

---

## A Literaturverzeichnis

A.B. Anderson, D.W. Ewing, Y. Kim, R.K. Grasselli, J.D. Burrington, J.F. Brazdil, *J.Catal.* **1985**, 96, 222.

M. Akimoto, H. Ikeda, A. Okabe, E. Echigoya, *J.Catal.* **1984**, 89, 196.

T.V. Andrushkevich, L.M. Plyazova, T.G. Kuznetsova, V.M. Bondareva, T.P. Gorshkova, I.P. Olenkova, N.I. Lebedeva, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1979**, 12, 463.

T.V. Andrushkevich, V.M. Bondareva, G.Y. Popova, L.M. Plyasova, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1992**, 72, 91.

T.V. Andrushkevich, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1993**, 35, 213.

T.V. Andrushkevich, *Kinet. Katal.* **1997**, 38, 266.

P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlag, Weinheim, **1990**.

BASF AG, DE-Patent 2241714, **1974**.

BASF AG, US 4.408.079, **1983**.

BASF AG, US 4.496.770, **1985**.

BASF AG, European-Patent 0017000, **1980**.

S. Berndt, D. Herein, F. Zemlin, E. Beckmann, G. Weinberg, J. Schütze, G. Mestl, R. Schlögl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**, 102, 763.

M.M. Bettahar, G. Costentin, L. Savary, J.C. Lavalley, *Appl. Catal. A* **1996**, 45, 1.

A. Bielanski, J. Haber, *Oxygen in Catalysis*, Marcel Dekker, New York, **1991**.

R. Böhling, Dissertation, TU-Darmstadt, **1997**.

M Boudart, *Kinetics of Chemical Processes*, Prentice-Hall, New York, **1968**.

J.F. Brazdil, D.D. Suresh, R.K. Grasselli, *J. Catal.* **1980**, 66, 347.

- 
- S. Breiter, M. Estenfelder, H.-G. Lintz, A. Tenten, H. Hibst, *Appl. Catal. A* **1996**, 134, 81.
- K. Bruckman, J. Haber, E.M. Serwicka, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1989**, 87, 173.
- J.D. Burrington, C.T. Kartisek, R.K. Grasselli, *J.Catal.* **1980**, 63, 235.
- M. Che, A.J. Tench, *Adv. Catal.* **1982**, 31, 77.
- D.R. Coulson, P.L. Mills, K. Kourtakis, J.J. Lerou, L.E. Manzer, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1992**, 72, 306.
- J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, **1975**.
- W. David, *Labo* **1994**, 7-8, 62.
- P.B. DeGroot, L.B. Levy, *J. Catal.* **1982**, 76, 393.
- F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.* **1995**, 152, 217.
- B. Delmon, G. Froment, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1996**, 38, 69.
- L.M. Deusser, J.C. Petzoldt, J.W. Gaube, H. Hibst, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 3230.
- M. Dieterle, Statusbericht I-1998, BMBF-Vorhaben "Heterogene Partialoxidation von ungesättigten Aldehyden: Einfluß von Katalysator- und Eduktstruktur" (Förderkennzeichen 03D00508C0), **1998**.
- DIN 66131, Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET), **1993**.
- E.M. Erenburg, T.V. Andrushkevich, V.N. Bibin, *Kinet. Katal.* **1979**, 20, 680.
- M. Fehlings, Dissertation, TU Darmstadt, in Vorbereitung.
- P.L. Gai-Boyes, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1992**, 34, 1.
- J. Gasiun, R. Grabowski, J. Haber, A. Kozłowska, J. Słoczynski, A. Gumula, *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.* **1987**, 35, 337.
- L.C. Glaeser, J.F. Brazdil, M.A. Hazle, M. Mehicic, R.K. Grasselli, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* **1985**, 81, 2903.

- 
- O. Glemser, U. Stöcker, H.G. Wendlandt, *Ber.Bunsenges.* **1966**, 70, 1129.
- R. Gottschall, Ch. Linsmeier, U. Wild, N. Pfänder, G. Weinberg, H. Hibst., G. Mestl, in Vorbereitung.
- R. Grabowski, J. Haber, J. Slozynski, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1979**, 12, 119.
- R.K. Grasselli, J.D. Burrington, J.F. Brazdil, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1981**, 72, 203.
- R.K. Grasselli, J.D. Burrington, *Adv. Catal.* **1984**, 30, 133.
- H. Hibst, Statusseminar „Katalyse“, Berlin, **1996**, 35.
- H. Hibst, L. Marosi, Eddig, Stemmler, Miesch, Abschlußbericht BMBF-Vorhaben "Heterogen katalysierte Partialoxidationen“, Förderkennzeichen 03D0006C7, **1997**.
- H. Hibst, 4. Halbjahresbericht BMBF-Vorhaben " Heterogene Partialoxidation von ungesättigten Aldehyden: Einfluß von Katalysator- und Eduktstruktur“ (Förderkennzeichen 03D00508C0), **1998**.
- H.-J. Hübschmann, *Handbuch der GC/MS*, VCH-Verlag, Weinheim, **1996**.
- Th. Ilkenhans, B. Herzog, Th. Braun, R. Schlögl, *J. Catal.* **1995**, 153, 275.
- M. Kitahara, K. Tsuboyama, *Ind. Chim. Belg.* **1976**, 32, 698.
- Y. Konishi, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, *J. Catal.* **1982**, 77, 169.
- K. Krauß, Dissertation, TU-Darmstadt, in Vorbereitung.
- T. Kuznetsova, L. Plyasova, T.V. Andrushkevich, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1982**, 20, 303.
- J.J. Lerou, DGMK Conference "Selektive Oxidations in Petrochemistry“, Hamburg **1998**.
- L.B. Levy, P.B. DeGroot, *J. Catal.* **1982**, 76, 385.
- A. Magneli, B. Blomberg-Hansson, L. Kihlberg, G. Sundkist, *Acta Chem. Scand.* **1955**, 9, 1383.
- P. Mars, D.W. Van Krevelen, *Spec. Supp. Chem. Eng. Sci.* **1954**, 3, 41.

- 
- A. Matsuura, G.C.A. Schuit, *J.Catal.* **1971**, 20, 19.
- A. Matsuura, G.C.A. Schuit, *J.Catal.* **1972**, 25, 314.
- M. Misono, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1987**, 29, 269.
- M. Misono, N. Nojiri, *Appl. Catal.* **1990**, 64,1.
- M. Misono, N. Mizuno, T Okuhara, *Adv. Catal.* **1996**, 41, 113.
- M. Moro-oka, *Catal. Today* **1998**, 45, 3.
- N. Nojiri, Y. Sakai, Y. Watanabe, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1995**, 37, 145.
- J. Novakova, P. Jiru, *J. Catal.* **1972**, 27, 155.
- J. Novakova, Z. Dolejssek, K. Habersberger, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1976**, 4, 89.
- T. Ono, T. Nakajo, T. Hironaka, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* **1990**, 86, 4077.
- J. Pastré, Diplomarbeit, TH Darmstadt, **1997**.
- J.C. Petzoldt, 4. Zwischenbericht im BMBF-Verbundvorhaben: „Heterogene Partialoxidation von ungesättigten Aldehyden: Einfluß von Katalysator- und Eduktstruktur“, **1998**.
- J.C. Petzoldt, Dissertation, TU-Darmstadt, in Vorbereitung.
- L.M. Plyazova, L.P. Solovyeva, T.V. Andrushkevich, *Kinet.Catal.* **1990**, 31, 1430.
- G.Y. Popova, G. Boreskov, T.V. Andruskevich, J. Tichy, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **1979**, 44, 2474.
- G.Y. Popova, A.A. Davydov, T.V. Andrushkevich, *Kinet. Katal.* **1982**, 23, 692.
- R. Recknagel, L. Riekert, *Chem. Technik* **1994**, 46, 324.
- L.L. Rellen, W.M.H. Sachtler, P. Cossee, Brouwer, Proc. III Intern.Congr. Catalysis, Amsterdam, **1974**.
- Y.A. Saleh-Alhamed, R.R. Hudgins, P.L. Silveston, *Appl. Catal.* **1995**, 127, 177.

- 
- Y.A. Saleh-Alhamed, R.R. Hudgins, P.L. Silveston, *J. Catal.* **1996**, 161, 430.
- R. Schlögl, H. Werner, D. Herein, O. Timpe, Y. Uchida, Y. Grusko, S. Berndt, U. Wild, BMBF-Forschungsbericht Katalyse, Aktivierung von molekularem Sauerstoff für die heterogen katalysierte Partialoxidation', FKZ 03 D 0005 C7, **1997**.
- J.J.F. Scholten, A.van Montfoort, *J. Catal.* **1962**, 1, 85.
- E.M. Serwicka, J.B. Black, J.B. Goodenough, *J. Catal.* **1987**, 106, 23.
- S. Shimizu, S. Nakamura, U.S. Japan Seminar on the Catalytic Activity of Polyanion **1985**, 60.
- V.D. Sokolovskii, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1990**, 32, 1.
- B. Stein, C. Weimer, J.W. Gaube, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 110, 393.
- B. Stein, Dissertation, TU-Darmstadt, **1997**.
- L. Stradella, G. Vogliolo, *Zeit. Phys. Chem.* **1983**, 137, 99.
- J. Tichy, A.A. Davidov, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **1976**, 41, 835.
- J. Tichy, J. Kustka, J. Machek, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **1983**, 48, 698.
- J. Tichy, J. Machek., J. Svalucha, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1984**, 25, 231.
- J. Tichy, J. Svalucha, J. Machek, N.Ch. Allachverdova, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1986**, 31, 159.
- J. Tichy, *Appl. Catal. A* **1997**, 157, 363.
- W. Ueda, Y. Moro-oka, T. Ikawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1982**, 78, 495.
- F. Ullmann, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5<sup>th</sup> Edition, VCH-Verlag, Weinheim, **1985**, Band A1, 155, 166.
- VDI-Wärmeatlas, 4. Auflage, Düsseldorf, **1984**.
- C. Weimer, Dissertation, TU-Darmstadt, **1997**.

---

K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, VCH Verlag, Weinheim, **1997**.

H. Werner , O. Timpe, D. Herein, Y. Uchida, N. Pfänder, U. Wild, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **1997**, 44, 153.

K.B. Wiberg, Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 2800.

R.D. Wragg, P.G. Ashmore, J.A. Hockey, *J. Catal.* **1973**, 28, 337.

H.W. Zanthoff, M. Lahmer, M. Baerns, E. Klemm, M. Seitz, G. Emig, *J.Catal.* **1997**, 172, 203.

---

**B Abkürzungsverzeichnis**

Acr	Acrolein
As	Acrylsäure
AGC	Automatic Gain Control
BET	Brunauer, Emmet, Teller
CI	Chemische Ionisation
DRIFTS	Diffuse-Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
ESR	Elektron Spin Resonance
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
HPA	Heteropolysäure
Mac	Methacrolein
Mas	Methacrylsäure
PMMA	Polymethylmethacrylat
R	Reduktionsgrad des Katalysators
SEM	Scanning Electron Microscopy
TDS	Thermal Desorption Spectroscopy
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TPR	Temperature Programmed Reduction
UPS	UV Photoelectron Spectroscopy
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction

## C Messreihen

### I. Sorption der Reaktanden

Acrolein-Adsorption am Mischoxid,  
Reduktionsgrad  $R_0 = 1,5\%$  ( $H_2$ -reduziert), Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,184$  ml/K,  $T_2 = 443$  K  
 $m_{\text{Kat}} = 5,57$  g ( $Mo_{0,68}V_{0,23}W_{0,09}O_x$ , HP 435/3)

p [kPa]	$n_{\text{ads}}$ [ $\mu\text{mol}/(\text{gKat})$ ]
0	0
0,76	5,53
1,08	7,02
2,26	8,63
3,49	10,02
4,62	11,54
6,64	13,19
8,47	14,00

Acrolein-Adsorption am Mischoxid,  
Reduktionsgrad  $R_0 = 3\%$  ( $H_2$ -reduziert), Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,181$  ml/K,  $T_2 = 443$  K  
 $m_{\text{Kat}} = 5,6$  g ( $Mo_{0,68}V_{0,23}W_{0,09}O_x$ , HP 435/3)

p [kPa]	$n_{\text{ads}}$ [ $\mu\text{mol}/(\text{gKat})$ ]
2,40	4,43
4,03	6,32
6,47	8,65
7,90	10,54



Methacrolein-Adsorption am Mischoxid,

Reduktionsgrad  $R_0 = 1,5\%$  ( $H_2$ -reduziert), Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,185$  ml/K,  $T_2 = 443$  K

$m_{\text{Kat}} = 5,57$  g ( $Mo_{0.68}V_{0.23}W_{0.09}O_x$ , HP 435/3)

p [kPa]	$n_{\text{ads}}$ [ $\mu\text{mol}/(\text{gKat})$ ]
0	0
0,93	2,97
2,36	4,39
3,49	5,43
4,82	6,46
5,94	7,36
8,51	8,77
9,98	9,09

Acrolein-Adsorption an HPA,

Reduktionsgrad  $R_0 = 0,5\%$  ( $H_2$ -reduziert), Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,162$  ml/K,  $T_2 = 473$  K

$m_{\text{Kat}} = 12,48$  g ( $H_3\text{CsPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ , MAS /A 80)

p [kPa]	$n_{\text{ads}}$ [ $\mu\text{mol}/(\text{gKat})$ ]
0	0
1,23	0,66
3,17	1,48
5,07	2,20
6,24	2,71
7,90	3,36
8,71	3,84

Methacrolein-Adsorption an HPA,

Reduktionsgrad  $R_0 = 0,5\%$  ( $H_2$ -reduziert), Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,152$  ml/K,  $T_2 = 473$  K

$m_{\text{Kat}} = 12,49$  g ( $H_3\text{CsPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ , MAS /A 80)

p [kPa]	$n_{\text{ads}}$ [ $\mu\text{mol}/(\text{gKat})$ ]
0,00	0,00
1,58	0,85
3,19	1,57
4,76	2,30
6,54	2,98
8,29	3,57

Acrylsäure-Adsorption am Mischoxid,

Reduktionsgrad  $R_0 = 1\%$  ( $H_2$ -reduziert), Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,184$  ml/K,  $T_2 = 443$  K

$m_{\text{Kat}} = 5,57$  g ( $\text{Mo}_{0.68}\text{V}_{0.23}\text{W}_{0.09}\text{O}_x$ , HP 435/3)

p [kPa]	$n_{\text{ads}}$ [ $\mu\text{mol}/(\text{gKat})$ ]
0,00	0,00
0,09	2,56
1,04	4,50
2,25	5,05
3,77	5,50
5,80	5,89
7,68	5,96
9,37	6,00

Methacrylsäure-Adsorption am Mischoxid,

Reduktionsgrad  $R_0 = 1\%$  ( $H_2$ -reduziert), Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,181$  ml/K,  $T_2 = 443$  K

$m_{\text{Kat}} = 5,57$  g ( $Mo_{0.68}V_{0.23}W_{0.09}O_x$ , HP 435/3)

p [kPa]	$n_{\text{ads}}$ [ $\mu\text{mol}/(\text{gKat})$ ]
0	0
0,25	3,45
1,09	4,37
2,42	4,74
3,91	4,76
5,14	4,88
6,61	4,92
7,68	4,92

Acrylsäure-Adsorption an HPA,

Reduktionsgrad  $R_0 = 0,5\%$  ( $H_2$ -reduziert), Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,152$  ml/K,  $T_2 = 473$  K

$m_{\text{Kat}} = 12,49$  g ( $H_3\text{CsPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ , MAS /A 80)

p [kPa]	$n_{\text{ads}}$ [ $\mu\text{mol}/(\text{gKat})$ ]
0	0
1,30	1,32
3,66	1,94
5,22	2,17
7,17	2,33
9,11	2,45

Methacrylsäure-Adsorption an HPA,

Reduktionsgrad  $R_0 = 0,5\%$  ( $H_2$ -reduziert), Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,152\text{ ml/K}$ ,  $T_2 = 473\text{ K}$

$m_{\text{Kat}} = 12,49\text{ g}$  ( $H_3\text{CsPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ , MAS /A 80)

p [kPa]	$n_{\text{ads}}$ [ $\mu\text{mol}/(\text{gKat})$ ]
0	0
1,44	1,29
2,95	1,80
5,17	2,27
7,09	2,61

Wasser-Adsorption am Mischoxid als Funktion von R,

$T_2 = 573\text{ K}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 6,31\text{ g}$  ( $\text{Mo}_{0,74}\text{V}_{0,16}\text{W}_{0,1}\text{O}_x$ , HP 435/2)

R = 0 %		R = 1,75 %		R = 2,5 %		R = 2,75 %	
p [kPa]	$n_{\text{ads}}$ [ $\mu\text{mol}/(\text{gKat})$ ]	p [kPa]	$n_{\text{ads}}$ [ $\mu\text{mol}/(\text{gKat})$ ]	p [kPa]	$n_{\text{ads}}$ [ $\mu\text{mol}/(\text{gKat})$ ]	p [kPa]	$n_{\text{ads}}$ [ $\mu\text{mol}/(\text{gKat})$ ]
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,20	1,13	0,82	4,79	0,34	3,94	0,57	5,41
3,42	2,02	3,02	7,44	1,46	6,98	2,01	8,73
5,41	2,73	5,20	8,89	3,11	9,33	4,12	11,58
7,19	3,38	6,75	10,05	4,94	11,21	6,05	13,62
7,75	3,81	7,40	10,66			6,83	14,68

Methacrylsäure-Adsorption an der Matrixphase,

Reduktionsgrad  $R_0 = 1\%$  ( $H_2$ -reduziert), Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,181$  ml/K,  $T_2 = 443$  K

$m_{Kat} = 4,28$  g ( $Mo_{0.71}V_{0.21}W_{0.08}O_x$ , HP 615/4)

p [kPa]	$n_{ads}$ [ $\mu\text{mol}/(\text{gKat})$ ]
0,00	0,00
0,14	3,29
1,36	5,07
3,47	5,31
6,79	5,52
8,43	5,55

Methacrylsäure-Adsorption an der Cs,P-dotierten Matrixphase,

Reduktionsgrad  $R_0 = 1\%$  ( $H_2$ -reduziert), Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,182$  ml/K,  $T_2 = 443$  K

$m_{Kat} = 4,23$  g ( $Mo_{0.71}V_{0.21}W_{0.08}Cs_{0.03}P_{0.03}O_x$ , HP 615/2)

p [kPa]	$n_{ads}$ [ $\mu\text{mol}/(\text{gKat})$ ]
0,00	0,00
0,11	2,81
0,86	4,60
2,33	5,18
3,64	5,34
5,14	5,37
7,17	5,56
8,43	5,65

## II. Reduktionsvermögen der Edukte

Acrolein-Umsetzung an der Matrixphase,  $T_2 = 473 \text{ K}$ ,  $R_0 = 0,5 \%$   
 $m_{\text{Kat}} = 4,226 \text{ g}$  ( $\text{Mo}_{0.71}\text{V}_{0.21}\text{W}_{0.08}\text{O}_x$ , Matrixphase HP 615/4)

Zeit [s]	p (CO) [kPa]	C <sub>3</sub> (CO) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (CO <sub>2</sub> ) [kPa]	C <sub>3</sub> (CO <sub>2</sub> ) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (Acr) [kPa]	C <sub>3</sub> (Acr) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (As) [kPa]	C <sub>3</sub> (As) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (HOAc) [kPa]	C <sub>3</sub> (HOAc) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	C <sub>3</sub> (ads) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]
0	0,00	0,00	0,00	0,00	76,80	37,61	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	0,40	0,06	0,25	0,04	49,00	24,00	4,00	1,96	0,01	0,00	10,54
20	0,80	0,13	0,50	0,08	39,00	19,10	8,00	3,92	0,03	0,01	13,11
30	1,29	0,21	0,70	0,11	29,24	14,32	11,56	5,66	0,05	0,02	15,77
60	1,37	0,22	0,87	0,14	20,36	9,97	15,41	7,54	0,07	0,02	17,98
120	1,80	0,29	1,22	0,20	11,97	5,86	21,99	10,77	0,13	0,04	18,64
180	2,06	0,33	1,39	0,23	7,33	3,59	26,52	12,99	0,13	0,04	18,62
300	2,20	0,36	1,70	0,27	2,26	1,11	29,97	14,68	0,15	0,05	19,26

Methacrolein-Umsetzung an der Matrixphase,  $T_2 = 473 \text{ K}$ ,  $R_0 = 0,5 \%$   
 $m_{\text{Kat}} = 4,226 \text{ g}$  ( $\text{Mo}_{0.71}\text{V}_{0.21}\text{W}_{0.08}\text{O}_x$ , Matrixphase HP 615/4)

Zeit [s]	p (CO) [kPa]	C <sub>4</sub> (CO) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (CO <sub>2</sub> ) [kPa]	C <sub>4</sub> (CO <sub>2</sub> ) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (Mac) [kPa]	C <sub>4</sub> (Mac) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (Mas) [kPa]	C <sub>4</sub> (Mas) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (HOAc) [kPa]	C <sub>4</sub> (HOAc) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	C <sub>4</sub> (ads) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]
0	0,00	0,00	0,00	0,00	83,60	37,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	0,75	0,08	0,27	0,03	72,00	32,21	0,01	0,00	0,02	0,00	5,07
20	1,50	0,17	0,55	0,06	69,00	30,87	0,10	0,04	0,03	0,01	6,25
30	2,21	0,25	0,79	0,09	66,53	29,77	0,02	0,01	0,05	0,01	7,29
60	3,70	0,41	1,26	0,14	63,95	28,61	0,03	0,01	0,07	0,02	8,21
120	5,37	0,60	2,20	0,25	63,37	28,35	0,16	0,07	0,12	0,03	8,11
180	6,42	0,72	2,87	0,32	60,69	27,15	0,37	0,17	0,13	0,03	9,02
300	7,95	0,89	4,13	0,46	58,93	26,36	0,54	0,24	0,14	0,03	9,41

Katalysator-Reduktion bei der Acrolein-Umsetzung an der Matrixphase,  $T_2 = 473$  K,  
 $m_{\text{Kat}} = 4,226$  g ( $\text{Mo}_{0.71}\text{V}_{0.21}\text{W}_{0.08}\text{O}_x$ , Matrixphase HP 615/4)

Zeit [s]	n (CO) [ $\mu\text{mol}$ ]	n (CO <sub>2</sub> ) [ $\mu\text{mol}$ ]	n (Acr) [ $\mu\text{mol}$ ]	n (As) [ $\mu\text{mol}$ ]	n (HOAc) [ $\mu\text{mol}$ ]	$\Delta n$ (Acr, Oxidationsprodukte) [ $\mu\text{mol}$ ]	O vom Kat entfernt [ $\mu\text{mol}$ ]	$\Delta R$ (%)
0	0,00	0,00	158,88	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
30	2,67	1,45	60,49	23,91	0,11	25,34	28,26	0,15
60	2,83	1,80	42,11	31,87	0,15	33,50	36,98	0,20
120	3,73	2,52	24,76	45,50	0,26	47,73	52,55	0,29
180	4,26	2,88	15,16	54,86	0,27	57,39	62,89	0,34
300	4,56	3,51	4,68	62,01	0,31	64,87	71,33	0,39

Katalysator-Reduktion bei der Methacrolein-Umsetzung an der Matrixphase,  $T_2 = 473$  K,  
 $m_{\text{Kat}} = 4,226$  g ( $\text{Mo}_{0.71}\text{V}_{0.21}\text{W}_{0.08}\text{O}_x$ , Matrixphase HP 615/4)

Zeit [s]	n (CO) [ $\mu\text{mol}$ ]	n (CO <sub>2</sub> ) [ $\mu\text{mol}$ ]	n (Mac) [ $\mu\text{mol}$ ]	n (Mas) [ $\mu\text{mol}$ ]	n (HOAc) [ $\mu\text{mol}$ ]	$\Delta n$ (Mac, Oxidationsprodukte) [ $\mu\text{mol}$ ]	O vom Kat entfernt [ $\mu\text{mol}$ ]	$\Delta R$ (%)
0	0,00	0,00	171,95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	1,54	0,56	148,09	0,01	0,03	0,55	2,19	0,01
20	3,09	1,13	141,92	0,21	0,06	1,29	4,59	0,03
30	4,54	1,62	136,83	0,03	0,10	1,62	6,42	0,04
60	7,62	2,59	131,53	0,06	0,14	2,69	10,52	0,06
120	11,05	4,52	130,34	0,32	0,25	4,34	16,90	0,09
180	13,20	5,91	124,83	0,76	0,26	5,66	21,38	0,12
300	16,34	8,50	121,20	1,12	0,28	7,47	28,68	0,16

Säure-Umsetzung am typischen Acrylsäure-Katalysator,  $T_2 = 503 \text{ K}$ ,  $R = 2 \%$   
 $m_{\text{Kat}} = 4,27 \text{ g}$  ( $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cu}_{2,2}\text{O}_x$ , EP 17000)

Methacrylsäure		Acrylsäure	
Zeit [s]	p (Methacrylsäure) [kPa]	Zeit [s]	p (Acrylsäure) [kPa]
0	4,82	0	6,95
50	3,40	120	4,7
75	3,20	146	4,72
600	2,30	625	4,5
625	2,32		

Acrolein-Umsetzung an der HPA,  $T_2 = 473 \text{ K}$   
 $m_{\text{Kat}} = 12,51 \text{ g}$  ( $\text{H}_3\text{CsPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ , MAS/A 80)

Zeit [s]	p (CO) [kPa]	$C_3$ (CO) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (CO <sub>2</sub> ) [kPa]	$C_3$ (CO <sub>2</sub> ) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (Acr) [kPa]	$C_3$ (Acr) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (As) [kPa]	$C_3$ (As) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (HOAc) [kPa]	$C_3$ (HOAc) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	$C_3$ (ads) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]
0	0,00	0,00	0,00	0,00	8,17	12,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
31	0,87	0,45	0,39	0,20	4,71	7,35	0,19	0,29	0,01	0,01	4,45
61	1,09	0,56	0,56	0,29	3,94	6,15	0,30	0,47	0,02	0,03	5,26
121	1,35	0,69	0,85	0,44	3,38	5,28	0,48	0,76	0,04	0,04	5,54
181	1,53	0,79	1,06	0,55	3,03	4,74	0,58	0,90	0,05	0,05	5,72
301	1,69	0,87	1,34	0,69	2,30	3,58	0,66	1,03	0,07	0,07	6,51

Methacrolein-Umsetzung an der HPA,  $T_2 = 473 \text{ K}$   
 $m_{\text{Kat}} = 12,51 \text{ g}$  ( $\text{H}_3\text{CsPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ , MAS/A 80)

Zeit [s]	p (CO) [kPa]	$C_4$ (CO) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (CO <sub>2</sub> ) [kPa]	$C_4$ (CO <sub>2</sub> ) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (Mac) [kPa]	$C_4$ (Mac) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (Mas) [kPa]	$C_4$ (Mas) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (HOAc) [kPa]	$C_4$ (HOAc) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	$C_4$ (ads) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]
0	0,00	0,00	0,00	0,00	7,02	11,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
27	0,67	0,27	0,34	0,13	4,88	7,69	0,05	0,08	0,02	0,02	2,89
57	0,54	0,21	0,53	0,21	4,02	6,35	0,11	0,18	0,04	0,03	4,10
87	0,97	0,38	0,68	0,27	3,48	5,49	0,18	0,28	0,04	0,04	4,61
147	1,16	0,46	0,97	0,38	3,22	5,08	0,23	0,37	0,07	0,06	4,73
207	1,27	0,50	1,13	0,44	2,75	4,34	0,23	0,36	0,08	0,06	5,37



### III. Mechanistische Versuche

Acrolein-Umsetzung am Acrylsäure vorbeladenen Mischoxid,  $T_2 = 503$  K  
 $m_{\text{Kat}} = 6,3$  g ( $\text{Mo}_{0.74}\text{V}_{0.16}\text{W}_{0.1}\text{O}_x$ , HP 435/2), die Angaben bzgl. der Acrylsäure-Äquivalente stellen die bei Acrolein-Dosierung zusätzlich gebildeten Mengen dar

Zeit [s]	p (CO) [kPa]	C <sub>3</sub> (CO) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (CO <sub>2</sub> ) [kPa]	C <sub>3</sub> (CO <sub>2</sub> ) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (Acr) [kPa]	C <sub>3</sub> (Acr) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (As) [kPa]	C <sub>3</sub> (As) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (HOAc) [kPa]	C <sub>3</sub> (HOAc) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	C <sub>3</sub> (ads) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]
0	0,16	0,16	0,23	0,23	6,87	20,93	0,00	0,00	0,05	0,11	5,44
8,6	0,18	0,19	0,25	0,25	5,35	16,30	0,45	1,38	0,06	0,13	8,63
17,3	0,20	0,21	0,28	0,28	4,55	13,86	0,91	2,76	0,07	0,15	9,62
32	0,22	0,23	0,30	0,30	3,90	11,89	1,36	4,14	0,08	0,16	10,15
62	0,19	0,20	0,32	0,33	3,22	9,81	2,04	6,20	0,08	0,17	10,17
92	0,19	0,19	0,35	0,35	2,49	7,59	2,50	7,61	0,08	0,17	10,96
152	0,21	0,21	0,38	0,38	1,72	5,23	3,06	9,32	0,08	0,17	11,56
886	0,38	0,38	0,61	0,62	0,00	0,00	4,47	13,62	0,13	0,27	11,98
916	0,36	0,36	0,61	0,61	0,00	0,00	4,47	13,62	0,14	0,29	11,99

Acrolein-Umsetzung am adsorbatfreien Mischoxid,  $T_2 = 503$  K  
 $m_{\text{Kat}} = 6,3$  g ( $\text{Mo}_{0.74}\text{V}_{0.16}\text{W}_{0.1}\text{O}_x$ , HP 435/2)

Zeit [s]	p (CO) [kPa]	C <sub>3</sub> (CO) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (CO <sub>2</sub> ) [kPa]	C <sub>3</sub> (CO <sub>2</sub> ) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (Acr) [kPa]	C <sub>3</sub> (Acr) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (As) [kPa]	C <sub>3</sub> (As) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (HOAc) [kPa]	C <sub>3</sub> (HOAc) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	C <sub>3</sub> (ads) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]
0	0,01	0,01	0,00	0,00	8,18	24,85	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	0,05	0,08	0,02	0,02	5,40	16,41	0,40	1,21	0,00	0,00	7,16
20	0,11	0,12	0,04	0,04	4,50	13,67	0,80	2,43	0,00	0,01	8,60
30	0,16	0,16	0,06	0,06	3,95	11,99	1,20	3,64	0,00	0,01	8,99
60	0,13	0,13	0,08	0,08	2,57	7,79	2,04	6,19	0,00	0,01	10,79
90	0,13	0,13	0,09	0,09	1,78	5,42	2,68	8,13	0,00	0,01	11,22
150	0,13	0,13	0,11	0,11	0,78	2,37	3,46	10,52	0,00	0,01	11,88
210	0,18	0,18	0,13	0,13	0,32	0,98	3,67	11,15	0,01	0,01	12,62
300	0,20	0,20	0,15	0,15	0,10	0,30	3,80	11,55	0,01	0,01	12,88

Acrolein-Umsetzung im Anschluß an die erste Acrolein-Abreaktion,  
 $T_2 = 503 \text{ K}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 6,3 \text{ g}$  ( $\text{Mo}_{0.74}\text{V}_{0.16}\text{W}_{0.1}\text{O}_x$ , HP 435/2), die Angaben von Acrylsäure und von den  $\text{C}_3$ -Äquivalenten stellen die bei zweiter Dosierung zusätzlich gebildeten bzw. adsorbierten Mengen dar

Zeit [s]	p (CO) [kPa]	$\text{C}_3$ (CO) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p ( $\text{CO}_2$ ) [kPa]	$\text{C}_3$ ( $\text{CO}_2$ ) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (Acr) [kPa]	$\text{C}_3$ (Acr) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (As) [kPa]	$\text{C}_3$ (As) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (HOAc) [kPa]	$\text{C}_3$ (HOAc) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	$\text{C}_3$ (ads) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]
0	0,24	0,24	0,33	0,33	4,84	14,71	0	0	0,09	0,18	0,00
28	0,28	0,28	0,38	0,38	3,96	12,04	0,79	2,39	0,11	0,23	0,13
58	0,30	0,30	0,38	0,38	3,18	9,66	1,29	3,91	0,11	0,21	0,98
88	0,31	0,31	0,38	0,39	2,55	7,76	1,62	4,94	0,10	0,21	1,85
148	0,32	0,32	0,41	0,42	1,92	5,82	2,14	6,50	0,10	0,21	2,18

Methacrolein-Umsetzung am Methacrylsäure vorbeladenen Mischoxid,  $T_2 = 503 \text{ K}$   
 $m_{\text{Kat}} = 6,31 \text{ g}$  ( $\text{Mo}_{0.74}\text{V}_{0.16}\text{W}_{0.1}\text{O}_x$ , HP 435/2), die Angaben bzgl. der Methacrylsäure Äquivalente stellen die bei Methacrolein-Dosierung zusätzlich gebildeten Mengen dar

Zeit [s]	p (CO) [kPa]	$\text{C}_4$ (CO) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p ( $\text{CO}_2$ ) [kPa]	$\text{C}_4$ ( $\text{CO}_2$ ) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (Mac) [kPa]	$\text{C}_4$ (Mac) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (Mas) [kPa]	$\text{C}_4$ (Mas) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (HOAc) [kPa]	$\text{C}_4$ (HOAc) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	$\text{C}_4$ (ads) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]
0	0,20	0,16	0,23	0,18	6,16	18,71	0,00	0,00	0,01	0,02	4,43
18	0,22	0,17	0,26	0,20	6,07	18,45	-0,10	-0,29	0,01	0,02	4,94
48	0,26	0,20	0,27	0,21	6,00	18,23	-0,17	-0,52	0,01	0,02	5,35
78	0,27	0,21	0,29	0,22	5,77	17,53	-0,25	-0,75	0,02	0,03	6,26
138	0,32	0,24	0,33	0,25	5,46	16,58	-0,37	-1,13	0,02	0,03	7,52
1260	0,66	0,50	0,71	0,54	4,09	12,43	-0,93	-2,83	0,06	0,09	12,78
1290	0,63	0,48	0,68	0,51	4,08	12,39	-0,96	-2,91	0,06	0,09	12,94

Methacrolein-Umsetzung am adsorbatfreien Mischoxid,  $T_2 = 503 \text{ K}$

$m_{\text{Kat}} = 6,31 \text{ g}$  ( $\text{Mo}_{0.74}\text{V}_{0.16}\text{W}_{0.1}\text{O}_x$ , HP 435/2)

Zeit [s]	p (CO) [kPa]	C <sub>4</sub> (CO) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (CO <sub>2</sub> ) [kPa]	C <sub>4</sub> (CO <sub>2</sub> ) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (Mac) [kPa]	C <sub>4</sub> (Mac) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (Mas) [Pa]	C <sub>4</sub> (Mas) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	p (HOAc) [kPa]	C <sub>4</sub> (HOAc) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]	C <sub>4</sub> (ads) [ $\mu\text{mol/g Kat}$ ]
0	0,00	0,00	0,00	0,00	6,86	20,89	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
9	0,12	0,09	0,03	0,02	6,05	18,42	0,00	0,00	0,00	0,00	2,35
18	0,24	0,18	0,06	0,05	5,57	16,96	0,00	0,00	0,00	0,00	3,70
27	0,36	0,27	0,09	0,07	5,36	16,32	1,41	0,00	0,00	0,00	4,22
57	0,48	0,37	0,14	0,11	5,09	15,50	1,40	0,00	0,00	0,00	4,91
87	0,60	0,46	0,19	0,14	4,82	14,67	1,42	0,00	0,00	0,00	5,61
147	0,67	0,51	0,29	0,22	4,55	13,86	1,52	0,00	0,00	0,00	6,29
207	0,84	0,64	0,36	0,27	4,33	13,17	1,63	0,00	0,00	0,00	6,80
1350	1,46	1,11	0,96	0,73	2,41	7,34	1,76	0,01	0,02	0,01	11,69
1380	1,43	1,09	0,95	0,73	2,49	7,60	1,76	0,01	0,02	0,02	11,45

#### IV. Reoxidationsversuche

Reoxidation eines unter Vakuum getemperten Katalysators,  $R < 0,2 \%$

Probe:  $\text{Mo}_{0.71}\text{V}_{0.21}\text{W}_{0.08}\text{O}_x$  (Matrixphase),  $m_{\text{Aktiv}} = 0,9 \text{ g}$ ,  $T_2 = 573 \text{ K}$

Vorbehandlung:

- 1) Oxidation des Katalysators unter  $p(\text{O}_2) = 9 \text{ kPa}$  für 15 h
- 2) Evakuieren bei  $T = 573 \text{ K}$  für 12 h.

Reoxidation eines Wasserstoff-reduzierten Katalysators,  $R_0 = 1,8 \%$ ,  $T_2 = 573 \text{ K}$

Probe:  $\text{Mo}_{0.71}\text{V}_{0.21}\text{W}_{0.08}\text{O}_x$  (Matrixphase),  $m_{\text{Aktiv}} = 0,9 \text{ g}$ , Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,141$

Vorbehandlung:

- 1) Oxidation des Katalysators unter  $p(\text{O}_2) = 9 \text{ kPa}$  für 15 h
- 2) Reduktion durch Wasserstoff bei  $p_0(\text{H}_2) = 30 \text{ kPa}$ ,  $T = 573 \text{ K}$ ,  $t = 65 \text{ min}$
- 3) Evakuieren bei  $T = 573 \text{ K}$  für 2 h

Reoxidation eines Acrolein-reduzierten Katalysators,  $R_0 = 1,8 \%$ ,  $T_2 = 573 \text{ K}$

Probe:  $\text{Mo}_{0.71}\text{V}_{0.21}\text{W}_{0.08}\text{O}_x$  (Matrixphase),  $m_{\text{Aktiv}} = 0,9 \text{ g}$ , Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,141$

Vorbehandlung:

- 1) Oxidation des Katalysators unter  $p(\text{O}_2) = 9 \text{ kPa}$  für 15 h
- 2) Reduktion durch Acrolein bei  $p_0(\text{Acr}) = 12 \text{ kPa}$ ,  $T = 503 \text{ K}$ ,  $t = 25 \text{ min}$
- 3) Evakuieren bei  $T = 573 \text{ K}$  für 6 h. Danach war der Katalysator Adsorbat-frei (keine Totaloxidationsprodukte in der Gasphase nach der Katalysator-Reoxidation)

Reduktion durch Wasserstoff, anschließende Reoxidation

Probe:  $\text{Mo}_{0.71}\text{V}_{0.21}\text{W}_{0.08}\text{O}_x$  (Matrixphase),  $m_{\text{Aktiv}} = 1,6 \text{ g}$

Vorbehandlung:

- 1) Oxidation des Katalysators unter  $p(\text{O}_2) = 9 \text{ kPa}$  für 15 h
- 2) Reduktion durch  $\text{H}_2$  bei  $T = 573 \text{ K}$
- 3) Reoxidation bei  $T = 573 \text{ K}$ , 2h nach Reduktion

Bestimmter Reduktionsgrad anhand des Druckabfalls während der Reduktion:

$R = 2,35 \%$ .

Bestimmter Reduktionsgrad anhand Rücktitration mit Sauerstoff:  $R = 2,5 \%$ .

---

 $r(\text{O}_2)$  der Matrixphase

Reduktionsgrad  $R_0 = 2,6 \%$ , Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,1976 \text{ ml/K}$ ,  $m_{\text{Aktiv}} = 1,59 \text{ g}$   
( $\text{Mo}_{0.71}\text{V}_{0.21}\text{W}_{0.08}\text{O}_x$ , Matrixphase),  $T_2 = 573 \text{ K}$

t [s]	p(O <sub>2</sub> ) [mbar]
0	95,40
0,5	95,40
1	-
1,5	85,14
2	81,58
2,5	78,12
3	75,23
3,5	75,23
4	72,72
4,5	70,48
5	68,45
5,5	66,59
6	66,59
6,5	64,87
7	63,27
7,5	61,75
8	60,34
8,5	60,34
9	59,00
9,5	57,72
10	57,72
10,5	56,52
11	55,37
11,5	54,27
12	53,22
12,5	53,22
13	52,21
13,5	51,26
14	50,31
14,5	50,31
15	49,42

Messreihe:  $r(\text{O}_2)$  der Cs,P-dotierte Matrixphase

Reduktionsgrad  $R_0 = 2,5 \%$ , Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,1938 \text{ ml/K}$ ,  $m_{\text{Aktiv}} = 1,5 \text{ g}$   
( $\text{Mo}_{0.71}\text{Cs}_{0.03}\text{P}_{0.03}\text{V}_{0.21}\text{W}_{0.08}\text{O}_x$ ),  $T_2 = 573 \text{ K}$

t [s]	$p(\text{O}_2)$ [mbar]
0	97,00
0,5	-
1	-
1,5	87,97
2	85,33
2,5	82,84
3	80,76
3,5	80,76
4	78,95
4,5	77,32
5	75,83
5,5	75,83
6	74,47
6,5	73,19
7	72,17
7,5	72,01
8	69,85
8,5	68,86
9	68,86
9,5	67,91
10	67,01
10,5	66,16
11	66,16
11,5	65,34
12	64,54
12,5	63,78
13	63,78
13,5	63,05
14	62,36
14,5	61,67
15	61,01

Messreihe:  $r(\text{O}_2)$  der Heteropolysäure

Reduktionsgrad  $R_0 = 1,8 \%$ , Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,1916 \text{ ml/K}$ ,  $m_{\text{Aktiv}} = 1,28 \text{ g}$   
( $\text{H}_3\text{CsPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ ),  $T_2 = 573 \text{ K}$

t [s]	p(O <sub>2</sub> ) [mbar]
0	93,50
0,5	-
1	88,59
1,5	88,71
2	88,71
2,5	86,88
3	85,32
3,5	83,97
4	83,97
4,5	82,78
5	81,70
5,5	81,70
6	80,72
6,5	79,85
7	79,02
7,5	79,02
8	78,26
8,5	77,56
9	76,90
9,5	76,30
10	75,70
10,5	75,14
11	75,14
11,5	74,62
12	74,11
12,5	73,65
13	73,65
13,5	73,18
14	72,74
14,5	71,73
15	72,32

Messreihe:  $r(\text{O}_2)$  als Funktion von R

Reduktionsgrad  $R_0 = 3,15 \%$ , Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,204 \text{ ml/K}$ ,  $m_{\text{Aktiv}} = 1,06 \text{ g}$   
( $\text{Mo}_{0.71}\text{V}_{0.21}\text{W}_{0.08}\text{O}_x$ , Matrixphase),  $T_2 = 573 \text{ K}$

t [s]	$p(\text{O}_2)$ [mbar]
0	95
0,5	85,21
1	82,03
1,5	82,03
2	79,04
2,5	76,63
3	74,58
3,5	74,58
4	72,79
4,5	71,21
5	71,21
5,5	69,76
6	68,44
6,5	67,21
7	67,21
7,5	66,08
8	65,02
8,5	64,02
9	63,08
9,5	63,08
10	62,19
10,5	61,36
11	60,55
11,5	59,78
12	59,78
12,5	59,06
13	58,37
13,5	57,70
14	57,06
14,5	57,06
15	56,45



Messreihe:  $r(\text{O}_2)$  als Funktion von R

Reduktionsgrad  $R_0 = 2,6 \%$ , Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,198 \text{ ml/K}$ ,  $m_{\text{Aktiv}} = 1,59 \text{ g}$   
( $\text{Mo}_{0.71}\text{V}_{0.21}\text{W}_{0.08}\text{O}_x$ , Matrixphase),  $T_2 = 573 \text{ K}$

t [s]	$p(\text{O}_2)$ [mbar]
0	95,4
0,5	58,73
1	85,14
1,5	81,57
2	78,15
2,5	75,23
3	75,23
3,5	72,72
4	70,47
4,5	68,44
5	66,58
5,5	66,58
6	64,87
6,5	63,26
7	61,75
7,5	60,33
8	60,33
8,5	59,00
9	57,72
9,5	57,72
10	56,51
10,5	55,36
11	54,26
11,5	53,21
12	53,21
12,5	52,20
13	51,25
13,5	50,30
14	50,30
14,5	49,41
15	48,56

Messreihe:  $r(\text{O}_2)$  als Funktion von R

Reduktionsgrad  $R_0 = 2,4 \%$ , Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,198 \text{ ml/K}$ ,  $m_{\text{Aktiv}} = 1,59 \text{ g}$   
( $\text{Mo}_{0.71}\text{V}_{0.21}\text{W}_{0.08}\text{O}_x$ , Matrixphase),  $T_2 = 573 \text{ K}$

t [s]	$p(\text{O}_2)$ [mbar]
0	95,4
0,5	64,59
1	86,78
1,5	83,78
2	80,88
2,5	78,46
3	78,46
3,5	76,34
4	74,46
4,5	72,76
5	71,19
5,5	71,19
6	69,75
6,5	68,40
7	67,13
7,5	65,94
8	65,94
8,5	64,82
9	63,75
9,5	63,75
10	62,74
10,5	61,77
11	60,84
11,5	59,96
12	59,96
12,5	59,11
13	58,32
13,5	57,52
14	57,52
14,5	56,77
15	56,05

Messreihe:  $r(\text{O}_2)$  als Funktion von R

Reduktionsgrad  $R_0 = 2,3 \%$ , Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,203 \text{ ml/K}$ ,  $m_{\text{Aktiv}} = 1,59 \text{ g}$   
( $\text{Mo}_{0.71}\text{V}_{0.21}\text{W}_{0.08}\text{O}_x$ , Matrixphase),  $T_2 = 573 \text{ K}$

t [s]	$p(\text{O}_2)$ [mbar]
0	96,7
0,5	87,52
1	86,59
1,5	83,48
2	83,48
2,5	80,90
3	78,66
3,5	76,68
4	76,68
4,5	74,91
5	73,29
5,5	71,80
6	70,40
6,5	70,40
7	69,10
7,5	67,87
8	66,72
8,5	66,72
9	65,61
9,5	64,59
10	64,59
10,5	63,59
11	62,65
11,5	61,74
12	61,74
12,5	60,88
13	60,06
13,5	59,25
14	59,25
14,5	58,48
15	57,75

Messreihe:  $r(\text{O}_2)$  als Funktion von R

Reduktionsgrad  $R_0 = 1,55 \%$ , Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,204 \text{ ml/K}$ ,  $m_{\text{Aktiv}} = 1,59 \text{ g}$   
( $\text{Mo}_{0.71}\text{V}_{0.21}\text{W}_{0.08}\text{O}_x$ , Matrixphase),  $T_2 = 573 \text{ K}$

t [s]	$p(\text{O}_2)$ [mbar]
0	90,8
0,5	88,29
1	87,55
1,5	87,55
2	86,91
2,5	86,30
3	85,74
3,5	85,74
4	85,22
4,5	84,72
5	84,24
5,5	83,79
6	83,79
6,5	83,36
7	82,54
7,5	82,15
8	82,15
8,5	81,77
9	81,41
9,5	81,06
10	81,06
10,5	80,71
11	80,38
11,5	80,05
12	79,72
12,5	79,72
13	79,41
13,5	79,11
14	79,11
14,5	78,81
15	78,52

Messreihe:  $r(\text{O}_2)$  als Funktion von R

Reduktionsgrad  $R_0 = 0,84 \%$ , Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,204 \text{ ml/K}$ ,  $m_{\text{Aktiv}} = 1,59 \text{ g}$   
( $\text{Mo}_{0.71}\text{V}_{0.21}\text{W}_{0.08}\text{O}_x$ , Matrixphase),  $T_2 = 573 \text{ K}$

t [s]	$p(\text{O}_2)$ [mbar]
0	89,6
0,5	89,39
1	89,39
1,5	89,23
2	89,10
2,5	88,95
3	88,81
3,5	88,81
4	88,68
4,5	88,54
5	88,43
5,5	88,43
6	88,31
6,5	88,19
7	88,08
7,5	87,97
8	87,85
8,5	87,85
9	87,75
9,5	87,65
10	87,55
10,5	87,44
11	87,36
11,5	87,36
12	87,27
12,5	87,18
13	87,08
13,5	86,99
14	86,91
14,5	86,91
15	86,80

Messreihe:  $r(\text{O}_2)$  als Funktion von R

Reduktionsgrad  $R_0 = 0,5 \%$ , Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,203 \text{ ml/K}$ ,  $m_{\text{Aktiv}} = 1,59 \text{ g}$   
( $\text{Mo}_{0.71}\text{V}_{0.21}\text{W}_{0.08}\text{O}_x$ , Matrixphase),  $T_2 = 573 \text{ K}$

t [s]	$p(\text{O}_2)$ [mbar]
0	89
0,5	88,99
1	88,96
1,5	88,95
2	88,93
2,5	88,93
3	88,91
3,5	88,90
4	88,89
4,5	88,85
5	88,85
5,5	88,82
6	88,82
6,5	88,81
7	88,79
7,5	88,77
8	88,75
8,5	88,74
9	88,74
9,5	88,71
10	88,70
10,5	88,67
11	88,67
11,5	88,67
12	88,66
12,5	88,64
13	88,62
13,5	88,62
14	88,60
14,5	88,59
15	88,58

Messreihe:  $r(\text{O}_2)$  als Funktion von R

Reduktionsgrad  $R_0 = 0,44 \%$ , Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,204 \text{ ml/K}$ ,  $m_{\text{Aktiv}} = 1,59 \text{ g}$   
( $\text{Mo}_{0.71}\text{V}_{0.21}\text{W}_{0.08}\text{O}_x$ , Matrixphase),  $T_2 = 573 \text{ K}$

t [s]	$p(\text{O}_2)$ [mbar]
0	89,5
0,5	89,50
1	89,48
1,5	89,48
2	89,47
2,5	89,45
3	89,45
3,5	89,44
4	89,42
4,5	89,41
5	89,41
5,5	89,40
6	89,38
6,5	89,37
7	89,36
7,5	89,33
8	89,32
8,5	89,32
9	89,30
9,5	89,28
10	89,27
10,5	89,25
11	89,25
11,5	89,24
12	89,22
12,5	89,21
13	89,19
13,5	89,19
14	89,18
14,5	89,16
15	89,14

Messreihe:  $r(\text{O}_2)$  als Funktion von R

Reduktionsgrad  $R_0 = 0,2 \%$ , Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,204 \text{ ml/K}$ ,  $m_{\text{Aktiv}} = 1,59 \text{ g}$   
( $\text{Mo}_{0.71}\text{V}_{0.21}\text{W}_{0.08}\text{O}_x$ , Matrixphase),  $T_2 = 573 \text{ K}$

t [s]	$p(\text{O}_2)$ [mbar]
0	88,5
0,5	88,47
1	88,47
1,5	88,48
2	88,49
2,5	88,48
3	88,48
3,5	88,48
4	88,47
4,5	88,48
5	88,48
5,5	88,48
6	88,48
6,5	88,47
7	88,47
7,5	88,47
8	88,46
8,5	88,46
9	88,46
9,5	88,47
10	88,46
10,5	88,46
11	88,46
11,5	88,46
12	88,45
12,5	88,45
13	88,45
13,5	88,44
14	88,44
14,5	88,44
15	88,44



Messreihe:  $r(\text{O}_2)$  als Funktion von  $p(\text{O}_2)$ , erster Reoxidationsschritt

Reduktionsgrad  $R_0 = 2,1 \%$ , Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,194 \text{ ml/K}$ ,  $T_2 = 573 \text{ K}$ ,  
 $m_{\text{Aktiv}} = 1,56 \text{ g}$  ( $\text{Mo}_{0.68}\text{V}_{0.23}\text{W}_{0.09}\text{O}_x$ , HP 435/3)

t [s]	$p(\text{O}_2)$ [mbar]	$p(\text{O}_2)$ [mbar]	$p(\text{O}_2)$ [mbar]
0	51,88	79,16	109,75
0,5	46,48	71,18	99,93
1	46,48	69,36	98,16
1,5	44,45	66,73	98,16
2	42,43	66,73	95,50
2,5	40,72	64,4	93,18
3	40,72	62,41	91,19
3,5	39,19	60,65	89,44
4	-	60,65	89,44
4,5	37,81	59,07	87,86
5	36,55	57,63	86,36
5,5	35,38	57,63	85,10
6	35,38	56,28	83,85
6,5	34,28	55,05	83,85
7	33,25	53,88	82,69
7,5	32,29	53,88	81,61
8	31,37	52,78	80,59
8,5	30,50	51,74	79,61
9	30,50	50,77	79,61
9,5	29,67	50,77	78,67
10	28,84	49,83	77,79
10,5	28,88	48,95	76,92
11	28,21	48,09	76,92
11,5	27,55	47,28	76,11
12	26,93	47,28	75,32
12,5	26,93	46,51	74,57
13	26,33	45,76	74,57
13,5	25,76	45,04	73,84
14	25,19	44,34	73,13
14,5	25,19	44,34	73,13
15	24,66	43,66	72,45

Messreihe:  $r(\text{O}_2)$  als Funktion von  $p(\text{O}_2)$ , zweiter ReoxidationsschrittReduktionsgrad  $R_0 = 1,4 \%$ , Zellkonstante  $V_2/T_2 = 0,196 \text{ ml/K}$ ,  $T_2 = 573 \text{ K}$  $m_{\text{Aktiv}} = 1,56 \text{ g}$  ( $\text{Mo}_{0.68}\text{V}_{0.23}\text{W}_{0.09}\text{O}_x$ , HP 435/3)

t [s]	$p(\text{O}_2)$ [mbar]	$p(\text{O}_2)$ [mbar]	$p(\text{O}_2)$ [mbar]	$p(\text{O}_2)$ [mbar]
0	51,13	72,79	92,48	112,48
1	49,14	69,88	89,60	108,11
2	48,84	69,47	86,71	103,73
3	48,21	69,07	86,12	102,84
4	47,07	68,37	85,58	102,02
5	46,54	66,89	85,32	101,63
6	45,91	66,63	85,08	101,26
7	45,61	66,37	84,39	100,22
8	45,06	65,89	84,39	100,22
9	44,03	65,67	83,33	98,61
10	43,79	65,23	83,14	98,32
11	43,34	65,01	82,75	97,73
12	43,11	64,81	81,51	95,85
13	42,68	64,41	81,18	95,35
14	42,47	64,22	81,02	95,11
15	42,06	63,85	80,70	94,63
16	41,87	63,67	80,55	94,40
17	41,49	63,31	80,38	94,14
18	41,31	63,15	80,09	93,70
19	40,95	62,97	79,94	93,46
20	40,77	62,65	79,65	93,04
21	40,60	62,32	79,50	92,80
22	39,77	62,18	78,40	91,14
23	39,62	62,02	78,26	90,92
24	39,31	61,72	78,00	90,53
25	39,16	61,57	77,89	90,36

Messreihe:  $r(\text{O}_2)$  als Funktion von T, Bestimmung der AktivierungsenergieReduktionsgrad  $R_0 = 2,3 \%$ ,  $m_{\text{Aktiv}} = 1,59 \text{ g}$  ( $\text{Mo}_{0,71}\text{V}_{0,21}\text{W}_{0,08}\text{O}_x$ , Matrixphase)

$T_2$ [K]	603	573	533
t [s]	$p(\text{O}_2)$ [mbar]	$p(\text{O}_2)$ [mbar]	$p(\text{O}_2)$ [mbar]
0	101,00	96,70	96,20
0,5	64,40	87,53	85,15
1	84,84	86,60	85,15
1,5	84,84	83,49	85,16
2	81,23	83,49	83,27
2,5	75,58	80,90	81,66
3	70,90	78,67	80,25
3,5	66,90	76,69	79,00
4	66,90	76,69	79,00
4,5	63,41	74,91	77,85
5	60,29	73,30	76,80
5,5	57,47	71,80	75,83
6	57,47	70,41	74,90
6,5	54,87	70,41	74,90
7	52,51	69,10	74,03
7,5	50,32	67,87	73,21
8	48,26	66,72	73,21
8,5	46,36	66,72	72,42
9	46,36	65,62	71,68
9,5	44,55	64,60	71,68
10	42,86	64,60	70,95

Messreihe:  $r(\text{O}_2)$  als Funktion von T, Bestimmung der AktivierungsenergieReduktionsgrad  $R_0 = 0,85 \%$ ,  $m_{\text{Aktiv}} = 1,59 \text{ g}$  ( $\text{Mo}_{0,71}\text{V}_{0,21}\text{W}_{0,08}\text{O}_x$ , Matrixphase)

$T_2$ [K]	573	553	533
t [s]	$p(\text{O}_2)$ [mbar]	$p(\text{O}_2)$ [mbar]	$p(\text{O}_2)$ [mbar]
0	89,60	88,20	88,20
0,5	89,40	87,85	86,39
1	89,40	87,85	86,39
1,5	89,23	87,86	88,31
2	89,10	87,84	88,31
2,5	88,95	87,80	88,29
3	88,81	87,78	88,27
3,5	88,81	87,75	88,25
4	88,69	87,75	88,25
4,5	88,55	87,72	88,23
5	88,44	87,70	88,21
5,5	88,44	87,65	88,18
6	88,31	87,63	88,18
6,5	88,19	87,63	88,17
7	88,08	87,60	88,14
7,5	87,97	87,54	88,14
8	87,86	87,51	88,12
8,5	87,86	87,48	88,10
9	87,76	87,46	88,08
9,5	87,66	87,46	88,06
10	87,56	87,44	88,05
60	82,49	85,93	86,98

Bestimmung der Aktivierungsenergie, siehe Werte oben

Ro=2,3%	T [K]	1/T *1000	r [mol/(hkgaktiv)]	ln(r)
	533,15	1,88	12,20	2,50
	573,15	1,74	17,80	2,88
	603,15	1,66	31,10	3,44

Ro=0,85%	T [K]	1/T *1000	r [mol/(hkgaktiv)]	ln(r)
	533,15	1,88	0,13	-2,06
	553,15	1,81	0,19	-1,66
	573,15	1,74	0,64	-0,44

Reoxidation eines Mischoxidkatalysators mit/ohne Wasser

Reduktionsgrad  $R_0 = 1,7 \%$ ,  $m_{\text{Aktiv}} = 0,94 \text{ g}$  ( $\text{Mo}_{0,74}\text{V}_{0,16}\text{W}_{0,1}\text{O}_x$ , HP 435/2),  $T_2 = 573 \text{ K}$ .  
 Reoxidation in Gegenwart von 2,6 kPa Wasser (8,4  $\mu\text{mol}/(\text{gKat})$  Wasser adsorbiert).

ohne Wasser		mit Wasser	
t [s]	p(O <sub>2</sub> ) [kPa]	t [s]	p(O <sub>2</sub> ) [kPa]
0	1,79	0	1,8
26	0,75	28	0,083
56	0,47	58	0,03
86	0,28	88	0,018

**V. Oxidation einer Ausbauprobe**

Adsorbat-Oxidation an einer Mischoxid-Ausbauprobe (Mac-Umsetzung), Zellkonstante  
 $V_2/T_2 = 0,143 \text{ ml/K}$ ,  $T_2 = 573 \text{ K}$   
 $m_{\text{Kat}} = 2,41 \text{ g (Mo}_{0.59}\text{V}_{0.33}\text{W}_{0.08}\text{O}_x, \text{HP 435/4)}$

Zeit [s]	p (CO) [kPa]	p (CO <sub>2</sub> ) [kPa]
10	0,07	0,04
40	0,08	0,06
100	0,11	0,12
160	0,16	0,17
220	0,18	0,22
880	0,37	0,69
900	0,38	0,71
960	0,39	0,73
1020	0,40	0,79
1580	0,58	1,58
1600	0,60	1,65
1660	0,60	1,69
3460	0,99	2,96
3490	0,98	2,99

Harald Böhnke  
Annastr. 53  
64285 Darmstadt

12.11.1999

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

.....

Harald Böhnke  
Annastr. 53  
64285 Darmstadt

12.11.1999

## **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

.....



## Lebenslauf

### Persönliche Daten:

Name: Harald Böhnke  
Geburtsdatum/-ort: 23.12.1969, Aschaffenburg  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: deutsch

### Schulbildung:

1975 - 1979 Grundschule in Aschaffenburg (Bayern)  
1979 - 1988 Friedrich-Dessauer-Gymnasium in Aschaffenburg (Bayern)  
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife  
1988 - 1990 Wehrdienst

### Hochschulausbildung:

10.1990 – 03.1991 Studium des Maschinenbaus an der RWTH Aachen  
04.1991 – 03.1993 Grundstudium der Chemie an der TH-Darmstadt  
04.1993 – 08.1996 Hauptstudium der Chemie an der TH-Darmstadt, Schwerpunkt  
Physikalische Chemie und Materialwissenschaft  
08.1996 Abschluß der Diplomarbeit im Fachbereich Physikalische Chemie bei  
Prof. Dr. H. Fueß  
09.1994 – 09.1995 Auslandsstudium an der University of Bristol (U.K.), Abschluß mit  
dem M.Sc. in Advanced Analytical Chemistry.  
06.1996 – 08.1996 Forschungsaufenthalt im Interface Analysis Centre, Bristol, U.K.  
seit 1997 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Chemische  
Technologie unter Leitung von Prof. Dr.-Ing. J. Gaube.  
10.1996 – 12.1996 Forschungstätigkeit innerhalb der BASF AG, Ludwigshafen.

Darmstadt, den 12.11.1999