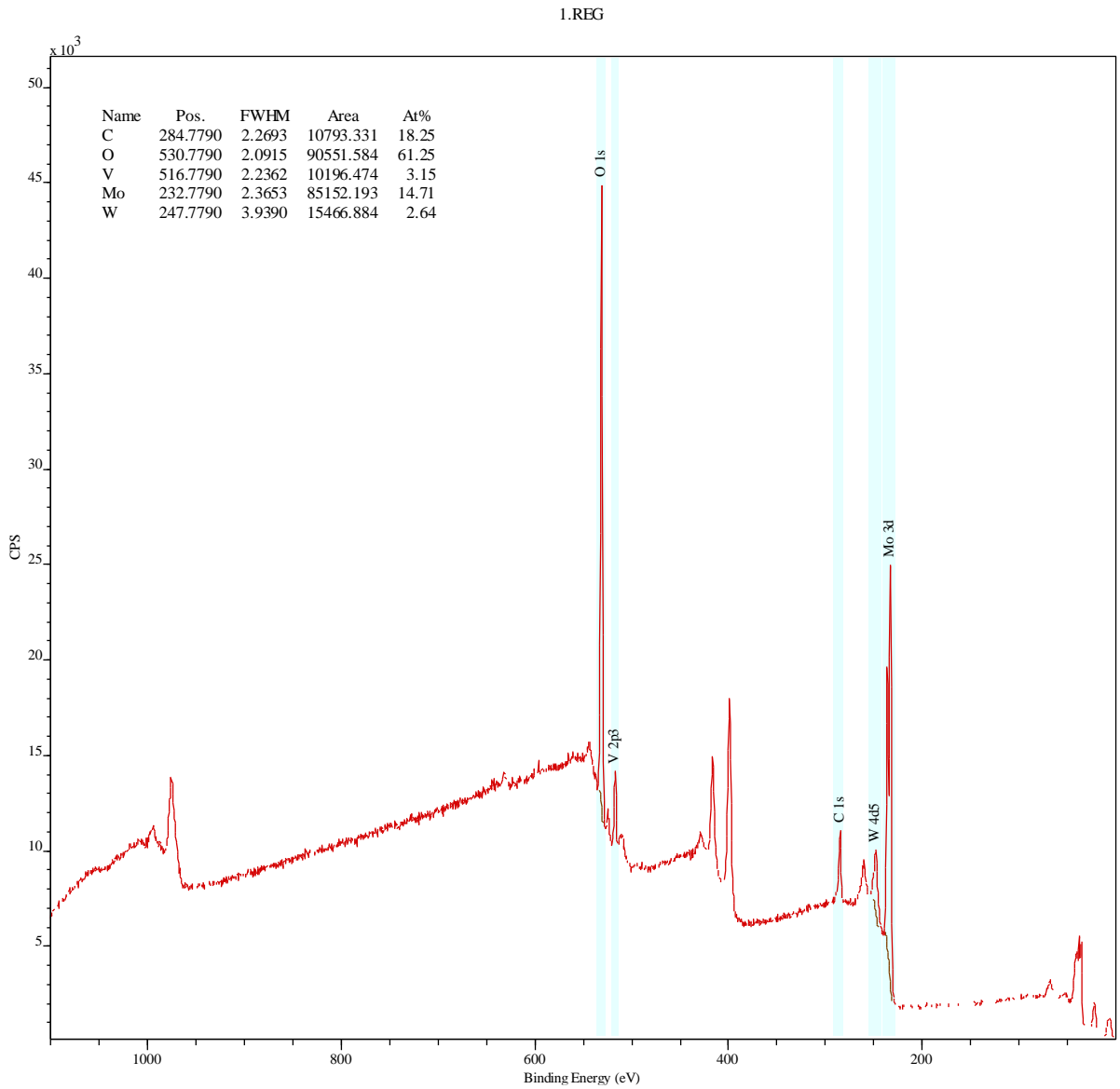


Abbildung 9-6: HT2208A.

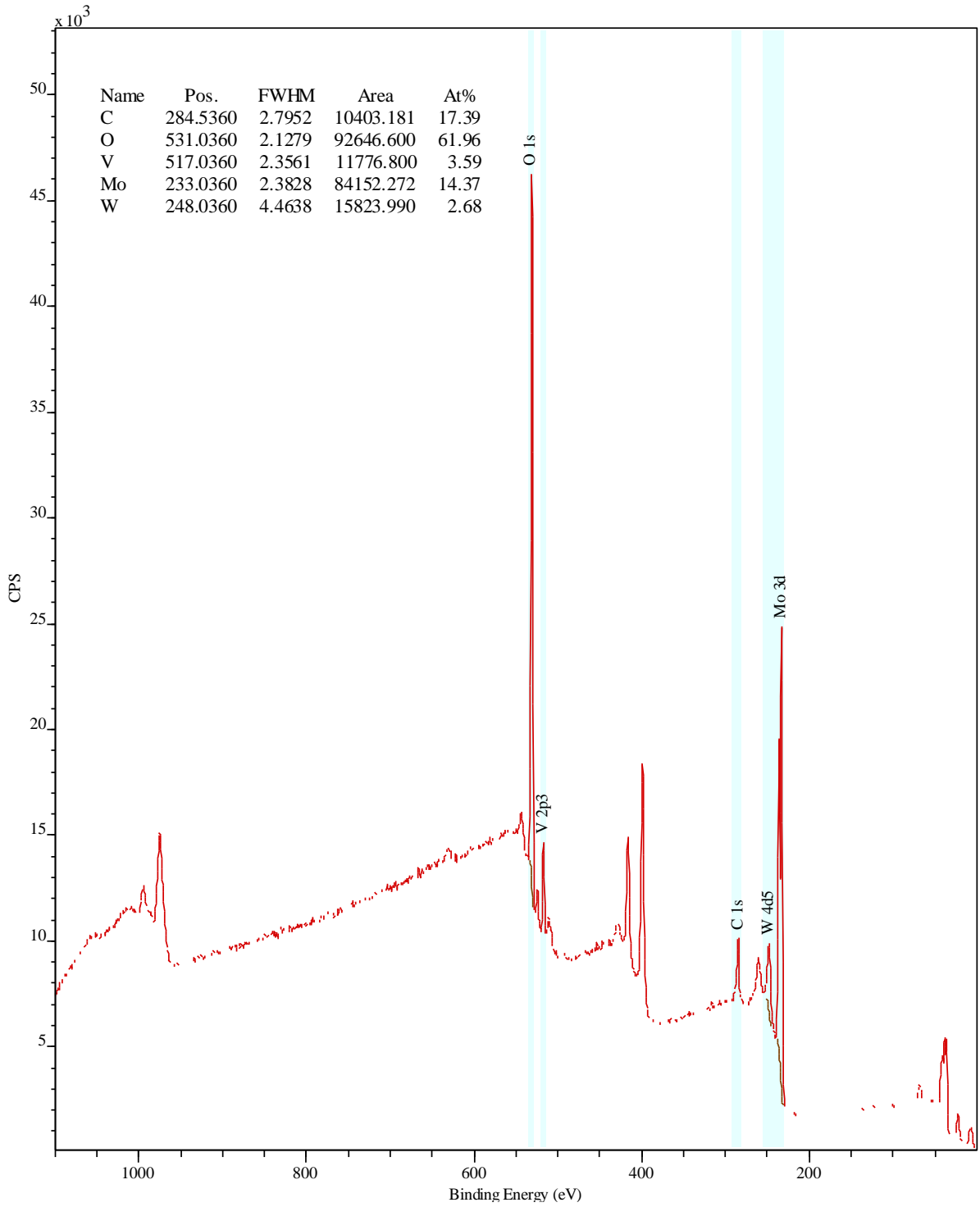


Abbildung 9-7: HT2408A.

9.5.7. Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen

Auf den folgenden Seiten sind zusätzliche Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der Katalysatorproben aus der Reproduktionsreihe (Kapitel 6.1.1) gezeigt. Dabei werden eine Übersichtsaufnahme und eine Detailaufnahme mit Abmessungen derselben Probe auf einer Seite dargestellt.

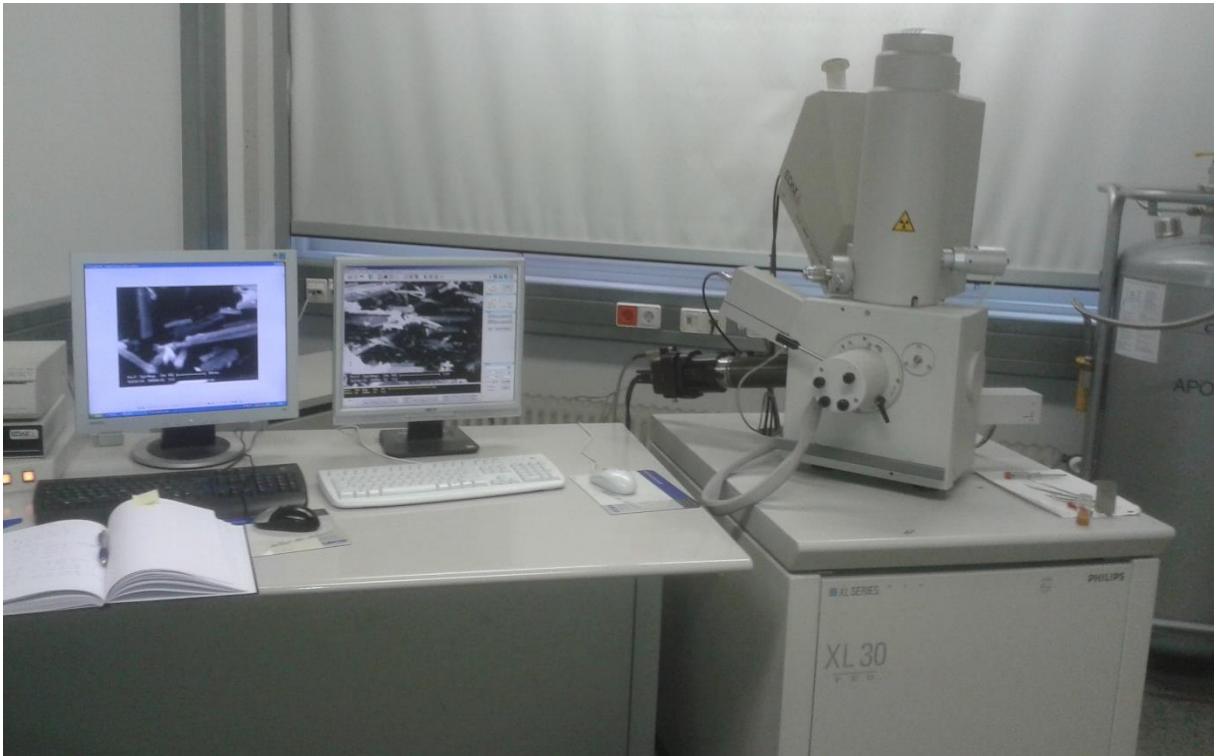


Abbildung 9-8: Das verwendete Rasterelektronenmikroskop Philips XL30 FEG am Fachbereich Materialwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt.

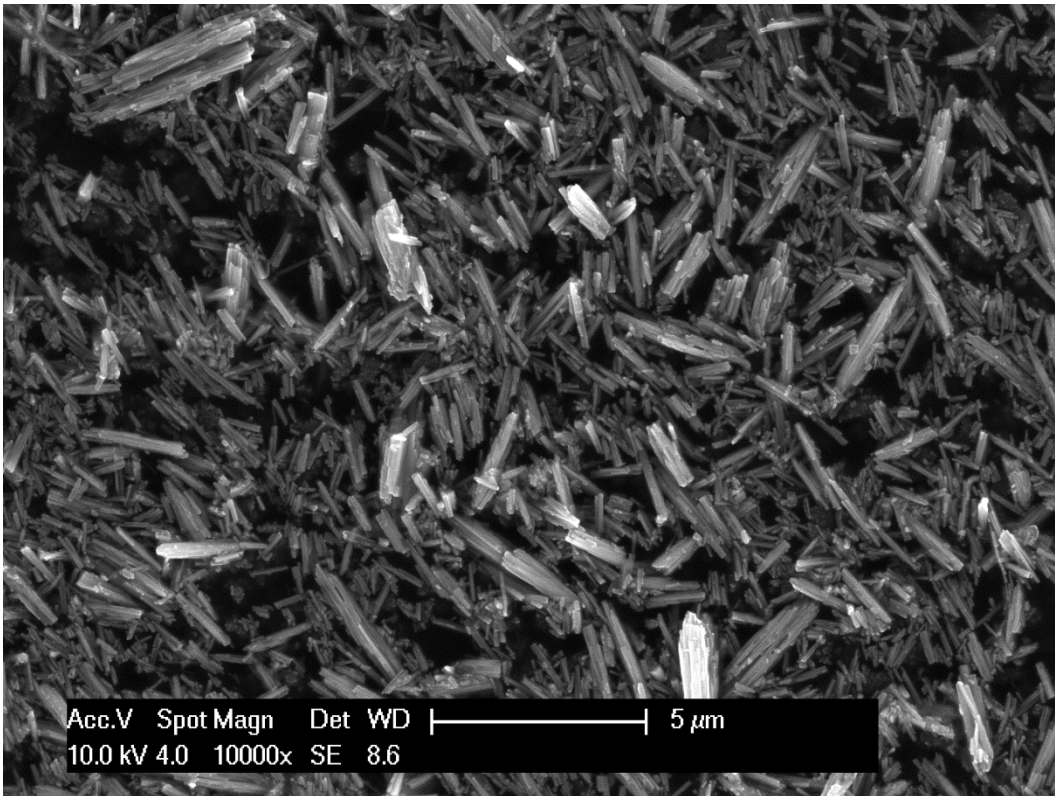


Abbildung 9-9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe; Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ pH=2,0 und spezifischer Oberfläche(BET)= $45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (HT2906A)

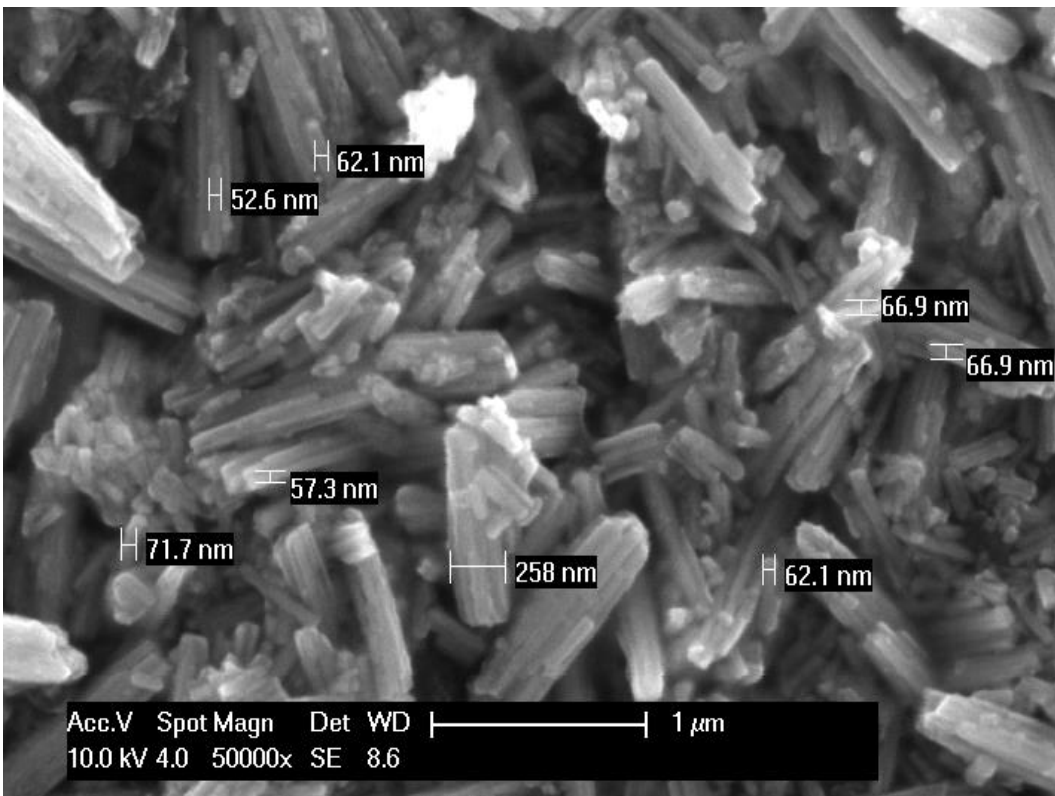


Abbildung 9-10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe; Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ pH=2,0 und spezifischer Oberfläche(BET)= $45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (HT2906A). Die Beschriftungen innerhalb der Abbildung stellen die Querabmessungen der Rods dar.

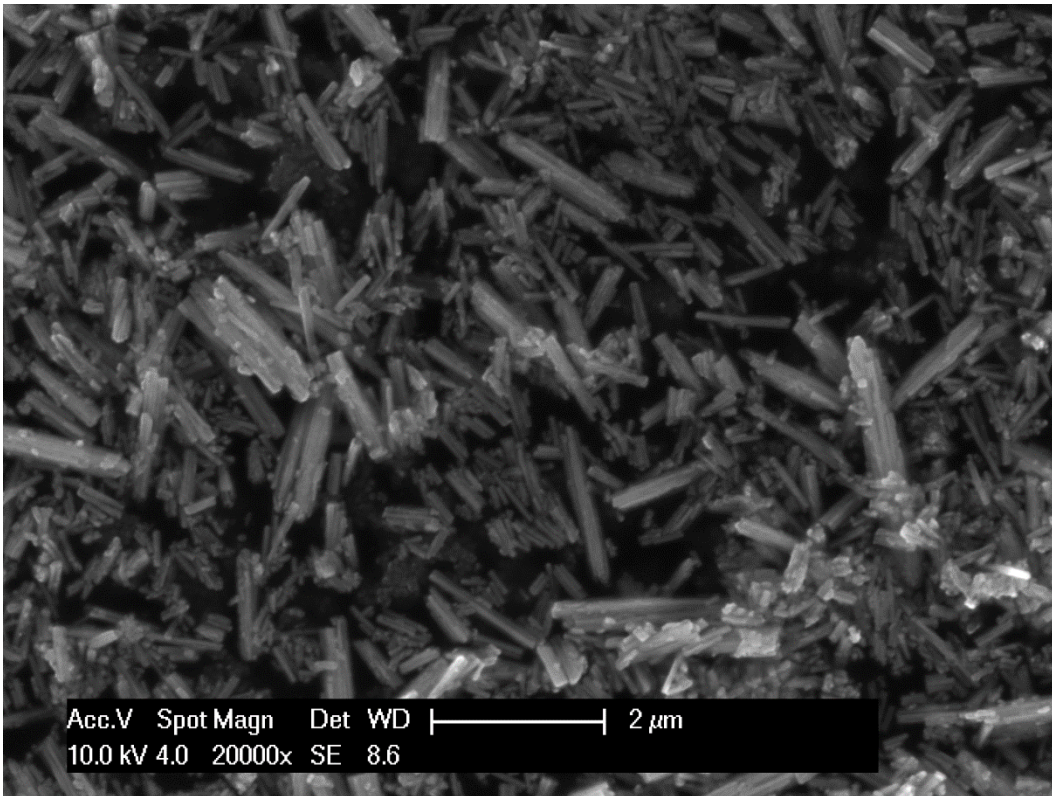


Abbildung 9-11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe; Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ pH=2,0 und spezifischer Oberfläche(BET)= $34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (HT2906B)

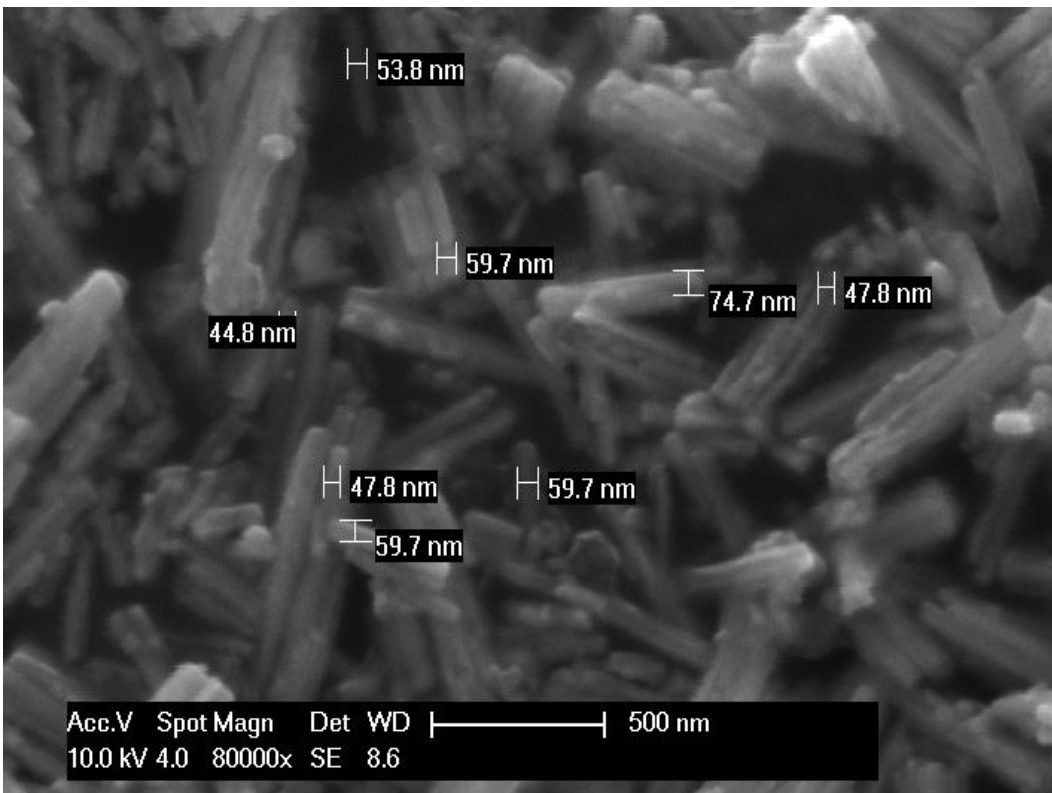


Abbildung 9-12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe; Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ pH=2,0 und spezifischer Oberfläche(BET)= $34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (HT2906B). Die Beschriftungen innerhalb der Abbildung stellen die Querabmessungen der Rods dar.

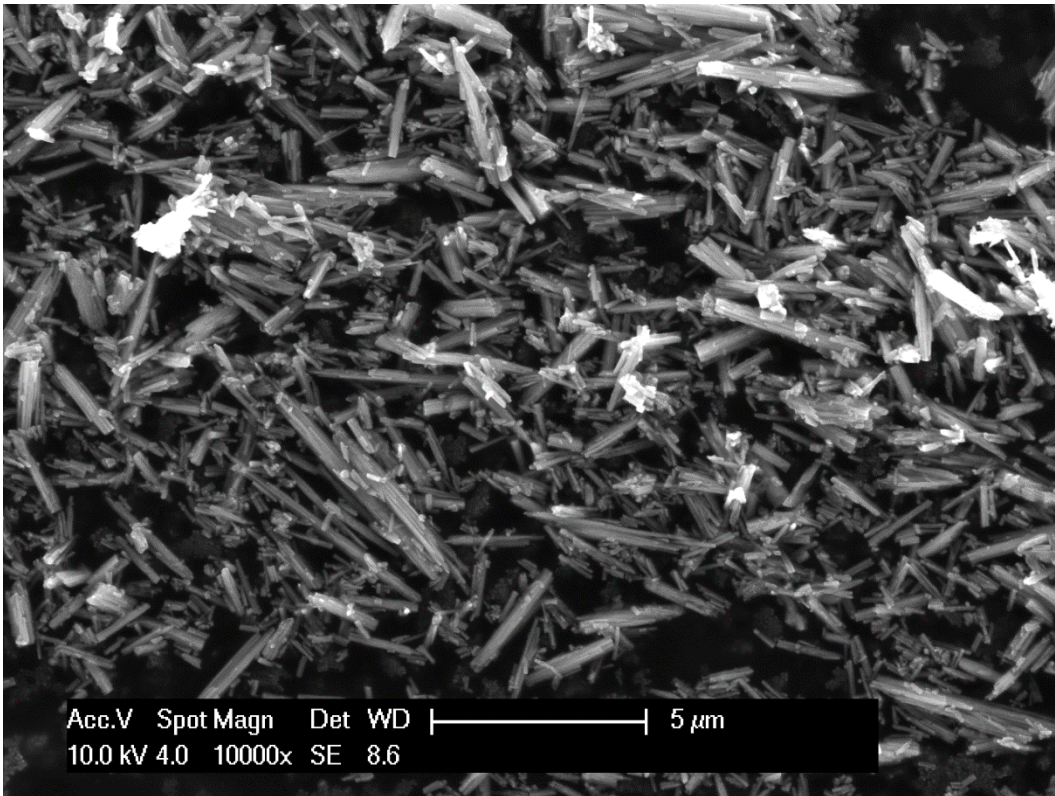


Abbildung 9-13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe; Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ pH=2,0 und spezifischer Oberfläche(BET)= $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (HT0407A)

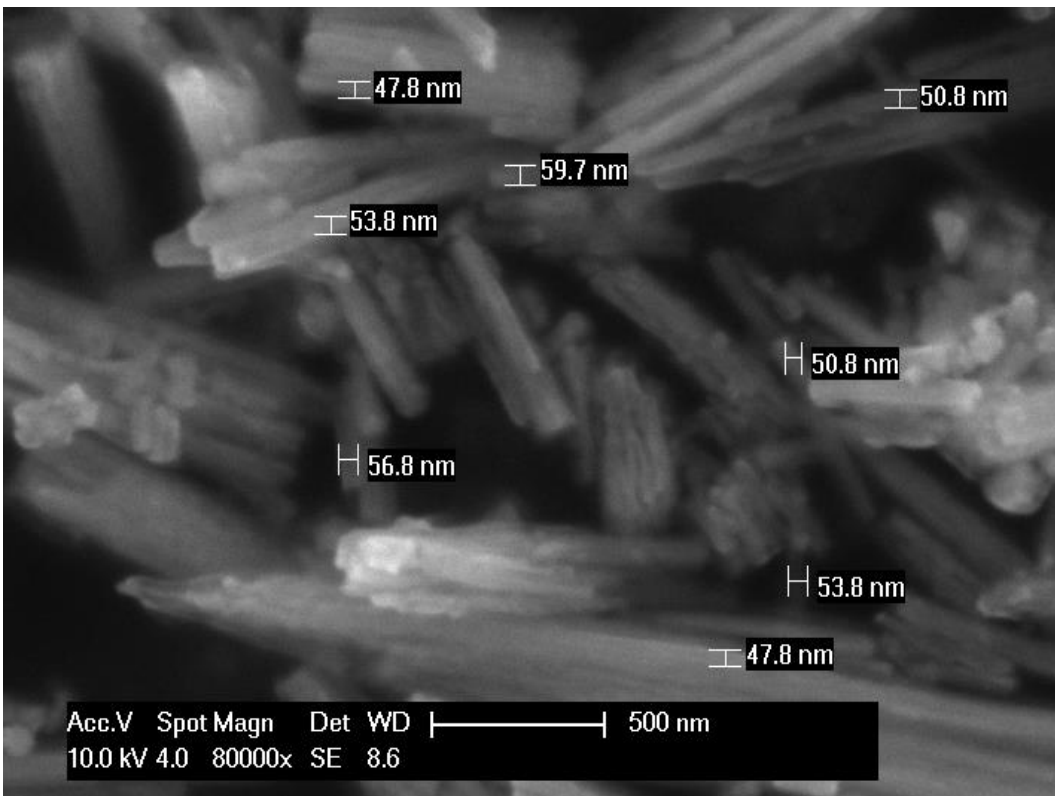


Abbildung 9-14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe; Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ pH=2,0 und spezifischer Oberfläche(BET)= $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (HT0407A). Die Beschriftungen innerhalb der Abbildung stellen die Querabmessungen der Rods dar.

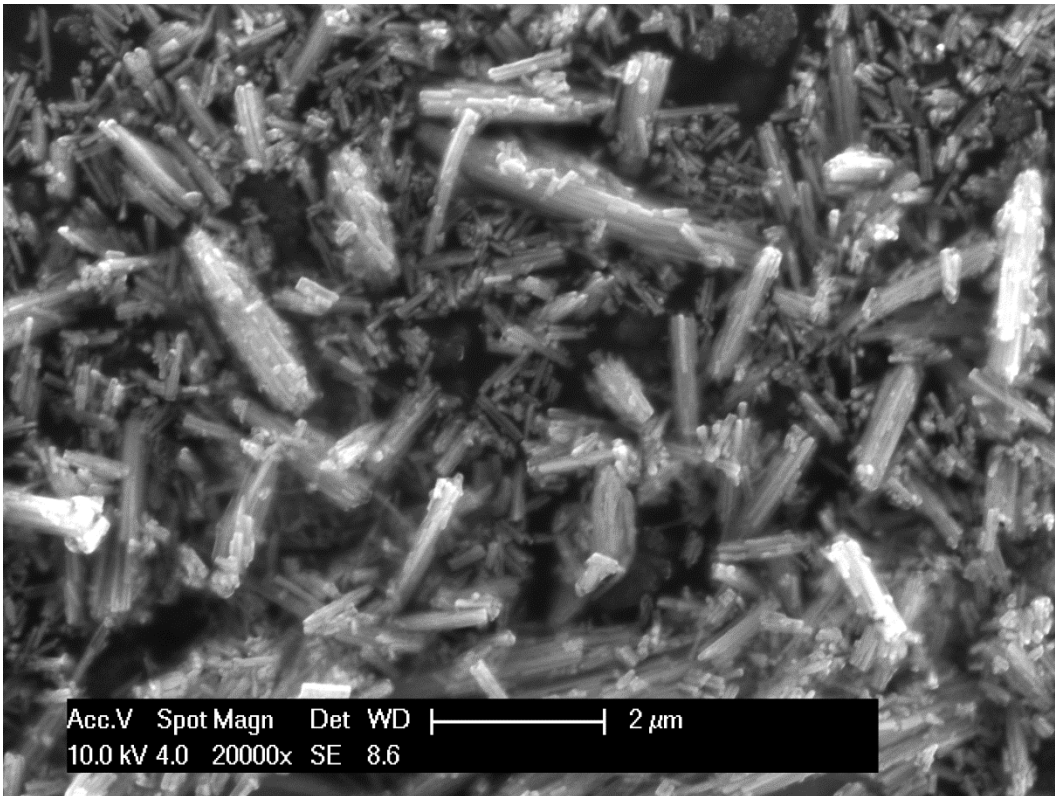


Abbildung 9-15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe; Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ pH=2,0 und spezifischer Oberfläche(BET)= $45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (HT0707B)

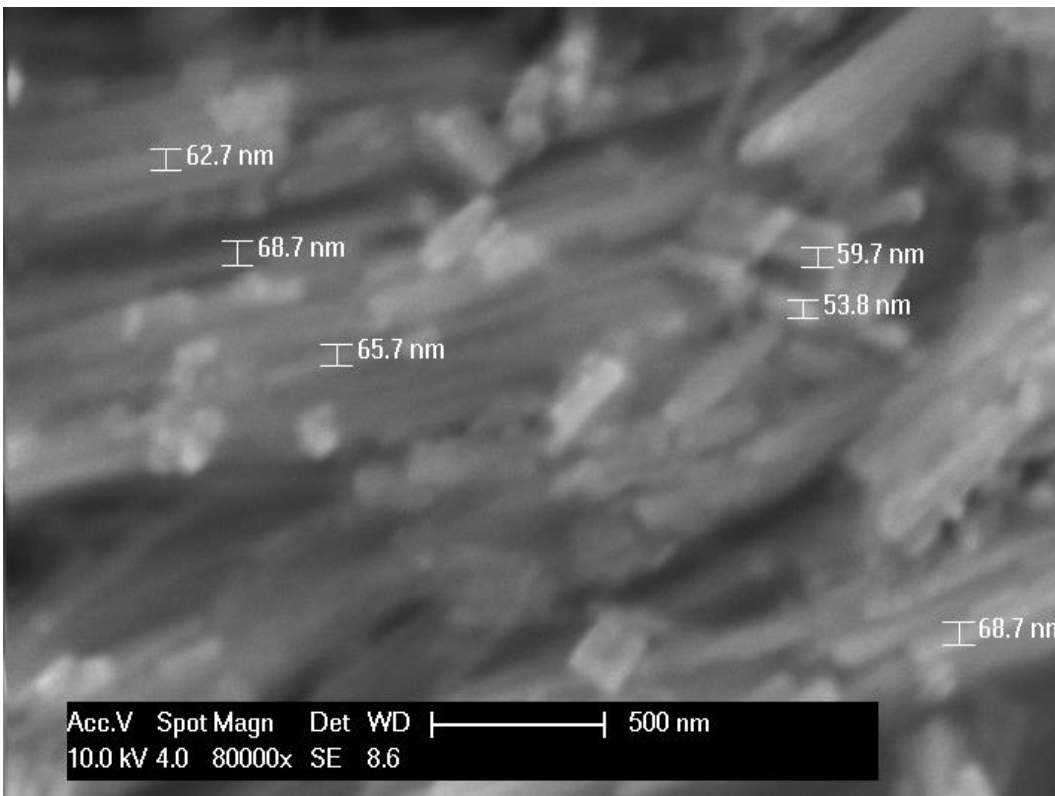


Abbildung 9-16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe; Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ pH=2,0 und spezifischer Oberfläche(BET)= $45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (HT0707B). Die Beschriftungen innerhalb der Abbildung stellen die Querabmessungen der Rods dar.

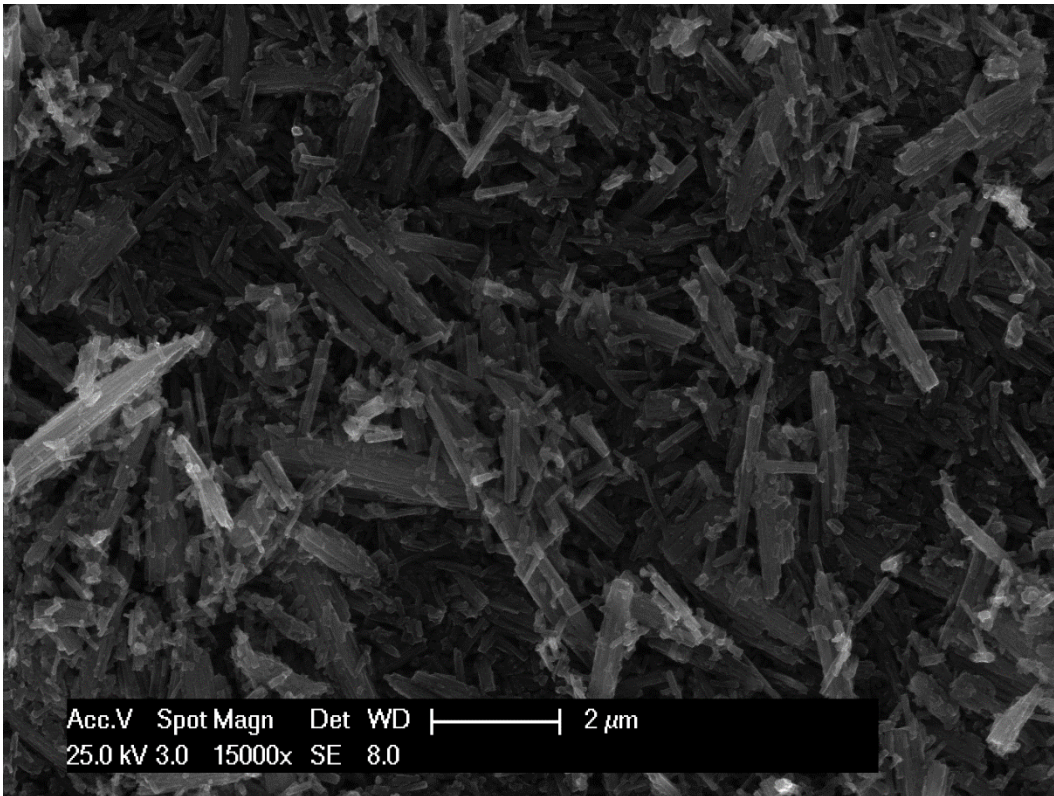


Abbildung 9-17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe; Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ pH=2,0 und spezifischer Oberfläche(BET)= $38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (HT0808A)

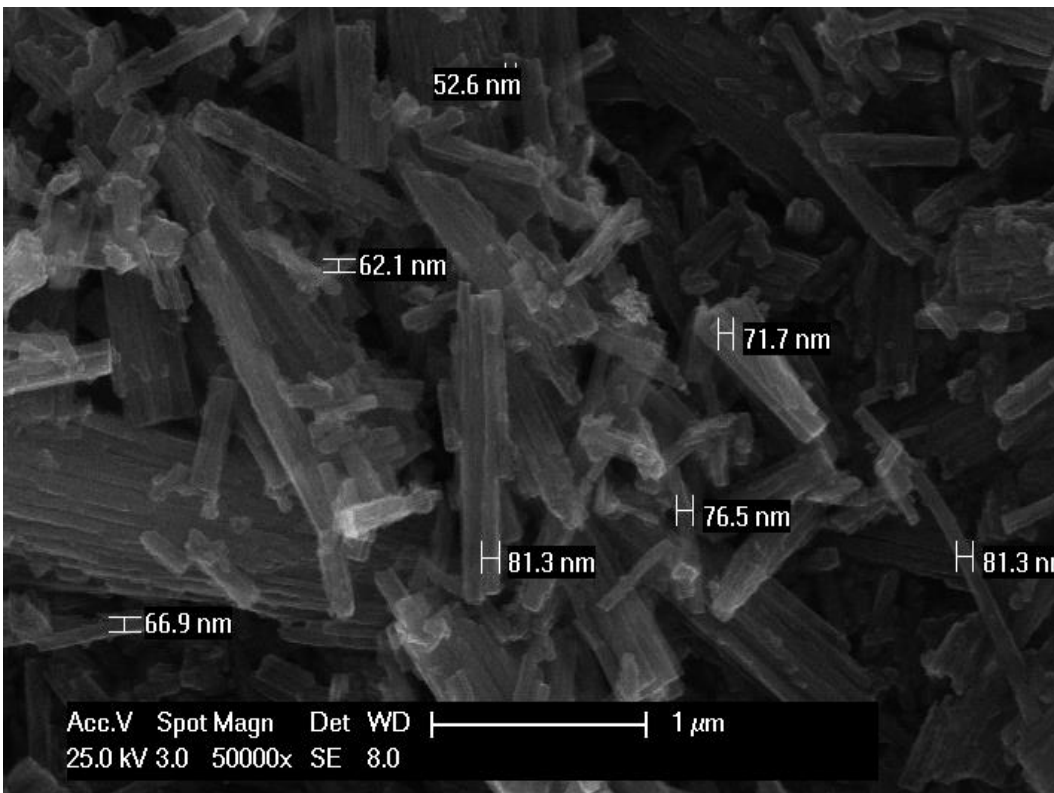
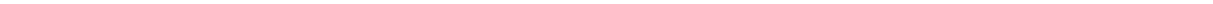


Abbildung 9-18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe; Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ pH=2,0 und spezifischer Oberfläche(BET)= $38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (HT0808A). Die Beschriftungen innerhalb der Abbildung stellen die Querabmessungen der Rods dar.



9.5.8. Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen

Auf den folgenden Seiten sind zusätzliche Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen der Katalysatorproben aus dem Abschnitt der Materialcharakterisierung (Kapitel 6.2) gezeigt.

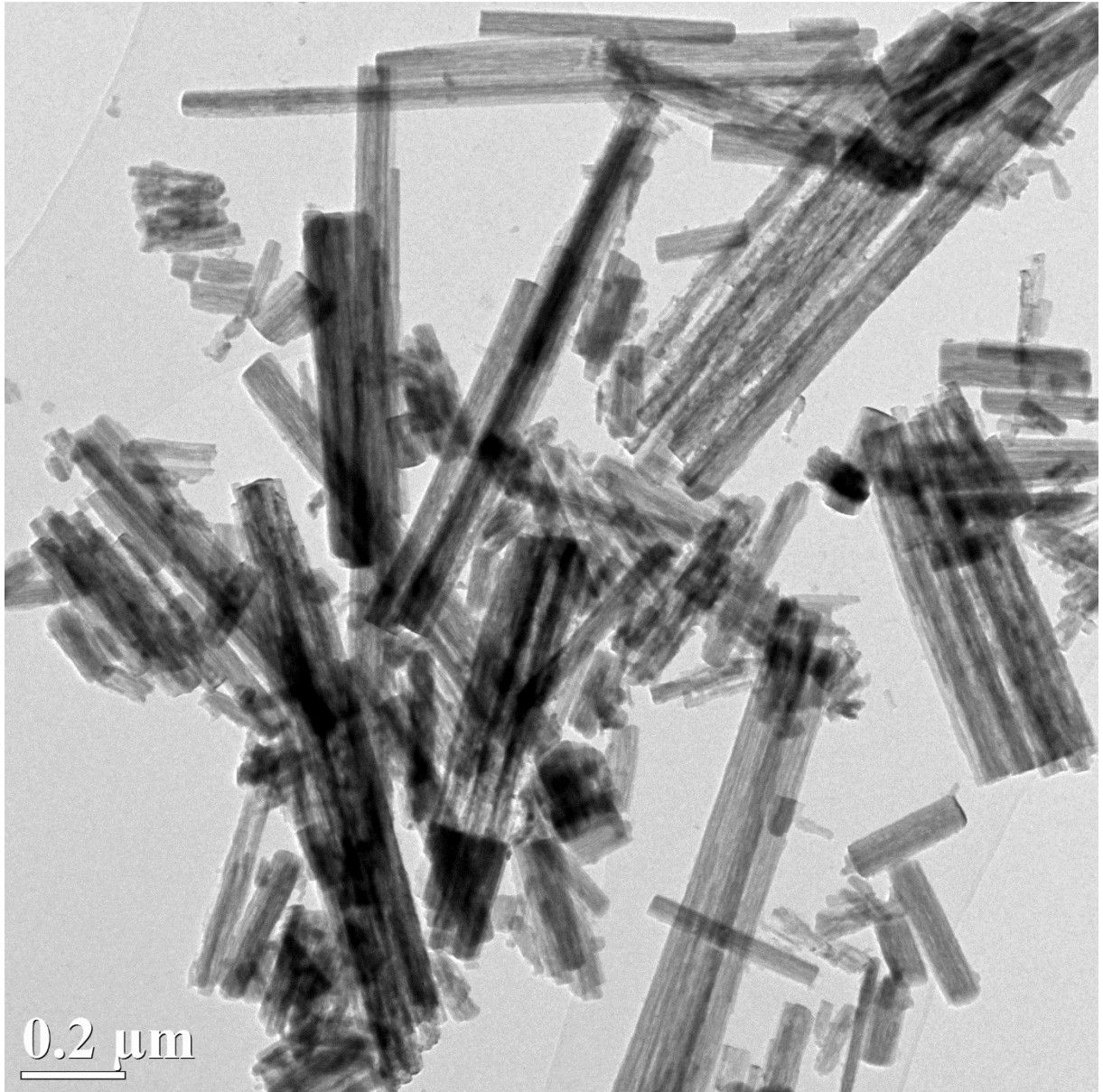


Abbildung 9-19: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 10.000-facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$.

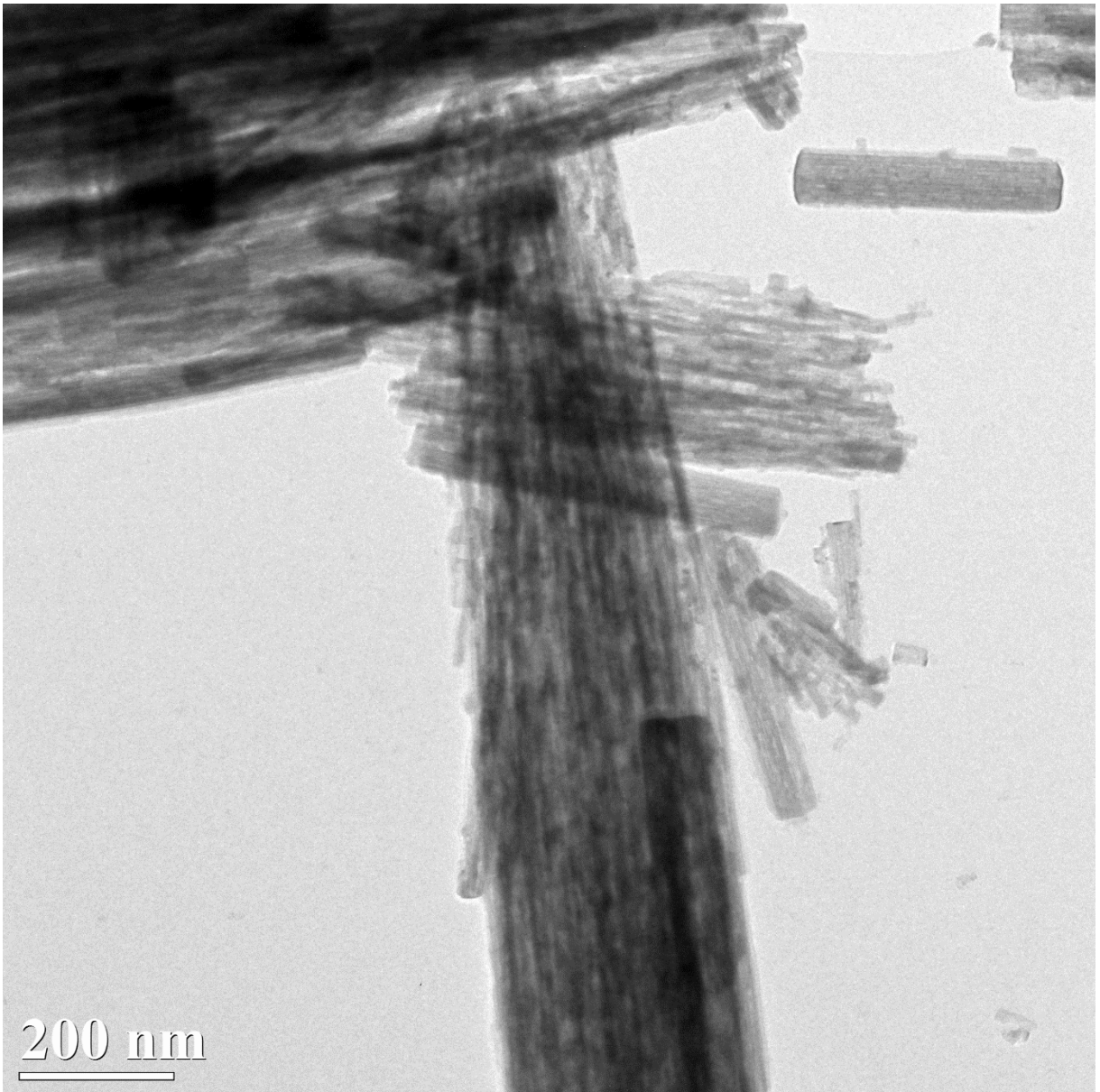


Abbildung 9-20: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 15.000-facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$.

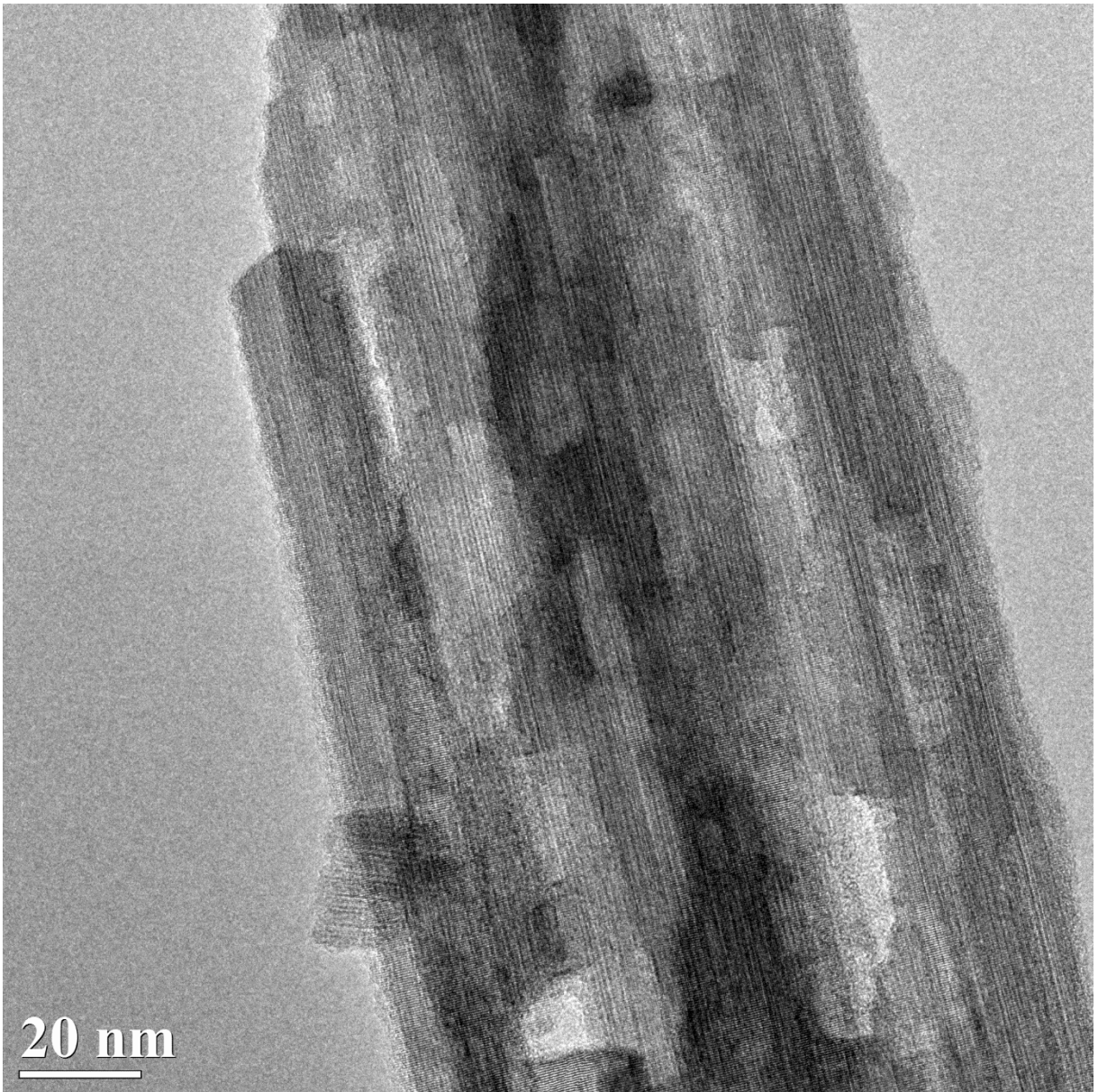


Abbildung 9-21: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 120.000-facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$.

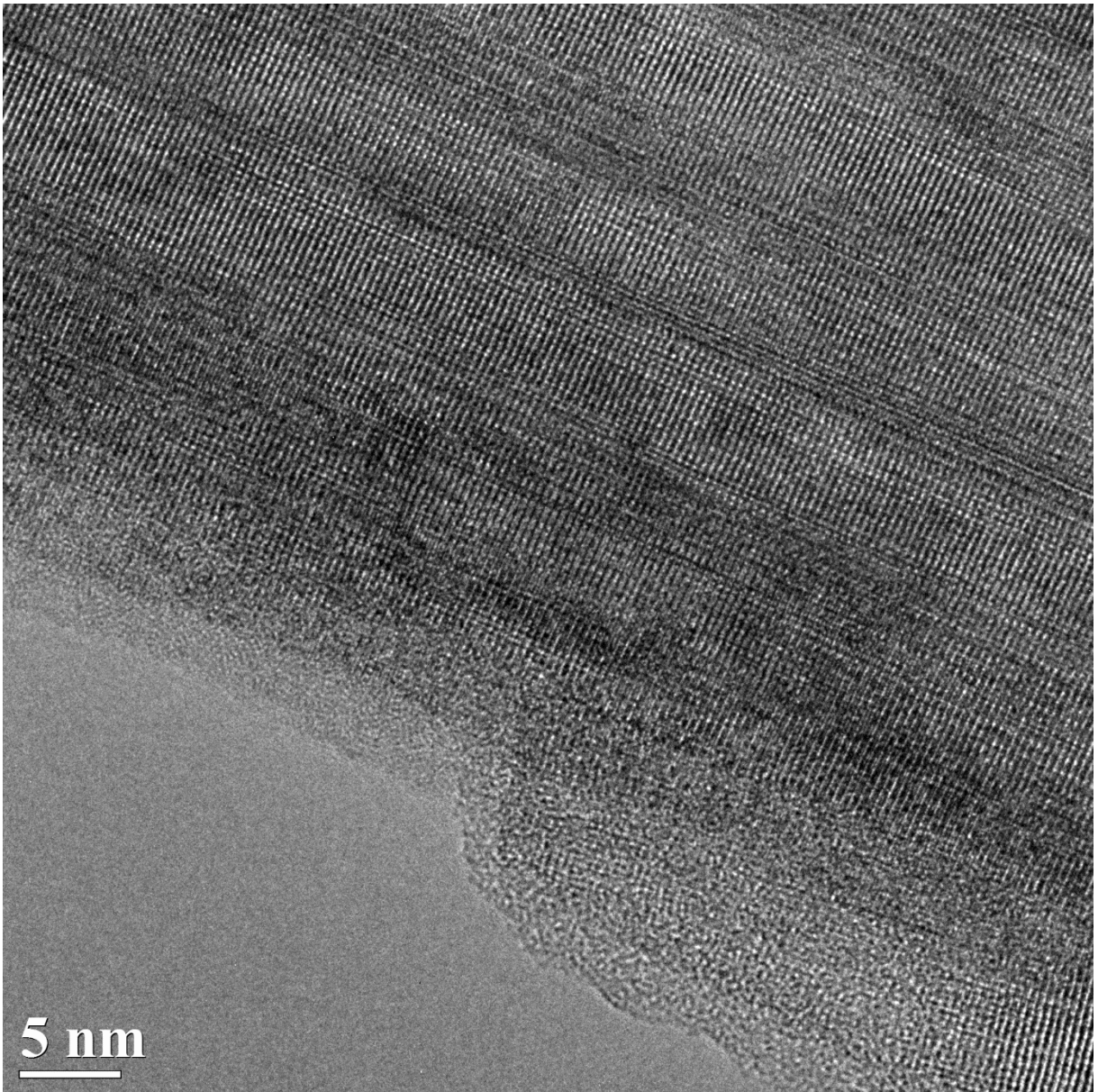


Abbildung 9-22: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 400.000-facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$.

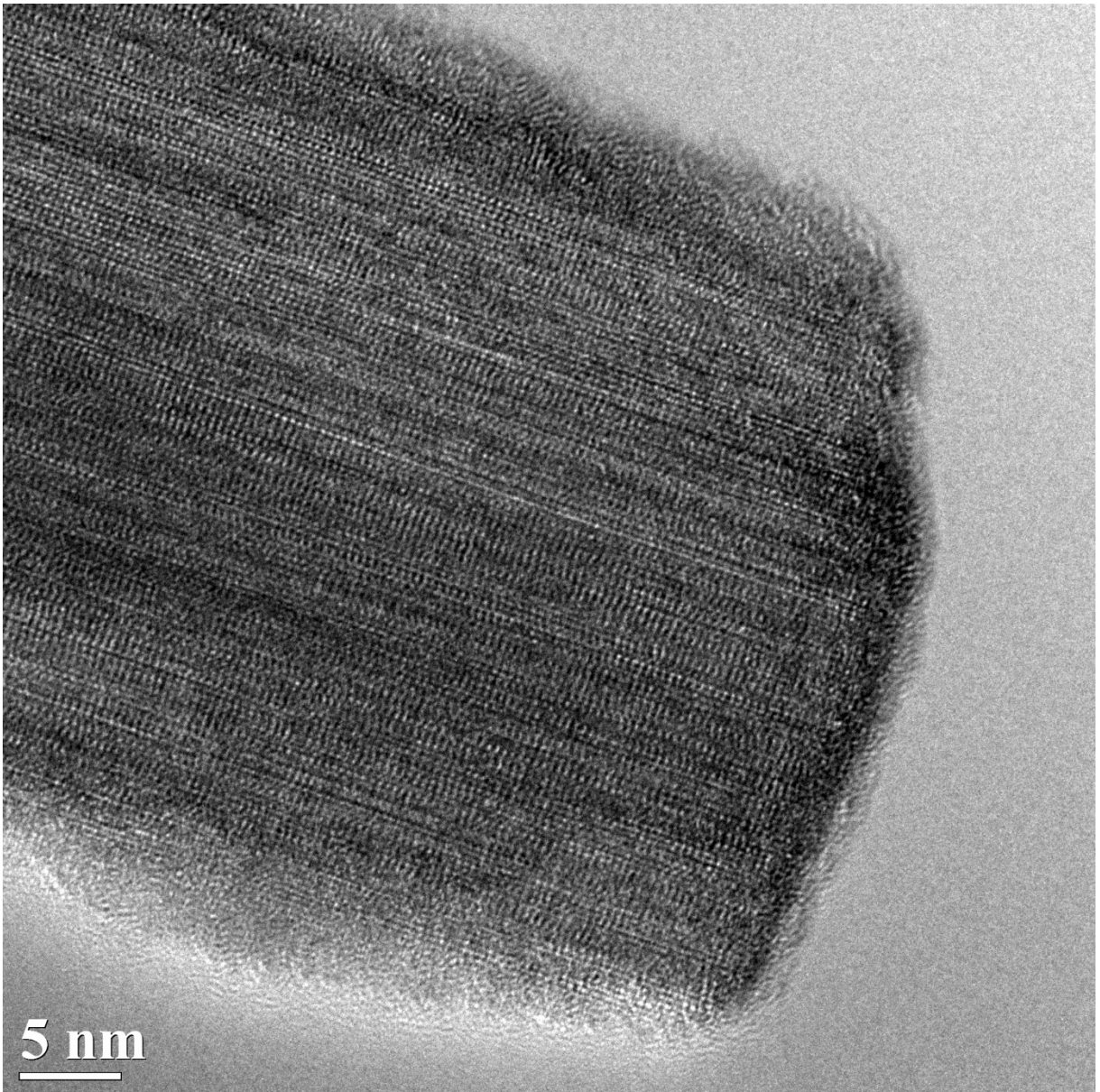


Abbildung 9-23: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 400.000-facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$.

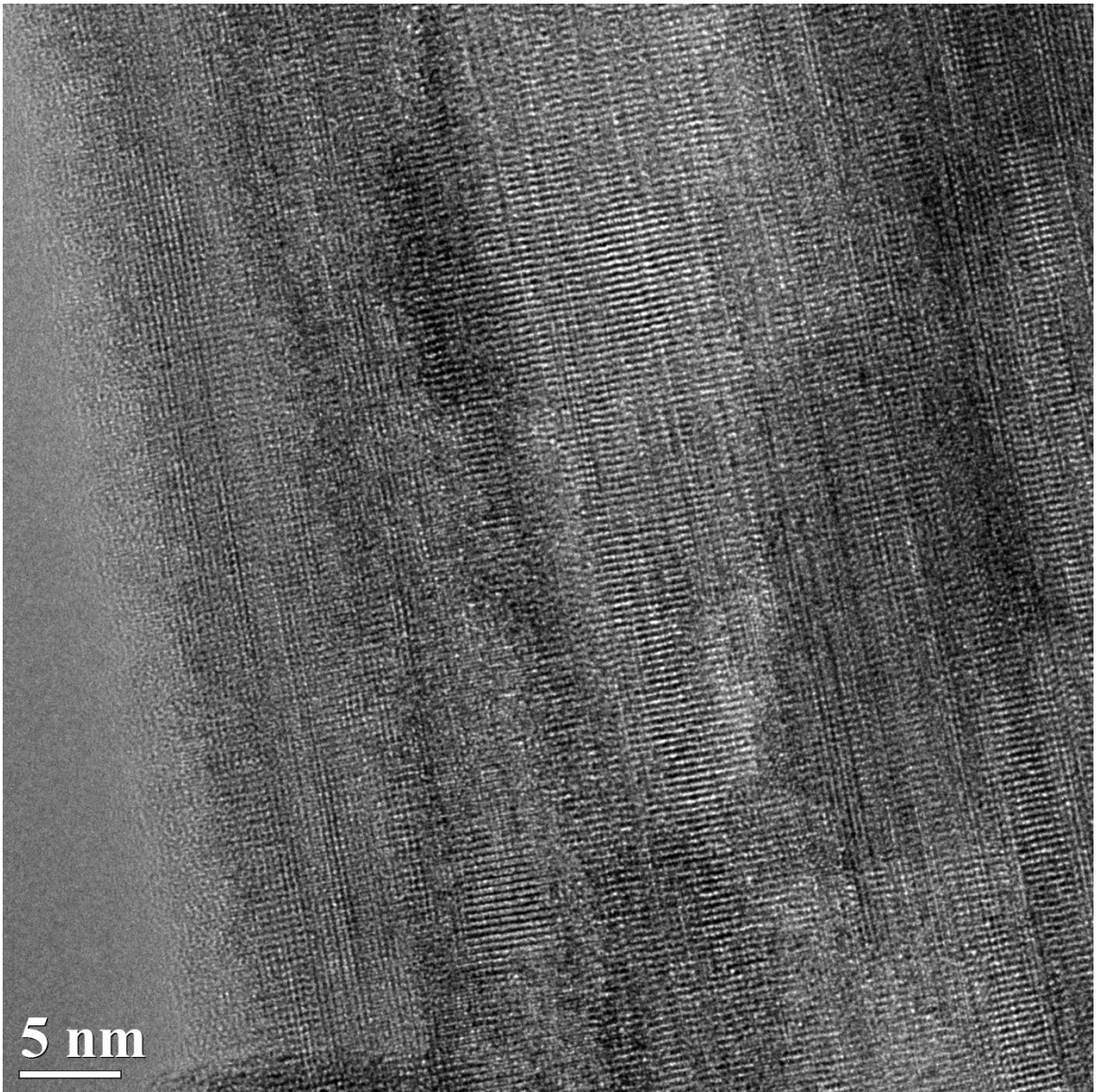


Abbildung 9-24: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 400.000-facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$.

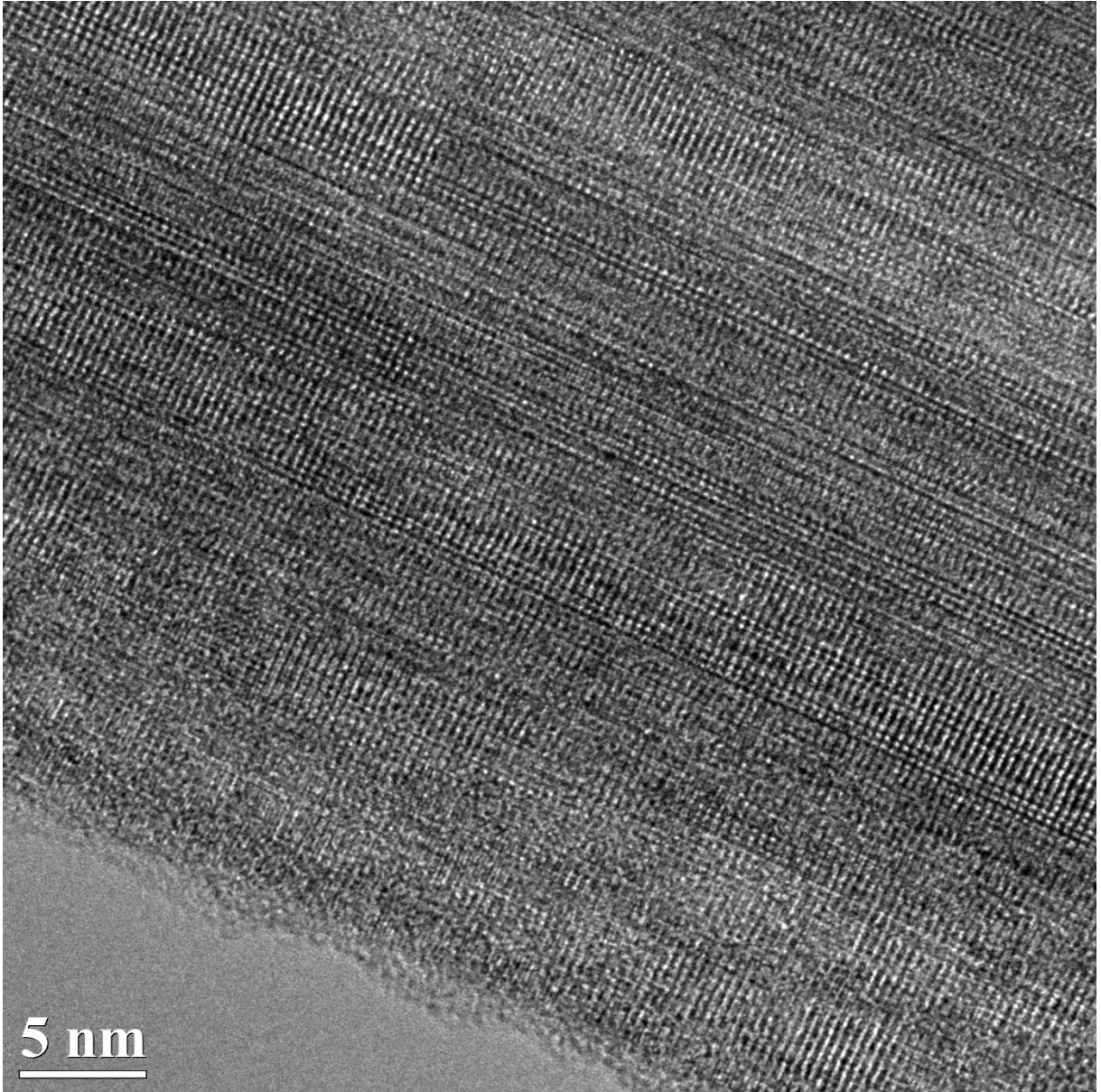
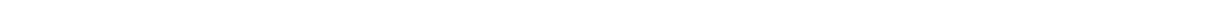


Abbildung 9-25: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe, as prepared, mit 500.000-facher Vergrößerung. Hydrothermal synthetisiertes Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ $\text{pH}=2,0$.



Erklärungen laut Promotionsordnung

§8 Abs. 1 lit. c PromO

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d PromO

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuches mitzuteilen.

§9 Abs. 1 PromO

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 PromO

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, 08. März 2022
