

**TRANSIENTE KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN AN Mo/V-OXIDVERBINDUNGEN
EIN *RATIONAL CATALYSTS DESIGN* FÜR DIE PARTIALOXIDATION
VON METHACROLEIN ZU METHACRYLSÄURE**

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt



zur
Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Michael Fehlings
aus Frankfurt/Main

Berichterstatter:
Mitberichterstatter:
Tag der Einreichung:
Tag der mündlichen Prüfung:

Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Prof. Dr. M. Martin
04.05.2000
19.06.2000

Darmstadt 2000
D17

Eidesstattliche Erklärung

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

Dipl.-Ing. Michael Fehlings

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Dipl.-Ing. Michael Fehlings

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Zeitraum 01.06.1997 - 31.05.2000 am Institut für Chemische Technologie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel für die vorbildliche Betreuung, seine stete Diskussionsbereitschaft und das entgegengebrachte Vertrauen,

den BMBF-Projektpartnern für die konstruktive Zusammenarbeit:

BASF AG: Prof. Dr. H. Hibst, Dr. A. Tenten, Dr. F. Rosowski, Dr. S. Unverricht

FHI-Berlin: Prof. Dr. R. Schlögl, Dr. G. Mestl, Dr. S. Berndt, Dipl.-Ing. M. Dieterle

AK Gaube: Prof. Dr. J. Gaube, Dipl.-Ing. J. Petzoldt, Dipl.-Ing. H. Böhnke

AK Vogel: Dipl.-Ing. K. Krauß

sowie Dipl.-Ing. R. Wendel und seinen Mitarbeitern der Werkstätten, ohne deren Einsatz ein so reibungsloser Ablauf nicht möglich gewesen wäre.

Des weiteren möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des AK Vogel für ihre Kollegialität bedanken, insbesondere bei:

Herrn Dipl.-Ing. A. Drochner, für seine Diskussions-, Hilfs- und Leidensbereitschaft, Durchsicht dieser Arbeit und Freundschaft,

Herrn Dipl.-Ing. J. Kunert, Herrn Dipl.-Ing. H.C. Dietz und Herrn Dipl.-Ing. A. Griebel, für deren Arbeiten zur Entwicklung der TG-DTA-MS-Anlage.

Ein großes Dankeschön geht an meine Eltern und alle meine Freunde für Motivation, Spaß und Unterstützung.

Darüber hinaus danke ich dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die finanzielle Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis	Seite
1 Einleitung	1
2 Aufgabenstellung.....	4
3 Literaturübersicht	7
3.1 Darstellung und Verwendung der Sondenmoleküle.....	7
3.1.1 Acrolein	7
3.1.2 Acrylsäure	8
3.1.3 Methacrolein.....	10
3.1.4 Methacrylsäure	11
3.1.5 Isobutyraldehyd	14
3.2 Katalysatorsysteme	15
3.2.1 Heteropolyverbindungen.....	15
3.2.1.1 Struktur	15
3.2.1.2 Thermische Stabilität und Wassergehalt	17
3.2.1.3 Acidität	19
3.2.1.4 Redoxeigenschaften.....	21
3.2.1.5 Katalyse an Heteropolyverbindungen.....	24
3.2.2 Mischoxide	26
3.2.2.1 Struktureigenschaften.....	27
3.2.2.2 Redoxeigenschaften.....	33
3.3 Reaktionsmechanismen	41
3.3.1 Abschätzung von Stofftransport	42
3.3.1.1 Äußerer Stofftransport	42
3.3.1.2 Innerer Stofftransport.....	43
3.3.2 Mikrokinetische Reaktionsmechanismen.....	44
3.3.2.1 Eley-Rideal-Mechanismus	44
3.3.2.2 Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus	45
3.3.2.3 Mars-van Krevelen Mechanismus.....	46
3.3.3 Reaktionsmechanismen an Heteropolyverbindungen.....	50
3.3.3.1 Sondenmolekül Acrolein	50
3.3.3.2 Sondenmolekül Methacrolein.....	52
3.3.4 Reaktionsmechanismen an Mo/V-Mischoxiden	54
3.3.4.1 Sondenmolekül Acrolein	54
3.3.4.2 Sondenmolekül Methacrolein.....	57

3.4 Einfluß von Modifikationen auf die katalytischen Eigenschaften	59
3.4.1 Heteropolyverbindungen.....	59
3.4.1.1 Einfluß des Polyatoms.....	59
3.4.1.2 Einfluß des Kations	61
3.4.1.3 Einfluß von Wasser	63
3.4.2 Mo/V-Mischoxide.....	65
3.4.2.1 Sondenmolekül Acrolein.....	65
3.4.2.2 Sondenmolekül Methacrolein.....	67
3.4.2.3 Einfluß von Wasser	69
3.5 Transiente Untersuchungsmethoden.....	71
3.5.1 Anwendungsmöglichkeiten transienter Methoden.....	74
3.5.2 Temperatur Programmierter Methoden	74
3.5.2.1 TP-Desorption.....	75
3.5.2.2 TP-Reduktion	76
3.5.2.3 TP-Oxidation	77
3.5.2.4 TP-Reaktion und TP-Oberflächenreaktion.....	78
3.5.3 Konzentrations Programmierter Methoden	79
3.5.3.1 CP-Desorption.....	79
3.5.3.2 CP-Reduktion.....	80
3.5.3.3 CP-Oxidation.....	81
3.5.3.4 CP-Reaktion und CP-Oberflächenreaktion.....	81
3.5.4 Allgemeine Voraussetzung für transiente Untersuchungsmethoden	81
4 Versuchsaufbau und Durchführung.....	83
4.1 Apparatur	83
4.1.1 Mikroreaktor	83
4.1.1.1 Fließbild	83
4.1.1.2 MSR-Technik	85
4.1.1.3 Gasdosierung.....	86
4.1.1.4 Sättigersystem	88
4.1.1.5 Sechswegeventile	93
4.1.1.6 Ofen und Reaktor.....	94
4.1.1.7 Analyse	103
4.1.2 DTA/TG/MS-Apparatur	106
4.1.3 Umfüllstation für $^{18}\text{O}_2$	109
4.2 Katalysatoren und Chemikalien.....	111
4.2.1 Katalysatoren	111
4.2.2 Chemikalien	115

4.3 Versuchsdurchführung	116
4.3.1 Vorbehandlung	116
4.3.2 Störung	117
5 Ergebnisse und Diskussion.....	118
5.1 Heteropolyverbindungen.....	118
5.1.1 $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$	118
5.1.1.1 TP-TG-DTA (N_2) an $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$	119
5.1.1.2 TP-Reaktion an $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$	123
5.1.1.3 TP-Desorption an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$	128
5.1.1.4 TP-Reduktion an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$	133
5.1.1.5 TP-Oxidation an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$	137
5.1.1.6 CP-Sprung an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$	140
5.1.2 $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}] + \text{CuSb}_2\text{O}_6$	153
5.1.2.1 TP-TG-DTA (N_2) an $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}] + \text{CuSb}_2\text{O}_6$	153
5.1.2.2 TP-Reaktion an $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}] + \text{CuSb}_2\text{O}_6$	154
5.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse an $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$	155
5.2 Mischoxide	157
5.2.1 $\text{Mo}_9\text{V}_a\text{W}_{1,2}\text{O}_x$	158
5.2.1.1 TP-TG-DTA (N_2) an $\text{Mo}_9\text{V}_a\text{W}_{1,2}\text{O}_x$	158
5.2.1.2 TP-Reaktion an $\text{Mo}_9\text{V}_a\text{W}_{1,2}\text{O}_x$	160
5.2.1.3 TP-Desorption an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$	163
5.2.1.4 TP-Reduktion an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$	166
5.2.1.5 TP-Oxidation an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$	169
5.2.1.6 CP-Sprung an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$	174
5.2.1.7 Zentrenmodell an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$	183
5.2.1.8 Bewertung der V-Variation hinsichtlich einer Optimierungsstrategie	186
5.2.2 $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_a\text{O}_x$	186
5.2.2.1 TP-Reaktion an $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_a\text{O}_x$	187
5.2.2.2 Bewertung der W-Variation hinsichtlich einer Optimierungsstrategie	190
5.2.3 $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{P}_a\text{O}_x$	190
5.2.3.1 TP-Reaktion an $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{P}_a\text{O}_x$	190
5.2.3.2 Bewertung der P-Variation hinsichtlich einer Optimierungsstrategie	193
5.2.4 $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_a\text{O}_x$	193
5.2.4.1 TP-Reaktion an $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_a\text{O}_x$	194
5.2.4.2 Bewertung der Cs-Variation hinsichtlich einer Optimierungsstrategie	196
5.2.5 $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_a\text{P}_a\text{O}_x$	197
5.2.5.1 TP-Reaktion an $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_a\text{P}_a\text{O}_x$	197

5.2.5.2	<i>TP-TG-DTA (N₂) an Mo_{10,4}V₃W_{1,2}Cs_aP_aO_x.....</i>	199
5.2.5.3	<i>TP-Desorption an Mo_{10,4}V₃W_{1,2}Cs_{0,46}P_{0,46}O_x.....</i>	202
5.2.5.4	<i>TP-Reduktion an Mo_{10,4}V₃W_{1,2}Cs_{0,46}P_{0,46}O_x.....</i>	204
5.2.5.5	<i>TP-Oxidation an Mo_{10,4}V₃W_{1,2}Cs_{0,46}P_{0,46}O_x.....</i>	206
5.2.5.6	<i>CP-Sprung an Mo_{10,4}V₃W_{1,2}Cs_{0,46}P_{0,46}O_x.....</i>	207
5.2.5.7	<i>Bewertung der Cs/P-Variation hinsichtlich einer Optimierungsstrategie.....</i>	210
5.2.5.8	<i>Zusammenfassung der Ergebnisse an Mischoxiden.....</i>	212
5.3	Isotopenuntersuchungen mit ¹⁸O₂	216
5.3.1	CP-Reaktionssprung an Mo ₉ V ₂ W _{1,2} O _x	220
5.3.2	„Stationärer“ CP-Reaktionssprung an Mo ₉ V ₂ W _{1,2} O _x	227
5.3.3	Zusammenfassung der Isotopenuntersuchungen mit ¹⁸ O ₂	230
6	Zusammenfassung	232
7	Ausblick.....	241
7.1	Isobutyraldehyd	241
7.2	Reoxidationswege an Heteropolyverbindungen.....	244
7.3	Andere katalytische Reaktionen an Mo/V-Mischoxiden	244
8	Anhang	246
8.1	Symbolverzeichnis	246
8.2	Geräteliste	248
8.3	Abbildungen.....	249
8.4	Berechnung des Anteils einer Heteropolyverbindungen.....	259
8.5	Literaturverzeichnis.....	261

1 Einleitung

Katalyse, ein Wort mit vielen Aspekten; je nach Sichtweise stehen dabei jeweils andere im Vordergrund. So liegt das Hauptaugenmerk der Industrie auf der *Ökonomie* eines Prozesses. Eng verknüpft sind damit die Belange des *Umweltschutzes*, denn je selektiver eine Reaktion betrieben wird, desto weniger Nebenprodukte fallen an, die einer zusätzlichen (evtl. sehr teuren) Behandlung bedürfen. Deshalb spricht man auch in diesem Zusammenhang von integriertem Umweltschutz. Katalyse im wissenschaftlichen Sinne ist eng mit den Begriffen *Kinetik*, *Struktur* und *Modellbildung* verbunden.

Gemeinsam ist den verschiedenen Institutionen, trotz der unterschiedlichen Schwerpunktsetzungen, der enorme Forschungsaufwand, der aufgebracht wird, wobei sich die Motivationen wiederum unterscheiden. Ca. 90 % aller industriellen Prozesse werden katalytisch betrieben. Den überwiegenden Teil nehmen dabei die heterogen katalysierten Umsetzungen ein, gefolgt von Reaktionen in homogener Phase und biokatalytischen Prozessen. Insgesamt zeigt sich, daß bei den katalytischen Verfahren noch ein großes Optimierungspotential vorhanden ist. Dies ist direkt mit der ökonomisch ausgerichteten Sichtweise der Industrie verknüpft. So kann sich eine Anhebung der Selektivität bzgl. des Wertproduktes um ein Prozent mittels Katalysatoroptimierung schon massiv auf das Betriebsergebnis auswirken. Die Triebfeder der wissenschaftlichen Betrachtung ist das derzeit noch begrenzte Verständnis der Katalyse. Im Gegensatz zu den überwiegenden industriellen Forschungsansätzen, *black-box-Betrachtung* und *trial and error*, ist man hier bemüht, sich einen grundlegenden Überblick über die Vorgänge während einer katalytischen Reaktion zu verschaffen. Das heißt am Beispiel der heterogenen Katalyse, wie verlaufen Ad- und Desorptionen, was passiert auf der Katalysatoroberfläche, wie beeinflussen die Festkörpereigenschaften die Reaktion usw.. Es wird also versucht, einen detaillierten *Reaktionsmechanismus* aufzustellen. Dazu werden nicht nur experimentelle Daten herangezogen, sondern auch durch Simulationen theoretisch ermittelte. Ein wissenschaftlicher Ansatz zur Katalysatoroptimierung ist das *rational catalysts design* [1, 2]. Im Laufe der Jahrzehnte hat sich

die Katalysatorforschung in Teildisziplinen aufgegliedert, von denen sich jede ihr eigenes Methodenarsenal geschaffen hat. Damit besteht die heutige Katalysatorforschung aus der Festkörperchemie, der Chemischen Reaktionstechnik, der kinetischen Modellierung und der Oberflächenwissenschaft. Aufgrund des interdisziplinären Wissensaustausches zwischen diesen Gebieten ist es nun möglich, in kurzer Zeit sehr viele Puzzleteile zu einem Gesamtbild zusammenzufügen, um so dem Verständnis der Katalyse einen Schritt näher zu kommen. In einem iterativen Prozeß führen die Forschungsergebnisse der einzelnen Arbeitsgruppen zu einem Vorschlag für eine Katalysatormodifizierung, der auf dem Verständnis der physikalisch-chemischen Vorgänge gegründet ist. Basierend auf diesem modifizierten Festkörper werden neue Untersuchungen durchgeführt und bewertet. Dieser Zyklus wird solange durchlaufen, bis der Katalysemechanismus verstanden ist und somit der Katalysator gezielt verbessert werden kann. Es wird also der Versuch unternommen, wissenschaftliche Methoden nicht erst zur Nachvollziehung einer bereits geleisteten empirischen Katalysatorentwicklung einzusetzen, sondern die einzelnen Schritte der Entwicklung auf wissenschaftliche Modellvorstellungen zu gründen und somit nicht nur deren Richtigkeit nachzuweisen, sondern mit weniger Iterationen als im herkömmlichen Verfahren zum optimalen System zu gelangen.

Die dabei eingesetzten Untersuchungsmethoden sind vielfältig. So sind es bei der Festkörper- und Oberflächenanalyse vor allem spektroskopische Methoden wie z.B. XRD, TEM, BET, STM, XRF und IR. Sie besitzen oft den Nachteil, daß die Untersuchungen nicht unter den typischen Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Konzentration) durchgeführt werden können. Zur Bestimmung der Kinetik werden verschiedene Reaktortypen verwendet. Hauptsächlich kommen dabei je nach Informationswunsch Integral-, Differentialreaktoren und transiente Methodiken zum Einsatz. Letztere stellen ein besonderes Bindeglied zwischen der Charakterisierung von Katalysatorsystemen und stationären Kinetikexperimenten dar. Sie ermöglichen es, sowohl unter In-situ Bedingungen sowohl Festkörpersysteme struktursensitiv zu untersuchen, als auch reaktionsmechanistische Informationen zu liefern, die mittels stationärer Kinetikuntersuchungen nicht erhältlich sind.

Transiente Versuchsmethoden zeichnen sich dadurch aus, daß in Abhängigkeit einer Störgröße die Änderung einer anderen meßbaren Größe registriert wird. Beispielsweise lassen sich so die Zersetzungsprodukte einer Verbindung in Abhängigkeit von der Temperatur analysieren. Besonders geeignet für transiente Methodiken erweisen sich solche Festkörper- und Reaktionssysteme, die es ermöglichen, verschiedene Reaktionsschritte des katalytischen Prozesses voneinander zu trennen. So sind es z.B. Zeolithe, Metalle und Mischoxide im Zusammenhang mit Hydrierungen oder Oxidationen, welche die Grundlage vieler Untersuchungen bilden. Arbeiten an Mo/V-Mischoxiden mit dem Sondenmolekül Acrolein haben eindrucksvoll gezeigt, welches Potential diese Methoden bieten, was einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis dieses Reaktionssystems zu leisten [3].

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen sollen in dieser Arbeit die Struktur-Wirkungs-Beziehungen von Acrolein und Methacrolein mit Mo/V-Mischoxiden und Heteropolysäuren untersucht werden. Das Verständnis des Katalyseprozesses an den Mischoxiden unter Berücksichtigung verschiedener zugesetzter Promotoren steht dabei im Vordergrund.

2 Aufgabenstellung

Bei der industriell durchgeführten partiellen Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure an Heteropolysäurekatalysatoren vom Keggin-Typ werden zwar akzeptable Selektivitäten bzw. Ausbeuten bzgl. der Säure erzielt [4, 5, 6], jedoch ist dieses Festkörpersystem unter den Reaktionsbedingungen nicht langzeitstabil [7, 8]. Durch einen Austausch der Protonen gegen andere Kationen konnten diese Keggin-Strukturen stabilisiert werden [9], jedoch büßten sie an Selektivität und/oder Aktivität ein. Als Ursache für die Langzeitdesaktivierung wird u.a. ein Austrag von Molybdän (Bestandteil des Katalysators) aus dem Reaktor und somit eine Änderung der Zusammensetzung des Festkörpers beobachtet [10]. Laborexperimente, bei denen flüchtige Mo-Verbindungen in den Eduktstrom hinzugegeben wurden, zeigten, daß damit die Desaktivierung gestoppt werden kann [11]. Diese Verfahrensweise wäre technisch aber nur schwer zu realisieren. Besser wäre es, einen Katalysator zu entwickeln, der bei gleicher Performance kein Desaktivierungsverhalten aufweist.

Die Umsetzung von Acrolein zu Acrylsäure wird bereits mit großem Erfolg an Mo/V-Mischoxiden technisch durchgeführt [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21]. So werden Selektivitäten bzgl. Acrylsäure über 97 % und Ausbeuten von 95 % erreicht. Außerdem ist über einen Zeitraum von mehreren Jahren kein signifikanter Aktivitätsverlust festzustellen. Am gleichen Katalysatorsystem verläuft die Reaktion von Methacrolein zur Säure allerdings nur mit einer Ausbeute von ca. 10 % [22].

Daraus ergeben sich folgende Aufgabenstellungen für diese Arbeit:

- **Weiterentwicklung einer vorhandenen Apparatur und Konzeptionierung einer DTA/TG/MS-Anlage für kinetische Untersuchungen mittels transienten Methoden.**

Für die Durchführung der Experimente muß eine bestehende Anlage [3] den neuen Gegebenheiten angepaßt werden.

In erster Linie gehört dazu, die massenspektrometrische Analyse den Sondenmolekülen anzugleichen. Dazu muß die Meßsoftware modifiziert werden, d.h. auf einen größeren Massenscanbereich ausgelegt und die Korrekturmatrix multifunktionell gestaltet werden. Des weiteren muß eine spezielle Meß- und Auswertesoftware für komplexe transiente Isotopenexperimente konzipiert werden. Auch muß die Steuerungssoftware der Anlage den veränderten Bedingungen angepaßt werden.

Aufgrund der Vielzahl der zu untersuchenden flüssigen Substanzen (Edukte, Haupt- und Nebenprodukte) sind auf Seiten der Hardware umfangreiche Umbaumaßnahmen am Sättigersystem notwendig, d.h. Erhöhung der Sättigeranzahl, Flexibilisierung des Kühl- und Heizsystems und die Einbindung eines neuen Sicherheitskonzeptes.

Des weiteren soll eine neue DTA/TG/MS-Versuchsapparatur entwickelt werden. Dazu sollen bereits vorhandene Komponenten (eine DTA/TG-Anlage und ein Quadrupolmassenspektrometer) miteinander kombiniert und um ein Sättigersystem und eine umfangreiche MSR-Technik erweitert werden. Dazu gehören eine Gasdosierung, mehrere Begleitheizungen und eine Steuer- und Auswertesoftware für das Massenspektrometer. Dazu sollen bereits gemachte Erfahrungen mit der oben genannten Apparatur in die Überlegungen mit einfließen.

- **Vergleichende transiente Untersuchungen an Mo/V-Mischoxiden und Heteropolysäuren mit den Sondenmolekülen Acrolein und Methacrolein.**

Zur Aufklärung möglicher Struktur-Wirkungs-Beziehungen sollen grundlegende Untersuchungen an technisch relevanten Heteropolysäuren und an einem Mo/V-Mischoxidsystem mit den beiden Sondenmolekülen Acrolein und Methacrolein

durchgeführt werden. Dabei steht das Verständnis der für den Reaktionsmechanismus maßgeblichen Faktoren im Vordergrund, um somit durch spätere gezielte Variation der Zusammensetzung die Performance des Mischoxidsystems für die Methacrylsäuresynthese zu verbessern, d.h. akzeptables Selektivitäts-Aktivitätsverhalten gepaart mit Langzeitstabilität. Die Grundlage bildet das Konzept des *rational catalysts designs*. Dadurch soll die Anzahl der zu präparierenden Festkörper und der anschließenden Tests deutlich reduziert werden, bei gleichzeitiger Steigerung des wissenschaftlichen Verständnisses der einzelnen Vorgänge.

- **Eignungsprüfung der Umsetzung von Isobutyraldehyd an Mo/V-Mischoxiden.**

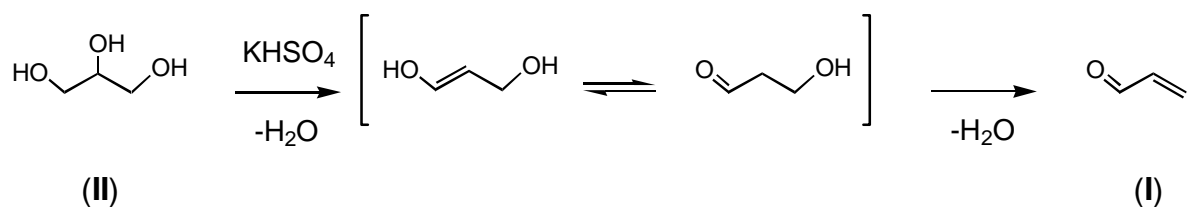
Ein mit Methacrolein verwandtes Substrat ist der Isobutyraldehyd. Durch die fehlende Doppelbindung ist er zum direkten Vergleich geeignet. Dadurch kann der Einfluß dieser Funktion bei der Umsetzung von Methacrolein untersucht werden. Des weiteren soll das Potential der Mo/V-Mischoxide für das Sondenmolekül Isobutyraldehyd ausgelotet werden. Da dieser Aldehyd schon bei Raumtemperatur mit Luftsauerstoff zur Isobuttersäure reagiert, sollte damit auch Sauerstoff aus dem Festkörper aktiviert werden können, der bei den beiden anderen Sondenmolekülen inaktiv ist. Dies könnte das Verständnis über Vorgänge am Katalysator weiter vertiefen.

3 Literaturübersicht

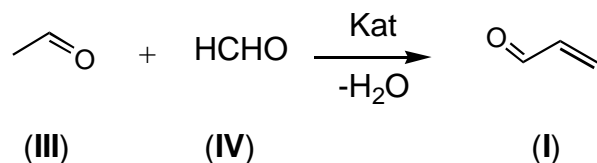
3.1 Darstellung und Verwendung der Sondenmoleküle

3.1.1 Acrolein

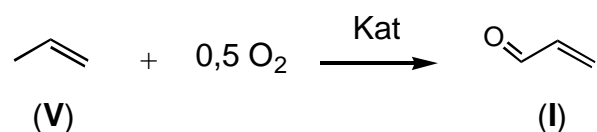
Bei der thermischen Zersetzung von Fetten wurde Acrolein (I) als Folgeprodukt des Glycerins (II) entdeckt. Glycerin ist auch die Grundlage für die Labordarstellung, nämlich die Umsetzung mit Kaliumhydrogensulfat als wasserentziehendes Mittel.



Bereits 1942 wurde von Degussa die erste Acroleinproduktion aufgenommen. Sie basiert auf der heterogen-katalysierten gemischten Aldolkondensation von Acetaldehyd (III) und Formaldehyd (IV) an Natrium-Silicat/SiO₂ bei 300 - 320 °C [23].



Erste Gasphasenoxidationen von Propen (V) mit Sauerstoff wurden 1959 von Shell an Kupferoxiden mit relativ schlechten Umsätzen (U = 20 %, S = 70 - 85 %, T = 350 - 400 °C [24]) durchgeführt.

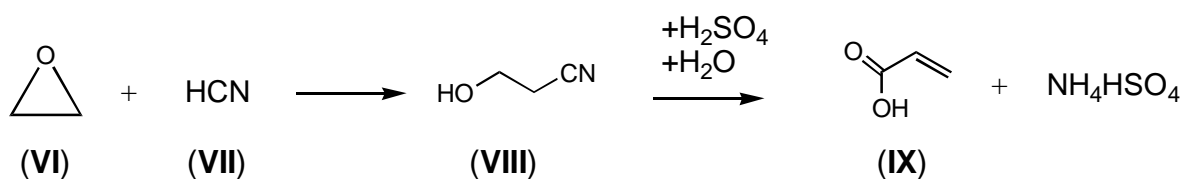


Die Entdeckung der Bismutmolybdate für die Propenumsetzung von Sohio (1957) [25] setzte eine Katalysatorentwicklung in Gang, an deren Ende die Multikomponentenmetalloxide auf Basis von Bismut, Molybdän, Eisen und weiteren Zusätzen stehen. Damit können heute Umsätze über 97 % und Selektivitäten bis 90 % bei Temperaturen zwischen 350 - 450 °C erreicht werden [26, 27, 28, 29].

Acrolein ist heute eine wichtige Zwischenstufe für viele Produkte. So wird die Hauptmenge für die Produktion von D,L-Methionin ($\text{H}_3\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)(\text{COO}^-)$) als Futtersupplement für die Tieraufzuchtindustrie verwendet. Große Mengen werden auch für die Darstellung von Acrylsäure gebraucht. Des Weiteren findet es breite Anwendung in der Parfüm-, Pflanzenschutzmittel- und Medikamentenherstellung. In Form der Polymere wird es bei der Textil- und Lederbearbeitung oder der Papierveredelung verarbeitet.

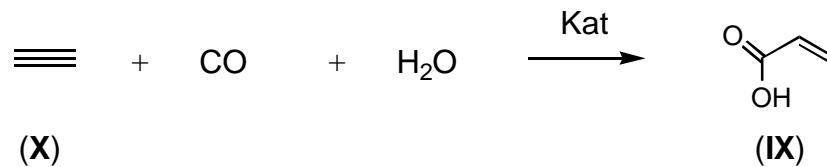
3.1.2 Acrylsäure

Eine heute nicht mehr angewandte Darstellungsrute ist der von UCC und Röh m & Haas entwickelte Ethylencyanhydrin-Prozeß. Ethylenoxid (**VI**) wird dabei mit HCN (**VII**) alkalisch katalysiert zum Hydroxypropionnitril (**VIII**) umgesetzt. Dieses wird mit Schwefelsäure und Wasser zur freien Säure (**IX**) hydrolysiert [30].

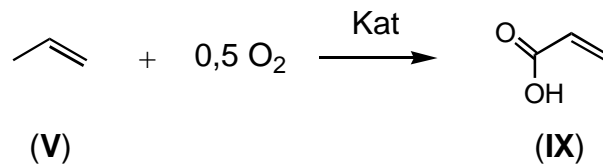


Bis vor kurzem noch wurden das Reppe-Verfahren und seine Modifikationen angewendet. Ausgehend von der Carbonylierung von Ethin (**X**) in Gegenwart von Wasser und des Katalysators Nickeltetracarbonyl unterscheidet man je nach eingesetzter Katalysatormenge drei Varianten. In dem historischen Verfahren wird eine stöchiometrische, in dem modifizierten eine unterstöchiometrische Menge

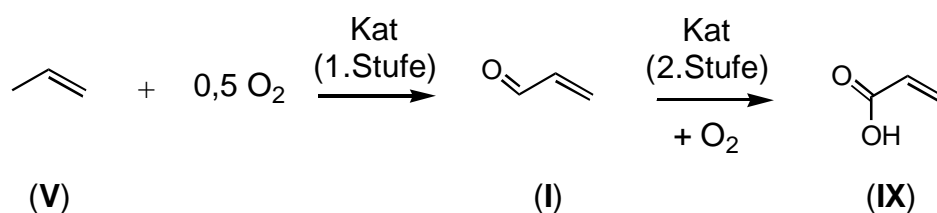
verwendet. Die dritte Route benutzt eine Kombination aus carbonylbildendem Nickel und nicht-carbonylbildendem Kupferjodid. Die Versuchsbedingungen sind ca. 220 - 230 °C und ca. 100 bar.



Diese Verfahren und die nicht so oft angewandten Propiolacton- und Acrylnitrilhydrolyse-Prozesse wurden durch die ein- und zweistufige Propenoxidation abgelöst. Bereits 1950 begann die Entwicklung dieser beiden Varianten. Die einstufige Direktoxidation zur Säure basiert auf Mo/Te-Mischoxidkatalysatoren bei Temperaturen zwischen 200 - 500 °C. Jedoch lassen niedrige Ausbeuten (50 - 60 %) und die Flüchtigkeit von Telluroxid diese Fahrweise gegenüber der zweistufigen deutlich in den Hintergrund treten.



Zuerst wird Propen zu Acrolein an Bi/Mo-Mischoxiden umgesetzt (siehe 3.1.1) und die Reaktionsprodukte werden direkt zu der zweiten Stufe weitergeleitet. Dort erfolgt die Oxidation an Mo/V-Mischoxiden bei ca. 270 - 300 °C. In der zweiten Stufe werden Ausbeuten von über 96 % erreicht. Die Selektivität bzgl. Acrylsäure des Gesamtprozesses aus Propen liegt zwischen 85 - 90 % [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21].

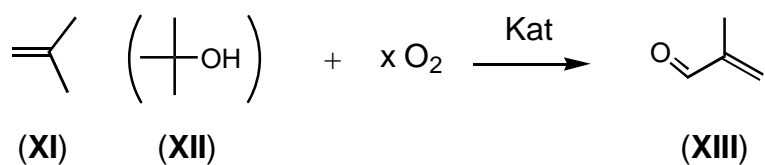


Acrylsäure in der Reinform und ihre Esterderivate werden hauptsächlich zur Produktion von Polyacrylaten verwendet. Diese werden als Superabsorber, Zusatz bei Anstrichen und Klebstoffen und als Hilfsstoff bei der Papier- und Textilveredelung eingesetzt. Des Weiteren werden die Monomere für die Herstellung von zahlreichen Copolymeren herangezogen.

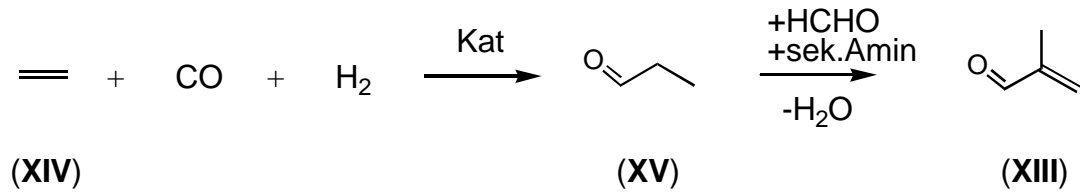
3.1.3 Methacrolein

Methacrolein hat als Reinsubstanz eine geringe Bedeutung. Es ist nur eine Zwischenstufe innerhalb der Produktion der wichtigen Methacrylate. Es werden drei Verfahren angewendet, wobei die beiden ersten genannten von größerer Bedeutung sind.

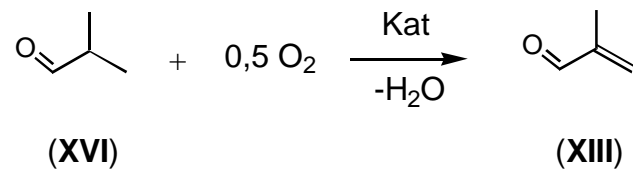
Ausgehend von Isobuten **(XI)** oder tert.-Butanol **(XII)** werden diese mit Sauerstoff an Mo/Fe/Ni-Mischoxiden bei 420 °C und leicht erhöhtem Druck zu Methacrolein **(XIII)** oxidiert. Das Produkt wird gereinigt und sofort zu Methacrylsäure weiterverarbeitet. Die Ausbeuten für Methacrolein liegen zwischen 75 - 85 % bei Umsätzen von größer 90 % [31, 32, 33, 34].



Bei der zweiten Herstellungsrouten wird nach einer Hydroformylierung von Ethen **(XIV)** der Propionaldehyd **(XV)** über eine Mannich-Reaktion mit Formaldehyd und einem sekundären Amin zu Methacrolein umgesetzt (Ausbeute ca. 90 - 95 %, T = 160 - 210 °C, p = 40 - 80 bar). Wiederum wird der Aldehyd sofort der Methacrylsäuredarstellung zugeführt [35, 36, 37, 38, 39].



Seltener wird die Oxidehydrierung von Isobutyraldehyd (**XVI**) eingesetzt (siehe 3.1.5). Diese wird an Heteropolysäuren mit Ausbeuten um 80 % durchgeführt [40].



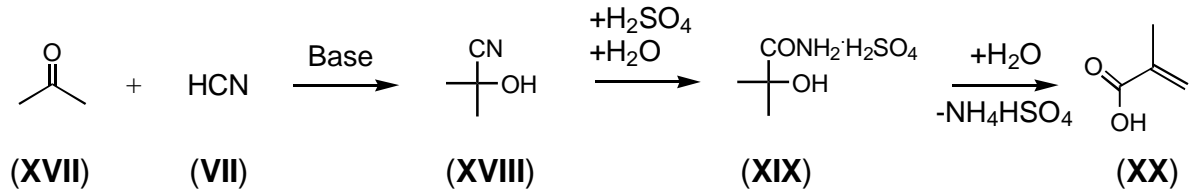
Methacrolein wird, wie oben bereits angedeutet, zum größten Teil nicht isoliert, sondern direkt zur Säure bzw. den Methacrylaten weiterverarbeitet. Nur geringe Mengen werden bei der Duftstoffproduktion eingesetzt.

3.1.4 Methacrylsäure

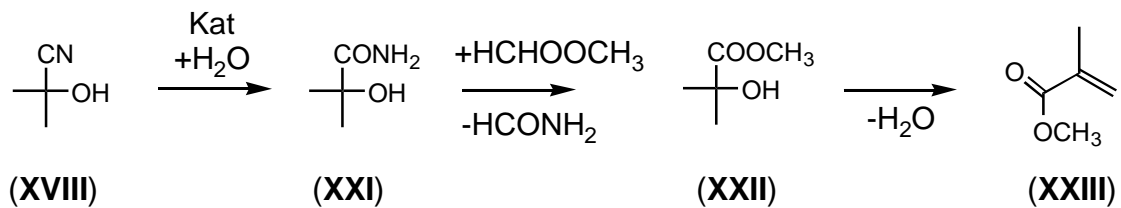
Als Edukte für die Methacrylsäuresynthese werden insbesondere Ethen, Aceton, Isobuten und Isobutyraldehyd (Propen) verwendet. Welchem Rohstoff, bzw. Verfahren, der Vorzug gegeben wird, hängt von dessen Verfügbarkeit und Preis ab.

Bereits in den 30er Jahren wurden von Röhm & Haas und ICI die Grundlagen für den heute noch wichtigsten Prozeß gelegt. Bei dem Acetoncyanhydrinverfahren wird zuerst Aceton (**XVII**) mit Cyanwasserstoff zum Acetoncyanhydrin (**XVIII**) basenkatalysiert umgesetzt ($T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$). Danach erfolgt die Reaktion mit konz. Schwefelsäure zum Methacrylsäureamidsulfat (**XIX**) ($T = 80 - 140 \text{ }^\circ\text{C}$), welches anschließend mit Wasser zur Methacrylsäure (**XX**) hydrolysiert wird ($T = 80 - 150 \text{ }^\circ\text{C}$). Statt Wasser wird meist Methanol zur direkten Synthese des eigentlichen

Produktes Methylmethacrylat einsetzt. Die Gesamtselektivität bzgl. Methylmethacrylat aus Aceton liegt bei 77 % [41, 42].

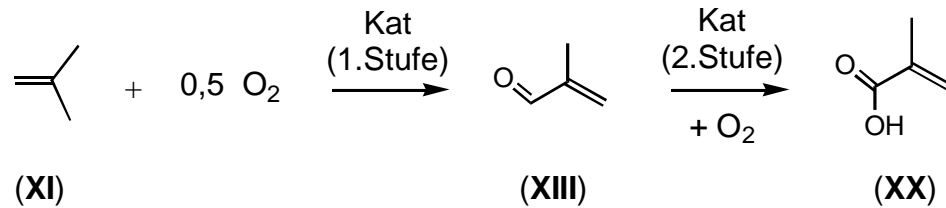


Eine im Pilotmaßstab befindliche Variante ist die von Mitsubishi Gas Chemical entwickelte. Demnach wird das Acetoncyanhydrin an Mangan(IV)oxid teilweise zum α -Hydroxyisobutyramid (**XXI**) hydrolysiert und anschließend mit Methylformiat zum Methylester (**XXII**) und Formamid umgesetzt. In anschließenden Dehydratisierungen erhält man aus dem Ester das Methylmethacrylat (**XXIII**) und aus dem Formamid die Blausäure, welche dem Prozeß wieder zugeführt werden kann.

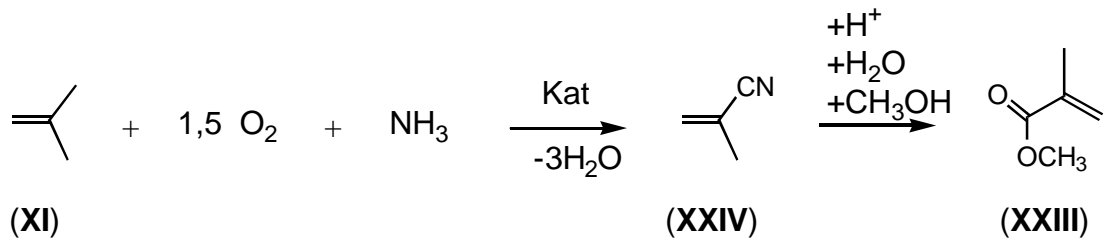


Bedingt durch die gewünschte Vermeidung von Cyanwasserstoff und der notwendigen Schwefelsäurerückgewinnung, es werden für 1 kg Methylmethacrylat 1,6 kg Schwefelsäure benötigt, haben sich auch folgende Verfahren etabliert.

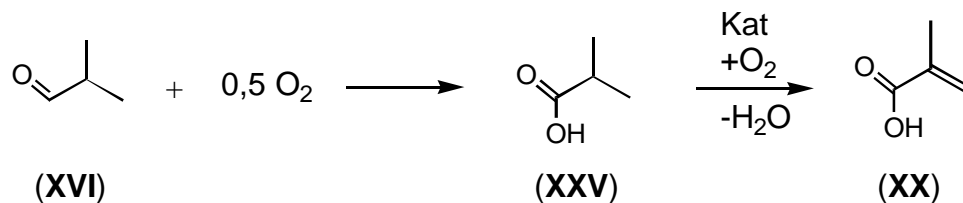
Die Isobutenroute: In einem Zweistufen-Prozeß wird Isobuten zuerst zu Methacrolein oxidiert (siehe 3.1.3). In einer zweiten Stufe wird dann das Methacrolein zu Methacrylsäure an Heteropolysäurekontakten bei 300 °C umgesetzt. Die Gesamtausbeute bzgl. Methacrylsäure aus Isobuten liegt bei 65 - 70 % [4, 5, 6].



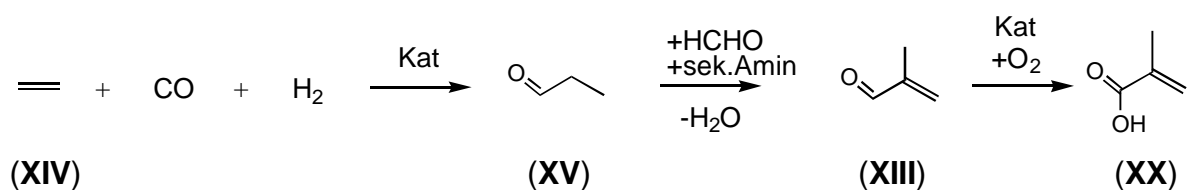
Die Isobutenammonoxidationsroute: Isobuten wird mit Ammoniak und Sauerstoff an $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ mit Fe-Zusätzen zum Methacrylnitril (XXIV) umgesetzt. Dieses wird in einem weiteren Schritt zur Säure hydrolysiert bzw. mit Methanol zum Methylmethacrylat überführt [22, 30].



Die Isobutyraldehydroute: Isobutyraldehyd (siehe 3.1.5) wird mit Sauerstoff zur Isobuttersäure oxidiert und diese an Heteropolysäuren mit Sauerstoff oxidehydriert ($T = 280 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $U = \text{bis zu } 99,8 \%$, $S = 74 \%$) [43, 44].



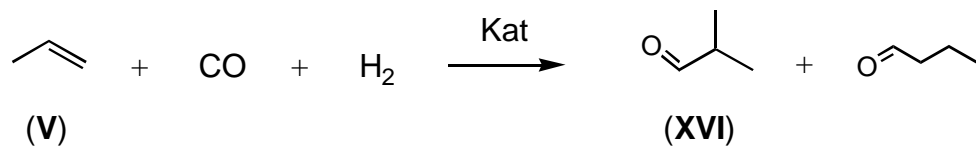
Die Ethenroute: Ausgehend von Ethen wird Methacrolein über Propionaldehyd dargestellt (siehe 3.1.3). An Heteropolysäuren (ähnlich wie Isobutyraldehydroute) wird Methacrolein dann mit Sauerstoff zur Methacrylsäure oxidiert [45, 46].



Methacrylsäure in Reinform wird kaum verwendet, während hingegen der Methacrylsäuremethylester ein sehr breites Spektrum an Anwendungen besitzt. So bildet er die Grundlage für die Herstellung von Plexiglas[®] (Polymethylmethacrylat). In Form von Mischpolymerisaten (z.B. mit Styrol oder Acrylestern) wird der Ester als Kunststoffbeschichtung, Klebemittel, Knochenzement bei der Implementierung künstlicher Gelenke und als Basis von Dentalprothesen verwendet. Des Weiteren wird er bei der Textilveredelung, der Herstellung von licht- und wetterbeständigen Anstrichmitteln und als Additiv für Maschinenöle eingesetzt.

3.1.5 Isobutyraldehyd

Hauptsächlich fällt Isobutyraldehyd als Nebenprodukt bei der Hydroformylierung von Propen an.



In Reinform hat Isobutyraldehyd keine nennenswerte Bedeutung. Es ist jedoch ein wichtiges Zwischenprodukt für viele Folgeprodukte. Die nächste Veredelungsstufe stellt meist Isobuttersäure oder Isobutanol dar, gefolgt von Veresterungen mit diversen Alkoholen bzw. Säuren. Daraus ergeben sich dann eine Vielzahl von Anwendungen, wie z.B. Lösemittel und Weichmacher. Nur eine geringe Menge an Isobutyraldehyd wird zur Darstellung von Methacrylsäure verwendet.

3.2 Katalysatorsysteme

3.2.1 Heteropolyverbindungen

Die Heteropolyverbindungen stellen eine besondere anorganische Verbindungs-klasse mit der allgemeinen Zusammensetzung $A_n[X_xM_mO_n]$ mit $x < m$ dar. Bei dem Polyatom M handelt es sich meist um Molybdän oder Wolfram, seltener um Vanadium, Cobalt, Niob oder Tantal. Mischungen untereinander sind möglich. Das Zentralatom bzw. Heteroatom X können fast alle Elemente des Periodensystems sein. Als Ladungsausgleichkationen A fungieren in erster Linie Protonen, aber auch Natrium, Kalium, Cäsium usw.. Es sind eine Vielzahl dieser Polyanionen-Strukturen bekannt. Eingeteilt werden sie in verschiedene Typen: den Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, Silverton $[XM_{12}O_{42}]^{n-}$, Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$, Waugh $[XM_9O_{32}]^{n-}$ und Anderson $[XM_6O_{24}]^{n-}$ [47, 48]. In der Katalyse findet nur der Keggin-Typ Verwendung, welcher im folgenden ausführlicher beschrieben wird.

3.2.1.1 Struktur

Die Gesamtstruktur dieser Verbindung lässt sich in eine Primär- und eine Sekundärstruktur einteilen. So bilden die Heteropolyanionen die Primärstruktur und die Anordnung zueinander die Sekundärstruktur.

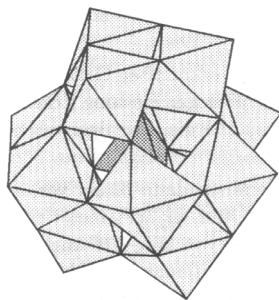


Abbildung 1: Der Keggin, am Bsp. $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ [49].

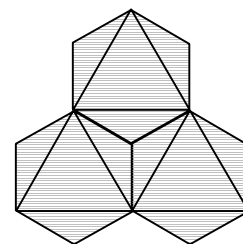


Abbildung 2: Die Mo_3O_{13} -Einheit.

Die Primärstruktur des Keggin ist in Abbildung 1 am Beispiel $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ dargestellt [49]. Es handelt sich um zwölf MoO_6 -Oktaeder, wobei vier Gruppen von je drei kantenverknüpften Oktaedern (siehe Abbildung 2) miteinander über Ecken verknüpft sind. Im Innenraum des Käfigs befindet sich ein tetraedrisch koordiniertes Phosphoratom.

Es lassen sich somit vier verschiedene Sauerstoffumgebungen deklarieren [50]:

- 4 zentrale O-Atome, welche den 3 MoO_6 -Oktaedern einer Mo_3O_{13} -Einheit gleichzeitig angehören und das PO_4 -Tetraeder ausbilden.
- 12 kantenverknüpfte O-Atome, welche jeweils 2 MoO_6 -Oktaedern einer Mo_3O_{13} -Einheit angehören.
- 12 eckenverknüpfte O-Atome, welche die 4 Mo_3O_{13} -Einheiten miteinander verknüpfen.
- 12 terminale O-Atome, welche nur an einem Mo-Atom gebunden sind.

Die Sekundärstruktur hängt stark von dem Wassergehalt der Verbindung ab. Es werden vier verschiedene Typen unterschieden [51, 52].

Typ A: Es handelt sich um ein kubisch innenzentriertes Gitter, bei dem das zentrale Heteropolyanion um 90° gegenüber seinen Nachbarn verdreht ist. Die Keggin (z.B. $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) werden über nahezu planare $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Einheiten miteinander verbunden. $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ setzt sich aus zwei Wassermolekülen und einem Proton der freien Säure zusammen (siehe Abbildung 3). Tauscht man die Protonen gegen Cäsiumionen aus, so besetzen sie die Plätze der $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Einheiten.

Typ B: Hier liegt eine kubisch dichteste Packung zu Grunde. Jedes Anion ist um 90° gegenüber seinen nächsten Nachbarn verdreht. Es können große Mengen Wasser in die Struktur eingebaut werden.

Typ C: Dieser Typ ähnelt der Quarzstruktur. Die Anionen nehmen die selben Plätze ein, welche Silizium in dieser besetzen würde.

Typ D: Er wird gebildet aus einem kubisch primitiven Gitter. Wie bei Typ C sind auch hier die Anionen gegeneinander verdreht.

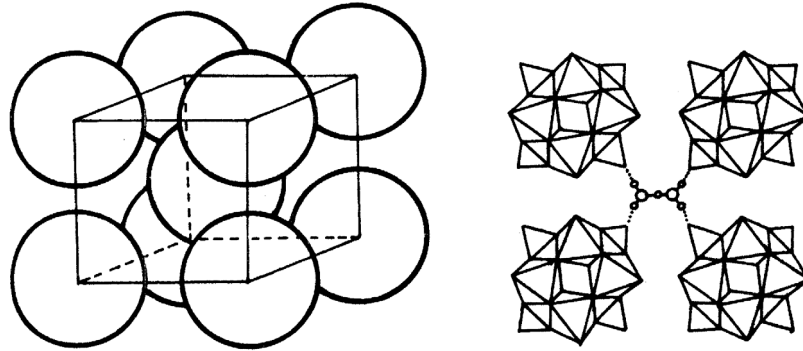


Abbildung 3: bcc-Packung der Polyanionen und $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Verknüpfung von vier Keggin [51].

Im allgemeinen ist die Primärstruktur relativ stabil, während hingegen die Sekundärstruktur sehr variabel ist. Dies ist im Hinblick auf die katalytischen Eigenschaften der Heteropolyverbindungen sehr wichtig.

3.2.1.2 Thermische Stabilität und Wassergehalt

Wie oben schon angedeutet, zeigen die Heteropolykatalysatoren unter Reaktionsbedingungen ein ausgeprägtes Desaktivierungsverhalten [7,8,10]. Somit ist das Stabilitätsverhalten ein wichtiger Untersuchungsgegenstand.

In Abbildung 4 ist das Zersetzungsverhalten verschiedener Cs-Salze der Heteropolysäure $\text{H}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ mittels DSC-Analyse dargestellt [53]. Die Kurven lassen sich in mehrere Abschnitte einteilen. Von 300 - 450 K wird das Kristallwasser der Verbindungen abgegeben. In

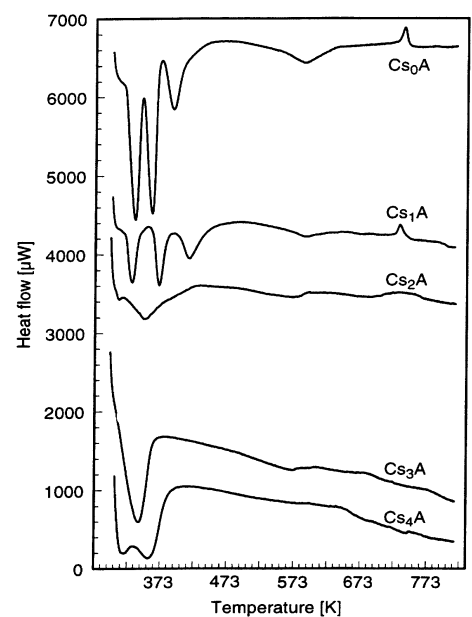
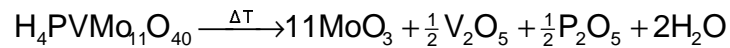


Abbildung 4: DSC-Kurven von Cs_xA ; $\text{A} = \text{H}_{4-x}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ [53].

dem Bereich 490 - 640 K wird das konstitutionelle Wasser entsprechend der Protonenanzahl aus dem Festkörper ausgebaut. Die Zersetzung in die Oxide findet im Bereich 683 - 790 K statt. So ergibt sich formal für den Gesamtprozeß (siehe Gleichung 1):



Gleichung 1

Die Abgabe- bzw. Zersetzungsgebiete variieren je nach Poly- und Heteroatom. So gilt allgemein für die thermische Stabilität [51]: $W > Mo$ $P > Si$

Die Stabilität hängt aber auch von den Untersuchungsbedingungen ab. So bedingt eine reduktive Atmosphäre eine schnellere Zersetzung, während hingegen die Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser die Stabilität fördert und sogar teilweise zerstörte Strukturen wiederherstellen kann [54].

Hinsichtlich der physikalischen und chemischen Eigenschaften lassen sich die Salze der Heteropolyverbindungen in zwei Gruppen einteilen [55].

In der Gruppe A werden die Salze mit kleinen Metallionen zusammengefaßt, wie z.B. Na^+ und Cu^{2+} . Die Gruppe B umfaßt die Metalle mit großem Ionenradius (z.B. Ag^+ , NH_4^+ und Cs^+). In ihrem Verhalten ähneln die Salze der Gruppe A dem der freien Säuren. Beide sind wasserlöslich und geben im selben Temperaturintervall ihr Kristallwasser ab. Sie sind vergleichbar stabil.

Die Salze der Gruppe B sind thermisch deutlich stabiler und sie enthalten weniger Kristallwasser, welches sie zwar früher abgeben, ohne sich jedoch dabei zu zersetzen. Auch die BET-Oberflächen unterscheiden sich zwischen den beiden Gruppen. Die freien Säuren und die Gruppe A Salze besitzen im allgemeinen relativ kleine Oberflächen ($1 - 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), während hingegen die Salze der Gruppe B Oberflächen zwischen $100 - 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aufweisen.

3.2.1.3 Acidität

Die Acidität der Heteropolyverbindungen wird hauptsächlich durch das Kation und das Polyanion bestimmt. Die Stärke der Acidität lässt sich u.a. mittels Temperatur Programmierter Desorption (TPD) feststellen. Bei der TPD wird die Probe bei Zimmertemperatur einer Pyridin- oder Ammoniakatmosphäre ausgesetzt. Anschließend wird evakuiert und die Temperatur angehoben. Die Anzahl der irreversibel gebundenen Sondenmoleküle entspricht dabei der der Protonen des Festkörpers (siehe Abbildung 5).

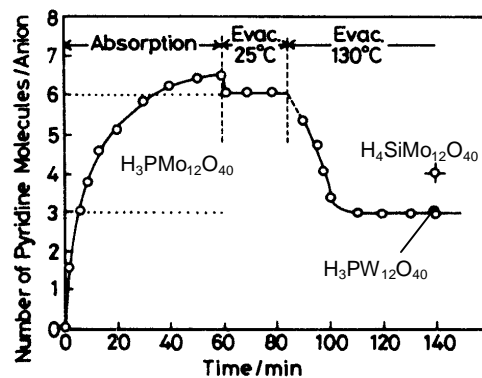
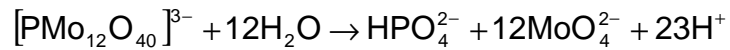


Abbildung 5: TPD-Experiment an H₃[PMo₁₂O₄₀] (○), H₃[PW₁₂O₄₀] (●) und H₄[SiMo₁₂O₄₀] (⊕) [51].

Den aciden Zentren der Metallsalze können verschiedene Ursprünge zugrunde liegen [51]:

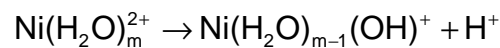
- Die in den Heteropolyverbindungen enthaltenen Protonen wirken als acide Zentren. Werden diese gegen andere Kationen ausgetauscht, sinkt die Acidität der Verbindungen gemäß des Austausches.
- In wässriger Lösung können die Heteropolyverbindungen teilweise hydrolysiert werden und somit zusätzliche Protonen freisetzen.





Gleichung 2

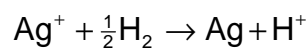
- Als weitere Protonenquelle dient die Dissoziation von an dem Gegenkation koordinierten Wasser.



Gleichung 3

Bei Aluminium-Heteropolyverbindungen wurde eine Aciditätserhöhung bei Wasserzugabe ähnlich Gleichung 3 beobachtet ($\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$) [56]:

- Bei Ag- und Cu-Salzen konnte die Acidität gesteigert werden, wenn diese mit Wasserstoff behandelt wurden [57]. Dabei wird das Metallion zum Metall reduziert.



Gleichung 4

- An Al-Salzen wurde mittels IR-Spektroskopie die Lewis-Säureacidität beobachtet [58].

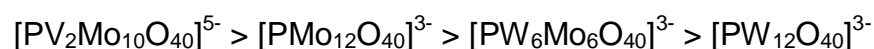
Während der Durchführung der TPD-Experimente wurde festgestellt, daß manche Heteropolyverbindungen bei der Adsorption von polaren Sondenmolekülen aufquellen. Die schnellen Ad- und Desorptionsprozesse sind dann mit einer Änderung der Sekundärstruktur, in welcher die Sondenmoleküle eingelagert werden, verbunden. Dieser Vorgang wird als ein Zustand zwischen fest und flüssig, pseudoliquid, definiert [59]. Diese pseudoliquiden Phasen sind nur bei den Salzen der Gruppe A zu finden. Die Salze der Gruppe B besitzen hierfür eine zu rigide

Sekundärstruktur. Beiden Gruppen ist gemeinsam, daß unpolare Sondenmoleküle nur auf der Oberfläche adsorbieren.

3.2.1.4 Redoxeigenschaften

Das Redoxverhalten der Heteropolyverbindungen läßt sich mittels transienter Methoden (TP-Reduktion) [60, 61, 62, 9] und der Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) [63] untersuchen. Die Reduzierbarkeit der Festkörper wird anhand des Oxidationsvermögen gegenüber verschiedener Sondenmoleküle (H₂, CO etc.) eruiert. Folgende Trends haben sich herauskristallisiert:

1. Bei der Anwendung der TP-Reduktion (H₂) an Pd/C-aktivierten Heteropolyverbindungen gilt allgemein für deren Reduzierbarkeit [60]:



Daraus folgt, daß die Molybdänverbindungen eine größere Aktivität als die Wolframverbindungen besitzen. Ein partieller Austausch des Molybdäns gegen Vanadium erhöht nochmals das Oxidationspotential.

2. Bei einer Variation des Metallgegenkations ergeben sich zwei prinzipielle Gruppen.

- 2.1 Das Metallion kann selbst reduziert werden.
- 2.2 Das Metallion ist inert gegenüber Reduktionsmitteln.

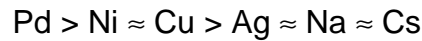
Zu 2.1:

Die Reduktionsgeschwindigkeit hängt stark von dem Aktivierungspotential des Metallions gegenüber dem Reduktionsmittel ab. Es ergeben sich folgende Abstufungen:

Reduktionsmittel: Wasserstoff [9]

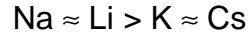


Reduktionsmittel: Kohlenmonoxid [63]



Zu 2.2:

Zu der Gruppe 2.2 gehören die Alkali- und Erdalkalimetalle. Die Reduktionsgeschwindigkeit sinkt mit steigendem Alkaligehalt [9]. Eine Reihung des Einflusses gestaltet sich bis heute schwierig. Anhand von Messungen des $\text{Mo}^{(V)}$ -Gehaltes (reduzierter Festkörper) ergibt sich für das Oxidationspotential folgende Abhängigkeit:



Ein entgegengesetzter Trend läßt sich allerdings aus der Metall-Sauerstoff-Bindungsstärke folgern [64]. Auch bei den Elementen Nickel, Zink und Aluminium zeigen sich je nach Korrelation mit einer Größe Unterschiede. Wird die Elektronegativität als Maßstab herangezogen, dann lautet die Reihenfolge:

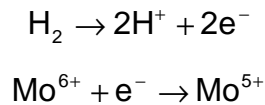


Hingegen zeigt sich in Abhängigkeit vom Oxidationspotential des Metalles:



Für den Reduktionsprozeß wird ein Zwei-Stufen-Mechanismus angenommen [59, 51]. Am Beispiel von $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ und den Salzen läßt sich der Ablauf der Reduktion mit Wasserstoff wie folgt beschreiben.

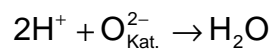
In dem ersten Schritt wird Wasserstoff oxidiert und Molybdän reduziert:



Gleichung 5

Die Elektronen sind innerhalb des Polyanions nicht lokalisiert und die Protonen bilden schwache Assoziate mit dem Kristallwasser oder der Polyanionoberfläche.

Der zweite Schritt umfaßt die Bildung von Wasser aus den Protonen und dem Festkörpersauerstoff:



Gleichung 6

Während der erste Schritt (siehe Gleichung 5) in Anwesenheit von Pd/C schon bei Zimmertemperatur ablaufen kann, benötigt der zweite Schritt (siehe Gleichung 6) höhere Temperaturen [65].

Mittels IR-Untersuchungen wurde der Fragestellung nachgegangen, welcher Sauerstoff während der Reduktion aus den Heteropolyverbindungen ausgebaut wird. Abbildung 6 zeigt die Änderungen der IR-Banden von P-O, Mo-O-Mo und Mo=O Spezies während der Reduktion mit H₂ bei Temperaturen zwischen 350 - 400 °C [65]. Es zeigt sich, daß die Intensitäten der P-O und Mo-O-Mo Banden

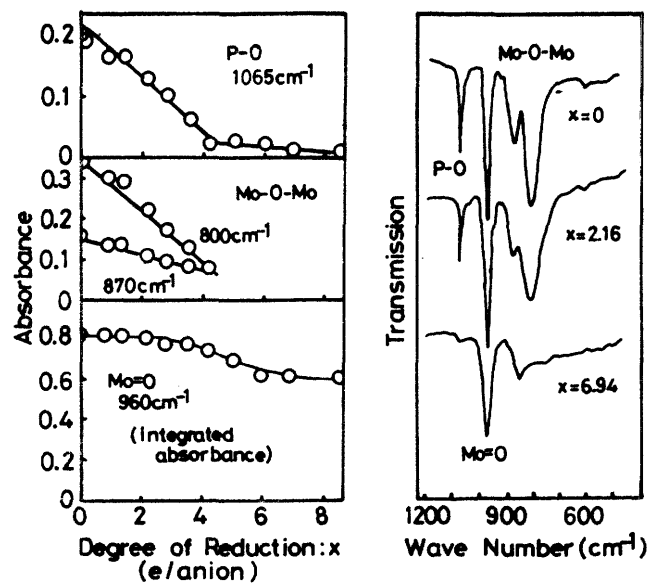


Abbildung 6: IR-Studie an K₃[PMo₁₂O₄₀] mit H₂ [65].

während der Reduktion nahezu verschwinden. Die Bande der terminalen Mo=O Bindung verändert sich kaum. Das bedeutet, daß hauptsächlich die verbrückenden Sauerstoffe zur Oxidation von Wasserstoff benutzt werden. Die Abnahme der P-O Bande wird auf eine Änderung der Symmetrie des Polyanions während des Reduktionsprozesses zurückgeführt.

Der Mechanismus der Reoxidation ist noch nicht so gut verstanden, wie der der Reduktion. Man geht davon aus, daß O₂ an Mo^(V) dissoziiert und dann in den Festkörper eingebaut wird; klärende Experimente fehlen jedoch noch.

Es zeigt sich in H₂¹⁸O-Experimenten, daß dieses Sauerstoffisotop in den Keggin einbaut werden kann. Es findet also ein Austausch der Sauerstoffe statt [66]. Dabei handelt es sich um einen sehr schnellen quantitativen Prozeß (→ 100 %), welcher schneller verläuft als die Reduktion des Festkörpers z.B. durch Methacrolein. Der schnelle Austausch wird durch die Labilität der Sekundärstruktur erleichtert, was bedeutet, daß das Wasser leicht durch den Bulk diffundieren und den Austausch vollziehen kann.

3.2.1.5 *Katalyse an Heteropolyverbindungen*

Heteropolyverbindungen besitzen in der Katalyse aufgrund der Designbarkeit der Aciditäts- und Redox Eigenschaften ein breites Anwendungsspektrum. Sie werden sowohl als Festkörper als auch in Lösung verwendet. Die erstmalige industrielle Anwendung (1972) war die Darstellung von 2-Propanol aus Propen in Flüssigphase. Die Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure an Heteropolyverbindungen wurde 1975 patentiert. Weitere Prozesse sind die Hydratisierung von n-Buten und die Reinigung von C4-Schnitten, indem Isobuten in Form von tert.-Butanol aus Butan/Buten-Gemischen entfernt wird. Eine Übersicht über weitere Reaktionen, die mittels Heteropolyverbindungen katalysiert werden, findet sich bei Misono [67]. Es handelt sich dabei um Umsetzungen in homogener als auch in heterogener Phase.

Die katalytischen Umsetzungen lassen sich in drei unterschiedliche Typen einteilen: den Surface-Typ, den Bulk(I)-Typ und den Bulk(II)-Typ [67].

Der Surface-Typ

Der Surface-Typ entspricht der gängigen Vorstellung einer Oberflächenkatalyse. Das heißt, die Katalyse findet auf der Oberfläche des Festkörpers statt, und die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zur Oberfläche des selben. Beispiele sind die Oxidationen von Aldehyden und Kohlenmonoxid.

Der Bulk(I)-Typ

Bei dieser Art von Reaktionstyp finden die Adsorption an der Oberfläche und die Umsetzung innerhalb des Bulks statt, entspricht also dem pseudoliquiden Verhalten (siehe 3.2.1.3). Das heißt, daß dieser Typ nur bei den freien Säuren und den Salzen der Gruppe A auftreten kann. In diesen Fall ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zum Volumen bzw. zur Masse des Katalysators. Die Dehydratisierung von Alkoholen bei niedrigen Temperaturen ($< 250\text{ °C}$) ist ein Beispiel, bei dem dieser Typ auftritt.

Der Bulk(II)-Typ

Es handelt sich hier um eine Mischung der beiden vorherigen Typen. Die eigentliche Reaktion findet an der Oberfläche des Festkörpers statt. Allerdings ist es möglich, daß sogenannte redox carrier durch den Bulk zur Oberfläche diffundieren und somit an der Reaktion teilnehmen. Bei den redox carriern handelt es sich um Elektronen, Protonen und Oxidionen. Dieses Phänomen wird allerdings nur bei höheren Temperatur beobachtet ($> 200\text{ °C}$). Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt wiederum vom Volumen bzw. von der Masse des Katalysators ab. Als Beispiele, für diesen Mechanismus zugrunde liegt, seien genannt: Die oxidative Dehydrierung von Isobuttersäure und die Oxidation von Wasserstoff.

In Abbildung 7 sind die drei Typen schematisch zusammengefaßt.

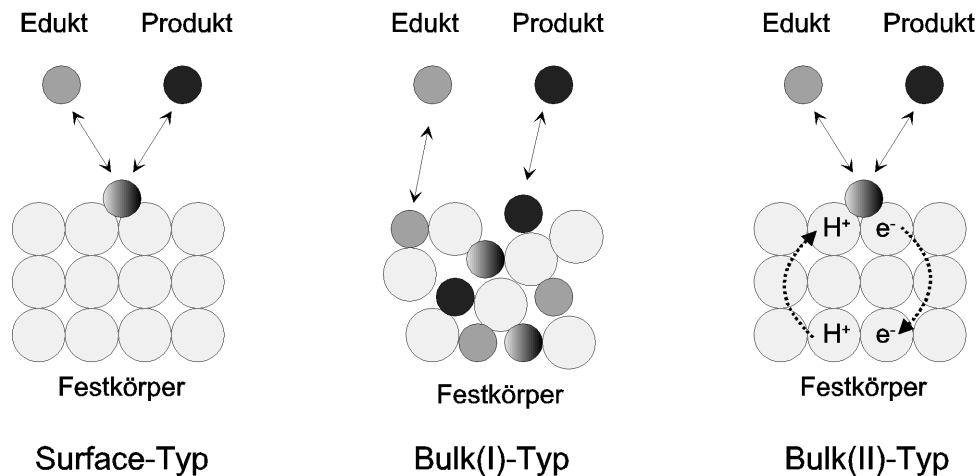


Abbildung 7: Drei Grundtypen von Reaktionen bei Heteropolyverbindungen.

Entscheidend für eine gute Performance eines Katalysators ist u.a. die Optimierung der maßgeblichen Faktoren. In Bezug auf die Heteropolysäuren bedeutet dies das Design von Acidität und/oder Redox Eigenschaften. Es gibt Reaktionen, die nur von einem dieser Faktoren abhängen, aber auch welche, die von beiden beeinflusst werden. Deshalb ist es wichtig, den entscheidenden Einfluß herauszufinden und gezielt zu optimieren.

3.2.2 Mischoxide

Bei der Gruppe der Mischoxide handelt es sich um Festkörpersysteme, bei denen mindestens zwei verschiedene Metalloxide miteinander kombiniert werden. Bereits reine Metalloxide (z.B. CuO , NiO , V_2O_5) werden bei katalytischen Umsetzungen eingesetzt. Die Kombination von Oxiden bietet jedoch ein viel größeres Spektrum an Möglichkeiten. So beeinflussen sich die Metalloxide gegenseitig und erlangen dadurch oftmals Eigenschaften, die den Einzeloxiden nicht zugrunde liegen. Allerdings ist es auch die Kombination der Metalloxide, welche die Untersuchungen und das Verständnis der Vorgänge erschweren. Bereits bei zwei Metallen können zahlreiche Phasen auftreten. Diese können sich während der Reaktion wieder

verändern und neue Eigenschaften generieren. Die Komplexität steigt mit jeder zusätzlichen Metallkomponente [68].

Besonders erfolgreich werden Mo/V-Mischoxide bei der Acrylsäuresynthese aus Acrolein verwendet (siehe 3.1.2), welche Gegenstand dieser Arbeit sind und im folgenden behandelt werden.

3.2.2.1 Struktureigenschaften

Molybdän und Vanadium bilden zahlreiche Oxide, von denen die stabilsten MoO_3 , MoO_2 und V_2O_5 sind (siehe Tabelle 1). Die Kristallstruktur von MoO_3 wird aus einer Schichtstruktur gebildet. Diese ist aus MoO_6 -Oktaedern aufgebaut, welche über gemeinsame gelegene Oktaederkanten zu Zickzack-Ketten verknüpft sind, wobei letztere ihrerseits über gemeinsame, trans-gelegene Ecken der MoO_6 -Oktaeder miteinander zu Schichten verbunden sind [69]. MoO_2 kristallisiert in einer stark verzerrten Rutil-Struktur.

Tabelle 1: Oxide von Molybdän und Vanadium.

Molybdän	Vanadium
MoO_3	V_2O_5
Mo_9O_{26} , Mo_8O_{23} , Mo_5O_{14} , $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, Mo_4O_{11} , $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$	VO_2 , V_2O_3 , V_3O_7 , V_4O_9 , V_6O_{13}
MoO_2	VO

Die Struktur von V_2O_5 lässt sich ebenfalls aus Oktaedern aufbauen, jedoch mit einer V-O-Bindung, die deutlich länger ist, als die restlichen. Wiederum bilden die Oktaeder kantenverknüpfte Ketten, welche eckenverknüpfte Schichten ausbilden. Im Gegensatz zu den MoO_3 -Schichten bilden hier die V_2O_5 -Schichten über eine Eckenverknüpfung ein dreidimensionales Netzwerk aus. In Abbildung 8 sind die

Kristallstrukturen von V_2O_5 und MoO_3 dargestellt [70]. Die schichtbildenden Ebenen sind bei MoO_3 und V_2O_5 a/c.

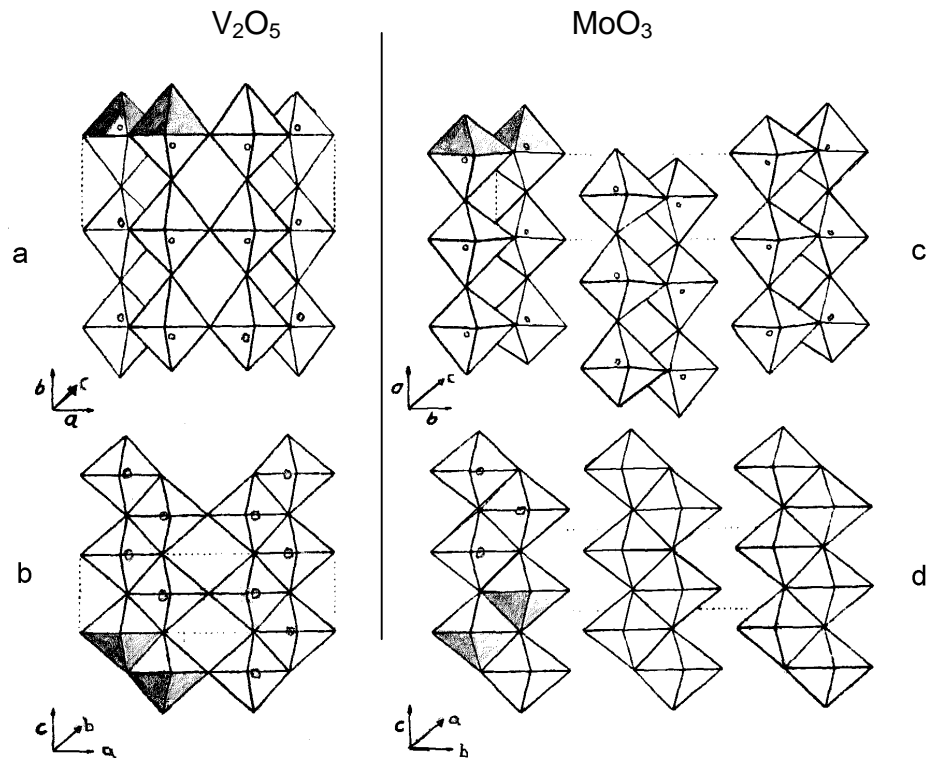


Abbildung 8: Strukturen von V_2O_5 (a, b) und MoO_3 (c, d) [70].

Die intermediären Magnéli-Phasen entstehen durch eine kristallographische Scherung der Ursprungoxide. Bei der Scherung wird unter Sauerstoffausbau eine Kantenverknüpfung benachbarter Oktaeder beobachtet. In Abbildung 9 ist der Vorgang einer Scherung veranschaulicht.

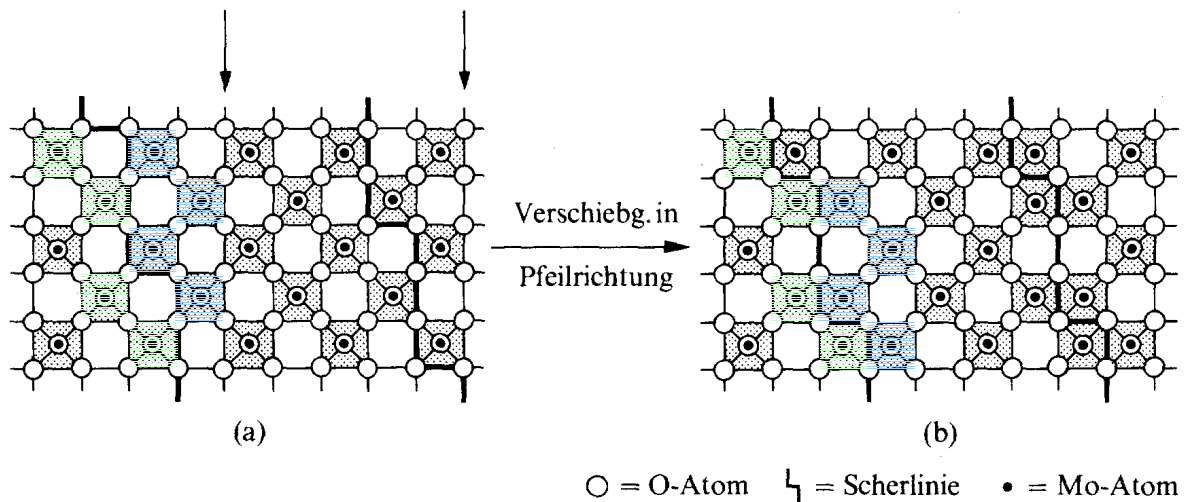


Abbildung 9: Scherung: Übergang einer ReO_3 -Struktur (a) in eine Mo_8O_{23} -Struktur (b) [69].

Die Bildung der Scherstrukturen geht in mehreren Schritten vonstatten. Am Beispiel MoO_3 kann dies bei der Reduktion mit Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen gezeigt werden [71]. Bis $120\text{ }^\circ\text{C}$ werden durch die Reduktion vereinzelt Sauerstoffleerstellen auf der Oberfläche geschaffen. Im nächsten Temperaturintervall bis $300\text{ }^\circ\text{C}$ wachsen diese Defekte zusammen und beginnen in den Festkörper hinein zu diffundieren. Bei einer Temperatur von ca. $400\text{ }^\circ\text{C}$ wird auf der Oberfläche die erste Ausbildung von Scherebenen unter Beseitigung der Defekte beobachtet. Diese Scherebenen pflanzen sich in kurzer Zeit (ca. 35 s) in den Festkörper bis in eine Tiefe von 30 nm fort. Ab etwa $500\text{ }^\circ\text{C}$ bilden sich Phasen aus, welche u.a. die Zusammensetzung Mo_4O_{11} besitzen. Die so entstandenen Oxide besitzen komplexe Strukturen, in denen neben der 6-fach Koordination der Metallatome auch 4- und 7-fach koordinierte Metallzentren auftreten.

Aufgrund ihrer relativ ähnlichen Strukturen ist MoO_3 teilweise in V_2O_5 löslich. Magnéli und Blomberg fanden neben einem Bereich einer festen Lösung mit der Zusammensetzung $\text{V}_{2(1-x)}\text{Mo}_{5x/3}\text{O}_5$ ($x = 0 - 0,17$) die intermediäre Verbindung V_2MoO_8 . [72]. In Abbildung 10 ist das Phasendiagramm von MoO_3 und V_2O_5 an Luft dargestellt [73].

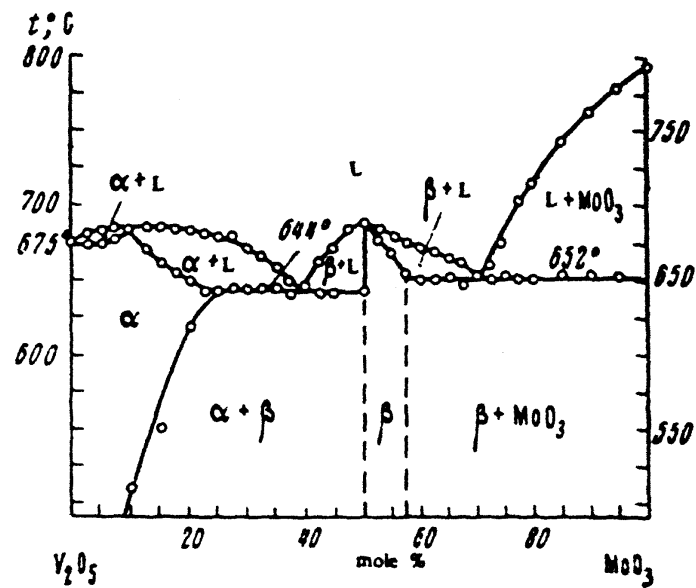


Abbildung 10: Phasendiagramm von MoO_3 und V_2O_5 an Luft [73].

Bei dem Bereich α handelt es sich um eine feste Lösung von MoO_3 in V_2O_5 . Volkov et al. weisen dem Bereich β die Zusammensetzung $\text{V}_{2-x}\text{Mo}_{1+0,5x}\text{O}_{8-y}$ mit $x = 0 - 0,3$ und $y = 0 - 2$ zu. Neben $\text{V}^{(\text{V})}$ wird auch $\text{V}^{(\text{IV})}$ gefunden. Der Gehalt an $\text{V}^{(\text{IV})}$ in den verschiedenen Phasen hängt sehr stark von deren Vorbehandlung ab. Die höchsten Gehalte ($\rightarrow 100\%$) findet man nach einer Kalzinierung mit einer Reaktionsmischung (4 Vol.-% Acrolein, 7 Vol.-% Sauerstoff, 17 Vol.-% Wasser in Stickstoff) bei Temperaturen zwischen 300 - 450 °C. Bei höheren Temperaturen ist die Mobilität von $\text{V}^{(\text{IV})}$ innerhalb des Festkörpers so groß, daß die Reoxidation dieser Ionen dominierend wird [74].

Andrushkevich et al. untersuchten, welche Phasen sich unter Reaktionsbedingungen bilden. Dazu wurden zahlreiche Mo/V-Mischoxide mit unterschiedlichen $\text{V}^{(\text{IV})}$ -Gehalten präpariert und mit einer Mischung aus Acrolein (4 Vol.-%), Sauerstoff (8 - 10 Vol.-%), Wasser (40 Vol.-%) in Stickstoff bei 400 °C behandelt [75, 76, 77]. Es konnten folgende Verbindungen in Abhängigkeit des $\text{V}^{(\text{IV})}$ -Gehaltes mittels XRD und FTIR identifiziert werden.

Tabelle 2: Phasenzuordnung in Abhängigkeit vom $V^{(IV)}$ -Gehalt.

	$V^{(IV)}$ -Gehalt in mol-%			
	0 - 3	3 - 14,5	20 - 30	> 40
Zugeordnete Verbindungen	Feste Lösung von V_2O_4 in MoO_3 [76]	VMo_3O_{11+x} [78], feste Lösung von MoO_3 in V_2O_4	VMo_2O_{8+x} [78], feste Lösung von MoO_3 in V_2O_4	$V_6Mo_4O_{25}$ [78]

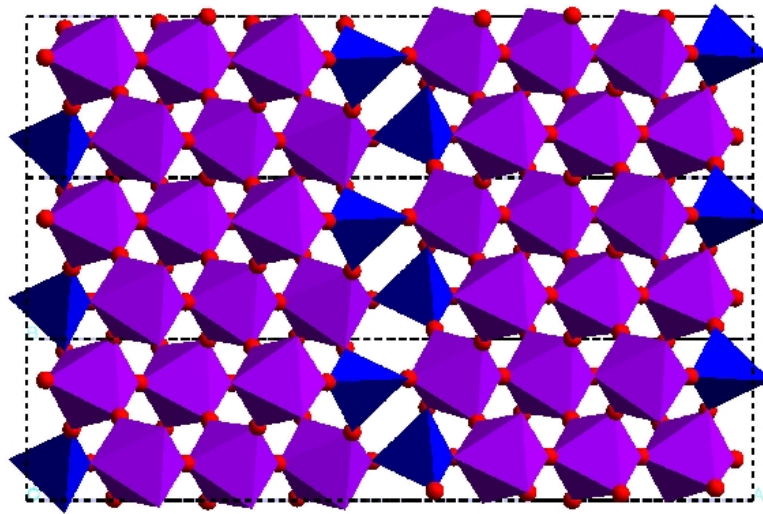
Des Weiteren hat sich gezeigt, daß der $V^{(IV)}$ -Anteil nicht gleichmäßig über die Phasen verteilt ist, sondern sich in einzelnen anreichert. In Tabelle 3 sind die Anteile von $V^{(IV)}$ und $V^{(V)}$ in verschiedenen Phasen dargestellt, welche unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen generiert wurden.

Tabelle 3: $V^{(IV)}/V^{(V)}$ -Anteile in verschiedenen Phasen [78].

Phase	Rel. $V^{(IV)}$ -Anteil / %	Rel. $V^{(V)}$ -Anteil / %
VMo_3O_{11+x}	98	2
VMo_2O_{8+x}	75	25
$V_6Mo_4O_{25}$	67	33

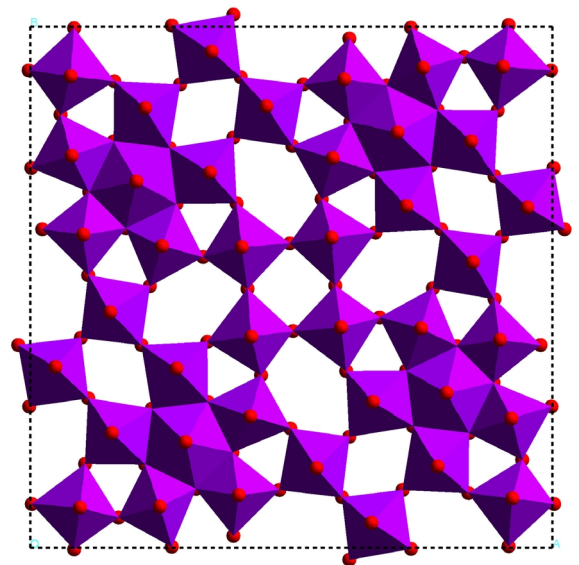
Katalytische Messungen haben gezeigt, daß bei der Umsetzung von Acrolein zu Acrylsäure die höchsten Selektivitäten bzgl. Acrylsäure an den Festkörpersystemen gemessen werden, welche die Phase VMo_3O_{11} und einen sehr hohen $V^{(IV)}$ -Anteil enthalten [74, 78].

Die Struktur von VMo_3O_{11} ist isotyp zu Mo_4O_{11} . Es handelt sich um eine Schichtenstruktur von eckenverknüpften MoO_6 -Oktaedern (ähnl. ReO_3 -Typ). Diese Schichten sind mittels MoO_4 -Tetraedern miteinander verbunden (siehe Abbildung 11).

Abbildung 11: Mo_4O_{11} -Strukturmodell [79].

Die gegenüber MoO_3 reduzierte Sauerstoffmenge pro Molybdänatom in Mo_4O_{11} wird dadurch realisiert, daß MoO_4 -Einheiten ausgebildet werden.

Schlögl et al. geben als aktive Phase in Mo/V-Mischoxidkatalysatoren $\text{Mo}_4\text{VO}_{14}$ an [80]. Diese Verbindung ist isotyp zu Mo_5O_{14} , welches aus lockeren eckenverknüpften Schichten besteht. Diese Schichten werden aus MoO_6 -Oktaedern gebildet, die miteinander eckenverknüpft sind. Neben den Mo-Oktaedern sind innerhalb dieser Schichten auch pentagonale bipyramidale Koordinationen um ein reduziertes Metallzentrum ($\text{Mo}^{(\text{V})}$, $\text{V}^{(\text{IV})}$) zu finden (siehe Abbildung 12). Diese sind

Abbildung 12: Mo_5O_{14} -Strukturmodell [79].

kantenverknüpft mit den MoO_6 -Oktaedern. Diese Cluster bilden mit den MoO_6 -Oktaedern ein Netzwerk aus, welches zum einen Kanäle ausbildet, in denen z.B. Promotoren oder Sauerstoff eingelagert werden können, oder zum anderen eine hohe Beweglichkeit innerhalb der Schicht ermöglicht. In der katalytisch aktiven

Form liegt $\text{Mo}_4\text{VO}_{14}$ allerdings nicht kristallin vor, sondern in einem nanodispersen Zustand. Die Elementanalyse der Surface- und Bulkstruktur ergab, daß Molybdän an der Oberfläche angereichert ist und daß diese einen erheblichen Sauerstoffmangel aufweist. Demnach soll die Oberfläche nicht mit Sauerstoff terminiert sein.

Zu den katalytisch aktiven Mo/V-Mischoxiden werden oft Promotoren hinzugesetzt, die neben katalytisch unterstützenden Eigenschaften auch strukturbeeinflussende Funktionen besitzen. So wird Wolfram den Mo/V-Mischoxiden als strukturstabilisierendes Element zugesetzt. Das WO_3 bildet selbst auch Suboxidstrukturen aus, welche teilweise ähnlich denen der MoO_3 -Scherstrukturen sind [81]. Des weiteren zeigt sich, daß bei binären Mischungen von Mo/W-Oxiden hauptsächlich Wolfram in die Struktur von Molybdänoxid eingebaut wird und eher selten Molybdän in die Struktur der Wolframoxide. Die aus einer Mischung von MoO_3 und WO_3 unter reduktiven Bedingungen ($\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$) gebildeten Scherstrukturen ($(\text{W}_x\text{Mo}_{1-x})_n\text{O}_{3n-1}$ mit $n = 9 - 16$) zeigen, daß sie gegenüber Zersetzung stabiler sind, als die Scherstrukturen der reinen Oxide mit großem Metall/Sauerstoff-Verhältnis.

3.2.2.2 Redoxeeigenschaften

Die außergewöhnlichen Redoxeeigenschaften der Mischoxide machen diese für die Katalyse besonders attraktiv. Schon die Reinoxide der scherstrukturbildenden Elemente zeigen dieses Verhalten, welches sich durch Kombination untereinander und Zugabe von Promotoren für katalytische Zwecke optimieren läßt.

Sauerstoffdynamik

Das besondere Verhalten begründet sich unter anderem darin, daß sich große Teile der im Inneren (bulk) des Festkörpers „gespeicherten“ Sauerstoffatome für die Umsetzung an der Oberfläche (surface) nutzen lassen (siehe auch Abbildung 13). Das bedeutet, daß Bulksauerstoff zur Oberfläche des Katalysators „diffundieren“ kann. Dort reoxidiert er die durch die Reaktion reduzierten Metallzentren und steht somit der Katalyse zur Verfügung.

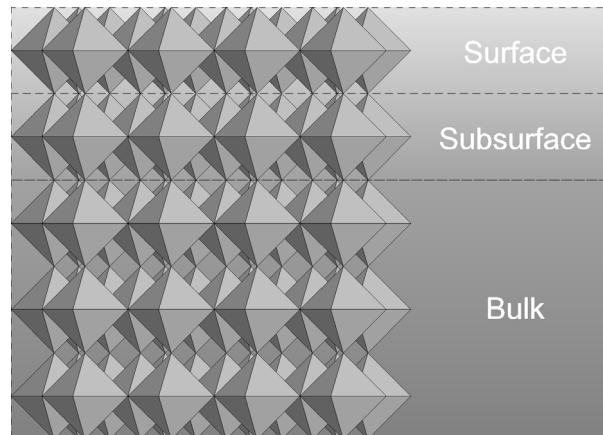


Abbildung 13: Schematische Einteilung von Surface, Subsurface und Bulk am Beispiel V_2O_5 .

Am Beispiel der Partialoxidation von Propen zu Acrolein an Bi/Mo-Mischoxiden kann gezeigt werden, daß die Nutzung dieses Bulksauerstoffes für den katalytischen Schritt von großer Wichtigkeit ist. [82].

Mittels ^{18}O -Isotopenaustauschexperimenten kann festgestellt werden, wie viele „Lagen“ bei dem Sauerstoffaustausch beteiligt sind. In Tabelle 4 ist dies für einige Oxide exemplarisch dargestellt [83]. Dabei fällt auf, daß im Gegensatz zu den anderen Oxiden bei den Oxiden der scherstrukturbildenden Elemente (V_2O_5 , MoO_3 und WO_3) alle Lagen an dem Sauerstoffaustausch beteiligt sein können.

Die damit verbundene Sauerstoffdiffusion hängt jedoch stark von der Oxidphase und dem Reduktionsgrad ab. Bei einer Variation von $Bi_{1-x/3}V_{1-x}Mo_xO_4$ mit $x = 0 - 1$ zeigte sich, daß die Mobilität von Bulksauerstoff mit steigendem x zunimmt, das Maximum bei $x = 0,45$ erreicht und dann wieder abfällt. Direkt damit korreliert ist der Anteil der Lagen, die in den Prozeß involviert sind [84].

Tabelle 4: ^{18}O -Isotopenaustausch an Oxiden [83].

Oxid	Reaktionstemperatur / °C	Anzahl der Lagen im Festkörper, die am Austausch teilnehmen
CuO	230 - 330	2,5 - 3
ZnO	360 - 420	1 - 3
Al ₂ O ₃	480 - 580	2 - 3
V ₂ O ₅	400 - 550	alle
MoO ₃	630 - 750	alle
WO ₃	700 - 800	alle
Fe ₂ O ₃	290 - 400	2 - 4
NiO	330 - 400	1 - 2

Die Selektivität einer Reaktion hängt sehr von der Sauerstoffmobilität ab [85, 86]. Im Fall der Propenoxidation zu Acrolein bedeutet eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes eine hohe Selektivität [84]. Bei der Acroleinoxidation zu Acrylsäure kann eine zu hohe Mobilität dazu führen, daß unselektive Zentren an der Oberfläche wieder reoxidiert werden können und somit die Selektivität bzgl. des Wertproduktes sinkt [87]. Dies erklärt sich dadurch, daß ein gewisser Oberflächenreduktionsgrad (ca. 5 %) vorliegen muß, um Selektivitäten bzgl. Acrylsäure > 95 % erreichen zu können [78].

Neben der Ausbildung von Scherstrukturen als Sauerstofflieferant wurde an der nanokristallinen Mo₄VO₁₄-Phase ein anderer Mechanismus postuliert [80]. Demnach ist es energetisch günstiger, wenn die Sauerstoffabgabe nicht über eine weiträumige Ausbildung von Scherstrukturen verläuft, sondern über lokal begrenzte Umgruppierungen einzelner Oktaeder, was durch den sehr flexiblen Aufbau von Mo₄VO₁₄ unterstützt wird. So findet eine Kantenverknüpfung der eckenverknüpften Oktaeder unter Sauerstofffreisetzung nur vereinzelt statt. Die Bildung von Scherstrukturen erfolgt erst bei größeren Reduktionsgraden.

reoxidiert er Leerstellen (\square) der eigentlich katalytisch aktiven Phase und nimmt somit aktiv an der Katalyse teil (siehe Abbildung 16). Welcher Natur der Spill-over-Sauerstoff ist, wurde bisher noch nicht geklärt.

Experimente an mechanischen Mischungen von MoO_3 und Sb_2O_4 haben einen eindeutigen synergistischen Effekt aufgezeigt. Es konnte durch die Einbringung des Antimonats, welches für die eigentliche Reaktion katalytisch inaktiv ist, die Selektivität bzgl. Acrolein aus Propen deutlich angehoben werden. Zurückgeführt wird dieses darauf, daß die Donorphase Sauerstoff leichter aktivieren kann als die Akzeptorphase und somit sowohl die Anzahl als auch die Art der aktiven Zentren auf der Akzeptorphase beeinflussen kann. Isotopenexperimente mit ^{18}O angereichertem Sb_2O_4 bestätigten die Existenz von Spill-over-Sauerstoff [90].

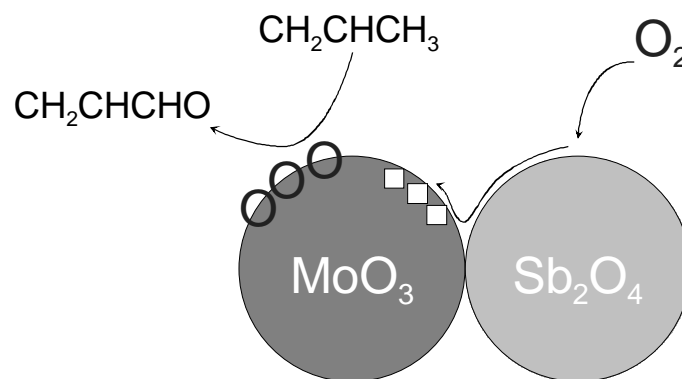
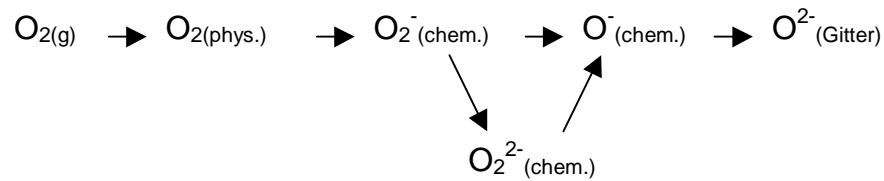


Abbildung 16: Schematische Darstellung des remote control Mechanismus.

Metall-Sauerstoff-Bindung

Für die Redox Eigenschaften ist neben des Bereitstellungsmechanismus des Sauerstoffes vor allem von Bedeutung, in welcher Form dieser auf der Oberfläche des Festkörpers vorliegt und welcher Natur die Metall-Sauerstoff-Bindung ist.

Mögliche Sauerstoffspezies sind: O_2 , O_2^- , O^- , O^{2-} und O_2^{2-} [83]. Der molekulare Sauerstoff liegt hauptsächlich physisorbiert auf der Oberfläche vor. Die Ionen O_2^- und O_2^{2-} sind chemisorbierte Zwischenstufen für die Bildung von O^- . Mit ESR-Methoden lassen sich O^- und O_2^- direkt nachweisen. Der Einbau des Sauerstoffes in das Gitter erfolgt dann über O^{2-} (siehe Abbildung 17).

Abbildung 17: Schrittweiser Einbau von O₂.

Die Art der Metall-Sauerstoff-Bindung wird durch die Elektronegativität und die Oxidationsstufe des Metallatoms bestimmt. Bedingt dadurch, daß Sauerstoff eines der elektronegativsten Elemente ist, besitzt die Bindung zum Metall eher ionischen Charakter, während hingegen Nichtmetalloxiden eine mehr oder weniger kovalente Bindung zugrunde liegt. Die Art der Bindung ist für den katalytischen Prozeß von enormer Wichtigkeit, da dadurch die Sorptionsvorgänge am Festkörper direkt beeinflußt werden und somit die Performance des Katalysators im allgemeinen.

Die Elektronegativität des Sauerstoffes im Metalloxyd kann mit Hilfe des Sanderson-Konzeptes bestimmt werden [83]. Danach hängt die Elektronegativität des Sauerstoffes u.a. von der Größe des Metallatoms, dessen Oxidationsstufe und Elementelektronegativität ab. Gemäß ihrer Elektronegativität verhalten sich die Oxide im Katalyseprozeß unterschiedlich [91]. So zeigen Verbindungen mit hohen Werten die Tendenz, durch einen elektrophilen Angriff auf Doppelbindungen, diese zu spalten. Oxide mit gemäßigten Elektronegativitäten eignen sich als Oxidationskatalysatoren, während bei niedrigen Werten der nukleophile Charakter dominiert und somit Wasserstoffabstraktionen bevorzugt werden. In Abbildung 18 ist die Elektronegativität nach Pauling für verschiedene Oxide und das prinzipielle katalytische Verhalten dieser dargestellt. Die Elektrophilie der Oxide sinkt mit fallender Elektronegativität.

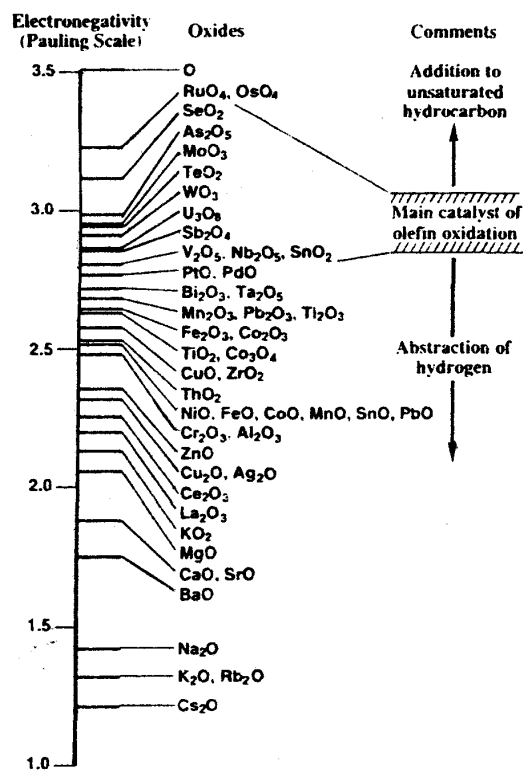


Abbildung 18: Elektronegativität von Metalloxiden [91].

Des weiteren zeigt sich, daß die Art der Metall-Sauerstoff-Bindung für die Säure-Base-Eigenschaften des Festkörpers wesentlich ist. Die Metalloxide besitzen im allgemeinen basische oder amphotere Eigenschaften, lediglich hochgeladenen Metallionen zeigen acids Verhalten [92]. Die Brønstedt-Acidität der Metall-OH Gruppen in Wasser hängt von der Art der Metall-Sauerstoff-Bindung und der Anzahl der Sauerstoffe ab, auf welche die negative Ladung resultierend aus der Dissoziation verteilt werden können. Daraus ergibt sich folgende Reihenfolge der Acidität: $\text{HMO}_4 > \text{HMO}_3 > \text{HMO}_2 > \text{HMO}$.

Auch die Lewis-Acidität hängt vom Bindungscharakter der Metall-Sauerstoff-Verbindung sowie vom Polarisationsvermögen des Kations (Verhältnis von Ladung zu Ionenradius) und der Zahl der abgesättigten Bindungen ab. Das Sauerstoffanion bildet das basische oder amphotere Zentrum. Welcher Charakter nach außen dominiert, ergibt sich aus der Stärke der Lewis-Acidität. Kleine, hoch geladene

Kationen besitzen eine große Lewis-Acidität, während große, wenig geladene überwiegend basische Eigenschaften zeigen. Bei Auftreten von Metall-Sauerstoff-Doppelbindungen wird eine starke Lewis-Acidität beobachtet.

Letztlich bestimmen alle genannten Faktoren gemeinsam die Performance eines Katalysators. In Tabelle 5 sind die Säure-Base-Eigenschaften von verschiedenen Metalloxiden dargestellt [92].

Tabelle 5: Säure-Base-Eigenschaften von Metalloxiden [92].

Element	Halbmetall / Metall		Metall	
	$\geq + III$	+ V bis + VII	+III bis +IV	+I bis +II
Oxidationsstufe	$\geq + III$	+ V bis + VII	+III bis +IV	+I bis +II
Kationengröße [Å]	$\leq 0,4$	0,3 - 0,7	a) 0,35 - 0,5 b) 0,5 - 0,6 c) 0,7 - 1,2	0,7 - 1,5
Bindungsart	kovalent	hauptsächlich kovalent	ionisch	ionisch
Acidität	Brønstedt	Brønstedt, Lewis	Lewis	Lewis
Stärke	mittel - schwach	mittel - stark	a) stark b) mittel c) mittel - schwach	mittel - sehr schwach
Basizität, Nukleophilie	keine	keine	a) schwach b) mittel - schwach c) mittel - stark	stark - sehr stark
Beispiele	B ₂ O ₃ , SiO ₂ , P ₂ O ₅	WO ₃ , MoO ₃ , V ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅	a) Al ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ b) TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ c) SnO ₂ , ZrO ₂	MgO, BaO, NiO, CuO

Es hat sich aber auch gezeigt, daß sich die oben beschriebenen Eigenschaften mit steigendem Reduktionsgrad des Metalloxides ändern. So nimmt die Kationengröße zu, die Elektronegativität sinkt und der ionische Bindungsanteil steigt. Das bedeutet für die Säure-Base-Eigenschaften, daß die Lewis- bzw. Brønstedt-Acidität ab- und die Nukleophilie zunimmt. So muß für jede Reaktion das (die) Oxid(e) mit den

entsprechenden Eigenschaften ausgewählt werden, welche für einen selektiven Ablauf benötigt werden. So sind für Partialoxidationen (Oxigenate) acide und weniger nukleophile Eigenschaften die bevorzugten, während Oxidehydrierungen nur in Abwesenheit von Brønstedt-Säuren durchgeführt werden können. Durch geschickte Auswahl von Promotoren können die Grundeigenschaften der Katalysatoren gezielt modifiziert werden, d.h. die gewünschten Qualitäten gefördert und die unerwünschten Begleiterscheinungen unterdrückt werden.

3.3 Reaktionsmechanismen

Die heterogene Umsetzungen beinhalten neben der eigentlichen Reaktion der Edukte am Festkörper auch den Transport der Reaktanten zum und vom Katalysator. So lassen sich die Einzelschritte der heterogenen Katalyse wie folgt beschreiben [93]:

- I. Stoffübergang der Reaktionspartner von der Hauptströmung durch eine Grenzschicht an die äußere Oberfläche des Katalysatorkorns.
- II. Transport der Reaktionspartner durch einen Diffusionsvorgang von der äußeren Oberfläche durch die Poren in das Katalysatorkorn.
- III. Chemisorption eines oder mehrerer Reaktionspartner an der inneren Katalysatoroberfläche.
- IV. Chemische Reaktion der chemisorbierten Spezies miteinander oder mit Reaktionspartnern aus der fluiden Phase unter Bildung chemisorbierter Reaktionsprodukte.
- V. Desorption der chemisorbierten Produkte.
- VI. Transport der Reaktionsprodukte durch einen Diffusionsvorgang von der inneren Oberfläche durch die Poren an die äußere Oberfläche des Katalysatorkorns.
- VII. Stoffübergang der Reaktionsprodukte von der Phasengrenzfläche in die Hauptströmung.

Die Gesamtheit aller Schritte wird durch die sogenannte Makrokinetik beschrieben. Die Betrachtung der Schritte III - V liegt der Mikrokinetik zu Grunde. Für die Aufstellung von Reaktionsmechanismen bzw. Kinetiken ist es wichtig herauszufinden, welche die reaktionsbestimmenden Schritte sind, um somit Vereinfachungen annehmen zu können, die die Interpretation der Ergebnisse erleichtern sollen.

3.3.1 Abschätzung von Stofftransport

Der Stofftransport läßt sich in einen äußeren (Schritte I / VII) und einen inneren (Schritte II / VI) einteilen. Der äußere Stofftransport umfaßt die Diffusion der Reaktanten durch eine Grenzschicht, die den Festkörper umgibt. Der innere Stofftransport beinhaltet die Diffusion durch die Poren und auf der Oberfläche des Festkörpers.

3.3.1.1 Äußerer Stofftransport

Zur Bestimmung des Einflusses des äußeren Stofftransportes vergleicht man die Konzentrationen eines Eduktes innerhalb der Hauptströmung der fluiden Phase und auf der Katalysatoroberfläche. Es gilt [93]:

$$\dot{n}_{V,i} = \beta_i \cdot a \cdot (c_{i,F} - c_{i,S})$$

Gleichung 7

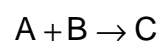
$\dot{n}_{V,i}$	Vol.-spez. Stoffmengenstrom	$[\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}]$
a	Spez. Oberfläche	$[\text{m}^2 \text{m}^{-3}]$
β_i	Stoffübergangskoeffizient	$[\text{m s}^{-1}]$
$c_{i,F}$	Konzentration der Komponente i in der Hauptströmung	$[\text{mol m}^{-3}]$

L_c	Charak. Länge	[m]
r_V	Reaktionsgeschwindigkeit	[mol s ⁻¹ m ⁻³]
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient	[m ² s ⁻¹]

Der innere Stofftransport ist dann zu vernachlässigen, wenn $\psi < 1$ wird. Petzoldt gibt für oben genannte Schalenkatalysatoren mit $L_c = 200 \mu\text{m}$ Werte für $\psi \leq 0,22$ an [94]. Das bedeutet, daß der innere Stofftransport vernachlässigt werden kann.

3.3.2 Mikrokinetische Reaktionsmechanismen

Bei der Betrachtung der Mikrokinetik werden der äußere und innere Stofftransport nicht berücksichtigt. Es werden nur die Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche betrachtet, d.h. Ad- und Desorption und die eigentliche Reaktion der Edukte. Falls Stofftransportphänomene während der Katalyse keine Rolle spielen (siehe 3.3.1.1 und 3.3.1.2), entspricht die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit den auf dem Katalysator ablaufenden Vorgängen. Zwei Ansätze zur Beschreibung der Vorgänge auf der Oberfläche sind der Eley-Rideal-Mechanismus und der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. Für Partialoxidationen an oxidischen Systemen hat sich der Mars-van Kevelen-Mechanismus als besonders geeignet erwiesen. Allen drei Mechanismen gehen von folgendem Ausgangspunkt aus:

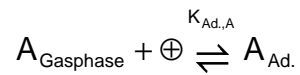


Gleichung 11

Die beiden Edukte A und B reagieren zu dem Produkt C.

3.3.2.1 Eley-Rideal-Mechanismus

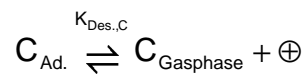
Diesem Mechanismus liegt zu Grunde, daß A auf dem Katalysator adsorbiert und mit B aus der Gasphase zu dem adsorbierten Produkt C reagiert.



Gleichung 12: \oplus = Adsorptionsplatz



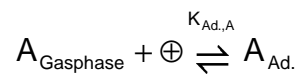
Gleichung 13



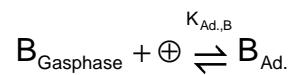
Gleichung 14

3.3.2.2 Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

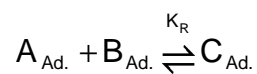
Bei diesem Mechanismus müssen beide Reaktionspartner erst auf dem Katalysator adsorbieren, bevor sie zum Produkt C reagieren können.



Gleichung 15



Gleichung 16



Gleichung 17



Gleichung 18

3.3.2.3 Mars-van Krevelen Mechanismus

Der Mars-van Krevelen Mechanismus besitzt für Partialoxidationen an Oxiden eine besondere Bedeutung, da er die Grundlage für die kinetische Beschreibung vieler Reaktionen bildet.

Bei der Oxidation von Benzol, Toluol, Naphthalin und Anthracen an V_2O_5 -Katalysatoren in einem Wirbelschichtreaktor wurde festgestellt, daß die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten sowohl von den Partialdrücken des zu oxidierenden Agens, als auch von denen des Oxidans abhängen können [97]. Wird ein Edukt im Überschuß hinzugegeben, strebt die Reaktionsgeschwindigkeit bei Erhöhung des Partialdruckes der anderen Komponente einen Grenzwert zu. Des weiteren zeigte sich, daß die Farbe des verwendeten V_2O_5 von dem Sauerstoffpartialdruck abhing. Unter reduzierenden Bedingungen färbte sich der Festkörper grün-blau und unter oxidierenden gelb. Es konnte auch gezeigt werden, daß in Abwesenheit von Gasphasensauerstoff die Reaktion von Anthracen zu Anthrachinon unter Reduktion des Katalysators mit guten Ausbeuten verläuft [98]. Des weiteren wurde bei der Oxidation von verschiedenen Sondenmolekülen (Naphthalin, Benzaldehyd und Toluol) festgestellt, daß gute Ausbeuten bei der gleichen Reaktionstemperatur erzielt werden können [99], d.h. die Reaktionen sind unabhängig von den organischen Edukten und die Reaktionsgeschwindigkeit wird determiniert von der Reoxidationsgeschwindigkeit.

Insgesamt folgerten Mars und van Krevelen, daß ein Mechanismus in zwei Schritten vorliegen muß:

- Oxidation des Eduktes bei gleichzeitiger Reduktion des Katalysators
- Reoxidation des Katalysators mit Gasphasensauerstoff

In Abbildung 19 ist der Mars-van Krevelen Mechanismus an der Umsetzung von Acrolein zu Acrylsäure schematisch dargestellt. Zuerst erfolgt durch die Oxidation des Sondenmoleküls die Reduktion des Festkörpers. Darauffolgend findet die Reoxidation statt, die allerdings zu einem späteren Zeitpunkt oder lokal getrennt davon erfolgen kann.

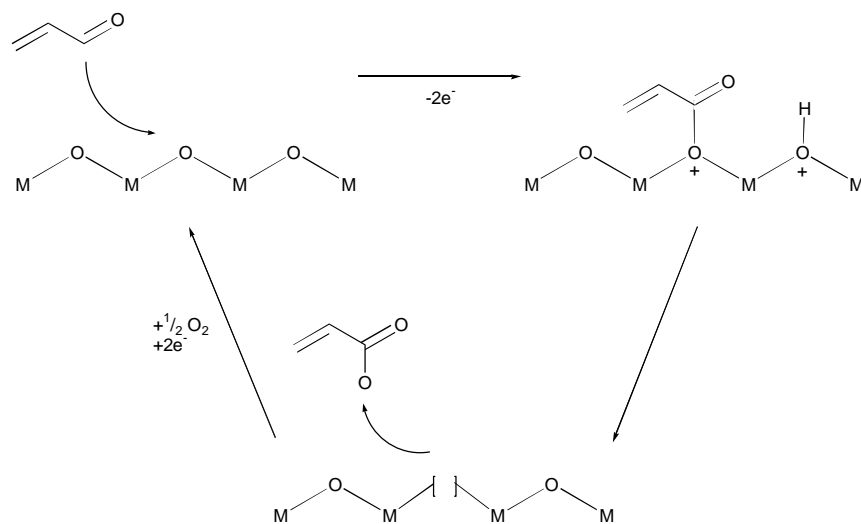


Abbildung 19: Schematische Darstellung des Mars-van Krevelen Mechanismus.

Es ergibt sich, unter der Annahme dass die Oxidation des Sondenmoleküls erster Ordnung bezüglich des Partialdruckes dieser Komponente ist, folgende Geschwindigkeitsgleichung:

$$r_R = k_1 \cdot p_R \cdot \theta$$

Gleichung 19

r_R	Verbrauchsgeschwindigkeit von Sondenmolekül R
k_1	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
p_R	Partialdruck des Sondenmoleküls R

θ Bedeckungsgrad an aktiven Sauerstoff auf dem Katalysator

Die Geschwindigkeit der Reoxidation ist proportional zu dem Partialdruck des Sauerstoffes (beliebige Ordnung) und der relativen Anzahl der durch die Reduktion geschaffenen Sauerstoffleerstellen.

$$r_{O_2} = k_2 \cdot p_{O_2}^n \cdot (1 - \theta)$$

Gleichung 20

r_{O_2} Verbrauchsgeschwindigkeit von O_2
 k_2 Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
 p_{O_2} Partialdruck von O_2

Wenn ϖ Moleküle Sauerstoff für die Oxidation der Komponente R benötigt werden, gilt im stationären Zustand:

$$r_R = \frac{1}{\varpi} \cdot r_{O_2}$$

Gleichung 21

bzw.

$$\varpi \cdot k_1 \cdot p_R \cdot \theta = k_2 \cdot p_{O_2}^n \cdot (1 - \theta)$$

Gleichung 22

Für den Sauerstoffbedeckungsgrad ergibt sich:

$$\theta = \frac{k_2 \cdot p_{O_2}^n}{\varpi \cdot k_1 \cdot p_R + k_2 \cdot p_{O_2}^n}$$

Gleichung 23

Die Reaktionsgeschwindigkeit folgt aus der Kombination von Gleichung 23 und Gleichung 19:

$$r_R = \frac{1}{\frac{1}{k_1 \cdot p_R} + \frac{\varpi}{k_2 \cdot p_{O_2}^n}}$$

Gleichung 24

In Abbildung 20 ist schematisch der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit r_R in Abhängigkeit vom Partialdruck der Komponente R für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke dargestellt.

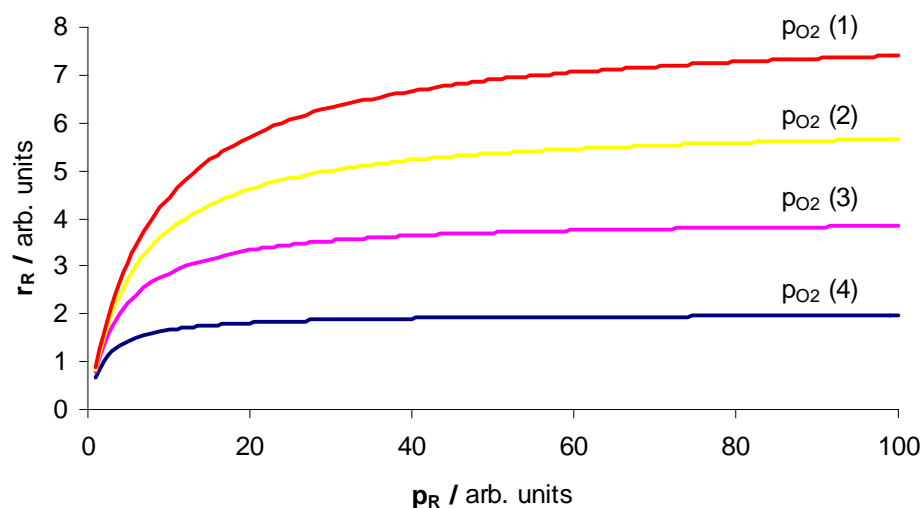


Abbildung 20: Verbrauchsgeschwindigkeit von R in Abhängigkeit von p_R und für verschiedene p_{O_2} gemäß Gleichung 24 mit $p_{O_2} (1) > p_{O_2} (2) > p_{O_2} (3) > p_{O_2} (4)$.

Deutlich ist zu erkennen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit r_R bei höheren Partialdrücken p_R nicht mehr steigt, d.h. die Geschwindigkeit der Reoxidation wird geschwindigkeitsbestimmend. Nur eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes bewirkt eine Geschwindigkeitssteigerung, jedoch läuft r_R bei hohem p_R wieder in einen Grenzwert hinein.

3.3.3 Reaktionsmechanismen an Heteropolyverbindungen

Der folgende Abschnitt befaßt sich mit den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen der beiden Sondenmoleküle zu den entsprechenden Säuren an Heteropolyverbindungen. Aufgrund der Tatsache, daß im Gegensatz zu Acrolein Methacrolein industriell an diesen Verbindungen zu Methacrylsäure umgesetzt wird, sind mehr Untersuchungen mit diesem Sondenmolekül veröffentlicht worden.

3.3.3.1 Sondenmolekül Acrolein

Von Serwicka et al. wurde anhand von ESR- und IR-Untersuchungen ein detaillierter Mechanismus für die Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure an $K_3PMo_{12}O_{40}$ aufgestellt [100].

Der erste Schritt ist die Physisorption von Acrolein an einem Mo-O-Mo verbrückten Sauerstoffatom. Von Seiten des Festkörpers aus gesehen, entspricht dies einem nukleophilen Angriff des Festkörpersauerstoffes. Eine Koordination an Metallatome findet nicht statt, da auf der Oberfläche von Heteropolyverbindungen keine frei zugänglichen koordinativ ungesättigten Metalle vorhanden sind. Bis 400 K konkurrieren Wasser und Acrolein um die Adsorptionsplätze. Im zweiten Schritt findet die dissoziative Chemisorption statt. Dabei werden zwei Elektronen und ein Proton vom Acrolein zur Keggin-Einheit übertragen. Dieser Schritt ist aufgrund des C-H Bindungsbruchs nicht reversibel. Die Desorption der Acrylsäure erfolgt im dritten Schritt. Dabei wird das Proton zum Acrylat zurück übertragen und Acrylsäure verläßt den Festkörper unter Zurücklassung eine Sauerstoffleerstelle. Der letzte Schritt umfaßt die Reoxidation des Keggins. Unter anderem tritt dabei ein Peroxoanion auf. Dieses enthält ein neutrales Sauerstoffatom, welches oxidationsaktiv sein kann. Trifft dieser Sauerstoff auf eine chemisorbierte Spezies, wird diese totaloxidiert und die Selektivität bzgl. Säure sinkt. Mit steigendem Umsatz erhöht sich die Anzahl der Peroxoanionen und der chemisorbierten Spezies

und die Wahrscheinlichkeit das beide aufeinander treffen gleichermaßen. Das bedeutet automatisch ein Verringerung der Selektivität bei hohen Umsätzen.

In Abbildung 21 sind die Einzelschritte von der Adsorption bis zur Desorption dargestellt. Man sieht, daß die Metallatome an dem Sorptionsprozeß nicht beteiligt sind und somit nur Redoxfunktionen wahrnehmen.

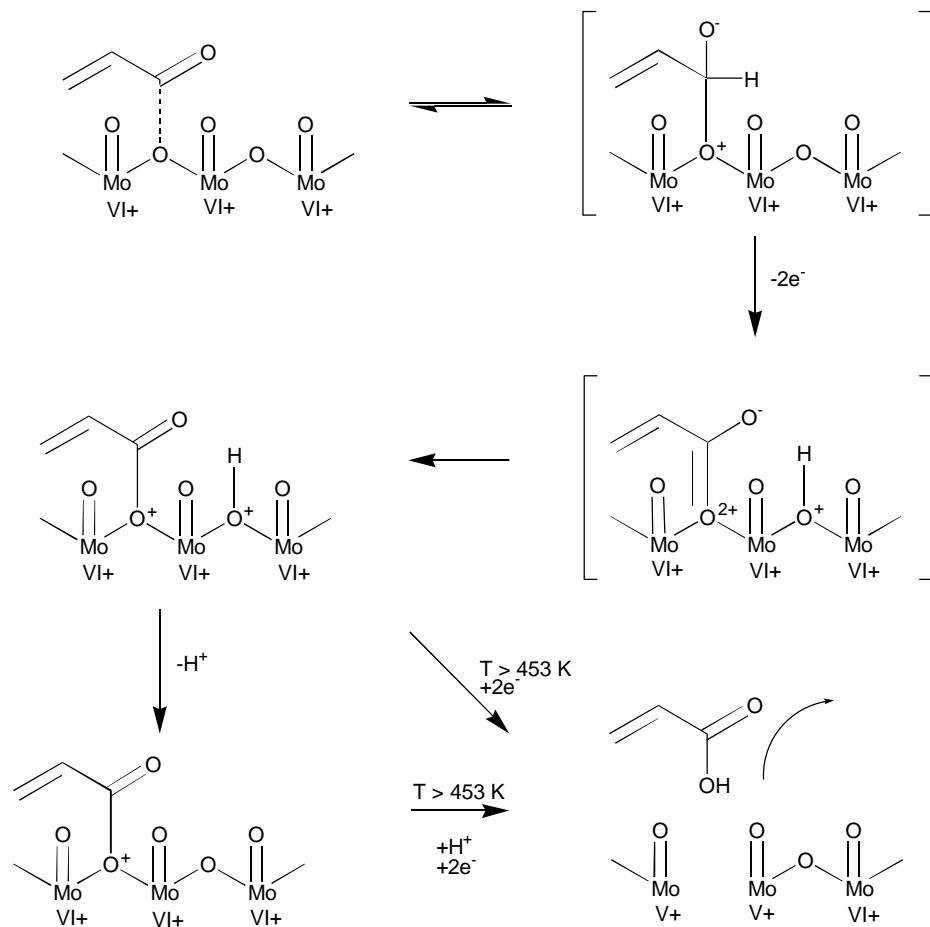


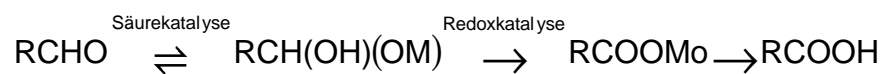
Abbildung 21: Mechanismus der Acroleinoxidation an Heteropolyverbindungen [100].

Mittels Pulsexperimenten konnte gezeigt werden, daß unter reduzierenden Bedingungen, Bulksauerstoff aus der Heteropolyverbindung ausgebaut werden kann [59]. Das heißt, daß der Reaktion nicht nur Oberflächensauerstoff zur Verfügung steht.

3.3.3.2 Sondenmolekül Methacrolein

Trotz der Vielzahl von Untersuchungen, die mit Methacrolein an Heteropolyverbindungen durchgeführt worden sind, ist es noch nicht gelungen einen detaillierten Reaktionsmechanismus aufzustellen.

Ein prinzipieller Ablauf wurde von Konishi et al. vorgeschlagen [54]. Demnach verläuft die Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure folgendermaßen:



Gleichung 25: Schematischer Mechanismus [51].

Der erste Schritt ist die durch Brønstedt-Säuren katalysierte Bildung eines Diols oder eines Esters. In dem zweiten Schritt wird oxidativ Wasserstoff abgespalten. Anschließend erfolgt die Desorption der Säure vom Festkörper. Der Nachweis über die Beteiligung der Brønstedt-Säuren konnte mittels einer Vergiftung dieser Zentren mit Pyridin geführt werden [101]. So sinkt die Aktivität bzgl. eines Sauerstoffaustausches zwischen Methacrolein und der Heteropolyverbindung, wenn Pyridin vorher oder gleichzeitig mit dem Sondenmolekül auf den Katalysator gebracht wird. Das heißt, daß der erste Schritt durch die Zentrenblockade mit Pyridin inhibiert wird. Das erklärt auch, warum die stöchiometrischen Salze von Heteropolysäuren nur eine sehr geringe Aktivität aufweisen. Sie besitzen keine Brønstedt-Zentren, die essentiell für den ersten Schritt sind. Der zweite Schritt wird als der geschwindigkeitsbestimmende postuliert. Er ist durch die Redoxeigenschaften des Festkörpers determiniert. Die empirische Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$r = -\frac{d[\text{MAC}]}{dt} = k \cdot p_{\text{MAC}}^{0,6-1} \cdot p_{\text{O}_2}^{0-0,2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^0$$

Gleichung 26: Reaktionsgeschwindigkeit für Methacrolein (MAC) an $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ [51].

Tabelle 6: Gültigkeitsbereich der Gleichung 26.

Edukt	Partialdruck / kPa
Methacrolein	0,4 - 3
Sauerstoff	0,4 - 10
Wasser	10 - 80

Es konnte auch hier gezeigt werden, daß Bulksauerstoff unter reduzierenden Bedingungen in die Produkte eingebaut werden kann [54]. In Tabelle 7 sind der Umsatz von Methacrolein und die Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure (MAS), Essigsäure (AcOH), CO und CO₂ im stationären Betrieb und nach Abschaltung der Sauerstoffzufuhr auftragen.

Tabelle 7: Effekt der Sauerstoffabschaltung [54]. Erklärung siehe Text.

	U _{MAC} / %	S _{MAS} / %	S _{AcOH} / %	S _{CO} / %	S _{CO₂} / %
Stationär	16,6	74,4	2,3	11,9	11,4
Ohne O ₂					
t = 5 - 60 min	6,3	72,5	6,8	8,2	12,5
t = 60 - 170 min	2,3	70,1	19,6	3,9	6,4

Es ist zu erkennen, daß der Umsatz an Methacrolein deutlich nach der Sauerstoffabschaltung absinkt, wobei die Selektivität bzgl. Methacrylsäure nahezu konstant bleibt. Hingegen fallen die Selektivitäten bzgl. Essigsäure, CO und CO₂ merklich ab. Rechnungen ergeben, daß innerhalb des Zeitraumraumes der Abschaltung, ca. 5 % der Gesamtsauerstoffmenge des Katalysators genutzt wurden. Das heißt, daß Bulksauerstoff in die Produkte eingebaut wurde und somit der Katalyse zur Verfügung steht.

3.3.4 Reaktionsmechanismen an Mo/V-Mischoxiden

Im Gegensatz zu den Heteropolyverbindungen gibt es fast keine Arbeiten mit Methacrolein an Mo/V-Mischoxiden. Das Sondenmolekül Acrolein ist hingegen Gegenstand vieler Untersuchungen.

3.3.4.1 Sondenmolekül Acrolein

Anhand von IR-, TPD-, stationären Untersuchungen und Modellierungen konnte von Andrushkevich ein detaillierter Reaktionsmechanismus aufgestellt werden [102, 78]. Dazu wurden im ersten Schritt Untersuchungen (IR, TPD) zu eventuell vorhandenen Oberflächenkomplexen an aktiven Phasen (SiO₂-geträgert) durchgeführt. Es konnten fünf Adsorbatspezies identifiziert werden, die jeweils nur in bestimmten Temperaturbereichen auftraten (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8: Oberflächenspezies bei der Acroleinoxidation an Mo/V-Mischoxiden, M_i = Mo / V [102].

Surface complex	Structure	Absorption bands, cm ⁻¹	Assignment of absorption bands	T, °C
I	$\begin{array}{c} \text{O} \cdot \cdot \text{H} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} \text{TTTTT}$	3500	v _{O-H}	25
		1690	v _{C=O}	
		1625	v _{C=C}	
		1370	δ _{C-H}	
II	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} : \text{Mo}^{n+} \end{array}$	1665	v _{C=O}	50–150
		1625	v _{C=C}	
		1370	δ _{C-H}	
III	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \\ \\ \text{M}_1^{n+} - \text{O} - \text{M}_2^{m+} \end{array}$	1725	v _{C=O}	50–150
		1625	v _{C=C}	
IV	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} (-) \text{V}^{4+} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	1630–1640	v _{C=C}	100–250
		1520	v _{asCOO⁻}	
		1445	v _{sCOO⁻}	
V	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \\ \\ \text{O} - \text{Si} \end{array}$	1750	v _{C=O}	200–300
		1620	v _{C=C}	
		1420	δ _{C-H}	

Bei der Oberflächenspezies I handelt es sich um eine Wechselwirkung des Carbonyl-Sauerstoffes mit einer Hydroxylgruppe des Katalysators (Brønsted-Säure). Dieser Komplex tritt jedoch nur bei niedrigen Temperaturen auf und ist im Vakuum leicht entfernbar. Die Spezies II - IV lassen sich nacheinander durch eine einmalige Adsorption von Acrolein auf dem Festkörper und einer nachfolgenden Temperaturanhebung beobachten. Zuerst bildet sich ein koordinativ gebundener Sondenmolekül-Molybdän-Komplex (II) aus. Dieser wandelt sich zu einem kovalent gebundenen Komplex (III) zwischen Festkörpersauerstoff und der Carbonylgruppe. Dieser Komplex wird auch als asymmetrischer Acrylatkomplex bezeichnet. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei der Spezies IV um den symmetrischen Komplex. Hier liegt eine ionische Wechselwirkung vor. Die Spezies V wird mit der Oberfläche des Trägers gebildet und ist somit am eigentlichen katalytischen Prozeß nicht beteiligt.

Mit Hilfe von Konkurrenzadsorptionsmessungen konnte geklärt werden, an welchen Metallzentren (Mo oder V) Acrolein oder Acrylsäure adsorbieren [103]. Dazu wurde der Katalysator mit NO-Molekülen vorbelegt und anschließend mit dem Sondenmolekül beladen. Dabei wurde festgestellt, daß im Falle von Acrolein keine IR-Banden gefunden wurden, die dem Adsorptionskomplex II (siehe Tabelle 8) entsprechen würden. Da NO selektiv die Molybdänzentren blockiert [104], bedeutet das Fehlen der charakteristischen Komplexbanden, daß die Acroleinspezies II am $\text{Mo}^{(VI)}$ stabilisiert wird. Der asymmetrische Acrylsäurekomplex IV scheint dagegen am $\text{V}^{(IV)}$ gebunden zu sein. Dies folgt aus der Tatsache, daß die Adsorption von NO auf einem mit Acrylsäure vorbelegten Katalysator nicht beeinflusst wird. Das heißt, daß die Adsorption der Säure an einem anderen Zentrum stattfinden muß. Dies steht auch im Einklang mit den verschiedenen Lewis-Aciditäten der beiden Metalle. So ist $\text{Mo}^{(VI)}$ acider als $\text{V}^{(IV)}$ und ist somit der bevorzugte Platz für Acrolein, während Acrylsäure an dem amphoteren Zentrum adsorbiert.

Insgesamt ergibt sich als Reaktionsmechanismus für die Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure folgendes Bild (siehe Abbildung 22 und ergänzend Abbildung 23) [105]:

Der erste Schritt der Umsetzung ist die Wechselwirkung zwischen einem Molybdänkation und dem Carbonyl-Sauerstoff. Die Bildung einer Donor-Akzeptor-Bindung wird durch den Transfer eines freien Elektronenpaares des Sauerstoffes in ein leeres Orbital des Metallkations bedingt. Dies zieht eine starke Polarisierung der C-H-Bindung der Carbonylgruppe (Aktivierung) nach sich, was schließlich zum Bruch dieser führt, wenn nukleophiler Sauerstoff (Oberfläche) zugegen ist. Es wird das negativ geladene $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{O}^-$ Fragment, bei gleichzeitiger Protonierung der Festkörperoberfläche, gebildet, welches als guter Elektronendonator den Katalysator reduzieren kann. Es entsteht die elektrophile Spezies $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{O}^+$, wobei die positiv Ladung hauptsächlich am Carbonyl-Kohlenstoff lokalisiert ist. Durch einen nukleophilen Angriff von Katalysatorsauerstoff entsteht der oben genannte asymmetrische Komplex. Die anschließende Formierung des symmetrischen Acrylatkomplexes verläuft aufgrund einer niedrigen Energiebarriere sehr schnell. Die Acrylsäuresorption erfolgt nach Protonierung dieses gebundenen Komplexes. Dieser Schritt stellt auch den geschwindigkeitsbestimmenden dar. Abschließend erfolgt die Reoxidation des Katalysators.

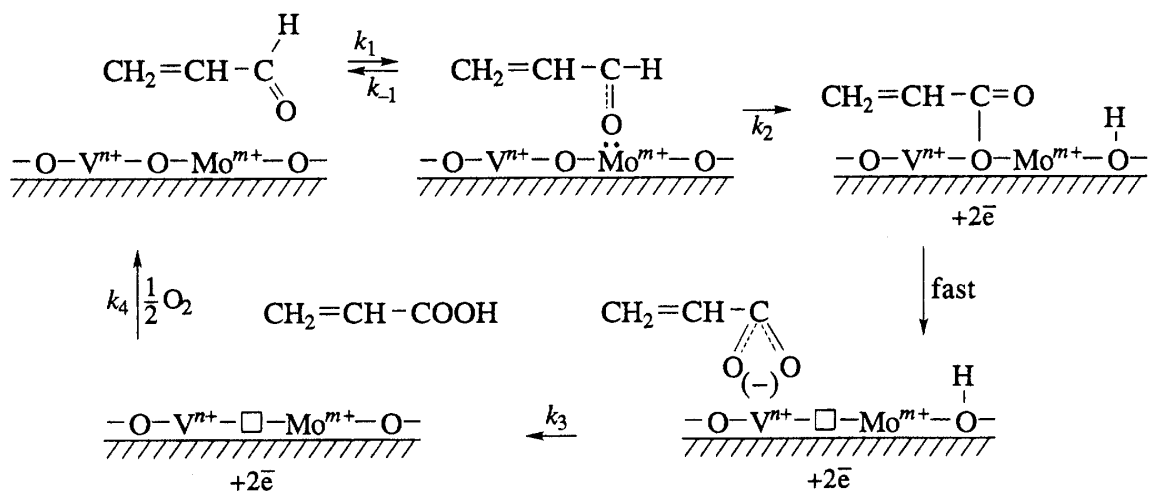


Abbildung 22: Mechanismus der Acroleinoxidation an Mo/V-Mischoxiden [102].

Die hier postulierten Oberflächenspezies konnten auch in anderen Arbeiten gefunden werden [106, 74]. Demnach findet auch die Adsorption von Acrolein an einem einzelnen Zentrum statt. Für Acrylsäure wird eine dissoziative Adsorption

angenommen, d.h. die Formierung einer adsorbierten Carboxylatspezies mit Protonierung des Katalysators (Brønstedt-Säure-Zentrumbildung). Des weiteren zeigte sich, daß es deutlich mehr Adsorptionsplätze für Acrylsäure gibt als für Acrolein (Faktor 10) [107]. Somit scheint die Oberfläche mit Acrylsäure belegt zu sein, auf der es noch kleine freie Inseln für die Acroleinumsetzung gibt. Im Gegensatz zu Andrushkevich ist hier jedoch die Reoxidation des Festkörpers der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Stationäre und instationäre Untersuchungen ergaben unter anderem, daß die Umsetzungen von Acrolein und Acrylsäure an Mo/V-Mischoxiden unabhängig voneinander ablaufen [108]. Das spricht für obigen Mechanismus, bei dem die Acrylsäureadsorption an einem anderen Zentrum stattfindet als die Acroleinadsorption. Des weiteren ergab sich, daß gemäß des Mars-van Krevelen Mechanismus der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in Abhängigkeit des Acrolein/Sauerstoff-Verhältnisses sowohl die Reduktion des Festkörpers als auch die Reoxidation sein kann.

Mittels transienter Methoden konnte gezeigt werden, daß Bulksauerstoff von Mo/V-Mischoxiden unter reduktiven Bedingungen für den katalytische Umsetzung genutzt werden kann [109, 3, 87]. So konnten mindestens 5 % aller vorhandenen Sauerstoffe des Katalysators ausgebaut werden und Pulsexperimente konnten die Dynamik der Reoxidation der Oberflächensauerstoffleerstellen mit Bulksauerstoff aufzeigen.

3.3.4.2 Sondenmolekül Methacrolein

Für die Umsetzung von Methacrolein zu Methacrylsäure an Mo/V-Mischoxiden wurde bisher noch kein expliziter Reaktionsmechanismus aufgestellt. Laut Andrushkevich verläuft die Reaktion jedoch in der gleichen Art und Weise wie bei Acrolein [102]. In Abbildung 23 ist ein allgemeiner Reaktionsmechanismus für die

Partialoxidation von gesättigten und ungesättigten Aldehyden zu den entsprechenden Säuren dargestellt.

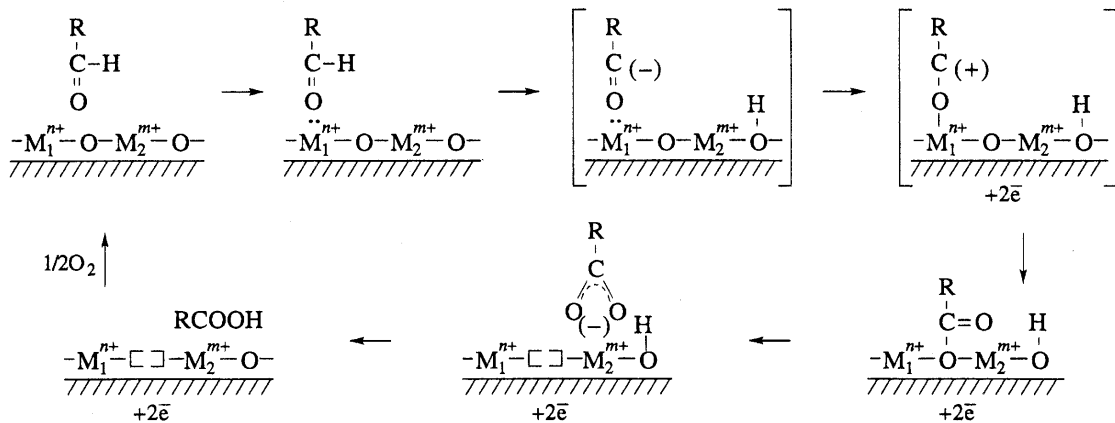


Abbildung 23: Allg. Mechanismus der Oxidation von Aldehyden an Mo/V-Mischoxiden [102].

Aufgrund der bei Methacrolein gegenüber Acrolein zusätzlichen Methylgruppe, sollte es jedoch auch möglich sein, durch Wasserstoffabstraktion, einen Allyl-Komplex auszubilden. Molekül-Orbital-Rechnungen zeigen sogar, daß zwei Wasserstoffatome an der gegenüber Acrolein zusätzlichen Methylgruppe reaktiver sind als der Wasserstoff an der Carbonylgruppe selber [22]. Bei Acrolein stellt der Carbonyl-Wasserstoff hingegen die reaktivste Spezies. Aus dieser Situation kristallisieren sich die besonderen Anforderungen an einen Methacrylsäurekatalysator heraus, nämlich die selektive Abstraktion des Carbonylwasserstoffes in Gegenwart reaktiverer Spezies.

Wie schon bei Acrolein, wurde in stationären Experimenten auch bei Methacrolein an Mo/V-Mischoxiden gefunden, daß der Aldehyd unabhängig von der Säuremenge abreagiert [94]. Das bedeutet, daß auch hier davon ausgegangen werden kann, daß es zwei verschiedene Zentren für Methacroleinadsorption und Methacrylsäure-desorption gibt. Noch stärker als bei Acrolein, ist für die Umsetzung von Methacrolein die Reoxidation des Katalysators geschwindigkeitsbestimmend.

3.4 Einfluß von Modifikationen auf die katalytischen Eigenschaften

3.4.1 Heteropolyverbindungen

Die katalytische Performance von Heteropolyverbindungen läßt sich in vielfältiger Art und Weise beeinflussen. So sind es Variationen des Polyatoms, des Kations und des Wassergehaltes, die die Grundlage des Designs der optimalen Parameter für eine katalytische Umsetzung bilden. Für die Synthese der Methacrylsäure aus Methacrolein haben sich besonders Heteropolyverbindungen auf der Basis von Molybdän bewährt. Den Ausgangspunkt bildet meistens die Heteropolysäure $H_3[PMo_{12}O_{40}]$.

3.4.1.1 Einfluß des Polyatoms

Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang der Austausch von Molybdän gegen Vanadium. Die Steigerung der Selektivität bzgl. Methacrylsäure kann nur erreicht werden, wenn das Vanadium in den Keggin eingebaut wird. Eine einfache Zugabe zu einer Heteropolyverbindung zeigt keine substantielle Änderung der Performance [110] (siehe Tabelle 9).

Tabelle 9: Einfluß von Vanadium auf die Methacroleinumsetzung [110].

Katalysator	Umsatz von Methacrolein / %	Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure / %
$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$	70	44
$[PMo_{12}O_{40}]^{3-} + V$	70	47
$[PVMo_{11}O_{40}]^{4-}$	80	71

Bei $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ handelt es sich um die reine Heteropolysäure. Fügt man metallisches Vanadium der Heteropolysäure ($[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-} + \text{V}$) hinzu, zeigen sich im katalytischen Verhalten keine signifikanten Änderungen. ESR- und XPA-Messungen lassen den Schluß zu, daß Vanadium als $[\text{V}=\text{O}]^{2+}$ zwischen den Keggin-Einheiten sitzt. Lediglich die Probe mit eingebautem Vanadium ($[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$) weist eine deutliche Veränderung bzgl. Umsatz und Selektivität auf.

Bei einem sukzessiven Austausch von Molybdän gegen Vanadium zeigt sich, daß für $m = 1$ ($\text{H}_{3+m}[\text{PMo}_{12-m}\text{V}_m\text{O}_{40}]$) die höchsten Ausbeuten und Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure erreicht werden [4] (siehe auch Abbildung 24, Spalten 1, 5 und 6). Allerdings bewirkt die Vanadiumzugabe auch eine Aktivitätsminderung. Mit steigender Temperatur nimmt die Aktivität jedoch wieder zu, wobei die Selektivität bzgl. Methacrylsäure gleichzeitig sinkt.

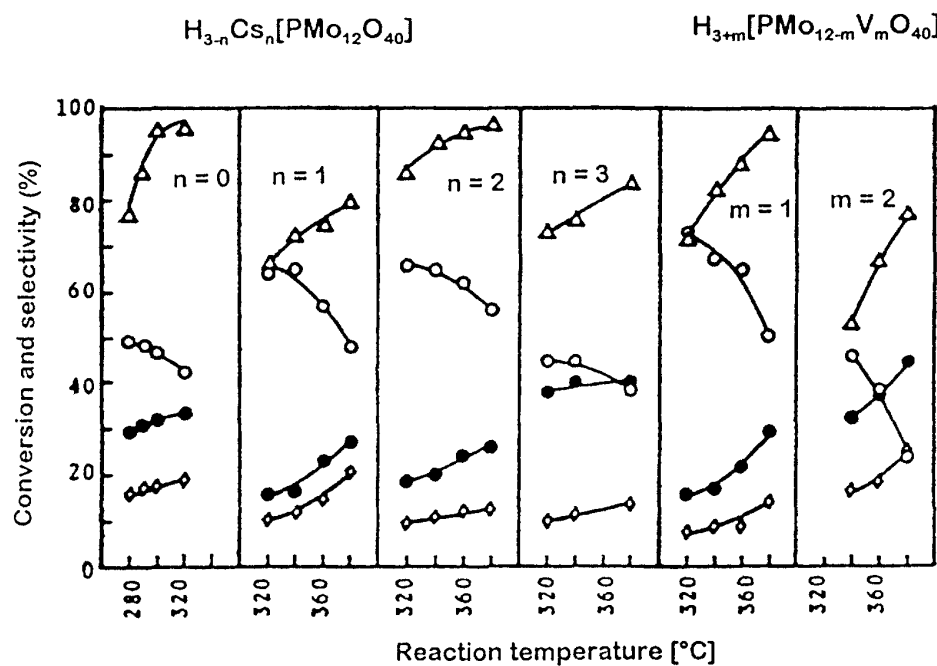


Abbildung 24: Einfluß von Cs- und V-Gehalt auf die Methacroleinumsetzung

- \triangle = Umsatz von Methacrolein, \circ = Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure,
- \bullet = Selektivitäten bzgl. $\text{CO} + \text{CO}_2$, \diamond = Selektivitäten bzgl. AcOH [4].

Stationäre kinetische Untersuchungen konnten zeigen, daß durch einen Austausch des Molybdäns durch Vanadium, die Folgereaktion der Methacrylsäure zu den Total-

oxidationsprodukten mehr gedämpft wird, als die Abreaktion des Methacroleins [50]. Das heißt, es tritt eine Aktivitätsminderung bei gleichzeitiger Selektivitätssteigerung bzgl. Methacrylsäure auf.

3.4.1.2 Einfluß des Kations

Ein Austausch der Protonen gegen andere Kationen wird hauptsächlich mit Alkali- und Erdalkali durchgeführt, aber es können auch andere Ionen verwendet werden. Diese modifizierten Heteropolyverbindungen weisen meist nicht nur veränderte kinetische Eigenschaften auf, sondern auch andere thermische Stabilitäten.

Untersuchungen zum Einfluß des Gehaltes von Cäsium auf den Umsatz von Methacrolein und die Selektivität bzgl. Methacrylsäure zeigen, daß diese Parameter signifikant von dem Austausch abhängen [4]. In Abbildung 24 (Spalten 1 - 4) sind die kinetischen Parameter als Funktion von Temperatur und Cs-Gehalt dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Selektivität bzgl. Methacrylsäure mit steigender Cäsiumkationenanzahl zunimmt. Lediglich bei der voll ausgetauschten Heteropolyverbindung fällt die Selektivität bzgl. Methacrylsäure wieder deutlich ab. Der Umsatz von Methacrolein fällt insgesamt ab, allerdings befindet sich bei $\text{Cs}_2\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ das Umsatzmaximum. Wiederum steigt mit der Temperatur der Umsatz begleitet von Selektivitätseinbußen bzgl. Methacrylsäure.

Ai stellte eine Korrelation zwischen der Elektronegativität eines Metallions und dem Umsatz von Methacrolein an einer mit diesem Metallion ausgetauschten Heteropolyverbindung auf [9]. Es stellte sich heraus, daß die gemessenen Aktivitäten der veränderten Verbindungen $\text{M}_{i,x/n}^{\text{n}+}\text{H}_{3-x}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ unter der freien Säure $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ liegen. Lediglich die Bismut-Heteropolyverbindung besitzt höhere Umsätze (siehe Abbildung 25). Eine genaue Angabe der Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure wurde allerdings nicht gemacht.

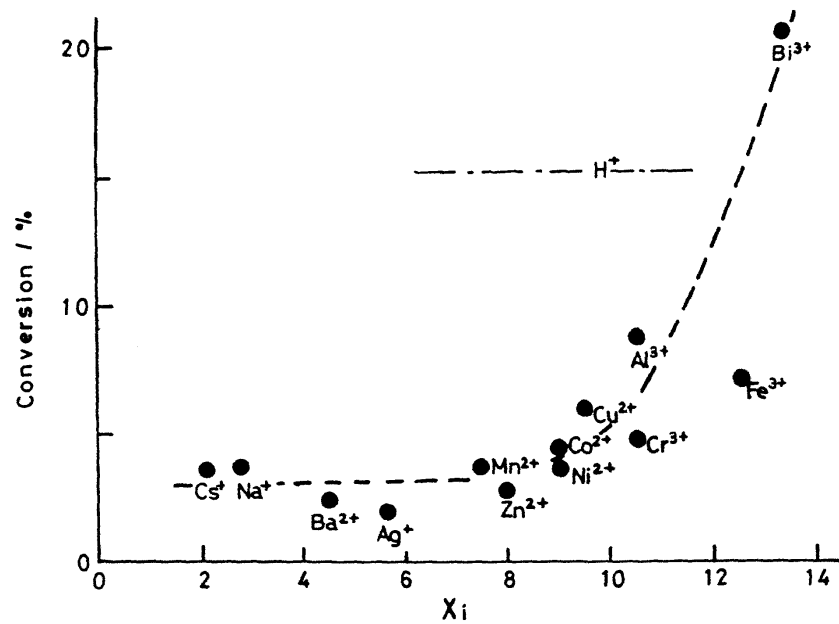


Abbildung 25: Methacroleinumsatz in Abhängigkeit der Elektronegativität X_i des Kations [9].

Durch den Austausch des Wasserstoffes gegen andere Kationen wird auch die thermische Stabilität der Heteropolyverbindungen verändert. In Abbildung 26 ist der MoO_3 -Anteil pro Keggin-Einheit in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

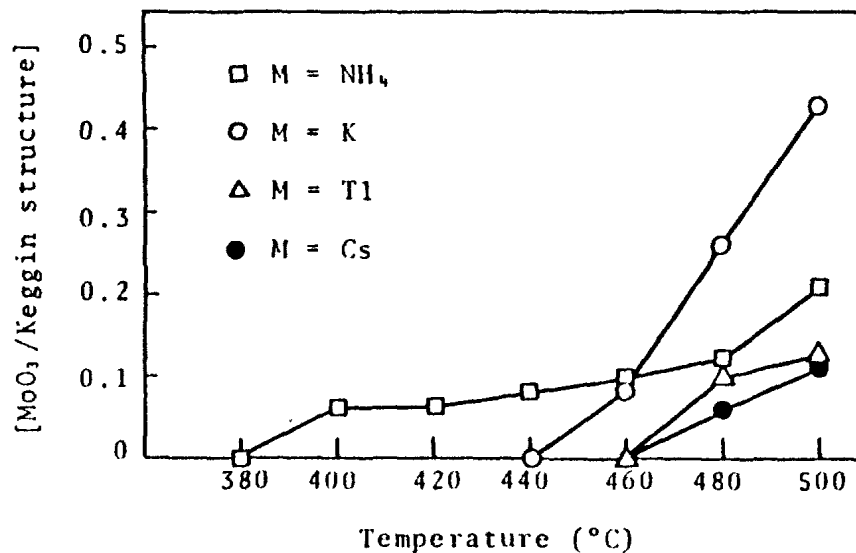


Abbildung 26: Thermische Stabilität verschiedener Verbindungen ($\text{M}_2\text{P}_{1,75}\text{VMO}_{11}\text{O}_x$) [4].

Bei der Zerstörung der Heteropolyverbindungen wird MoO_3 gebildet. Dieses kann mittels XRD-Messungen nachgewiesen werden. Je höher die Temperatur ist bei der MoO_3 detektiert werden kann, desto stabiler ist die Heteropolyverbindung. Es ergibt sich, daß ein Austausch gegen NH_4^+ , K^+ , Ti^+ und Cs^+ zu stabileren Verbindungen führt, da die reine Heteropolysäure sehr instabil ist [4]. Die stabilste Form bildet hierbei das Cäsiumsalz. Im Allgemeinen sind es die Salze der Gruppe B, die zu stabileren Verbindungen führen (siehe auch 3.2.1.2).

3.4.1.3 Einfluß von Wasser

Neben einem strukturstabilisierenden Effekt, bewirkt die Zugabe von Wasser ein deutlich verändertes Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten.

In Abbildung 27 ist der Wassereffekt zu erkennen. Dazu wurde der Katalysator ($\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$) 165 min mit einer Reaktionsmischung aus Methacrolein, Sauerstoff und Wasser bei 300°C eingefahren. Danach wurde das Wasser gegen Stickstoff schlagartig ausgetauscht und die anderen Reaktanten konstant gehalten. Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten von Methacrolein und Methacrylsäure fallen ab, während die von CO und CO_2 deutlich zunehmen. Das bedeutet eine Senkung der Aktivität und der Selektivität bzgl. Methacrylsäure. 345 min nach Messungsbeginn wurde das Wasser wieder angestellt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten von Methacrolein

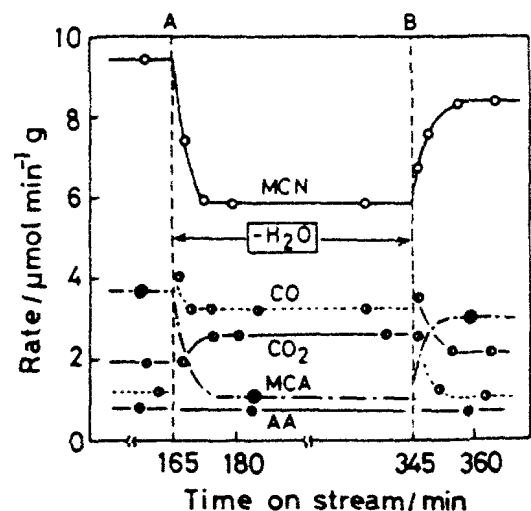


Abbildung 27: Änderungen der Zusammensetzungen bei Abschaltung (Punkt A) und Zugabe von Wasser (Punkt B). MCN = Methacrolein, MCA = Methacrylsäure, AA = AcOH [54].

lein und Methacrylsäure stiegen zwar langsam wieder an, erreichten aber nicht mehr die Ursprungswerte. Das heißt, daß die Heteropolysäure in der Zeit der Wasserabschaltung (80 min) desaktivierte.

Nicht nur die Anwesenheit von Wasser, sondern auch der Gehalt von Wasser in der Reaktionsmischung spielt eine Rolle für die katalytische Performance. In Abbildung 28 sind der Umsatz von Methacrolein und die Ausbeuten von Methacrylsäure, CO + CO₂ und Essigsäure (AcOH) an H₃[PMo₁₂O₄₀] in Abhängigkeit des Wasserpartialdruckes bei 300 °C dargestellt [54]. So wird mit steigendem Wassergehalt der Umsatz von Methacrolein und die Ausbeute von Methacrylsäure bis zu einem Wassergrenzwert erhöht. Gleichermaßen blieben die Ausbeuten der Nebenprodukte nahezu konstant. Insgesamt ist also ein Umsatz- und Selektivitätsgewinn zu erkennen.

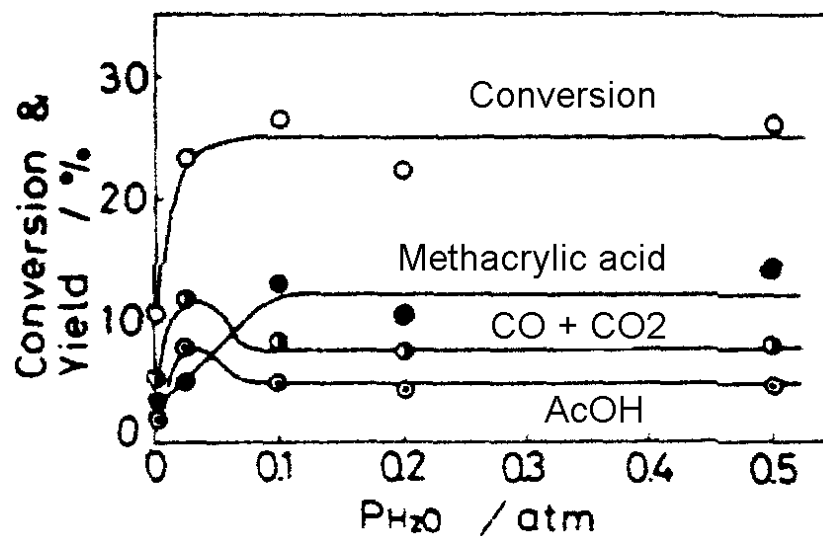


Abbildung 28: Abhängigkeit des Umsatzes und Ausbeute vom Wassergehalt [54].

Der Effekt der Wasserzugabe wird auf eine beschleunigte Desorption der Reaktionsprodukte durch Verdrängung dieser durch Wasser zurückgeführt [50]. Die durch die dissoziative Adsorption des Wassers auftretenden Hydroxylgruppen, unter Freisetzung von Protonen, bewirken, vor allem bei zu bildenden Säuren (z.B. Methacrylsäure und Acrylsäure), eine Beschleunigung der Desorption.

3.4.2 Mo/V-Mischoxide

Ähnlich wie bei den Heteropolyverbindungen, lassen sich die katalytischen Eigenschaften der Mischoxide durch Zusätze beeinflussen, d.h. eine bereits vorhandene katalytisch aktive Phase wird durch die zugesetzten Promotoren modifiziert. In erster Linie werden dabei die Aciditäten des Feststoffes verändert, d.h. die Sorptionseigenschaften des Katalysators werden direkt beeinflusst.

3.4.2.1 Sondenmolekül Acrolein

Die katalytisch aktive Phase für die Acroleinumsetzung zu Acrylsäure ist mit $V^{(IV)}$ angereichert (siehe 3.2.2.1) und besitzt, je nach Autor, die Zusammensetzung VMo_3O_{11} [74, 78] oder Mo_4VO_{14} [80].

In umfangreichen Untersuchungen wurden zahlreiche Zusätze der aktiven Phase hinzugefügt und das resultierende katalytische Verhalten eruiert [111, 112, 113]. Je nach prinzipieller Beeinflussung der Acidität des Festkörpers ergeben sich drei Gruppen von Zusätzen:

- Aciditätsabsenkende (z.B. Na, K und Cs)
- Aciditätssteigernde (z.B. P)
- Wenig Beeinflussende (z.B. Mg, Ti, Ce, Nb, Te, Ni und Cu)

Die verschiedenen Veränderungen lassen sich hinsichtlich des katalytischen Verhaltens wiederum in drei Gruppen einteilen:

- Drastischer Abfall der Aktivität, Anstieg der Folgeoxidation von Acrylsäure zu den Totaloxidationsprodukten, keine Veränderung der Selektivität bzgl. Acrylsäure (ohne Berücksichtigung der Folgeoxidation). Diese Effekte treten bei alkalischen Zusätzen auf (z.B. Na, K und Cs).

Dieses Verhalten erklärt sich daraus, daß die Acidität abgesenkt wurde, d.h. die Acrylsäure bzw. der symmetrische Acrylatkomplex wird stärker an den Festkörper gebunden. Damit folgt eine erhöhte Totaloxidation dieses Komplexes. Das Absinken der Aktivität wird durch eine reduzierte Anzahl an Adsorptionsplätzen, bedingt durch die Promotorzugabe, erklärt.

- Abfall der Aktivität, drastischer Abfall der Selektivität bzgl. Acrylsäure, keine Änderung der Geschwindigkeit der Folgeoxidation von Acrylsäure. Dieses wird z.B. bei Phosphorzusätzen beobachtet.

In diesem Fall erklären sich der Abfall der Aktivität und Selektivität aus der Erhöhung der Acidität. Das bedeutet, daß Acrolein fester an die Oberfläche gebunden wird und somit die Totaloxidation dieses Komplexes in den Vordergrund tritt. Bedingt durch die Belegung der Adsorptionsplätze mit festgebunden Acroleinkomplexen sinkt folglich auch die Aktivität des Katalysators.

- Moderate Beeinflussung von Aktivität, Selektivität und der Folgeoxidation von Acrylsäure. Dieses tritt z.B. bei Mg, Ti, Ce, Nb, Te, Ni und Cu auf.

Diese Zusätze beeinflussen die Sorptionseigenschaften des Festkörpers nur wenig. Es hat sich allerdings gezeigt, daß Mo/V-Mischoxide mit Cu-Promotoren die aktivsten und selektivsten Katalysatoren in der Reihe der oben untersuchten sind und den niedrigsten Folgeoxidationsanteil von Acrylsäure aufweisen.

Neben der Beeinflussung der Sorptionseigenschaften wurde auch festgestellt, daß Promotoren auch die Mobilität des Bulksauerstoffes verändern können. Es zeigt sich, daß Phosphor- und Cäsiumzusätze bei Mo/V-Mischoxiden die Sauerstoffmobilität herabsetzen. Hingegen wirkt Kupfer mobilitätssteigernd [114].

Die Anzahl der zugesetzten Promotoren ist natürlich nicht beschränkt. So wurden in einem System mit vier Metallen (Mo, V, Cu und Fe) Ausbeuten bzgl. Acrylsäure von 96 % bei annähernd 100 % Umsatz von Acrolein ($T = 250\text{ °C}$) gefunden [115]. Als Zusammensetzung des Katalysators wird $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Cu}_2\text{Fe}_{0,5}\text{O}_x$ angegeben.

3.4.2.2 Sondenmolekül Methacrolein

Da die Partialoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure an Mo/V-Mischoxidkatalysatoren nur mit sehr unbefriedigenden Ausbeuten verläuft, wurden zahlreiche Promotoren den Mischoxiden hinzugefügt und getestet [22].

In Tabelle 10 sind Umsatz, Selektivität und Ausbeute für die Umsetzungen der Aldehyde Acrolein und Methacrolein zu den entsprechenden Säuren an einem technisch eingesetzten Mo/V-Mischoxid (Acrylsäurekatalysator) aufgeführt. Dabei wurde die Katalysatormenge konstant gehalten und der Umsatz von Methacrolein mittels Temperaturerhöhung optimiert. Deutlich ist der Ausbeuteunterschied zwischen Acrylsäure und Methacrylsäure zu erkennen.

Tabelle 10: Reaktionsspezifische Parameter an einem Mo/V-Mischoxidkatalysator [22].

	Acrolein - Acrylsäure	Methacrolein - Methacrylsäure
Raumgeschwindigkeit / h^{-1}	3000	1200
Reaktionstemperatur / $^{\circ}\text{C}$	260	340
Umsatz bzgl. Aldehyd / %	→ 100	57
Selektivität bzgl. Säure / %	97	19
Ausbeute bzgl. Säure / %	97	11

Leichte Verbesserungen ergeben sich, wenn der ursprüngliche Acrylsäurekatalysator hinsichtlich des Mo/V-Verhältnisses für die Methacrylsäuresynthese optimiert wird. Als optimierte Zusammensetzung wird $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{O}_x$ angegeben. In

Abbildung 29 sind die Ergebnisse dieses neuen Katalysators für drei verschiedene Temperaturen dargestellt (ausgefüllte Kreise „●“, $T_{\text{Reac.}} = 280, 300, 320 \text{ } ^\circ\text{C}$). Bei $300 \text{ } ^\circ\text{C}$ liegt die Ausbeute bzgl. Methacrylsäure nun bei ca. 24 %. Mit steigender Temperatur ist eine Zunahme des Umsatzes und eine Verringerung der Selektivität bzgl. Methacrylsäure zu verzeichnen. Ebenfalls in Abbildung 29 sind Umsatz-Selektivitätsbeziehungen des durch Promotoren modifizierten Mo/V-Mischoxids aufgetragen (leere Kreise „○“ $T_{\text{Reac.}} = 280 \text{ } ^\circ\text{C}$, leere Dreiecke „△“ $T_{\text{Reac.}} = 300 \text{ } ^\circ\text{C}$). Besonders die Zusätze Tellur, Antimon und Bor weisen einen positiven Effekt auf das katalytische Verhalten auf. So kann die Ausbeute bzgl. Methacrylsäure bei $280 \text{ } ^\circ\text{C}$ um ca. 10 % gesteigert werden ($U = 32 \rightarrow 39 \%$, $S = 58 \rightarrow 74 \%$). Dies ist allerdings für industrielle Zwecke noch nicht akzeptabel.

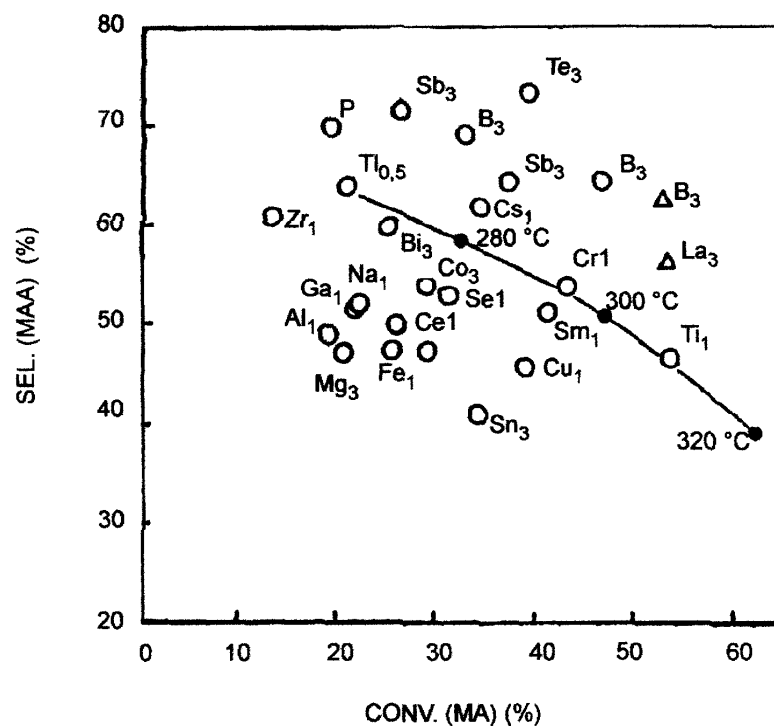


Abbildung 29: Katalytische Eigenschaften von Mo/V/X-Mischoxiden, MAA = Methacrylsäure, MA = Methacrolein; (●) = $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{O}_x$ bei $T_{\text{Reac.}} = 280, 300, 320 \text{ } ^\circ\text{C}$; (○) bei $T_{\text{Reac.}} = 280 \text{ } ^\circ\text{C}$, (△) bei $T_{\text{Reac.}} = 300 \text{ } ^\circ\text{C}$ mit X_i ($i = \text{stöch. Koeffizient}$) [22].

Eine Erklärung für die Wirkungsweise der Zusätze wurde allerdings nicht gegeben. Die oben aufgeführte Einteilung in drei Gruppen für das katalytische Verhalten

scheint auch nicht direkt auf die Methacroleinumsetzung übertragbar zu sein. So geht bei Phosphorzusatz zwar der Umsatz herunter, jedoch steigt die Selektivität bzgl. Methacrylsäure leicht an. Dies steht im Widerspruch zu den Befunden mit dem Sondenmolekül Acrolein. Auch aus diesem Grund sind weiterführende Untersuchungen an diesen Systemen dringend nötig.

3.4.2.3 *Einfluß von Wasser*

Wie schon bei den Heteropolyverbindungen, konnte auch bei der Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure an Mischoxiden eine Veränderung der katalytischen Eigenschaften durch Wasserzugabe registriert werden. Allen Arbeiten ist gemeinsam, daß eine aktivitätssteigernde Wirkung gefunden wurde. Dagegen herrschen verschiedene Meinungen vor, wodurch diese Wirkung zustande kommt.

Eine reaktionsbeschleunigende Wirkung konnte auf den Schritt der Bildung von Acrylsäure bzw. des Acrylatkomplexes gefunden werden [116]. So stieg die Acrylsäurebildungsrate an einem Mo/V/W/Cu-Mischoxid bei Wasserzugabe um den Faktor drei (Maximalwert). Bei Wasserabschaltexperimenten aus einem stationären Zustand, zeigte sich, daß es ungefähr fünf Stunden dauerte bis sich ein neuer stationärer Zustand einstellte. Dies wurde auf eine etwaige Festkörperreaktion im Zusammenhang mit Wasser zurückgeführt, da eine neue Gleichgewichtseinstellung von Oberflächenadsorbaten nach der Abschaltung schneller verlaufen sollte.

Eine andere beschleunigende Wirkung wurde von Erenburg et al. postuliert [117]. Demnach wird durch Wasserzugabe die Desorptionsrate von Acrylsäure heraufgesetzt. Erklärt wird dieses mittels einer Konkurrenzadsorption von Wasser an den aktiven Zentren. Das heißt, daß das Wasser die Acrylsäure von dem Katalysator verdrängt.

Tichý et al. führen die gesteigerte Desorptionsrate von Acrylsäure auf eine Bildung von Brønstedt-Säurezentren zurück [107]. So wird Wasser dissoziativ an dem

Festkörper (Mo/V-Mischoxid) adsorbiert und dadurch werden Brønstedt-Säurezentren generiert. Diese beschleunigen die Acrylsäurebildungsrate durch eine Protonierung des symmetrischen Acrylatkomplexes.

Neben der Bildung von Brønstedt-Säurezentren wird auch eine Adsorption von Wasser an Lewis-Säurezentren beobachtet [118]. Diese Blockierung der Lewis-Säurezentren führt zusätzlich zu der beschleunigten Acrylsäure-desorptionsrate zu einer Herabsetzung der Bildungsrate von Totaloxidationsprodukten aus Acrolein selbst [78].

Ein anderer Erklärungsansatz für die Wirkungsweise des Wasserzusatzes geht auf die Beobachtung zurück, daß die Reoxidation durch Wasser beschleunigt wird [119, 120, 121]. In stationären Experimenten (Acrolein \rightarrow Acrylsäure) konnte gezeigt werden, daß, wenn durch Wahl der Reaktionsparameter in einem reoxidationsgeschwindigkeitslimitierten Bereich gearbeitet wird, die Aktivität durch Wasserzugabe gesteigert werden kann. Zusätzlich zeigte sich, daß die Reoxidationsgeschwindigkeit an zuvor mit Wasserstoff reduzierten Mo/V-Mischoxiden durch Zugabe von Wasser gesteigert werden kann. Insgesamt bedeutet dies für die Methacroleinumsetzung zu Methacrylsäure an Mo/V-Mischoxiden, welche unter anderem durch die Reoxidation determiniert ist [94], daß obige Beobachtungen auch hier eine Rolle spielen.

Es läßt sich also feststellen, daß in allen Fällen ein positiver Effekt durch Wasserzugabe beobachtet wurde. Jedoch zeigt sich, daß unterschiedliche Mechanismen dafür verantwortlich gemacht werden. Entscheidend scheint zu sein, welcher Schritt des Mechanismus, unter anderem auch bedingt durch die Reaktionsparameterauswahl, geschwindigkeitsdeterminierend ist.

3.5 *Transiente Untersuchungsmethoden*

Grundlage aller transienten Methoden ist die Störung eines im Gleichgewicht (thermodynamisch oder kinetisch) befindlichen Systems. Das bedeutet, daß durch eine Änderung von mindestens einem Systemparameter die Gleichgewichtslage des Systems verändert wird und das die Relaxation des Systems in ein neues Gleichgewicht mit geeigneten Methoden beobachtet wird [122]. Somit bilden die transienten Methoden das Gegenstück zu den stationären Untersuchungen, bei denen das Gleichgewicht die Grundlage bildet.

Die Vorgehensweise zur Durchführung von kinetischen Untersuchungen mittels transientser Methoden an heterogenen Systemen, ist in Abbildung 30 dargestellt.

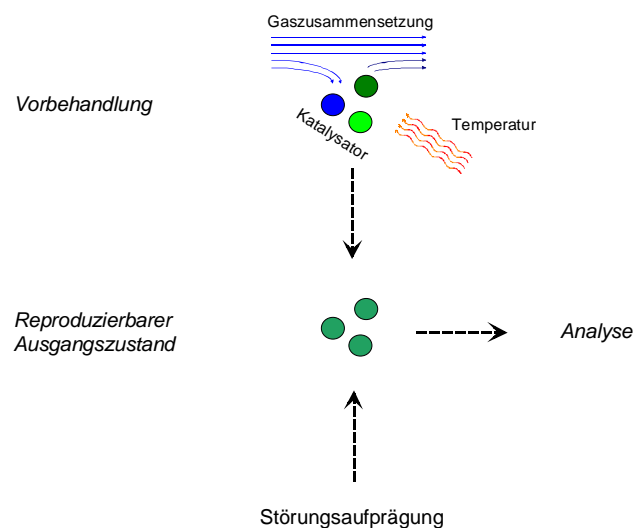


Abbildung 30: Ablauf transienter Untersuchungen.

Zur Erlangung eines reproduzierbaren Ausgangszustandes, wird der Katalysator vorbehandelt. Das heißt, dieser wird einer definierten Gasatmosphäre und Temperatur für eine festgelegte Zeit ausgesetzt. Daraufgehend wird dem System eine Störgröße aufgeprägt und somit aus dem Gleichgewicht gebracht. Die Relaxation in ein neues Gleichgewicht wird meist zeitaufgelöst der interessierenden Größe entsprechend analysiert. Diese Größen sind hauptsächlich Konzentrationsänderungen der Reaktanten, Temperatur, Masse, Druck und Festkörperzusammensetzung.

ung. Für Untersuchungen von heterogen katalysierten Reaktionen werden meistens Änderungen von Druck, Konzentration oder Temperatur als Störgrößen verwendet. In Abbildung 31 sind die verschiedenen Anwendungsformen der oben genannten Störgrößen dargestellt [123, 124]. So können z.B. Sprünge durchgeführt werden. Aber auch Folgen von Konzentrationsänderungen (Pulse) oder das Aufheizen des Systems (konstante Heizrate) finden breite Anwendung.

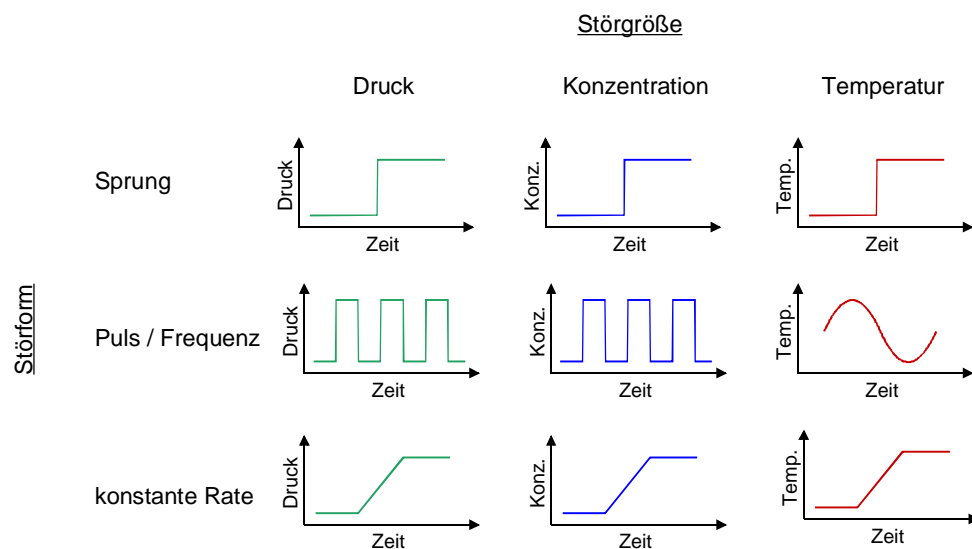


Abbildung 31: Transiente Methoden eingeteilt nach der Störgröße.

Zusätzlich zu den oben genannten Möglichkeiten, spielt noch die Gaszusammensetzung während der Messung eine wichtige Rolle. So können reduktive, oxidative, reaktive oder inerte Bedingungen vorliegen. In Tabelle 11 sind die gängigsten Kombinationen von Störgrößen und Versuchsbedingungen aufgezeigt [125, 122].

Tabelle 11: Einteilung der transienten Methodiken (RM = Reduktionsmittel).

	Eingesetzte Gase	Temperature Programmed	Concentration Programmed
Desorption	Inertgase	TPD	CPD
Reduction	RM	TPR	CPR
Oxidation	O ₂	TPO	CPO
Surface Reaction	RM / O ₂	TPSR	CPSR
Reaction	RM + O ₂	TPReac.	CPReac.

Für die Durchführung transienter Untersuchungen, bedarf es einer geeigneten Meßapparatur. Diese sollte in Lage sein, konstante Gasströme, variable Gaszusammensetzungen, das Aufprägen von Störgrößen und die zeitaufgelöste Analyse miteinander zu vereinen. In Abbildung 32 ist der schematische Aufbau einer Apparatur für transiente Untersuchungen dargestellt.

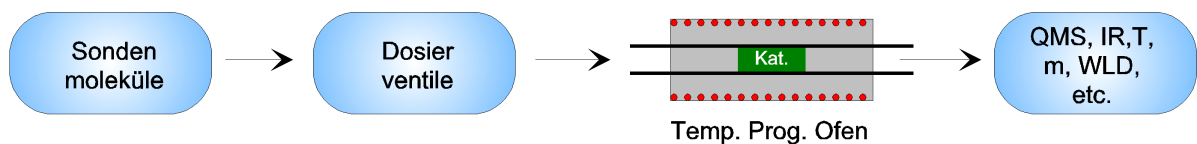


Abbildung 32: Schematischer Aufbau einer Apparatur für transiente Untersuchungen.

Die Dosierung von Gasen läßt sich mit Hilfe vom thermischen Massendurchflußreglern gut realisieren. Flüssige Ausgangssubstanzen (z.B. Wasser) können mittels Spritzenpumpen/Verdampfer-Einheiten oder Sättigersystemen dosiert werden. Temperatur Programmierter Methoden bedürfen Öfen, die es erlauben, konstante Heizraten, Temperaturverlaufsfunktionen oder Sprünge innerhalb des gewünschten Temperaturintervalls durchzuführen. Mehrweventile bilden die Basis für die konzentrationsprogrammierten Methoden. Damit ist es möglich, fast ideale Sprünge oder Pulse zu realisieren. Ideal bedeutet in diesem Fall scharfe Anstiegs- und Abfallflanken. Für die Analyse können verschiedene Methoden verwendet werden. Allerdings müssen diese schnell genug sein, um die teilweise sehr kurzlebigen Zustände / Änderungen erfassen zu können. Es werden in erster Linie, je nach Zielgröße, Massenspektrometer (MS), Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD), IR-Spektrometer, Temperatur- und Massenmessungen verwendet. Seltener werden UV/VIS-Spektroskopie, Röntgenuntersuchungen (z.B. XRD) und gaschromatographische Methoden (GC) angewendet. Als optimal hat sich die Kombination der oben genannten Einheiten mit einem Computer erwiesen. Damit können die Messungen sehr flexibel und reproduzierbar gestaltet werden, da die Steuerung der gesamten Apparatur vom Rechner übernommen wird und somit auch komplexe Abläufe durchgeführt werden können. Des Weiteren ist es möglich, die erhaltenen Meßwerte on line weiterzuverarbeiten, zu speichern und darzustellen.

3.5.1 Anwendungsmöglichkeiten transienter Methoden

Neben der technischen Anwendung von instationären Prozeßführungen, wie z.B. die periodische Beladung und Spülung von Adsorptionskolonnen oder die Verwendung eines Riser-Reaktors, werden transiente Methoden hauptsächlich für die Untersuchung kinetischer Fragestellungen verwendet. Sie stellen ein besonderes Bindeglied zwischen der Charakterisierung eines Katalysatorsystems und den stationären Kinetikexperimenten dar. Sie ermöglichen es, unter In-situ Bedingungen sowohl Festkörpersysteme struktursensitiv zu untersuchen, als auch reaktionsmechanistische Informationen zu liefern, die mittels stationärer Kinetikuntersuchungen nicht erhältlich sind. So lassen sich Reaktionsschritte getrennt voneinander untersuchen, welche in stationären Versuchen simultan ablaufen würden. Der Einsatz von isotoopenmarkierten Reaktanten erlaubt detailliertere mechanistische Untersuchungen. Des weiteren lassen sich Sorptionszustände und Energien adsorbierter Moleküle bestimmen. Auch lassen sich Katalysatorcharakterisierungen und Produktionskontrollen bei der Katalysatorherstellung durchführen. Zur schnellen Abschätzung von kinetischen Parametern können die transienten Methoden die stationären unterstützen. Damit ist u.a. auch ein Katalysatorscreening verbunden und die Evaluierung des Potentials einer möglichen instationären Prozeßführung.

3.5.2 Temperatur Programmierte Methoden

Die TP-Untersuchungsmethoden lassen sich, wie oben bereits angedeutet (siehe Tabelle 11) in fünf Gruppen einteilen. Die prinzipiellen Versuchsabläufe dieser Gruppen werden im folgenden beschrieben. Als zu analysierende Größe werden hier beispielsweise Konzentrationsänderungen der Reaktanten herangezogen. Selbstverständlich können auch Temperatur, Masse, Druck und Festkörperzusammensetzung betrachtet werden. Bei allen Methoden erfolgt zuerst eine Vorbehandlung des Katalysators zur Einstellung eines reproduzierbaren Ausgangszustandes.

3.5.2.1 TP-Desorption

Nach der Vorbehandlung, wird am Katalysator ein Sondenmolekül adsorbiert. Im einfachsten Fall handelt es sich um eine Physisorption. Chemisorbierte Spezies fallen in ein Grenzgebiet, da diese schon eine Reaktion mit dem Festkörper eingegangen sind. Anschließend wird der Reaktionsraum mit Inertgas gespült oder evakuiert. Nur sehr schwach gebundene Spezies werden zwar dadurch wieder vom Festkörper heruntergelöst, jedoch stellen sie in den seltensten Fällen die interessanten Spezies dar. Danach wird unter einer konstanten Inertgasströmung die Temperatur mit einer konstanten Heizrate erhöht. Die dabei desorbierenden Stoffe werden von einem Detektor zeit- bzw. temperaturlaufgelöst erfaßt. Findet keine chemische Reaktion am Katalysator statt, lassen sich aus den Desorptionsspektren Rückschlüsse auf Bindungsstärken der adsorbierten Spezies und Anzahl der Adsorptionsplätze ziehen. In Abbildung 33 sind schematisch zwei Desorptionsspektren (A / B) dargestellt. Die Abbildung A entspricht einer einfachen Desorption.

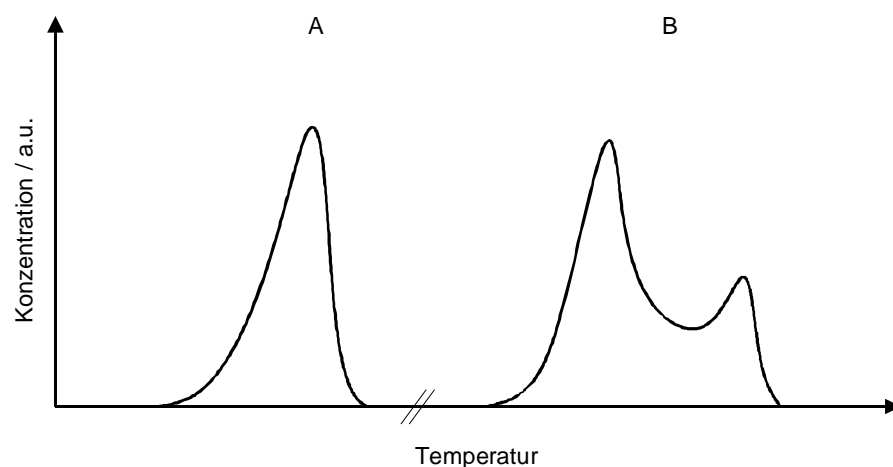


Abbildung 33: Schematische Darstellung zweier TPD-Spektren.

In Abbildung B lassen sich zwei Peakmaxima erkennen. Das bedeutet, daß die zweite Spezies stärker an den Festkörper gebunden ist, da sie erst bei höheren Temperaturen desorbiert. Dies kann die Folge eines anderen Adsorptionsplatzes oder einer anders gebundenen Spezies der selben Ausgangssubstanz sein.

Verschiedene mathematische Ansätze zur Bestimmung kinetischer Parameter sind bei Falconer et al. zusammengefaßt [125].

3.5.2.2 TP-Reduktion

Zur Durchführung der TPR wird der Katalysator mit einem konstanten Reduktionsgasstrom umspült. Neben Wasserstoff sind alle reduktiv wirkenden Verbindungen als Sondenmoleküle geeignet. Gleichzeitig wird die Temperatur mit einer konstanten Heizrate erhöht. Wiederum werden zeit- oder temperaturlaufgelöst die Änderungen der Gaszusammensetzung beobachtet. Zum einen sind dabei der Eduktverbrauch und zum anderen Produktbildungen in Korrelation mit der Temperatur von Interesse. In Abbildung 34 ist der schematische Verlauf eines TPR-Spektrums abgebildet.

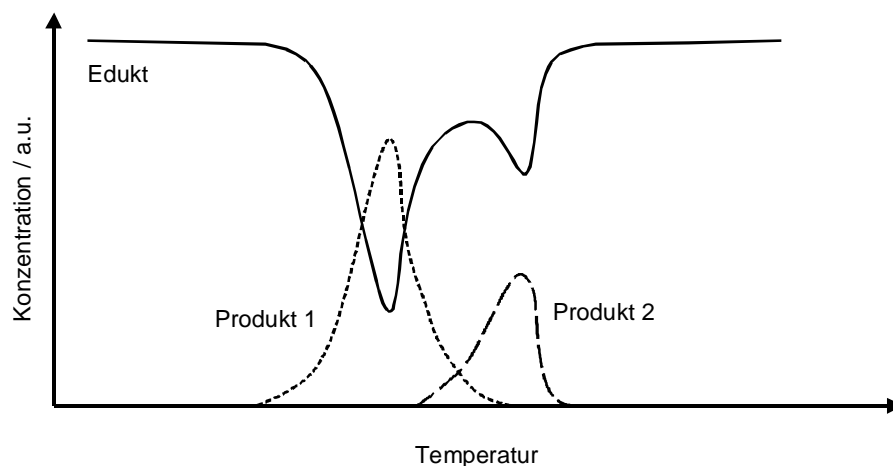


Abbildung 34: Schematische Darstellung eines TPR-Spektrums.

Man sieht, daß das Edukt in zwei Prozessen bei verschiedenen Temperaturen verbraucht wird. Im einfachsten Fall entstehen dazu entsprechend zwei Produkte. Dabei ist Aktivierungsenergie der Reaktion, die zum Produkt 1 führt, niedriger als die, die zur Bildung des Produktes 2 aufgebracht werden muß. Wenn das Produkt 2 dem Produkt 1 entspricht, dann bedeutet dies, daß es zwei Reaktionswege für ein

und dasselbe Produkt mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien gibt. In dem Fall, bei dem ein Eduktverbrauch, aber keine Produktbildung zu registrieren ist, deutet dies auf eine Adsorbatbildung des Eduktes oder eines Folgeproduktes hin. Mittels mathematischer Modellierungen lassen sich kinetische Parameter bestimmen [126].

3.5.2.3 TP-Oxidation

Die TPO bildet das Gegenstück zur TPR. Der Versuchsablauf ist der gleiche wie bei der TPR, jedoch wird hier kein Reduktionsmittel eingesetzt, sondern meistens Sauerstoff als Oxidationsmittel. Außerdem wird nach der Vorbehandlung der Katalysator einem Reduktionsmittel ausgesetzt, um z.B. Sauerstoffleerstellen zu generieren. Anschließend erfolgt die TPO. Aus den zeit- oder temperaturaufgelösten TP-Oxidationsspektren läßt sich der Sauerstoffverbrauch bestimmten Temperaturen zuordnen. Dies entspricht dem Einbau von Sauerstoff in den Katalysator. Wiederum stellen mehrere Sauerstoffverbrauchspeaks unterschiedliche Aufnahmeprozesse mit verschiedenen Aktivierungsenergien dar. Ein Verbrauch des Sauerstoffes kann aber auch auf eine Oxidation von Adsorbaten zurückgeführt werden. Dies ist dann der Fall, wenn sich bei der vorherigen Reduktion mit einem Sondenmolekül Adsorbate gebildet haben. Aus diesem Grunde ist es auch unerlässlich etwaige Produktbildungen zu beobachten. Andererseits können somit auch gezielt Kokeablagerungen und deren Verbrennungsprozesse untersucht werden [127].

Es können die gleichen mathematischen Ansätze wie bei der TPR zur Bestimmung kinetischer Parameter benutzt werden.

3.5.2.4 TP-Reaktion und TP-Oberflächenreaktion

Bei der TP-Reaktion wird nach der Vorbehandlung der Katalysator einer Reaktionsmischung ausgesetzt und die Temperatur konstant erhöht. Das TP-Reaktionsspektrum (siehe Abbildung 35) zeigt die Konzentrationsänderungen der Edukte und der entstehenden Produkte in Abhängigkeit von der Temperatur [3]. Es lassen drei Bereiche (I, II, III) mit unterschiedlichen Selektivitätsverhalten bzgl. Acrylsäure erkennen. Im Bereich II werden die höchsten Selektivitäten erreicht. Mittels der TP-Reaktion lassen sich somit verschiedene Katalysatoren bzgl. ihrer Performance miteinander vergleichen. Des weiteren geben diese Spektren Hinweise auf interessante Temperaturbereiche und Effekte für weitere Messungen.

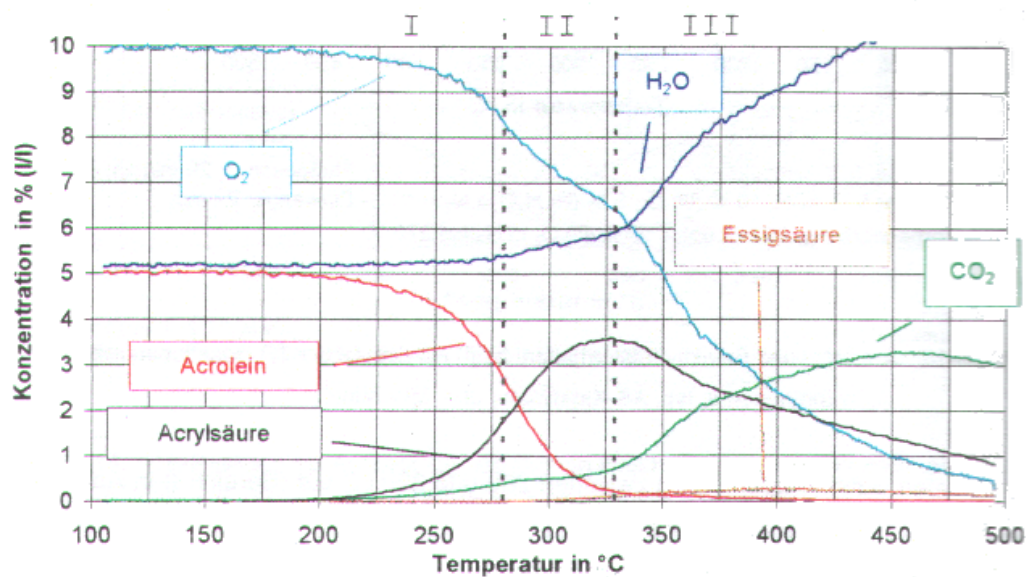


Abbildung 35: TP-Reaktionsspektrum [3].

Die Verfahrensweise für TP-Oberflächenreaktionen (TPSR) ist ähnlich der der TP-Reaktion. Hier wird allerdings der Katalysator mit mindestens einem Reaktionspartner vor der Messung beladen. Danach erfolgt die Temperaturrampe unter Zudosierung des zweiten Partners. Wiederum werden die Konzentrationsänderungen zeit- oder temperaturlaufgelöst verfolgt. In Abwandlung dazu können vorher auch beide Edukte adsorbiert und die TPSR mit einem Inertgas gefahren werden.

Überzeugende Modelle zur Simulation von TP-Reaktionsspektren existieren zur Zeit noch nicht.

3.5.3 Konzentrations Programmierte Methoden

Wie schon bei den TP-Methoden, lassen sich auch hier fünf Unterklassifizierungen vornehmen, die im folgenden behandelt werden. Der Katalysator wird vor der eigentlichen Messung vorbehandelt und die Temperatur während der Messung konstant gehalten. Die Betrachtung von Konzentrationsänderungen steht wieder vertretungsweise für alle zu analysierenden Größen. Da Pulsfolgen nur konsekutive Sprünge mit definierter Dauer darstellen, werden diese hier nicht extra aufgeführt. Als zusätzlicher Parameter ergibt sich bei ihnen jedoch, daß abwechselnd verschiedene Gasarten bei den einzelnen Pulsen verwendet werden können. Variationen von Pulslänge und Pulsabstand liefern wichtige Hinweise auf die Dynamik verschiedener mechanistischer Schritte während der katalytischen Umsetzung [87].

3.5.3.1 CP-Desorption

Ähnlich wie bei der TP-Desorption wird der Katalysator nach der Vorbehandlung mit einer Verbindung beladen. Die Störung erfolgt durch einen Konzentrationssprung eines Konkurrenzadsorptivs. Die Änderungen der Konzentrationen werden zeitaufgelöst verfolgt.

In Abbildung 36 A ist ein idealer Sprung eines Konkurrenzadsorptivs dargestellt. Aus dem Kurvenverlauf läßt sich schließen, daß keine Adsorption stattfindet, d.h., daß die Adsorptionsplätze durch die Vorbelegung besetzt sind und dieser Komplex stärker gebunden ist als der des Konkurrenzadsorptivs und sich somit nicht verdrängen läßt. Die Abbildung 36 B zeigt den Fall der Verdrängung des

Adsorbates aus der Vorbelegung durch das Konkurrenzadsorptiv. In Falle, daß aus der Kurvenform geschlossen werden kann, daß eine Adsorption des Sondenmoleküls stattfindet, aber gleichzeitig keine Desorption der Vorbelegung beobachtet wird, bedeutet dies, daß die Adsorbatbildungen der Vorbelegungsverbindung und des Konkurrenzadsorptivs an verschiedenen Plätzen erfolgen.

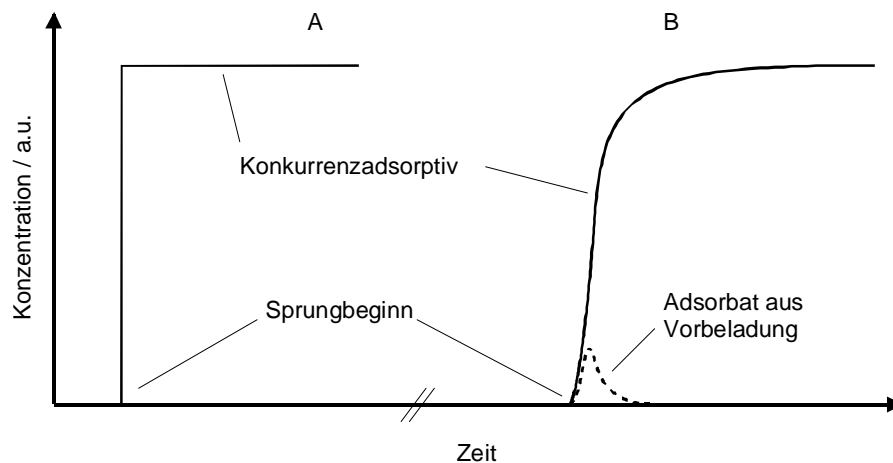


Abbildung 36: Schematische Darstellung zweier CPD-Spektren.

3.5.3.2 CP-Reduktion

Bei der CP-Reduktion wird eine Konzentrationsänderung mit einem Reduktionsmittel vorgenommen. Aus den zeitaufgelösten CP-Reduktionsspektren ergeben sich Hinweise auf Reduktionsgrade des Festkörpers, Umsetzungsraten, Mechanismen und kinetische Parameter. Eine geschickte Auswahl der Vorbehandlungsparameter ist dabei allerdings Grundvoraussetzung.

Eine umfangreiche Übersicht der Konzentrationsverläufe für verschiedene Reaktionsmechanismen findet sich bei Müller und Böhling [128, 3].

3.5.3.3 CP-Oxidation

Die CP-Oxidation bildet das Gegenstück zur CP-Reduktion. In diesem Fall wird der Konzentrationssprung mit einem Oxidans, meistens Sauerstoff, durchgeführt. Es lassen sich auch hier Fragestellungen zum Mechanismus, kinetischen Parametern usw. klären. Insbesondere stehen dabei das Reoxidationsverhalten, die Produktbildung und der Abbrand adsorbierter Spezies (u.a. Koke) im Vordergrund.

3.5.3.4 CP-Reaktion und CP-Oberflächenreaktion

Die Verfahrensweise ist ähnlich der TP-Reaktion und TP-Oberflächenreaktion nur das hier die Störung mittels eines Eduktsprunges realisiert wird. Im Falle der CP-Reaktion bedeutet dies, daß nach der Vorbehandlung ein Reaktionssprung mit einer Reaktionsmischung (Sondenmolekül und Sauerstoff) durchgeführt wird und die Konzentrationsänderungen zeitaufgelöst detektiert werden. Bei der CP-Oberflächenreaktion erfolgt die Sprungaufgabe der Edukte zeitlich versetzt. Somit bildet die CPSR eine Mischform aus CPR und CPO. Eine genaue Trennung ist nicht immer möglich, da bei diesen beiden Methoden, je nach Vorbehandlung, auch eine Oberflächenreaktion stattfinden kann und somit dem Wesen der CPSR entsprechen würde.

Aus den CP-Reaktionsspektren lassen sich Rückschlüsse auf die Dynamik eines Prozesses sowie auf ein eventuelles Einfahrverhalten des Katalysators ziehen.

3.5.4 Allgemeine Voraussetzung für transiente Untersuchungsmethoden

Neben den bereits oben beschriebenen apparativen Voraussetzungen (siehe 3.5), wie zum Beispiel schnelle Analysemethoden und geeignete Methoden zur Störungsaufprägung, ist es für die Durchführung transienter Untersuchungen essentiell,

daß weitere Vorbedingungen beachtet werden. So sind es die Betriebsparameter, die einen entscheidenden Einfluß auf die Qualität der Messungen besitzen. Es gilt eine optimale Wahl folgender Größen zu treffen, damit unerwünschte Stoff- und Wärmetransportprobleme die Ergebnisse nicht signifikant beeinflussen:

- Reaktordesign
- Probenmasse und Korngröße
- Gasgeschwindigkeit, Konzentration der Reaktanten und Gasreinheit
- Heizraten
- Druck
- Abstand des Detektors zur Probe

Da diese Parameter durch das Zielsystem teilweise schon individuell determiniert bzw. eingeschränkt werden, lassen sich schwer allgemeine Bedingungen aufstellen. Aus diesem Grunde müssen für jedes System, mittels mathematischer Abschätzungen und empirischer Grenzkriterien, die optimalen Werte ermittelt werden. Sammlungen zur Berechnung solcher Abschätzungen finden sich bei Ross und Falconer et al. [126, 125].

Als grobe Anhaltswerte lassen sich folgende Parameter heranziehen [126]:

Tabelle 12: Sm. = Sondenmolekül, Aktivm. = Aktivmasse [126].

	TPD	TPR	TPO	TPReac.
Trägergas	Inertgas	Inertgas	Inertgas	Inertgas
Volumenstrom / mL min ⁻¹	15 - 60	15 - 30	30 - 90	30 - 60
Konzentration Sm. in % / L L ⁻¹	100	5	5	Individuell
Katalysatormasse / mg	100 - 500	100 - 500	100 - 500	100 - 500
Beladung Aktivm. in % / g g ⁻¹	1 - 5	1 - 5	1 - 5	1 - 5
Korngröße / mm	0,025 - 0,25	0,025 - 0,25	0,025 - 0,25	0,05 - 0,3
Heizrate / K min ⁻¹	10 - 60	4 - 60	10 - 60	10 - 60

4 Versuchsaufbau und Durchführung

Zur Durchführung der transienten Untersuchungen wurde eine bestehende Anlage (Mikroreaktor) entsprechend den neuen Gegebenheiten angepaßt. Mit dieser Apparatur wurde der größte Teil der Untersuchungen durchgeführt. Des weiteren wurde ein Konzept für einen neuen DTA/TG/MS-Versuchsstand entwickelt. Im folgenden werden beide Anlagen, die verwendeten Katalysatoren und Chemikalien und die Versuchsabläufe genauer beschrieben. Die Geräteliste findet sich im Anhang (8.2).

4.1 Apparatur

4.1.1 Mikroreaktor

Mit Hilfe der bestehenden Apparatur können mittels Computer vollautomatisch transiente Untersuchungen durchgeführt werden. So lassen sich verschiedene Temperatur- und Konzentrationsprogramme programmieren, kombinieren und abrufen. Erweitert wird die Flexibilität der Anlage durch ein variables Gasdosiersystem, einer On-line-Analyse und Auswertung. Die Wahl der Sondenmoleküle ist nicht auf Gase beschränkt, da mittels eines Sättigersystems auch flüssige Substanzen dosiert werden können. Dazu wurden alle entsprechenden Strecken mit einer Begleitheizung ausgestattet.

4.1.1.1 Fließbild

In Abbildung 37 ist das Fließbild des Mikroreaktors dargestellt. Der Aufbau der Gasverteilung (GV), der Sättiger (S), des Bleeds zum Massenspektrometer, der

Sechswegventile, des Reaktors und der MSR-Technik werden in den folgenden Kapiteln näher erläutert.

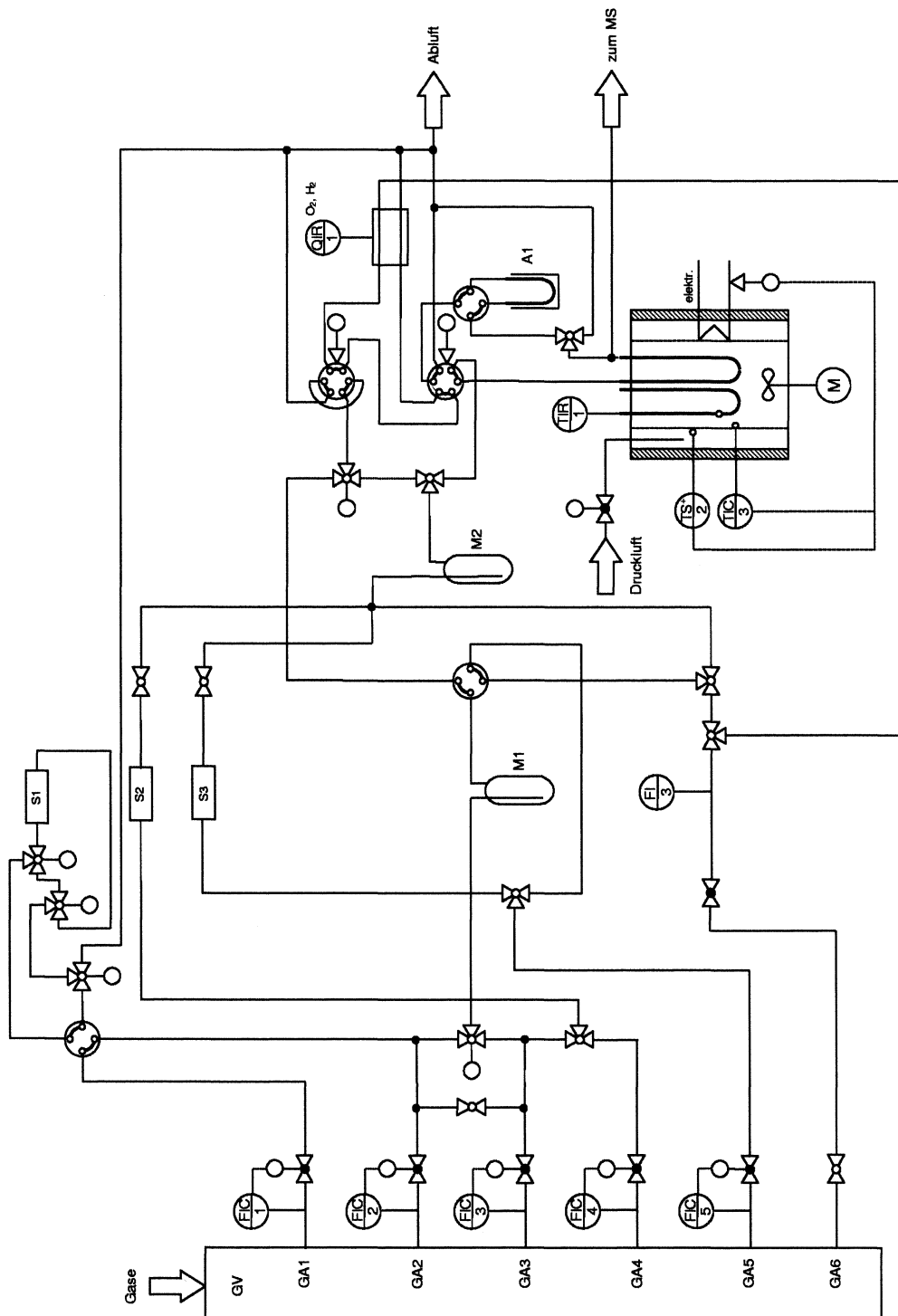


Abbildung 37: Fließbild des Mikroreaktors, GV = Gasverteilung, GA = Gasanschluß, S = Sättiger, M = Mischer, A = Absorber.

4.1.1.2 MSR-Technik

Um einen vollautomatischen Betrieb der Anlage durchführen zu können, wird die Steuerung und Regelung von Stoffströmen, Ventilstellungen und Ofentemperaturen sowie die Überwachung sicherheitsrelevanter Parameter und On-line Analyse von zwei miteinander vernetzten Rechnern übernommen. Zusätzlich wurden rechnerunabhängige Sicherheitseinrichtungen eingebaut, die die Überwachung ergänzen.

Die Steuerung der Versuchsanlage erfolgt mittels eines Programms, das basierend auf der Meß- und Datenerfassungssoftware DasyLab[®] eigens dafür entwickelt wurde. Damit lassen sich beliebige Einstellungen und Versuchsabläufe erstellen. Im einzelnen werden damit folgende Parameter gesteuert, geregelt oder überwacht:

- Regelung der Massendurchflußmesser.
- Regelung der Ofentemperaturen, unter Berücksichtigung von vorgegebenen Heizraten, Haltezeiten und isothermen Bedingungen.
- Stellung der Ventile.
- An- und Ausschalten der Begleitheizungen und Thermostaten (externe Regelung).
- Überwachung der Temperaturen der Begleitheizungen und des Ofen sowie der Gasdurchflüsse. Im Falle von Unregelmäßigkeiten wird die Anlage in einen Sicherheitsmodus gefahren. Bei Sättigerbetrieb wird zusätzlich noch eine Mindesttemperatur-Überwachung durchgeführt.
- Mindestdurchfluß-Überwachung bei WLD-Betrieb.
- Erfassung und Speicherung der WLD-Analysendaten.
- Weitergabe der Schüttungstemperatur und programmablaufspezifischer Daten an den zweiten Rechner.
- Visualisierung der Steuereinheiten und Darstellung der Soll- und / oder Ist-Zustände.
- Im Falle von Stromunterbrechungen wird die Anlage in einen Sicherheitsmodus gefahren.

Die Kommunikation zwischen Rechner und den MSR-Elementen erfolgt über eine RS232-Schnittstelle, an der ein A/D-D/A-D/D-Wandler angeschlossen ist (ADM-Interface).

Als externe Sicherheitseinrichtungen seien genannt:

- Zusätzlicher Übertemperaturschutz des Ofens mittels eines Temperaturbegrenzers.
- Federbelastete Überströmventile zum Schutz der Glassättiger gegen Überdruck.
- Verbesserte Konstruktion der Sättiger.
- Kühlwasserdurchflußüberwachung für die Turbomolekularpumpe.
- Bei Ausfall der Energieversorgung werden das Quadrupolmassenspektrometer und die Turbomolekularpumpe abgeschaltet.

Die Analysendaten des Quadrupolmassenspektrometers und die übermittelten Daten des ersten Rechners werden mit Hilfe einer Meßwerterfassungskarte und einem selbst entwickelten Programm, basierend auf der Software Visual Designer[®], auf einem zweiten Rechner erfaßt. Die separate Erfassung dieser Daten ist notwendig, da die Verarbeitung sehr komplex ist (siehe 4.1.1.7) und mit den gegebenen Rechnerkapazitäten nicht mit einem Rechner (inklusive der Anlagensteuerung) bewältigt werden kann.

4.1.1.3 Gasdosierung

Mittels der in Abbildung 38 dargestellten Gasdosierung ist es möglich sechs verschiedene Gasströme einzustellen. Die verschiedenen Gasarten werden über Dreiwegeventile den fünf thermischen Massendurchflußreglern und dem Handnadelventil zugeführt. Die verwendeten Gase finden sich in der Chemikalienliste (siehe 4.2). Ein Teil der dosierten Gase kann zur Aufsättigung mit flüssigen Reaktanten in den Sättigern verwendet werden (siehe 4.1.1.4).

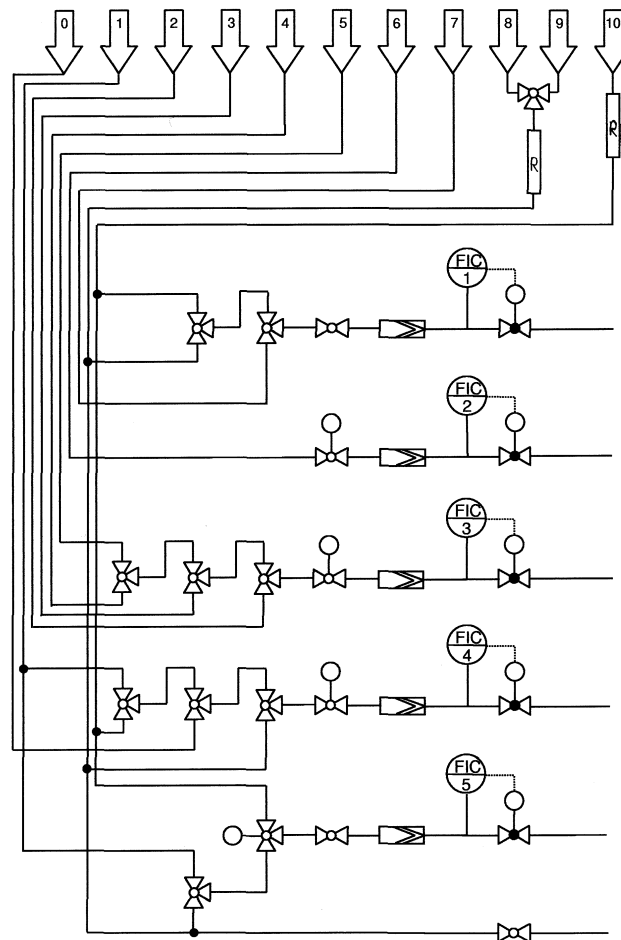


Abbildung 38: Fließbild der Gasdosierung, R = O₂-Absorber (s. auch Tabelle 13).

Tabelle 13: Dosierbare Gase für die Mikroapparatur.

Nr.	Gasart
0	Variabel
1	Argon
2	Propen
3	Wasserstoff
4	Kohlendioxid
5	Ethen
6	Sauerstoff
7	Propan
8	Stickstoff
9	5 % He in N ₂
10	Helium

Die Sollwertvorgabe der thermischen Massendurchflußregler und der Ventile erfolgt mittels eines Rechners (siehe auch 4.1.1.2). Zur Erhöhung der Reinheit des Träger-

gases wurden zwei Sauerstoffabsorber integriert. Dies ist vor allem für WLD-Messungen notwendig. Des weiteren befinden sich vor den Massendurchflußmessern jeweils ein Partikelfilter.

4.1.1.4 Sättigersystem

Um Reaktanten, die bei Zimmertemperatur flüssig vorliegen, dosieren zu können, wurde die Variante der zweistufigen Sättiger gewählt [3]. Jedoch bestand in der ursprünglichen Bauart ein Sicherheitsmangel. So konnte sich, bei einer Polymerisatbildung in der Anlage, ein Überdruck in den Sättigern aufbauen. Im harmlosen Fall bedeutete dies, daß die bevorratete Flüssigkeit in die Eingangsleitungen zugedrückt werden würde. Im worst-case Szenario (Glasbruch) würde jedoch die Flüssigkeit mit Überdruck herausspritzen. Gepaart mit der potentiellen Gefährlichkeit der eingesetzten Aldehyde und Säuren (vgl. R/S-Sätze) und dem Füllvolumen (mehrere cm³) stellte dies ein nicht akzeptables Sicherheitsrisiko dar. Aus diesem Grunde wurden neuartige Sättiger entwickelt und verwendet. In Abbildung 39 und Abbildung 40 sind die alte und neue Bauweise dargestellt.

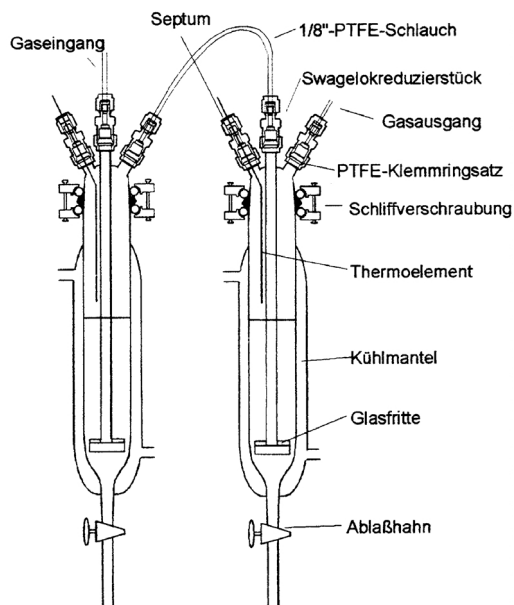


Abbildung 39: Alte Bauweise [3].

Die Neukonstruktion der Sättiger zeichnet sich dadurch aus, daß es sich um ein mehrwandiges Gefäß handelt, bei dem der äußere Mantel das gleiche Fassungsvermögen besitzt wie der Innere. Das bedeutet, daß im Falle einer Rückströmung der Flüssigkeit, diese im äußeren Mantel aufgefangen wird und somit nicht in die Leitungen gelangen kann. Des weiteren verhindern federbelastete Überströmventile, daß sich ein Überdruck in der Anlage bzw. den Sättigern aufbauen kann. Zur Kontrolle des anliegenden Druckes

wurden zusätzlich Manometer eingebaut (siehe Abbildung 42). Eine Kunststoffummantelung der Glasteile gewährleistet einen ausreichenden Splitterschutz.

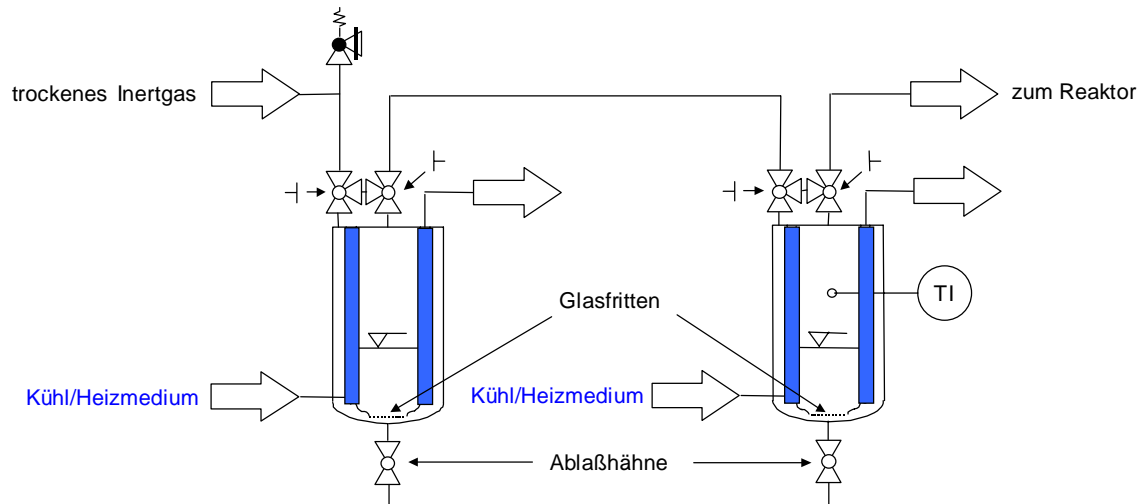
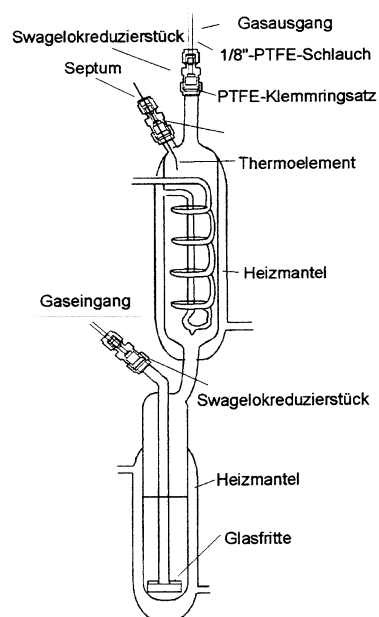


Abbildung 40: Neue Bauweise.

Auf einen Austausch des vorliegenden zweistufigen Wassersättigers (siehe Abbildung 41) wurde verzichtet, da die Ungefährlichkeit und die geringe Füllmenge (wenige cm^3) des Wassers dies nicht als sinnvoll erschienen ließ.



Da mehrere flüssige Sondenmoleküle (Acrolein, Methacrolein, Isobutyraldehyd, Acrylsäure, Methacrylsäure, Essigsäure und Wasser) den Untersuchungen zu Grunde lagen, wurden vier Batterien a zwei Sättiger plus einem Wassersättiger aufgebaut. Dabei konnten jeweils zwei Batterien gleichzeitig betrieben werden. In Abbildung 42 ist das Fließbild der Sättigerbatterien dargestellt. Der Wassersättiger ist in Abbildung 37 als Element S3 symbolisiert.

Abbildung 41: Wassersättiger [3].

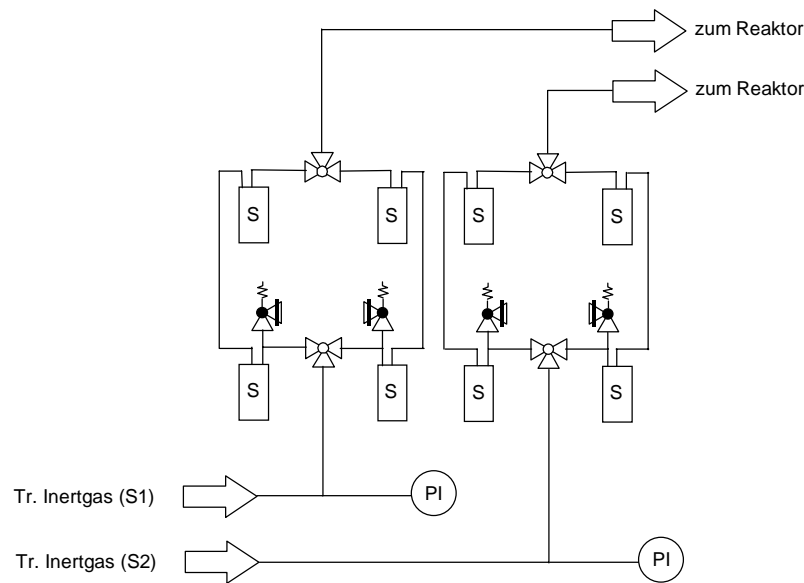


Abbildung 42: Fließbild Sättigerbatterien, S = Sättiger, S1/S2 = Gasanschluß s. Abbildung 37.

Die ungesättigten Aldehyde und die entsprechenden Säuren weisen schon bei Zimmertemperatur eine ausgesprochene Polymerisationsneigung auf, deshalb wird ihnen als Stabilisator Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether hinzugefügt. Da diese Stabilisatoren nur in Anwesenheit von Sauerstoff wirksam sind, die Sättiger aber sauerstofffrei betrieben werden, ist es notwendig, Phenothiazin als zusätzlichen Stabilisator einzusetzen. Dieser inhibiert schon in geringen Mengen (ca. 50 ppm) die Polymerisation der Reaktanten unter Ausschluß von Sauerstoff sehr wirkungsvoll [129]. Wegen der Polymerisationsneigung, muß auch die getrennte zweistufige Bauweise verwendet werden, da die Benutzung eines Sättigers, der dem Wassersättiger entsprechen würde, zur Folge hätte, daß sich in der zweiten Stufe, wegen des dort fehlenden Stabilisators, Polymerisate bilden würden.

Die Funktionsweise der Sättiger beruht darauf, daß ein durchperlender Inertgasstrom (Index B) mit einer zweiten Komponente (Flüssigkeit, Index A) gemäß ihres Partialdruckes bei einer gewählten Sättigungstemperatur beladen wird. Für die Stoffmengenbeladung eines Gasstromes gilt:

$$Y_A = \frac{\dot{n}_A}{\dot{n}_B} = \frac{y_A}{1 - y_A}$$

Gleichung 27

Y_A	Stoffmengenbeladung	[mol mol ⁻¹]
\dot{n}_i	Stoffmengenstrom	[mol s ⁻¹]
y_A	Stoffmengenanteil	[mol mol ⁻¹]

Durch mathematische Umformung folgt:

$$\frac{\dot{n}_A}{\dot{n}_B} = \frac{1}{\frac{1}{y_A} - 1}$$

Gleichung 28

Mit dem Dalton'sche Gesetz ($p_A = p_{\text{Ges.}} \cdot y_A$) und den Annahmen, daß sich das Trägergas B nicht in der Flüssigkeit löst und das die zugesetzten Stabilisatoren keinen Einfluß auf den Dampfdruck der Komponente A ausüben ($p_A = p_A^*$), ergibt sich:

$$\frac{\dot{n}_A}{\dot{n}_B} = \frac{1}{\frac{p_{\text{Ges.}}}{p_A^*} - 1}$$

Gleichung 29

$p_{\text{Ges.}}$	Druck im Sättiger	[Pa]
p_A^*	Dampfdruck der Flüssigkeit ($p^* = f(T)$)	[Pa]

Die Umrechnung der Stoffmengenströme in Volumenströmen erfolgt unter Verwendung des idealen Gasgesetzes $p_{\text{Ges.}} \cdot \dot{V}_i = \dot{n}_i \cdot R \cdot T$:

$$\frac{R \cdot T \cdot p_{\text{Ges.}} \cdot \dot{V}_A}{R \cdot T \cdot p_{\text{Ges.}} \cdot \dot{V}_B} = \frac{1}{\frac{p_{\text{Ges.}}}{p_A^*} - 1}$$

Gleichung 30

R	Allg. Gaskonstante	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]
T	Temperatur	[K]
\dot{V}_i	Volumenstrom	[m ³ s ⁻¹]

bzw.

$$\frac{\dot{V}_A}{\dot{V}_B} = \frac{1}{\frac{p_{\text{Ges.}}}{p_A^*} - 1}$$

Gleichung 31

Des weiteren gilt: $\dot{V}_{\text{Ges.}} = \dot{V}_A + \dot{V}_B$ und $\dot{V}_A = \varphi_A \cdot \dot{V}_{\text{Ges.}}$

$$\frac{\varphi_A \cdot \dot{V}_{\text{Ges.}}}{\dot{V}_B} = \frac{1}{\frac{p_{\text{Ges.}}}{p_A^*} - 1}$$

Gleichung 32

φ_A	Volumenanteil von A im Gesamtstrom	[m ³ m ⁻³]
-------------	------------------------------------	-----------------------------------

$$\dot{V}_B = \varphi_A \cdot \dot{V}_{\text{Ges.}} \cdot \left(\frac{p_{\text{Ges.}}}{p_A^*} - 1 \right)$$

Gleichung 33

Mittels Gleichung 33 lässt sich der Trägergasvolumenstrom B ausrechnen, welcher nötig ist, den Volumenanteil φ_A der Komponente A im Gesamtvolumenstrom herzustellen. Der Partialdruck p_A^* bei Sättigungstemperatur kann mit Hilfe der Antoine-

Gleichung und den stoffspezifischen Konstanten ausgerechnet oder aus entsprechenden Dampfdruckkurven abgelesen werden. In diesen Arbeiten wurden Stoffdaten von der BASF AG verwendet [130].

4.1.1.5 Sechswegeventile

Zur Realisierung von Konzentrationssprüngen und Pulsen werden zwei Sechswegeventile, wie sie in der GC-Technik üblich sind, verwendet. Angetrieben werden sie von pneumatischen Stellern, welche von dem Rechner angesteuert werden. Somit ist es möglich, beliebige Schaltsequenzen ablaufen zu lassen.

Für die Durchführung von Pulsversuchen ist ein Sechswegeventil mit einer Probenschleife ausgestattet. Das Volumen dieser beträgt üblicherweise 1 cm^3 , aber es können auch Schleifen mit anderen Volumina verwendet werden. Die maximale Pulsdauer ergibt sich aus dem Quotienten von Schleifenvolumen und Volumenstrom des Ausspülgases. Der Pulsabstand lässt sich durch die Schaltfrequenz des Sechswegeventils variieren. Die Pulskonzentration des/der Reaktanten lässt sich mittels der Gasdosierung einstellen (siehe auch 4.1.1.3).

Entscheidend für die Auswertung Konzentrations Programmierter Methoden ist die Qualität einer Konzentrationsänderung, d.h. liegt ein Plug-Flow Charakter der Strömung vor bzw. kann eine möglichst steile Anstiegsflanke realisiert werden. Als Kriterium für die axiale Vermischung wurde die Bodensteinzahl (Bo) herangezogen. Mittels Gleichung 34 und Gleichung 35 wurde die Verweilzeit-Summenkurve $F(t)$ an die $F(t)$ -Kurve der experimentellen Meßwerte (Verdrängungsmarkierung) angepaßt (siehe Abbildung 43). Als Bodensteinzahl ergibt sich $Bo = 23$ ($\tau = 0,43 \text{ min}$). Damit erhält man in hinreichender Näherung ein ideales Strömungsrohrverhalten, d.h. es findet im realen System nur eine geringe axiale Vermischung statt.

$$F(t) = \int_0^t w(t) dt$$

Gleichung 34: $F(t)$ = Verweilzeit-Summenkurve, $w(t)$ = Verweilzeitspektrum [96].

$$w(t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Bo}{\frac{t}{\tau} \cdot \pi}} \cdot \exp\left(-\frac{\left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^2 \cdot Bo}{4 \cdot \frac{t}{\tau}}\right)$$

Gleichung 35: t = Zeit, τ = mittlere Verweilzeit [96].

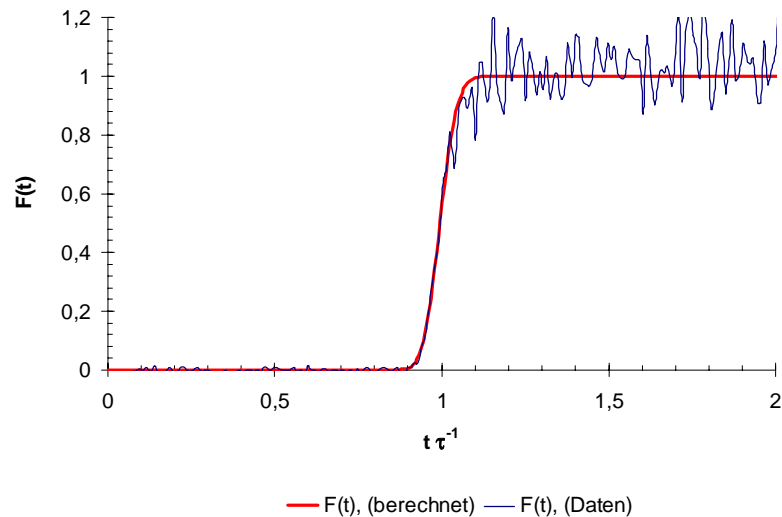


Abbildung 43: Gegenüberstellung experimentelle $F(t)$ und berechnete $F(t)$, Versuchsbedingungen: $T = 300 \text{ °C}$, Schüttung: 250 mg KBr, Volumenstrom = 20 NmL min^{-1} , 5 % CO_2 in N_2 , Simulationsparameter: $\tau = 0,43 \text{ min}$, $Bo = 23$.

4.1.1.6 Ofen und Reaktor

Zur Temperierung des Reaktors wurde ein Rohrfen verwendet, der mit einer zusätzlichen Gaszirkulation mittels eines Propellers, angetrieben durch einen

Elektromotor mit hoher Drehzahl, ausgestattet ist. Dadurch lassen sich isotherme Bedingungen und Temperaturrampen mit Heizraten bis 100 °C min^{-1} realisieren. Die Regelung des Ofens erfolgt durch den Rechner. Es lassen sich Temperaturen bis 570 °C einstellen.

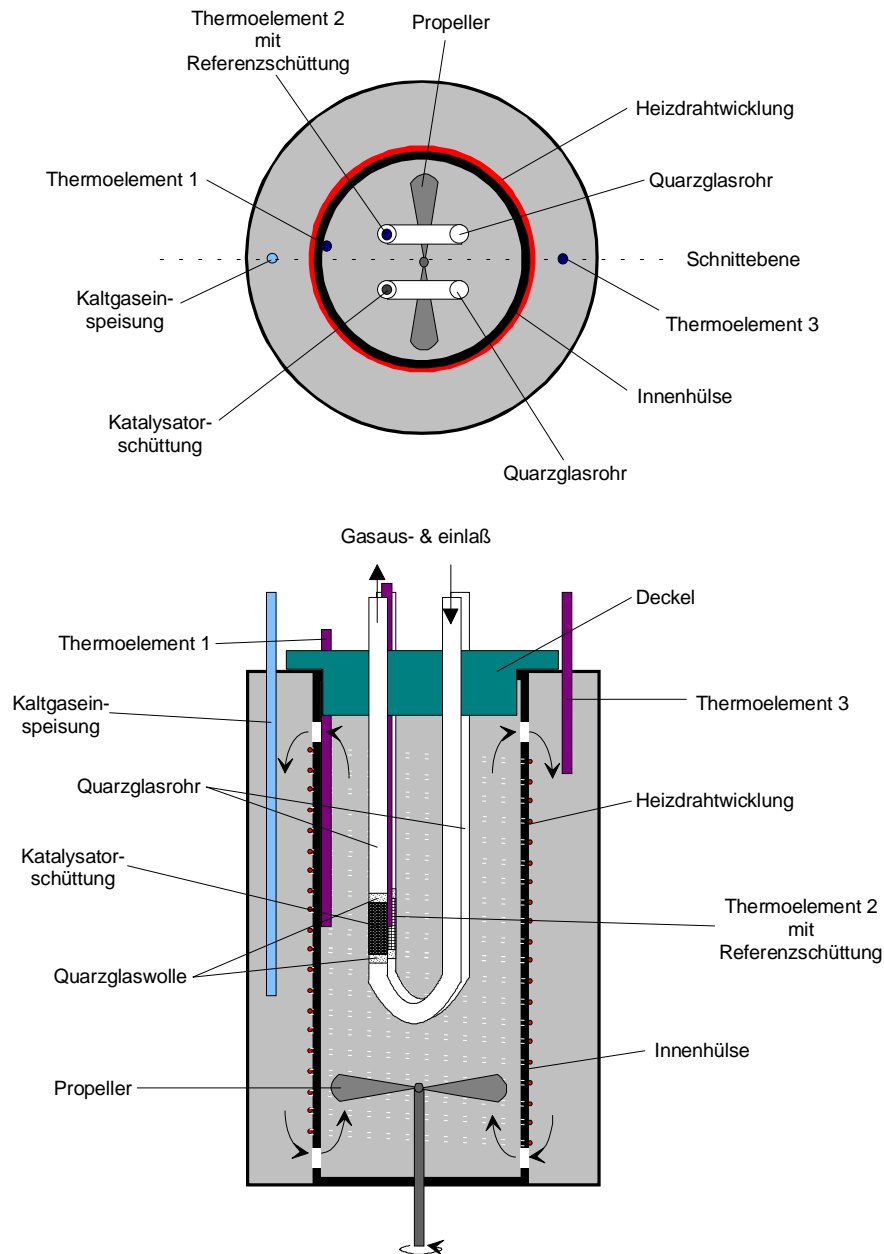


Abbildung 44: Ofenaufbau, Ansicht von oben und von der Seite.

Die Abweichung der Ist-Temperatur des Ofens vom Sollwert beträgt im isothermen Betrieb maximal 1 °C. Bei Heizraten liegt die erreichte Genauigkeit bei > 94 %. Zur Regelung des Ofens wird die Ist-Temperatur am Thermoelement 1 abgegriffen. Das Thermoelement 3 ist an dem externen Temperaturbegrenzer angeschlossen. Dort erfolgt eine zusätzliche Übertemperaturüberwachung zum Schutz des Ofens. Um Abkühlungszeiten zu reduzieren, ist eine Kühlung mit Druckluft vorgesehen. Diese wird auch durch den Rechner angesteuert.

Der Reaktor besteht aus einem Quarzglas-U-Rohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm und einer Gesamtlänge von 250 mm. Die Wandstärke des Rohres beträgt 1 mm. Der Einlaßschenkel dient zur Aufheizung der Gase auf Ofentemperatur. In dem Auslaßschenkel ist die Katalysatorschüttung, fixiert mittels zweier Quarzglaswollepfropfen, an einer definierten Stelle untergebracht. Die Schütthöhe des Katalysatorbettes hängt stark von dem zu untersuchenden System und der Untersuchungsmethode ab. Es muß darauf geachtet werden, daß eine lockere Schüttung vorliegt, damit Diffusionsprobleme minimiert werden. In einem zweiten Quarzglas-U-Rohr befindet sich eine Referenzschüttung, in der, auf gleicher Höhe der Katalysatorschüttung, das Thermoelement 2 befestigt ist. Die hier abgelesene Temperatur spiegelt die der Katalysatorschüttung wider. Voraussetzung dafür ist aber, daß keine oder nur sehr geringe Temperaturunterschiede zwischen den beiden Schüttungen vorliegen. Das heißt, daß darauf geachtet werden muß, daß eine eventuelle Temperaturänderung der Katalysatorschüttung durch die Reaktionsenthalpie möglichst gering ist. Das bedeutet, daß der Umsatz hinsichtlich einer möglichen Temperaturänderung und der Detektierbarkeit der Reaktanten durch die Analyse optimiert werden muß.

Der Aufbau des Ofens und die Positionierung der einzelnen Bauteile ist in Abbildung 44 dargestellt.

Wie bereits in den Kapiteln 3.3.1 und 3.5.4 erläutert ist es wichtig eine Abschätzung von Stofftransportphänomenen vorzunehmen.

Äußerer Stofftransport (siehe auch 3.3.1.1)

Ausgehend von Gleichung 7 und Gleichung 8 ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$r_V = \beta_i \cdot a \cdot (c_{i,F} - c_{i,S})$$

Gleichung 36

bzw.

$$r_V = \beta_i \cdot a \cdot \frac{1}{R \cdot T} \cdot (p_{i,F} - p_{i,S})$$

Gleichung 37

$p_{i,F}$	Partialdruck der Komponente i in der Hauptströmung	[Pa]
$p_{i,S}$	Partialdruck der Komponente i an der Katalysatoroberfläche	[Pa]

mit

$$r_V = r_m \cdot \rho_{\text{Kat}}$$

Gleichung 38

r_V	Volumenbez. Reaktionsgeschwindigkeit	[mol s ⁻¹ m ⁻³]
r_m	Massenbez. Reaktionsgeschwindigkeit	[mol s ⁻¹ kg ⁻¹]
ρ_{Kat}	Dichte des Katalysator	[kg m ⁻³]

ergibt sich letztlich:

$$\frac{p_{i,S}}{p_{i,F}} = 1 - \frac{r_m \cdot \rho_{\text{Kat}} \cdot R \cdot T}{\beta_i \cdot a \cdot p_{i,F}}$$

Gleichung 39

Die spezifische Oberfläche a ist für kugelförmige Katalysatorkörner definiert als:

$$a = \frac{F}{V} = \frac{4 \cdot \pi \cdot r_P^2}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_P^3} = \frac{3}{r_P}$$

Gleichung 40

F	Oberfläche des Katalysators	[m ²]
V	Volumen des Katalysators	[m ³]
r _P	Radius des Korns	[m]

Den Stoffübergangskoeffizienten β erhält man aus der Sherwood-Zahl Sh_P . Für laminare Strömungsverhältnisse gilt [96]:

$$Sh_P = \frac{\beta_i \cdot d_P}{D_{i, Gas}} = 2 + 1,9 \cdot Re_P^{0,5} \cdot Sc^{0,33}$$

Gleichung 41

d _P	Durchmesser des Pellets	[m]
D _{i, Gas}	Diffusionskoeffizient	[m ² s ⁻¹]
Re _P	Reynolds-Zahl	[-]
Sc	Schmidt-Zahl	[-]

$$Re_P = \frac{w \cdot d_P \cdot \rho_{Gas}}{\eta_{Gas}}$$

Gleichung 42

$$Sc = \frac{\eta_{Gas}}{D_{i, Gas} \cdot \rho_{Gas}}$$

Gleichung 43

w	Strömungsgeschwindigkeit	[m s ⁻¹]
---	--------------------------	----------------------

ρ	Dichte	$[\text{kg m}^{-3}]$
η	Viskosität	$[\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}]$

Die zur Berechnung des Partialdruckverhältnis benötigten Daten sind in Tabelle 14 angegeben. Die verwendeten Stoffdaten $D_{i,\text{Gas}}$, ρ_{Gas} und η_{Gas} sowie die Reaktionsgeschwindigkeiten r_m für die jeweiligen Systeme wurden der Arbeit von Petzoldt entnommen [94].

Tabelle 14: Stoffdaten und Parameter bei 300 °C.

	Acrolein	Methacrolein	Einheit
ρ_{Gas}	0,61	0,61	kg m^{-3}
η_{Gas}	$2,92 \cdot 10^{-5}$	$2,92 \cdot 10^{-5}$	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
ρ_{Kat}	2000	2000	kg m^{-3}
$D_{i,\text{Gas}}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
d_p	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	m
$P_{i,F}$	5065	5065	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$
r_m	0,17	0,017	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$
w	0,052	0,052	m s^{-1}

Daraus ergeben sich folgende Werte:

Tabelle 15

	Acrolein	Methacrolein	Einheit	
Re_P	0,086	0,086	-	Gleichung 42
Sc	1,65	3,19	-	Gleichung 43
Sh_P	2,66	2,82	-	Gleichung 41
β	0,96	0,53	m s^{-1}	Gleichung 41
$\frac{p_{i,S}}{p_{i,F}}$	0,995	0,999	-	Gleichung 39

Es zeigt sich also, daß der äußere Stofftransport für beide Aldehyde vernachlässigbar ist, da annähernd die gleiche Konzentration der Aldehyde an der Katalysatoroberfläche wie in der Gasphase anliegt.

Innerer Stofftransport (siehe auch 3.3.1.2)

Zur Abschätzung des inneren Stofftransportes wird das Weisz-Kriterium (Gleichung 10) verwendet. In Abhängigkeit vom Partialdruck lautet ψ :

$$\psi = \frac{L_C^2 \cdot r_v \cdot R \cdot T}{D_{\text{eff}} \cdot p_{i,S}}$$

Gleichung 44: ψ für 1. Ordnung.

mit (für Kugelgeometrie des Kornes)

$$L_C = \frac{V_p}{A_p} = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3}{4 \cdot \pi \cdot r^2}$$

Gleichung 45

Die volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit r_v ergibt sich aus der massenbezogene Geschwindigkeit r_m mit Gleichung 38. Der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} in der Katalysatorpore läßt sich aus dem Koeffizienten $D_{i,\text{Gas}}$, unter Berücksichtigung der Porosität des Katalysators (ε) und dem Tortuositätsfaktor ζ , gemäß Gleichung 46 errechnen.

$$D_{\text{eff}} = D_{i,\text{Gas}} \cdot \frac{\varepsilon}{\zeta}$$

Gleichung 46

Der Tortuositätsfaktor berücksichtigt, daß die Geometrie einer Katalysatorpore meist nicht zylinderförmig ist, sondern eher von unregelmäßiger Gestalt ist sowie daß die Poren zusätzlich labyrinthartig miteinander verknüpft sind. Eine Berechnung dieses Faktors gestaltet sich aufgrund der sehr komplexen realen Porenstruktur sehr schwierig. Typischer Weise liegt er zwischen 3 und 7 und für Abschätzungen von D_{eff} werden 3 oder 4 als Wert genommen [96]. Für die Porosität werden Werte zwischen 0,2 und 0,7 als charakteristisch angegeben. In Tabelle 16 sind die errechneten Größen, unter Verwendung der entsprechenden Daten aus Tabelle 14 und Tabelle 15, aufgeführt.

Tabelle 16

	Acrolein	Methacrolein	Einheit
ε	0,5	0,5	-
ζ	4	4	-
D_{eff}	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$1,87 \cdot 10^{-6}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
L_c	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	m
ψ	0,015	0,003	-

Daraus folgt, daß bei beiden Aldehyden die innere Stofftransporthemmung ($\psi < 1$) vernachlässigt werden kann.

Dispersion

Die axiale Dispersion innerhalb eines Festbettes läßt sich mit Hilfe der Peclet-Zahl $Pe_{\text{ax,P}}$ abschätzen. Es gilt [96]:

$$\frac{1}{Pe_{\text{ax,p}}} = \frac{0,3}{Re_p \cdot Sc} + \frac{0,5}{1 + \frac{3,8}{Re_p \cdot Sc}}$$

Gleichung 47

und

$$Pe_{ax,P} = \frac{w \cdot d_p}{D_{ax}}$$

Gleichung 48

Mit den Werten aus Tabelle 14 und Tabelle 15 ergibt sich für die Peclet-Zahl und den axialen Dispersionskoeffizienten:

Tabelle 17

	Acrolein	Methacrolein	
$Pe_{ax,P}$	0,47	0,89	-
D_{ax}	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$m^2 s^{-1}$

Damit liegt eine nur sehr moderate axiale Dispersion. Dieses deutet auf den gewünschten Strömungsrohrcharakter hin.

Die Dispersion, die zwischen dem Reaktor und dem Detektor auftritt, kann dann vernachlässigt werden, wenn folgendes Kriterium eingehalten wird [131]:

$$\frac{L}{w} \gg \frac{R_R^2}{3,8^2 \cdot D_{i,Gas}}$$

Gleichung 49 [131].

L	Länge zwischen Reaktor und Detektor	[m]
R_R	Rohrradius	[m]

Mit $L = 1$ m, $R_R = 7,5 \cdot 10^{-4}$ m und den entsprechenden Werten aus Tabelle 14 ergibt sich z.B. für Acrolein:

$$19,3 \text{ s} \gg 0,0013 \text{ s}$$

Damit kann die Dispersion zwischen Reaktor und Detektor vernachlässigt werden. Insgesamt zeigt sich, daß Stofftransportphänomene keine dominierende Rolle spielen. Damit ist gewährleistet, daß die gemessenen Effekte direkt auf Vorgänge am Katalysator zurückgeführt werden können.

4.1.1.7 Analyse

Für die zeitaufgelöste Detektion der Reaktanten stehen ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS) zur Verfügung. Da in dieser Arbeit auf die Verwendung des WLD verzichtet wurde, sei auf die Beschreibung dieser Methode bei Böhling verwiesen [3].

Die qualitative und quantitative Analyse der Reaktanten erfolgt mit Hilfe des QMS. Für die Interpretierbarkeit der erhaltenen Spektren ist es von großer Bedeutung, daß der Zeitbedarf einer Analyse möglichst gering ist. Mittels der vorliegenden QMS-Rechner-Meßwerterfassungskarte-Einheit ist es möglich mit 4 Hz zeitaufgelöst zu messen. Dabei wird jeweils ein komplettes Massenspektrum von 0 bis 90 u in $1/40$ u Schritten aufgenommen.

Der erste Bleed (gequetschtes $1/16$ “-Edelstahlrohr mit definiertem Durchfluß) zum QMS befindet sich direkt am Reaktorausgang (siehe Abbildung 45). Ein zweiter Bleed (spezielles UHV-Einlaßnadelventil) ist direkt am Rezipienten des QMS angebracht (siehe Abbildung 46). Somit erfolgt die Dosierung in zwei Druckstufen. Dies erlaubt eine zeitnahe Analyse des Reaktionsgeschehens bei räumlicher Trennung (1 m) von Reaktor und QMS. Um Memoryeffekten der Reaktanten (Adsorption an Rohrwänden) vorzubeugen, sind sämtliche Rohrleitungen und Gaseinlässe beheizt.

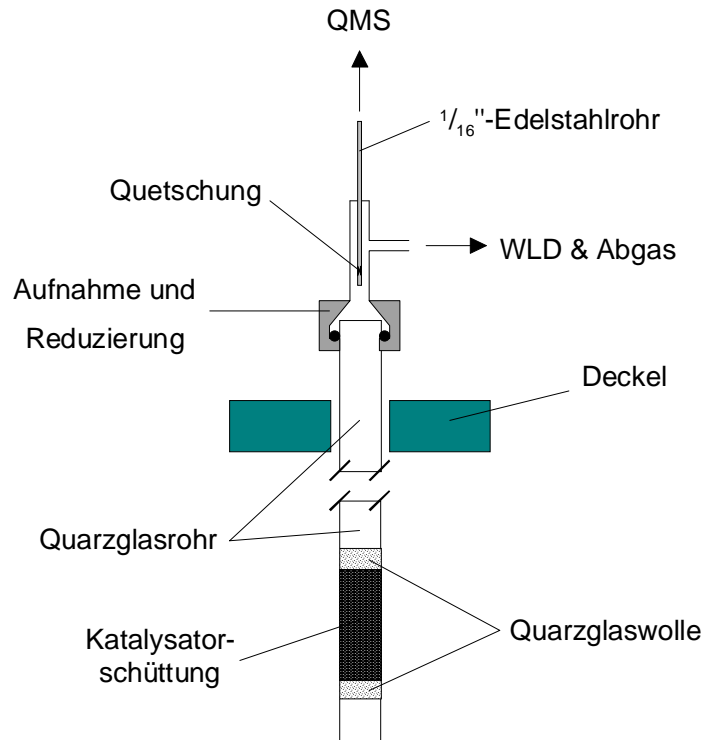


Abbildung 45: Schematische Darstellung: Bleed 1.

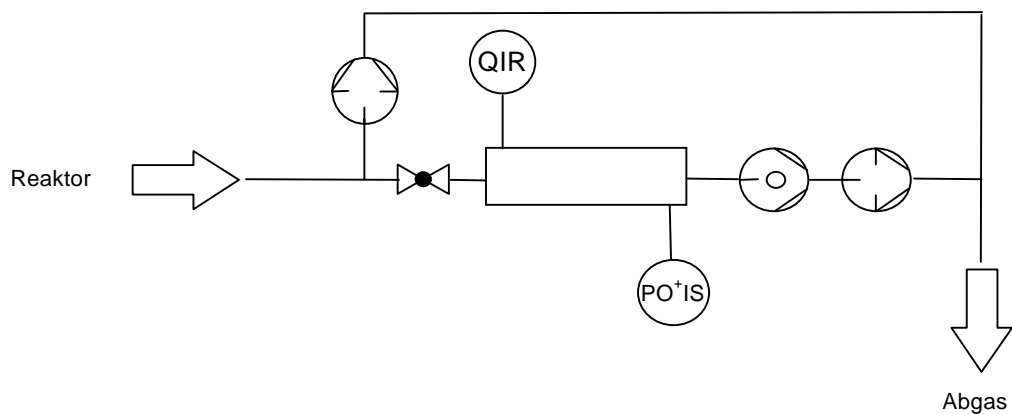


Abbildung 46: Fließbild QMS.

Das vom QMS ermittelte Massenspektrum wird über einen A/D-Wandler direkt an einen Rechner weitergegeben und dort on line verarbeitet. Mittels eines von Böhling [3] entwickelten und in dieser Arbeit optimierten Programmes werden aus dem jeweiligen kompletten Spektrum sieben interessierende Massen herausgeschnitten und deren Intensitäten ausgewertet. Eine der selektierten Massen gibt

die Intensität eines zugesetzten Standards (Helium) wieder, dessen Konzentration in der Gasmischung festgelegt ist. Somit ist es möglich, die Volumenanteile der Komponenten, die den anderen sechs ausgewählten Massen zugrunde liegen, im Abgasstrom nach einer vorherigen Kalibrierung on line auszurechnen, zeit- und temperaturlaufgelöst darzustellen und zu speichern.

Problematisch erweist sich in diesem Zusammenhang, daß in Gasmischungen gerade bei niedrigen Massen, diese zusätzlich zu den Originalbasispeaks durch Molekülfragmente höher molekularer Reaktanten gebildet werden können. Dies wird mit Hilfe einer sequentiellen Korrekturmatrix berücksichtigt, die unter anderem auch eine Basislinienberichtigung und eine Kalibrierfaktoreneingabe beinhaltet. Die Matrix ist so aufgebaut, daß alle eventuellen Überschneidungen, entsprechend dem Fragmentierungsmuster und der Fragmentintensität des Höhermolekularen, abgezogen werden. Am Beispiel von Wasser und einem fiktiven Sondenmolekül B sei dies verdeutlicht. Wasser besitzt die Masse 18 u und B z.B. 60 u. Jedoch bildet B auch ein Fragment mit der Masse 18 u. In der Gasmischung aus Wasser und B würde ein zu hoher Wert für Wasser resultieren, wenn die Intensität des Peaks mit der Masse 18 u einfach dem Wasser zugeordnet würde. Da das Fragmentierungsmuster von Verbindungen jeweils spezifische Intensitätsverhältnisse aufweist, können diese genutzt werden, um eine Korrektur durchzuführen. So sei das Verhältnis bei B für 60 u zu 18 u gleich 100 zu 25. Damit kann, bei bekannter Intensität des Massenpeaks 60 u, der Gesamtmassenpeak 18 u in der Mischung gemäß $I_{18,H_2O} = I_{18} - \frac{1}{4} I_{60}$ korrigiert werden. Dieser neue Wert für 18 u (I_{18,H_2O}) entspricht dann wieder dem realen Beitrag des Wassers.

Für die Umrechnung der gemessenen Intensitäten in Volumenanteile der Komponenten, muß zuvor eine Kalibrierung durchgeführt werden. Dazu werden für jeden zu messenden Reaktanten Gasmischungen (Reaktant + Trägergas + Standard) mit verschiedenen Volumenanteilen der Komponente hergestellt und in Bezug zu dem Standard mit festgelegter Konzentration gestellt. Daraus ergibt sich ein spezifischer Kalibrierfaktor für die Verbindung, mit dem später der Volumenanteil des Reaktanten in einer beliebigen Mischung (inklusive des Standards)

errechnet werden kann. Bei der Kalibrierung erhält man auch die Korrekturfaktoren für die oben genannte Matrix. Die Überprüfung der Kalibrierung erfolgt in der Weise, daß mehrere Komponenten mit bekannter Konzentration gleichzeitig dosiert werden und die Umrechnung der gemessenen Intensitäten in Volumenanteile die vorgegebenen Werte wiedergeben muß. Da die Filamente des QMS mit zunehmender Gebrauchsdauer ein nachlassendes Ionisierungsvermögen aufweisen und dieses sich auf die Fragmentierungsintensität auswirkt, ist eine stetige Überprüfung der Kalibrierung unablässig. Des weiteren muß ein Alterungsverhalten der Reaktanten (z.B. schleichende Polymerisierung), besonders bei Acrylsäure, berücksichtigt werden, die dann einen Austausch der Komponente und eine Neukalibrierung zur Folge haben.

4.1.2 DTA/TG/MS-Apparatur

Bei der Thermowaage handelt es sich um eine Apparatur, mit der ebenfalls transiente Untersuchungen durchgeführt werden können. In diesen Fall werden als zu detektierende Größen Massen- und Temperaturänderungen zeitaufgelöst verfolgt. Die vorhandene Apparatur wies jedoch den Nachteil auf, daß keine Änderungen in der Gasphase beobachtet werden konnten [132]. Aus diesem Grund erfolgte eine Neukonzeption, die diesem Mangel durch eine Kopplung mit einem Quadrupolmassenspektrometer beseitigen sollte.

Bei der Neukonzeption wurde auf Erfahrungen mit dem Mikroreaktor zurückgegriffen. Es finden sich bei der neuen DTA/TG/MS-Apparatur Elemente wieder, die schon beim Mikroreaktor beschrieben wurden. So wurden die Sättiger (neue Bauweise) für die Dosierung flüssiger Substanzen, die thermischen Massendurchflußregler, das gequetschte Edelstahlrohr als Bleed für das QMS und die auf Visual Designer[®] gestützte Auswertesoftware für den Aufbau übernommen. Im Rahmen einer Diplomarbeit wurde das Konzept umgesetzt und getestet [133]. Damit ist es nun möglich die Größen Temperatur, Masse und Gaskonzentration

simultan zeitaufgelöst zu detektieren. In Abbildung 47 ist das Fließbild der Apparatur dargestellt.

Die Gasdosierung erfolgt mittels oben genannter Massendurchflußregler. Wiederum können verschiedene Gase verwendet werden, die zum Teil auch zur Aufsättigung der flüssigen Komponenten (Sättiger) in den Trägerstrom herangezogen werden können. Die Gasgemische werden in den Ofen der Thermowaage hineingeleitet und umströmen dort zwei Probenpfännchen, die zum einen den Katalysator und zum anderen eine Referenzsubstanz (Al_2O_3) enthalten. An den Trägern der Pfännchen ist jeweils ein Thermoelement angebracht. Im Abgasstrom des Ofens befindet sich der erste Bleed zum QMS. Ein weiterer ist direkt am Rezipienten angebracht. Eine detaillierte Beschreibung der Anlage findet sich bei Kunert [133].

Die Auswertung der mit dem QMS gemessenen Intensitäten erfolgt in analoger Weise wie es in 4.1.1.7 beschrieben ist. Die zusätzlichen Informationen über Temperatur- und Massenänderungen werden mit Hilfe eines zur Thermowaage gehörenden Auswerteprogrammes erhalten.

4.1.3 Umfüllstation für $^{18}\text{O}_2$

Im Vorfeld zu den in dieser Arbeit durchgeführten ^{18}O -Isotopenexperimenten zeigte sich, daß nur ca. 40 % der gelieferten Menge $^{18}\text{O}_2$ für die Versuche genutzt werden könnte. Das Problem lag darin, daß die verwendeten Massendurchflußregler einen Vordruck von ca. 2 bar benötigen, um korrekt regeln zu können. Jedoch wiesen die Gasflaschen ($V = 370 \text{ cm}^3$) mit $^{18}\text{O}_2$ Inhalt nur einen Druck von 2,7 bar auf, d.h. eine Restmenge mit 2 bar verbliebe ungenutzt in der Flasche. Da kleine Gasgebände nicht geliefert werden konnten, mußte eine andere Möglichkeit gefunden werden, die nicht nutzbare Restmenge zu minimieren. Dazu wurde eine Apparatur gebaut, mit der es möglich war, das $^{18}\text{O}_2$ von der gelieferten Flasche in einen deutlich kleineren Druckbehälter ($V = 25 \text{ cm}^3$) umzufüllen. Somit konnten nun ca. 90 - 95 % der Ursprungsmenge verwendet werden.

Das Prinzip der Umfüllung beruht darauf, daß das Gas aus der Gasflasche in ein tiefgekühltes Druckgefäß hineinkondensiert wird. Damit der Restpartialdruck des flüssigen Sauerstoffs nicht zu groß ist, muß die Kühlung mit festem Stickstoff erfolgen. In Tabelle 18 ist der jeweilige Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen aufgeführt (Berechnung des p_{D, O_2} mit Antoine-Gleichung aus [134]).

Tabelle 18: Partialdruck von O_2 für verschiedene Temperaturen [134].

Temperatur / °C	Partialdruck / mbar	Bemerkung
-182	1013	Sdp. von O_2
-195	231	Sdp. von N_2
-210	15	Smp. von N_2
-218	≈ 1	Smp. von O_2

Fester Stickstoff läßt sich dadurch darstellen, indem ein Gefäß mit flüssigen Stickstoff mittels einer Drehschiebervakuumpumpe permanent evakuiert wird. Der verdampfende Stickstoff entzieht der Flüssigkeit soviel Energie, daß sich feste

Agglomerate bilden. In Abbildung 48 ist schematisch der Aufbau der Apparatur dargestellt.

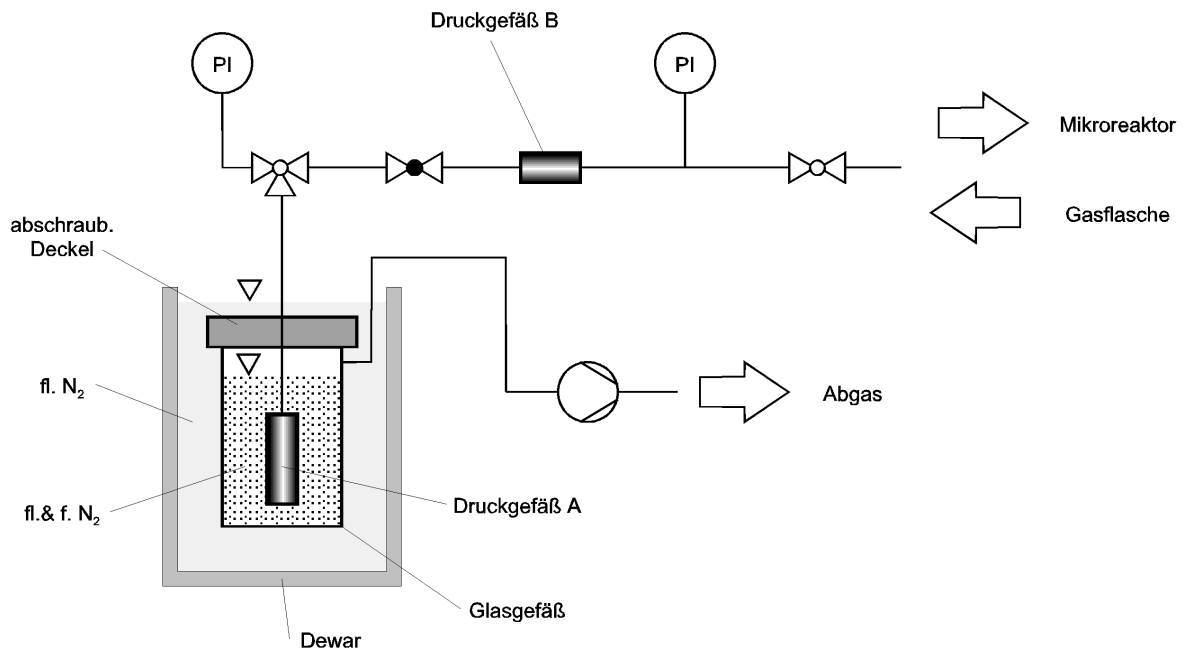


Abbildung 48: $^{18}\text{O}_2$ -Umfüllstation.

Es wurden $1/16$ "-Edelstahlrohrleitungen, auf über Enddruck ausgelegte Druckgefäße, Hähne und Manometer verwendet. Das Druckgefäß B ($V = 10 \text{ cm}^3$) diente als Puffer, damit Druckschwankungen während der Handnachregelung des Ist-Druckes an dem Massendurchflußregler mit dem Feindosierventil vermieden werden. Der Soll-Druck liegt, wie oben beschrieben, bei 2 bar.

Der Umfüllvorgang läßt sich wie folgt beschreiben:

1. Mehrfaches Spülen mit trockenem Stickstoff und evakuieren der Station.
2. Verschließen der Hähne.
3. Befüllen des Dewars und Glasgefäßes mit flüssigem Stickstoff.
4. Einbringen des Druckgefäßes A in das Glasgefäß, evtl. fl. N_2 nachfüllen.
5. Verschrauben des Glasgefäßes mit dem Deckel.
6. Anbringung des Dewargefäßes gemäß Abbildung 48, evtl. fl. N_2 nachfüllen.

7. Öffnen der angeschlossenen Glasflasche und aller Hähne.
8. Evakuierung des Glasgefäßes.
9. Ca. 10 min warten.
10. Verschließen aller Hähne.
11. Evakuierung beenden.
12. Entfernen des Dewars und des Glasgefäßes.
13. Erwärmen auf Zimmertemperatur, dabei Druckkontrolle des Druckgefäß A.

Da reiner Sauerstoff sehr reaktiv ist, muß darauf geachtet werden, daß sämtliche Einrichtungen fettfrei sind, da es sonst zu Explosionen kommen kann. Deshalb wurde vorher die Station mit Aceton mehrfach gespült und in einem Trockenschrank unter Vakuum ausgeheizt (30 °C). Außerdem wurde der Umfüllvorgang in einem druckfesten Raum mit Beobachtungsmöglichkeiten von außen durchgeführt.

Abschließend kann die Station an die Versuchsanlage angeschlossen werden.

4.2 Katalysatoren und Chemikalien

4.2.1 Katalysatoren

Die untersuchten Katalysatoren teilen sich in zwei Gruppen, in die Mischoxide und in die Heteropolyverbindungen.

Mischoxide

Bei den Mischoxiden handelt es sich um Mo/V/W-Verbindungen, denen teilweise verschiedene Zusätze zugemischt wurden. In Tabelle 19 sind diese mit ihrer formalen Zusammensetzung und entsprechend den Variationen der Elementverhältnisse aufgeführt.

Tabelle 19: Untersuchte Mischoxide.

Variation	Stöchiometrie	Variation	Stöchiometrie
V	$\text{Mo}_9\text{VW}_{1,2}\text{O}_x$	W	$\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{0,5}\text{O}_x$
	$\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$		$\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$
	$\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$		$\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{3,2}\text{O}_x$
	$\text{Mo}_9\text{V}_5\text{W}_{1,2}\text{O}_x$		$\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{5,2}\text{O}_x$
	$\text{Mo}_9\text{V}_9\text{W}_{1,2}\text{O}_x$		$\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{10,4}\text{O}_x$
P	$\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{P}_{0,1}\text{O}_x$	Cs	$\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,1}\text{O}_x$
	$\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{P}_{0,5}\text{O}_x$		$\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,5}\text{O}_x$
	$\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{PO}_x$		$\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_3\text{O}_x$
Cs=P	$\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,46}\text{P}_{0,46}\text{O}_x$		
	$\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,91}\text{P}_{0,91}\text{O}_x$		

Diese Mischoxide wurden von der BASF AG bereitgestellt. Sie wurden entsprechend dem Patent EP 17000 hergestellt [135]. Prinzipiell verläuft der Präparationsprozeß wie folgt.

Eine wäßrige Lösung aus Ammoniummolybdat, -vanadat, -wolframat, eventueller Zusätze (z.B. Kupferacetat + Kupferhydroxidcarbonat) und div. pH-Regulierer wird bei 110 °C sprühgetrocknet. Der anfallende Feststoff wird anschließend mit Wasser verknetet (0,15 kg Wasser pro kg Feststoff) und bei 140 °C getrocknet. Danach wird eine zweistufige Kalzinierung durchgeführt (1. Stufe: 230 - 350 °C, stufenweise ansteigende Temperatur, Dauer 2,5 h, 2. Stufe: 400 °C, isotherm, Dauer 2,5 h). Das nun katalytisch aktive Material wird auf eine Korngröße von ca. 80 µm gemahlen. Bei den Zusätzen Cäsium und Phosphor wurde davon abgewichen. Es wurde erst das reine Mo/V/W-Mischoxid hergestellt, anschließend wurde dies mit Cäsiumacetat und/oder Phosphorsäure imprägniert und nachkalziniert.

Aus XRD-Untersuchungen ist ersichtlich, daß es sich bei den Katalysatoren hauptsächlich um röntgenamorphe Festkörper mit einem geringen kristallinen Strukturanteil handelt. Den Röntgenreflexen konnten teilweise folgende Phasen zugewiesen werden: MoO_3 , V_2O_5 und $\text{V}_{0,13}\text{Mo}_{0,87}\text{O}_{2,935}$. In Abbildung 49 ist ein typisches XRD-Spektrum für die verwendeten Mischoxide dargestellt. Die BET-Oberflächen dieser Proben liegen zwischen 14 und $18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

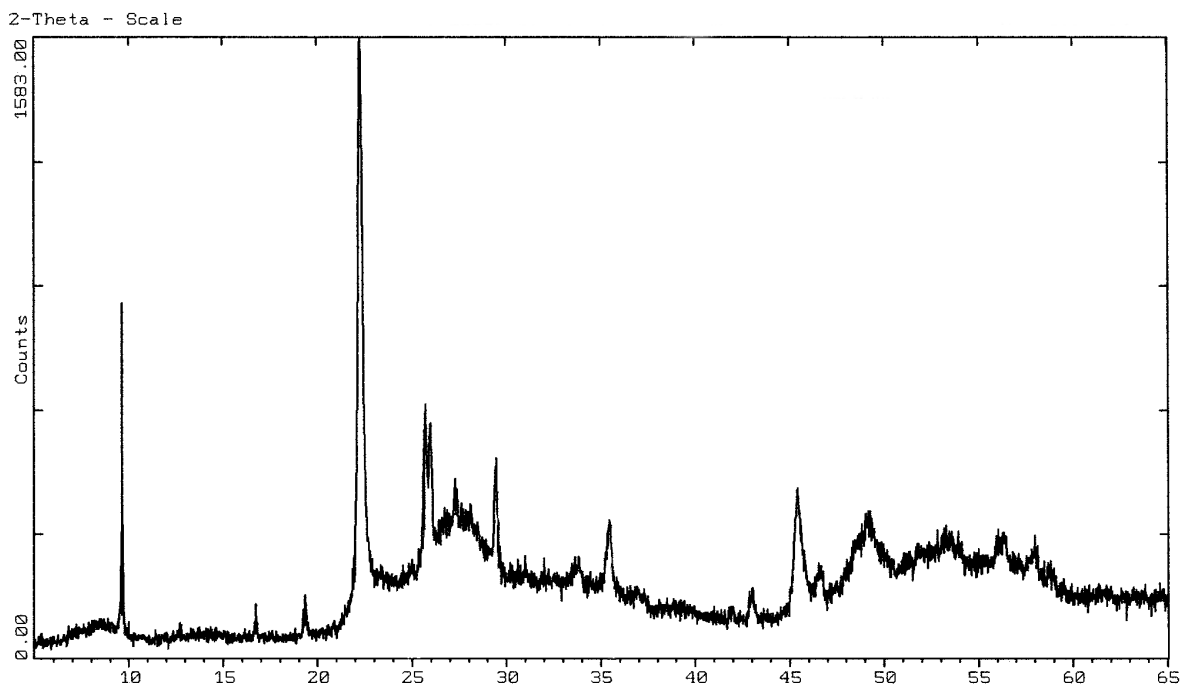


Abbildung 49: XRD-Aufnahme von $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ (BASF AG).

Heteropolyverbindungen

Die eingesetzten Heteropolyverbindungen unterscheiden sich in den Cäsium-Gehalten und in ihrer Herstellungsweise. So können entweder die Ammoniumsalze der Metalle oder die Metalloxide als Precursor verwendet werden. Zusätzlich wurden einige Heteropolyverbindungen mit einem Kupferantimonat dotiert. In Tabelle 20 sind die untersuchten Katalysatoren aufgelistet.

Tabelle 20: Untersuchte Heteropolyverbindungen.

Katalysator	Herstellungsrout	Hersteller
$H_4[PVMo_{11}O_{40}]$	Oxide	FHI
$CsH_3[PVMo_{11}O_{40}]$	a) Oxide b) NH_4^+	BASF (a+b) / FHI (a)
$Cs_2H_2[PVMo_{11}O_{40}]$	a) Oxide b) NH_4^+	BASF (a+b) / FHI (a)
$Cs_3H[PVMo_{11}O_{40}]$	Oxide	FHI
$CsH_3[PVMo_{11}O_{40}] + CuSb_2O_6$	a) Oxide b) NH_4^+	BASF
$Cs_2H_2[PVMo_{11}O_{40}] + CuSb_2O_6$	a) Oxide b) NH_4^+	BASF

Die Darstellungsweise über die Oxide geht von einer wässrigen Lösung von MoO_3 , V_2O_5 , H_3PO_4 und Wasser aus. Diese wird 4 h bei 90 °C gerührt. Anschließend wird bei 60 °C das Wasser verdampft und der Feststoff bei 110 °C an Luft 15 h lang getrocknet. Er besitzt die Zusammensetzung $H_4[PVMo_{11}O_{40}] \cdot H_2O$. Daraus lassen sich auch die Cäsium-haltigen Heteropolyverbindungen herstellen. Dazu werden, entsprechend des angestrebten Gehaltes, stöchiometrische Mengen einer Cäsiumcarbonatlösung zu einer wässrigen $H_4[PVMo_{11}O_{40}]$ -Lösung bei 25 °C hinzugegeben. Dabei fällt die Heteropolyverbindung als Mikrokristallite aus. Wiederum wird das Wasser abgezogen und der Feststoff wie oben getrocknet.

Die Route über die NH_4^+ -Salze basiert auf einer wässrigen Lösung der entsprechenden Salze von Molybdän und Vanadium. Hinzugefügt werden bei 90 °C Cäsiumnitrat und Phosphorsäure. Diese Mischung wird sprühgetrocknet und in zwei Stufen kalziniert (1. Stufe: 250 °C, Dauer 2 h, 2. Stufe: 360 °C, Dauer 6 h).

Die BET-Oberflächen der Heteropolyverbindungen variieren stark mit dem Cs-Gehalt. In Abbildung 50 sind die Oberflächen von $Cs_xH_{4-x}[PVMo_{11}O_{40}]$ nach der Vorbehandlung bei zwei verschiedenen Temperaturen im Vakuum dargestellt.

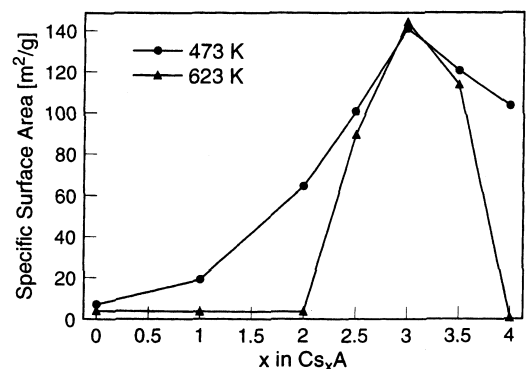


Abbildung 50: BET-Oberflächen:

$A = Cs_xH_{4-x}[PVMo_{11}O_{40}]$ [53].

4.2.2 Chemikalien

In dieser Arbeit wurden folgende Chemikalien verwendet.

Tabelle 21: MeHQ = Hydrochinonmonomethylether, HQ = Hydrochinon

Chemikalie	Spezifikation	Hersteller
Acrolein	> 97 % + 0,1 Gew. % HQ	Acros
Aceton	p. a.	Acros
Molekularsieb	Typ 512	Grace GmbH
Isobutyraldehyd	> 99 %	Acros
Acrylsäure	> 99,5 % + 200 ppm MeHQ	BASF AG
Methacrolein	> 98 % + 200 ppm MeHQ	BASF AG
Methacrylsäure	> 99,5 % + 200 ppm MeHQ	BASF AG
N ₂	4.6	Linde AG
5 % He in N ₂	Prüfklasse 1	Linde AG
CO ₂	4.5	Linde AG
O ₂	4.5	Linde AG
¹⁸ O ₂	2.8	Linde AG
Phenothiazin	Zur Synthese (> 98 %)	Merck-Schuchardt
Essigsäure	Reinst (100 %)	Riedel-de Haen
Wasser	Monodest.	TU Darmstadt

Die Reinheit von Acrolein und Methacrolein wurde dadurch erhöht, daß das Wasser bei -18 °C mehrmals ausgefroren wurde. Gelagert wurden die Säuren und Aldehyde ebenfalls bei -18 °C, um etwaigen Polymerisationsprozessen vorzubeugen.

Bevor die flüssigen Reaktanten verwendet werden konnten, wurde zu diesen das Phenothiazin und ausgeheiztes Molekularsieb hinzugefügt. Nach einer Wartezeit (mehrere Stunden) wurden die festen Bestandteile herausgefiltert. Anschließend wurden die Lösungen in die Sättiger eingefüllt. Bei Wasser entfiel diese Prozedur.

Es konnte direkt verwendet werden. Abschließend wurden die Sättiger mit dem Helium/Stickstoff-Gemisch solange gespült, bis der Luftsauerstoff und andere Luftkomponenten verdrängt worden sind.

4.3 Versuchsdurchführung

Wie bereits in Kapitel 3.5 beschrieben, lässt sich die Vorgehensweise in zwei prinzipielle Abschnitte unterteilen. Nämlich der Vorbehandlung und der Störung. Die genauen Versuchsparameter sind bei den jeweiligen Abbildungen angegeben. Die Bezeichnung „N₂“ steht dabei immer synonym für das Gemisch aus 5 Vol.-% Helium in Stickstoff. Für jeden Versuch wurde eine frische Katalysatorprobe verwendet.

4.3.1 Vorbehandlung

Die Vorbehandlung diente zur Erlangung eines reproduzierbaren Ausgangszustandes. Dazu wurde die Probe isotherm mit einer definierten Gasmischung für eine gewisse Zeit behandelt. Anschließend wurde meist 60 min mit N₂ gespült. Die Spültemperatur wurde entsprechend des weiteren Versuchsablaufs gewählt.

Bei TPO- und TPD-Untersuchungen wurden der eigentlichen Vorbehandlung eine weitere vorgeschaltet. In diesen Fällen wurde die Probe mit Sauerstoff (10 Vol.-% in N₂) bei 300 - 400 °C hochoxydiert, um etwaige Adsorbate abzubrennen, welche die Auswertung negativ beeinflussen könnten.

4.3.2 Störung

Da in den Kapiteln 3.5.2 und 3.5.3 und den entsprechenden Unterkapiteln die Vorgehensweise für die jeweilige Störungsaufgabe erläutert wurde, sei hier darauf verwiesen.

Bei konsekutiven Versuchsabläufen, z.B. aufeinanderfolgende CP-Sprünge, wurde zwischen den Störungen eine entsprechend abgestimmte Vorbehandlung ohne Austausch der Probe durchgeführt.

Auf eine Auflistung der einzelnen Meßwerte zu den abgebildeten Spektren wird verzichtet, da eine Messung bis zu 135.000, bei den Isotopenexperimenten sogar bis zu 11.000.000, Werte beinhalten kann.

5 Ergebnisse und Diskussion

Zur Aufklärung von Struktur-Wirkungs-Beziehungen zwischen Sondenmolekül und Festkörper, werden die Ergebnisse der Untersuchungen an Heteropolyverbindungen (Kapitel 5.1) und den Mischoxiden (Kapitel 5.2) mit den Sondenmolekülsystemen Acrolein und Methacrolein miteinander verglichen. Gleichzeitig fließen die erhaltenen Erkenntnisse in eine Optimierungsstrategie der Methacrylsäuredarstellung an Mischoxiden ein. Das heißt, daß auf der Basis des *rational catalysts designs*, gezielte Veränderungen an dem Mo/V/W-Basismischoxid vorgenommen werden, um so einen Katalysator zu erhalten, der eine bessere Performance hinsichtlich der Umsetzung von Methacrolein zu Methacrylsäure aufweist.

Die Gliederung der Untersuchungen wird anhand der Festkörpersysteme festgemacht. Da die durchgeführten Messungen teilweise aufeinander aufbauen, ist es notwendig die Diskussion der Einzelergebnisse parallel zu den Versuchen zu führen, wobei die Erkenntnisse aus den anderen Untersuchungen mit einfließen. Die Gesamtheit aller Interpretationen wird in der abschließenden Zusammenfassung (Kapitel 6) dargelegt.

5.1 Heteropolyverbindungen

5.1.1 $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$

Bei der Cs-Variation ($x = 0 - 3$) werden neben dem Einfluß des Cäsiumgehaltes auch die Auswirkungen der zwei verschiedenen Herstellungsrouten (Precursor: Oxide oder NH_4^+ -Salze) auf die Performance der Katalysatoren untersucht.

5.1.1.1 TP-TG-DTA (N_2) an $Cs_xH_{4-x}[PVMo_{11}O_{40}]$

Anhand von TP-TG-DTA-Spektren lassen sich die Zersetzungsprozesse der Festkörper in Abhängigkeit von der Temperatur aufzeigen. In Abbildung 51 sind die relativen Massenverluste für vier Cs-Verbindungen während der Temperaturrampe dargestellt.

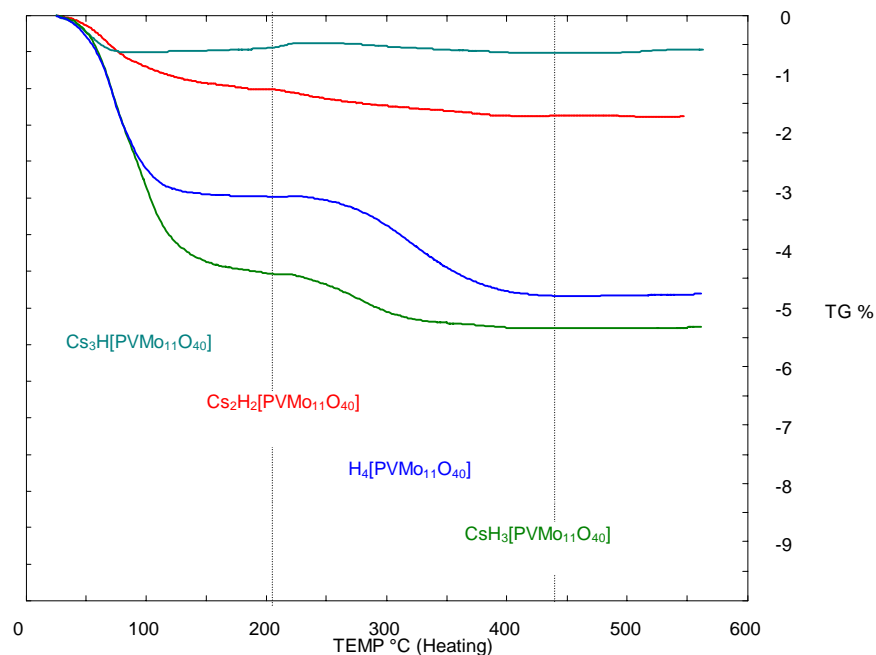


Abbildung 51: TP-TG an $Cs_xH_{4-x}[PVMo_{11}O_{40}]$

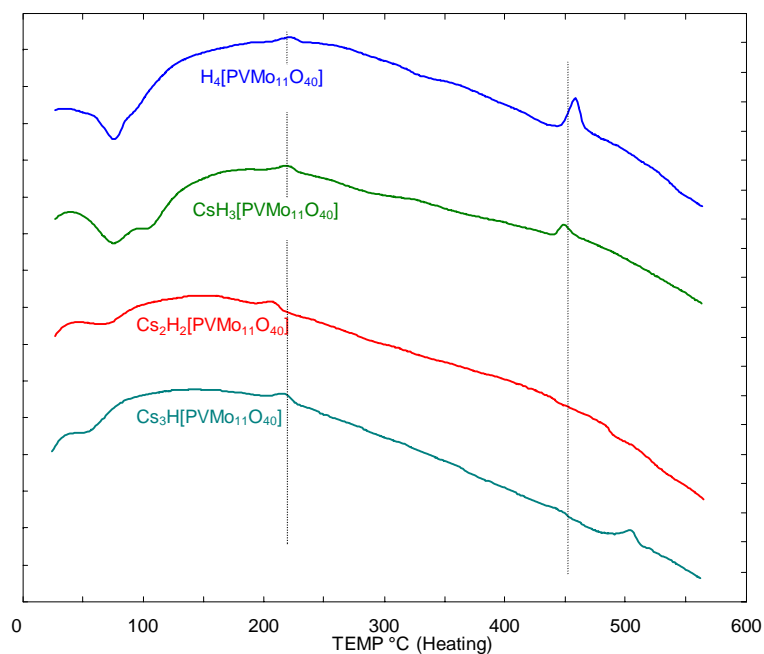
Precursor: Oxide, Einwaage: 20 mg, Volumenstrom: 100 mL min^{-1} , Vorbehandlung: keine, Messung: 100 Vol.-% N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Es lässt sich eine zweistufige Massenabnahme der Heteropolyverbindungen erkennen. Die Abgabe von Kristallwasser findet bis ungefähr 200 °C statt, der sich im Bereich bis ungefähr 440 °C der Verlust des konstitutionellen Wassers anschließt. Dabei ergibt sich folgendes Gesamtbild (siehe Tabelle 22). Die formale Wasserabgabe errechnet sich aus dem experimentellen Massenverlust unter der Annahme, daß dieser alleine auf eine Wasserabgabe zurückzuführen ist. Es zeigt sich deutlich der Trend, daß mit zunehmenden Cs-Gehalt der Anteil des konstitutionellen Wassers abnimmt.

Tabelle 22: Massenverlust für $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$, Precursor: Oxide

	Massenverlust / % (gemessen)		formale H_2O -Abgabe / $\text{mol mol}^{-1}_{\text{Kat}}$	
	20 - 200 °C	200 - 440 °C	20 - 200 °C	200 - 440 °C
$\text{H}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$	2,8	1,7	2,8	1,7
$\text{CsH}_3[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$	4,4	0,9	4,7	1,0
$\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$	1,3	0,5	1,5	0,6
$\text{Cs}_3\text{H}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$	0,5	0,2	0,6	0,3

Das gleichzeitig aufgezeichnete DTA-Signal ist in Abbildung 52 dargestellt. Es zeigt sich, daß bei allen Proben zuerst eine endotherme Kristallwasserabgabe auftritt. Des weiteren findet bei ungefähr 220 °C eine exotherme Phasenumwandlung der Proben statt (Gewichtskonstanz). Diese initiiert die Abgabe des konstitutionellen Wassers. $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ und $\text{CsH}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ zeigen bei ungefähr 450 °C einen weiteren Prozeß. Bei $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ konnte kein und bei $\text{Cs}_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40}$ einen um +50 °C verschobener Prozeß detektiert werden. Diese Phasenumwandlungen lassen sich auf die Ausscheidung von MoO_3 zurückführen [79].

Abbildung 52: TP-DTA an $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$

Precursor: Oxide, Einwaage: 20 mg, Volumenstrom: 100 mL min^{-1} , Vorbehandlung: keine, Messung: 100 Vol.-% N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

In Abbildung 53 sind die TG-Verläufe (prozentuale Massenänderungen) der Heteropolyverbindungen gegenüber gestellt, welche auf verschiedenen Routen (Precursor: Oxide oder NH_4^+ -Salze) hergestellt worden sind.

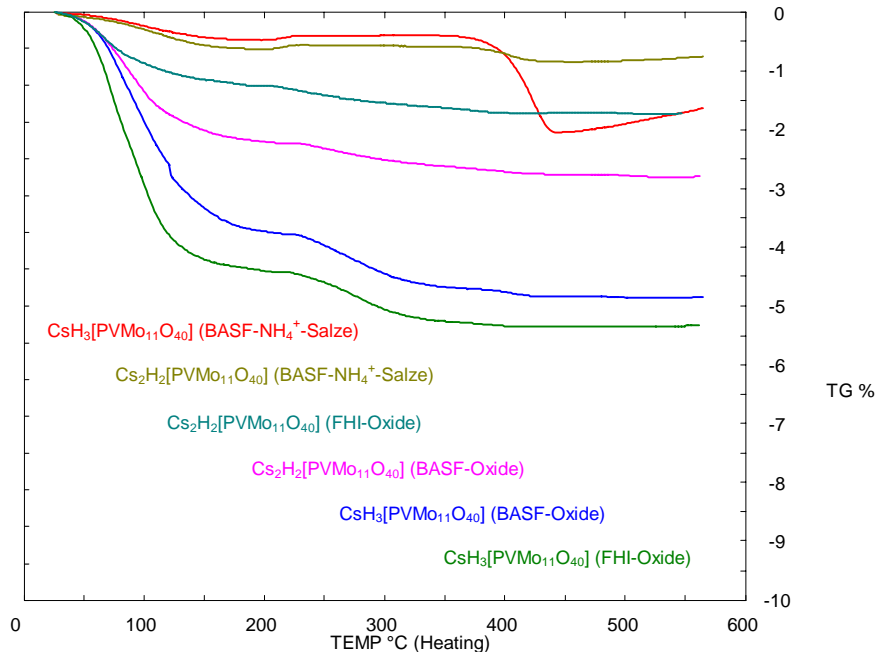


Abbildung 53: TP-TG an $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$

Precursor: Oxide / NH_4^+ -Salze, Einwaage: 20 mg, Volumenstrom: 100 mL min^{-1} , Vorbehandlung: keine, Messung: 100 Vol.-% N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Vergleicht man die Salze gleicher Zusammensetzung untereinander, so wird deutlich, daß die oxidisch hergestellten Heteropolyverbindungen ähnliche TG-Kurven besitzen. Sie unterscheiden sich nur im Bereich der Abgabe des Kristallwassers, wobei die verschiedenen Hydratationsgrade wahrscheinlich auf unterschiedliche Vorbehandlungen zurückzuführen sind. Hingegen lassen sich im Bereich der Abgabe des konstitutionellen Wassers keine Unterschiede mehr erkennen. Die Verwendung des Precursors NH_4^+ mit anschließender Kalzinierung (360 °C , 6 h) bewirkt zum einen, einen deutlich geringeren Kristallwasseranteil, zum anderen unterscheidet sich, insbesondere bei $\text{CsH}_3[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$, auch der weitere Kurvenverlauf ($220 \rightarrow 560 \text{ °C}$) gegenüber den oxidisch hergestellten Proben gleicher Zusammensetzung. Setzt man voraus, daß die Abgabe des konstitutionellen Wassers trotz unterschiedlicher Herstellungsmethoden in der gleichen

Größenordnung liegt, dann ergibt sich für $\text{CsH}_3[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ (Precursor: NH_4^+ -Salze) ein Rest- NH_4^+ -Anteil von $0,8 \text{ mol mol}^{-1}_{\text{Kat}}$. Die Gemeinsamkeiten der oxidisch hergestellten Heteropolyverbindungen und das teilweise dazu unterschiedliche Verhalten der Salze mit dem Precursor NH_4^+ zeigt sich auch in den dazugehörigen DTA-Kurven (Abbildung 54).

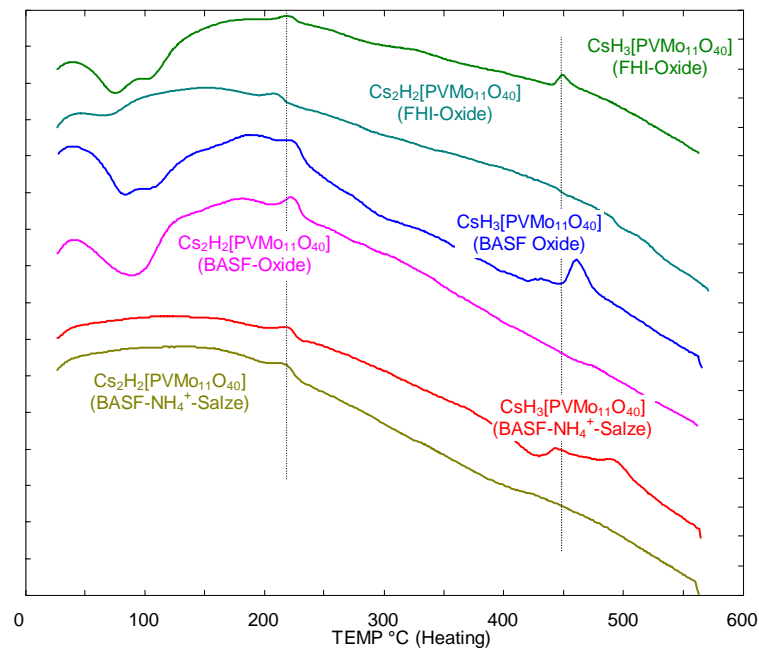


Abbildung 54: TP-DTA an $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$

Precursor: Oxide / NH_4^+ -Salze, Einwaage: 20 mg, Volumenstrom: 100 mL min^{-1} , Vorbehandlung: keine, Messung: 100 Vol.-% N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Allen Heteropolyverbindungen ist die Phasenumwandlung bei ca. 220 °C gemeinsam, welche die Abgabe von konstitutionellen Wasser einleitet. Des weiteren ist zu erkennen, daß alle Verbindungen mit der Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ bei 450 °C kein Signal liefern, welches bei den monosubstituierten Salzen ($\text{CsH}_3[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$) hingegen zu finden ist (Ausscheidung von MoO_3). Die auf den NH_4^+ -Salzen basierende Heteropolyverbindung $\text{CsH}_3[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ zeigt bei 440 °C einen Doppelpeak (440 und 490 °C), wobei der erste wieder der Ausscheidung von MoO_3 zugeordnet werden kann. Der zweite Peak könnte auf die Anwesenheit von NH_4^+ zurückgeführt werden.

Es zeigt sich also, daß die mit Cäsium zweifach substituierten Heteropolyverbindungen stabiler sind, als die einfach ausgetauschten Salze. Die Verbindung $\text{Cs}_3\text{H}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ weist zwar einen DTA-Peak bei ca. 500 °C auf, sie stellt jedoch trotzdem die stabilste Heteropolyverbindung dar [53].

5.1.1.2 TP-Reaktion an $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$

Mit Hilfe der TP-Reaktion läßt sich direkt ein Aktivitäts/Selektivitätsvergleich bzgl. Methacrylsäure für die verschiedenen Katalysatoren durchführen. Dazu wurden die Heteropolyverbindungen zuerst jeweils mit einer Reaktionsmischung aus **Methacrolein**, Sauerstoff und Wasser eingefahren. Anschließend wurde mit der gleichen Gasmischung die Messung durchgeführt. In Abbildung 55 ist der typische Verlauf einer TP-Reaktion an Heteropolyverbindungen dargestellt.

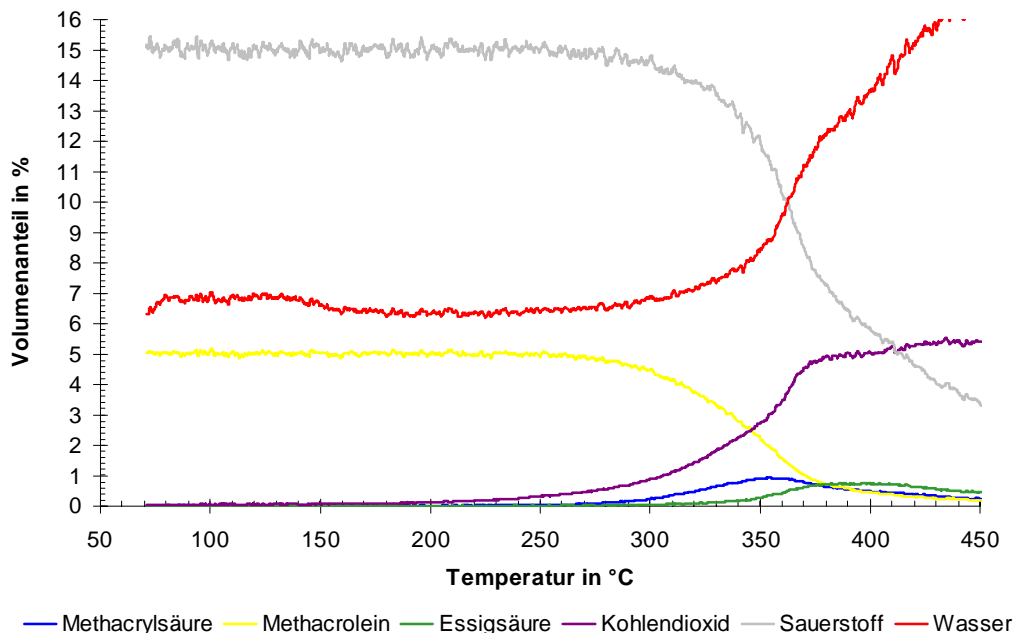


Abbildung 55: TPReac. an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$

Precursor: Oxide, Einwaage: 202 mg, Volumenstrom: 20 mL min⁻¹, Vorbehandlung: 5 Vol.-% MAC + 15 Vol.-% O₂ + 6,25 Vol.-% H₂O in N₂, T = 320 °C, t = 420 min, Messung: 5 Vol.-% **MAC** + 15 Vol.-% O₂ + 6,25 Vol.-% H₂O in N₂, Heizrate: 5 K min⁻¹.

Es lassen sich verschiedene Aspekte herausarbeiten. Zum einem erkennt man die Konzentrationsverläufe der Reaktanten in Abhängigkeit von der Temperatur, zum anderen lassen sich daraus Umsatz/Selektivitäts/Temperaturdiagramme generieren (siehe Abbildung 56).

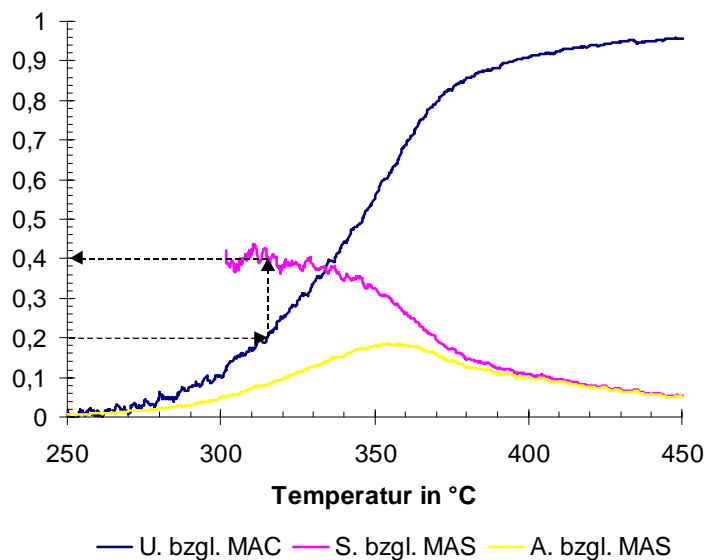


Abbildung 56: Umsatz, Selektivität und Ausbeute zu Abbildung 55.

Mit Hilfe dieser Auswertungen können die verschiedenen Katalysatoren bzgl. ihrer Aktivität und/oder Selektivität verglichen werden. Dabei muß berücksichtigt werden, daß die Daten nur relativ zueinander aussagekräftig sind, da absolute Werte für Selektivität und Umsatz nur aus stationären Experimenten erhalten werden können. Hier werden die Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure zum Vergleich herangezogen, die bei einem Umsatz bzgl. Methacrolein von 20 % erreicht werden. Dabei wird eine der gemessenen Selektivitäten willkürlich auf 100 gesetzt und die anderen relativ dazu berechnet. Für einen korrekten Vergleich muß allerdings die Temperatur, bei der ein Umsatz von 20 % erreicht wird, ähnlich den Temperaturen der anderen Messungen sein, damit die gleichen kinetischen Rahmenbedingungen vorliegen. In Tabelle 23 sind die so erhaltenen Werte für die Cs-Variation aufgelistet ($S(\text{H}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]) = 100$). Es ist zu erkennen, daß die disubstituierten Verbindungen die höchsten Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure aufweisen. Die mono- und die unsubstituierten Heteropolyverbindungen weisen etwas niedrigere Werte auf.

Das dreifach ausgetauschte Cs-Salz besitzt eine wesentlich geringere Selektivität und fällt damit deutlich heraus. Dies bestätigt die Annahme, daß Brønstedt-Säurezentren bei der Reaktion zu Methacrylsäure beteiligt sein müssen (siehe 3.3.3.2), da diese Verbindung, gemäß ihrer Stöchiometrie, die niedrigste Anzahl aufweist. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß hier die Temperatur, bei der ein Umsatz von 20 % erreicht wird, sich deutlich von den anderen Messungen unterscheidet. Dies ist auf die deutlich höhere Aktivität von $\text{Cs}_3\text{H}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ zurückzuführen. Somit kann der relative Selektivitätswert nur als Anhaltspunkt herangezogen werden, wobei der prinzipielle Trend davon nicht beeinflusst wird.

Tabelle 23: Relative Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure für $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$, $U = 20\%$, $S(\text{H}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]) = 100$, Abweichungen: $U = \pm 1\%$, $S = \pm 4$, $T = \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$.

Katalysator	FHI-Oxide	BASF-Oxide	BASF-NH ₄ ⁺
$\text{H}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$	100 T = 315 °C	-	-
$\text{CsH}_3[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$	96 T = 325 °C	96 T = 320 °C	109 T = 320 °C
$\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$	116 T = 315 °C	116 T = 335 °C	112 T = 320 °C
$\text{Cs}_3\text{H}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$	(40) (T = 290 °C)	-	-

Des weiteren zeigen die Untersuchungen, daß die Herstellungsweise der Heteropolyverbindungen (verschiedene Precursor) nur einen geringen Einfluß auf die Selektivitätswerte (unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen) besitzt. Das bedeutet, daß sich unter Reaktionsbedingungen jeweils die gleiche aktive Festkörperspezies ausbildet, welche für die selektive Reaktion von Methacrolein zu Methacrylsäure gebraucht wird.

Insgesamt folgert sich daraus, daß für die weiteren Untersuchungen die Verbindung $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$, aufgrund der höheren Stabilität und besseren Selektivität bzgl. Methacrylsäure, verwendet wird.

Wechselt man das Sondenmolekülsystem zu **Acrolein**, so ergibt sich für die TP-Reaktion an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ folgendes Bild.

Petzoldt konnte in isothermen Versuchen zeigen, daß Acrolein eine höhere Reaktivität an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ gegenüber Methacrolein aufweist (siehe Abbildung 57) [94]. Die Säuren hingegen besitzen ähnliche Abreaktionsgeschwindigkeiten. Des weiteren steigt nur bei Acrolein die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Partialdruck des Aldehyds an. Das bedeutet, daß für Methacrolein die Reoxidation geschwindigkeitsbestimmend ist, während für Acrolein die Abhängigkeit von der eigenen Konzentration gegeben ist.

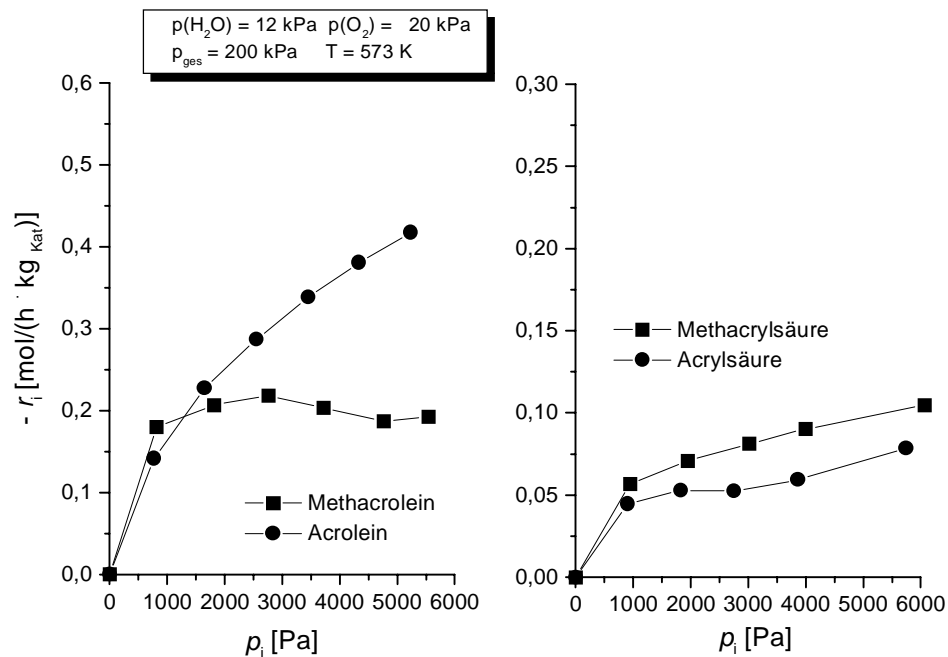


Abbildung 57: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit des Partialdruckes der Sondenmoleküle an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ [94].

Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Katalysatoreinwaagen, zeigt sich die erhöhte Reaktivität von Acrolein im Vergleich zu Methacrolein (Abbildung 55) auch in dem TP-Reaktionsspektrum in Abbildung 58. Die Selektivitäten bzgl. der Säuren unterscheiden sich dahingehend, daß Acrylsäure mit einer wesentlich höheren Selektivität gebildet wird. ($S_{\text{Acr}} S_{\text{Mac}}^{-1}$ bis zu 2). Weiterhin ist auffällig, daß Acrylsäure über einen sehr großen Temperaturbereich (≤ 280 bis 530 °C) detektiert werden kann. Besonders bei Temperaturen, die im Bereich der Zersetzung der Heteropolyverbindungen liegen, sind die höchsten Ausbeuten bzgl. Acrylsäure zu finden. Dies deutet darauf hin, daß bei diesen Temperaturen die ursprüngliche Heteropolyverbindung nicht mehr die aktive Phase bildet, sondern vielmehr als „Precursor“ für die Zersetzungsprodukte, den Mischoxiden, fungiert. Somit muß die hohe Aktivität und Selektivität in diesem Temperaturbereich einer Mischoxidphase zugeordnet werden.

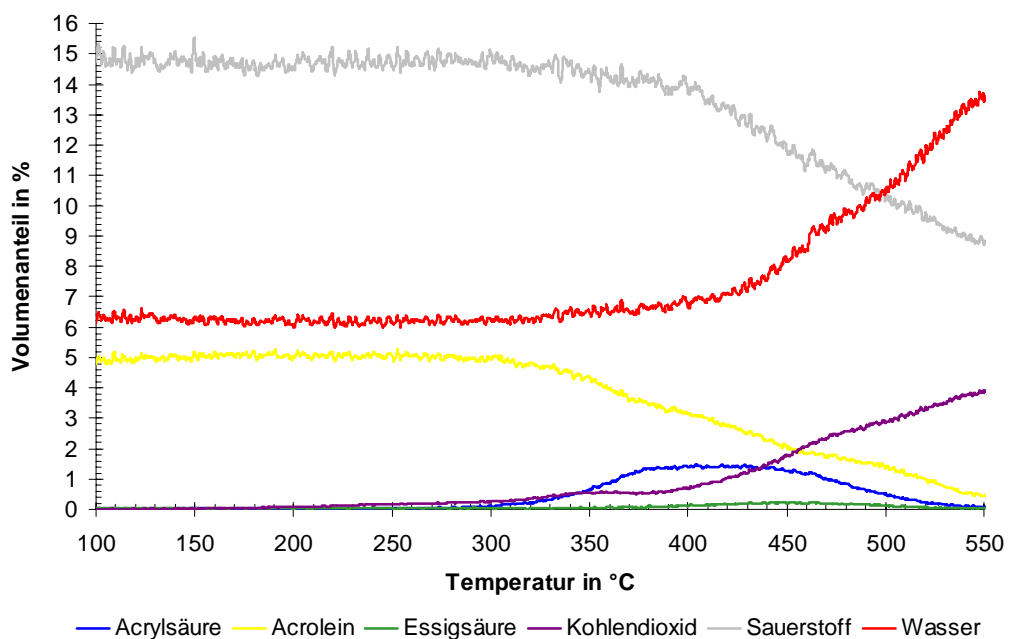


Abbildung 58: **TPReac. an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$**

Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 50 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 300$ °C, $t = 60$ min, Messung: 5 Vol.-% **ACR** + 15 Vol.-% **O_2** + 6,25 Vol.-% **H_2O** in N_2 , Heizrate: 5 K min^{-1} .

Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, daß bei den Heteropolyverbindungen immer darauf geachtet werden muß, ob die Zersetzung bereits eingesetzt hat, und somit die Resultate nicht mehr der eigentlichen Ausgangsverbindung zugeordnet werden können.

5.1.1.3 TP-Desorption an $Cs_2H_2[PVMo_{11}O_{40}]$

Mittels dieser Untersuchungen wird das Sorptionsverhalten der Sondenmoleküle eruiert. Die Vorbelegung des Katalysators erfolgt im Falle der Aldehyde bei Zimmertemperatur und bei den Säuren oberhalb ihres Siedepunkts. Aufgrund der Tatsache, daß nach dieser Vorbehandlung mit Stickstoff gespült wird und dann die Meßaufzeichnung/Heizrampe gestartet wird, ist es möglich, daß die Konzentrationsverläufe nicht bei „0“ Vol.-% beginnen, da während der Spülung schon ein Desorptionsprozeß stattfinden kann.

In Abbildung 59 ist das Desorptionsspektrum bei Vorbelegung mit **Methacrolein** dargestellt. Es ist zu erkennen, daß ein Teil des Methacroleins schon bei niedrigen Temperaturen ($\rightarrow 150\text{ °C}$) vom Katalysator desorbiert. Die Wasserbildung zwischen $50 - 200\text{ °C}$, deutet auf einen Adsorptionsprozeß von Methacrolein mit Wasserstoffübertragung auf den Festkörper hin. Dadurch, daß im weiteren Verlauf des Spektrums Wasser und Kohlendioxid zu detektieren ist, läßt dies auf eine starke Adsorption von Methacrolein schließen. Das Verhältnis der beiden Totaloxidationsprodukte zueinander ist während der Messung temperaturabhängig. Vergleicht man dieses mit dem theoretischem ($CO_2 / H_2O_{\text{theo.}} = 1,33$), so muß im Temperaturbereich $200 - 450\text{ °C}$ von einer Verkokung des Katalysators ausgegangen werden. Darüber findet der Abbrand von Koke statt. Auffällig ist der starke Anstieg von Kohlendioxid im Bereich $450 - 500\text{ °C}$. Da bei diesen Temperaturen die Zersetzung der Heteropolyverbindungen stattfindet, muß davon ausgegangen werden, daß dieses Phänomen auf die entstehenden Oxide zurückgeführt werden kann.

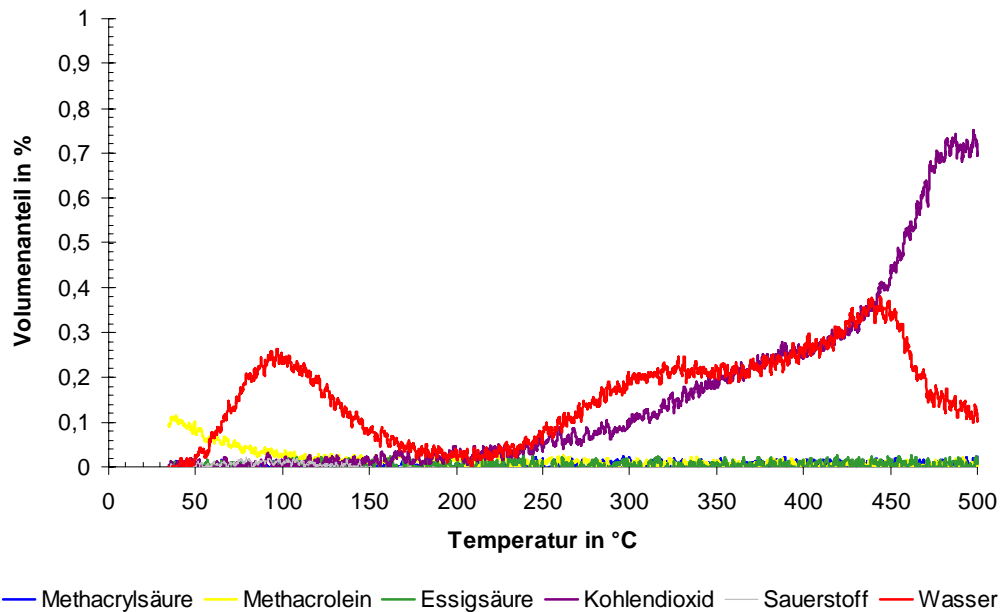


Abbildung 59: TPD an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$

Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 200 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, anschließend 5 Vol.-% **MAC** in N_2 , $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 100 Vol.-% N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Vergleicht man zu dem vorherigen Diagramm die Messung mit **Methacrylsäure** (siehe Abbildung 60), so fällt auf, daß sich die Spektren im Temperaturbereich $250 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ähneln, wobei der Verkokungsprozeß bei Methacrolein ausgeprägter ist. Des weiteren zeigt sich, daß keine Methacrylsäure desorbiert wird, d.h. es bildet sich ein festes Säureadsorbat, welches bei hohen Temperaturen totaloxidiert wird. Der fehlende Wasserpeak bei Methacrylsäure bei ca. $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ist auf die erhöhte Vorbehandlungstemperatur ($110 \text{ }^\circ\text{C}$) zurückzuführen. Das heißt, daß das durch die Adsorption von Methacrylsäure gebildete Wasser schon bei der Vorbehandlung desorbiert. Da die weiteren Kurvenverläufe ungefähr der Abbildung 59 entsprechen, kann daraus geschlossen werden, daß sich bei der Methacroleinadsorption u.a. ein Methacrylatkomplex gebildet hat. Daraus läßt sich schließen, daß bei dem Methacroleinversuch ab einer Temperatur von ca. $250 \text{ }^\circ\text{C}$ im wesentlichen das Spektrum von Methacrylsäure wiedergegeben wird.

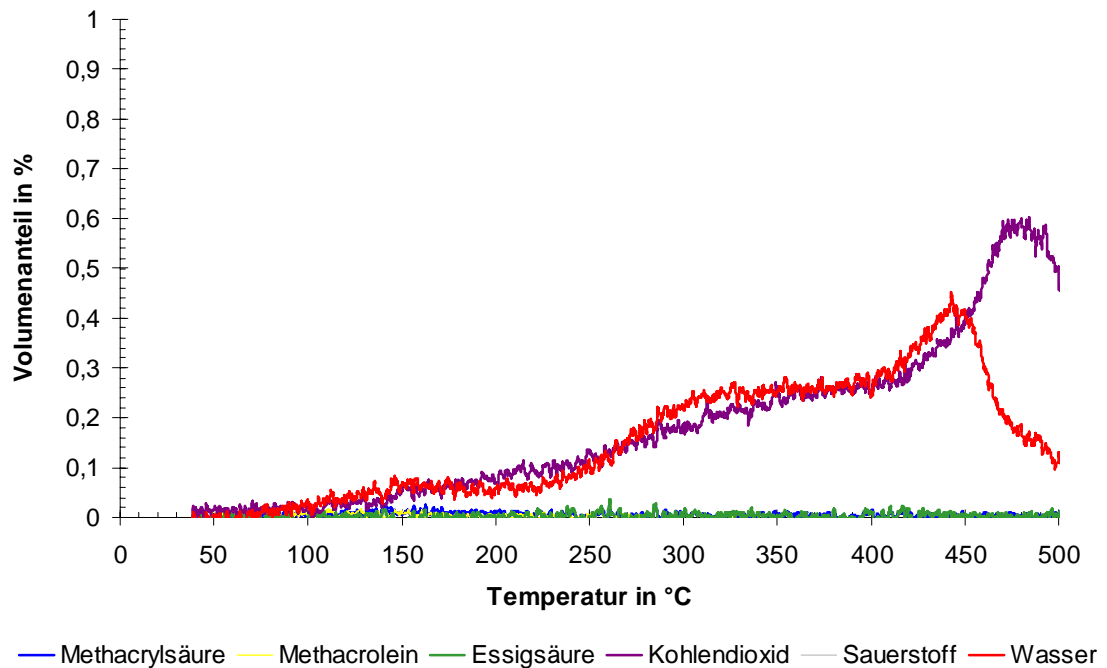


Abbildung 60: **TPD an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$**

Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 206 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, anschließend 2,5 Vol.-% **MAS** in N_2 , $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 40 \text{ min}$, Messung: 100 Vol.-% N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Bei dem Sondenmolekül **Acrolein** zeichnet sich ein ähnliches Bild (siehe Abbildung 61) ab, wie es bereits mit Methacrolein erhalten wurde (siehe Abbildung 59). Allerdings fällt hier der Abbrand der Koke-Spezies im untersuchten Temperaturintervall deutlich geringer aus. Wiederum zeigt sich, daß ein geringer Teil des Aldehyds zu Beginn der Messung desorbiert wird. Im selben Temperaturbereich wird auch Wasser detektiert. Wie bei Methacrolein deutet dies auf eine Acrylatbildung, also einer Vorstufe der Säure, während der Adsorption von Acrolein hin.

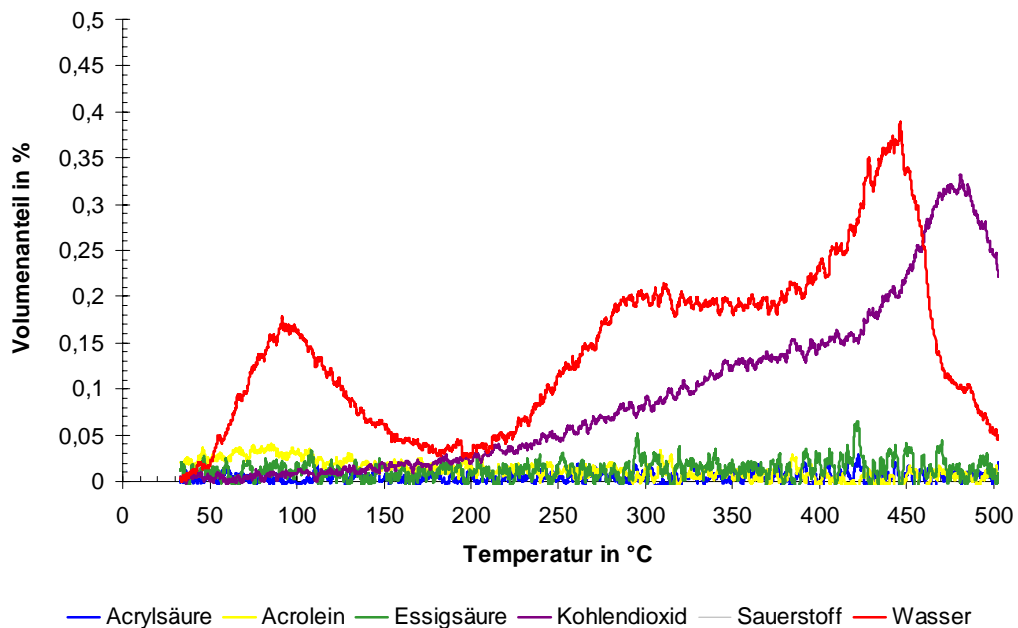


Abbildung 61: TPD an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$

Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 207 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, anschließend 5 Vol.-% **ACR** in N_2 , $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 100 Vol.-% N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Das Spektrum, dem eine Vorbelegung mit **Acrylsäure** zugrunde liegt, ist in Abbildung 62 wiedergegeben. Gegenüber Abbildung 60 (Methacrylsäure) zeigen sich drei wesentliche Unterschiede. Zum einem kann schon bei Temperaturen um $100 \text{ }^\circ\text{C}$ Wasser detektiert werden, zum anderen ist nur sehr wenig Kohlendioxid zu sehen. Des weiteren sind geringe Mengen an Acrylsäure zu erkennen, welche bei ca. $80 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$ desorbieren. Letzteres zeigt, daß die Säure nicht so stark an dem Festkörper gebunden wird wie Methacrylsäure. Die Wasserabgabe bei niedrigen Temperaturen läßt sich auf eine Acrylatbildung bei der Vorbehandlung zurückführen. Der Verlauf der Kohlendioxidkurve läßt sich so interpretieren, daß Acrylsäure nur in einem geringen Maße an der Heteropolyverbindung irreversibel gebunden ist. Da jedoch relativ große Mengen an Wasser ab $370 \text{ }^\circ\text{C}$ zu registrieren sind, muß dieses Wasser aus der Zersetzung des Katalysators herrühren.

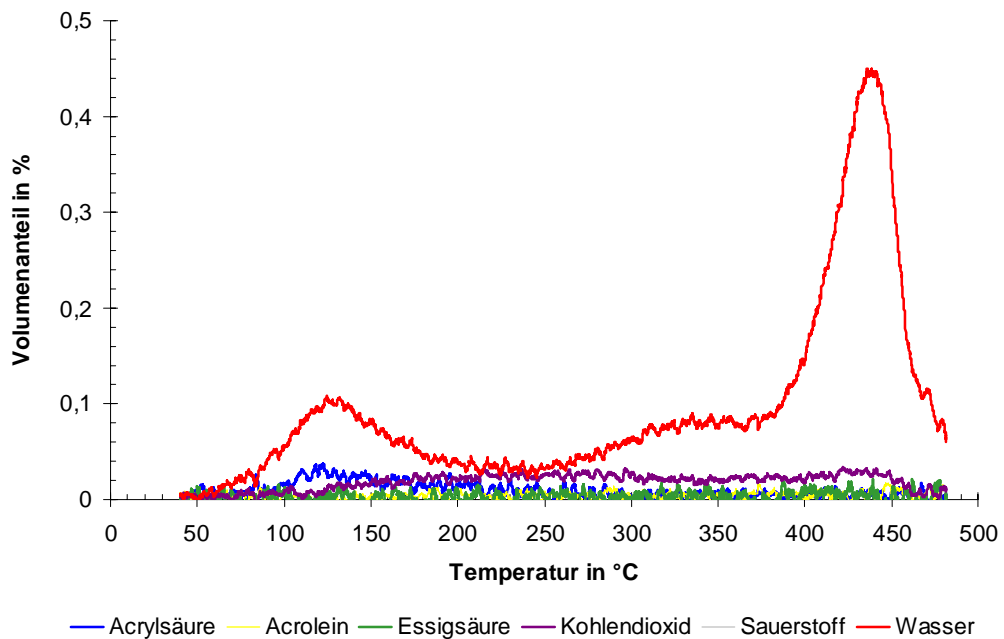


Abbildung 62: TPD an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMO}_{11}\text{O}_{40}]$

Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 202 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, anschließend 2,5 Vol.-% **AS** in N_2 , $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 100 Vol.-% N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Vergleicht man alle TPD-Experimente, so zeigt sich aus den $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Kurvenverläufen, daß zwei besondere Temperaturbereiche zu erkennen sind. Zum einen bei ca. $280 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$ und zum anderem bei Temperaturen größer $380 \text{ }^\circ\text{C}$. Beides weist auf eine erhöhte Aktivität bzgl. einer Sauerstoffabgabe des Katalysators hin. Das erste Temperaturintervall läßt sich der eigentlichen Heteropolyverbindung zuordnen, d.h., daß diese hier besonders katalytisch aktiv ist. Bei dem zweiten Intervall muß berücksichtigt werden, daß die Zerstörung des Keggin bereits einsetzt und somit auf eine Festkörperreaktion zurückgeführt werden muß. Da dies irreversibel geschieht, ist dies im katalytischen Sinne nicht wünschenswert.

5.1.1.4 TP-Reduktion an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$

Das Oxidationsvermögen der Heteropolyverbindung bzgl. der verschiedenen Sondenmoleküle wird mit Hilfe der TP-Reduktion untersucht. Betrachtet man die Situation von Seiten der Edukte, so lassen sich Vergleiche über das Reduktionspotential der Moleküle anstellen. Das heißt, welche Molekülstrukturen sind in der Lage bestimmte Sauerstoffspezies des Katalysators zu aktivieren.

In Abbildung 63 ist das TPR-Spektrum mit **Methacrolein** dargestellt. Vergleicht man dieses mit dem TPD-Versuch in Abbildung 59, ergeben sich Gemeinsamkeiten.

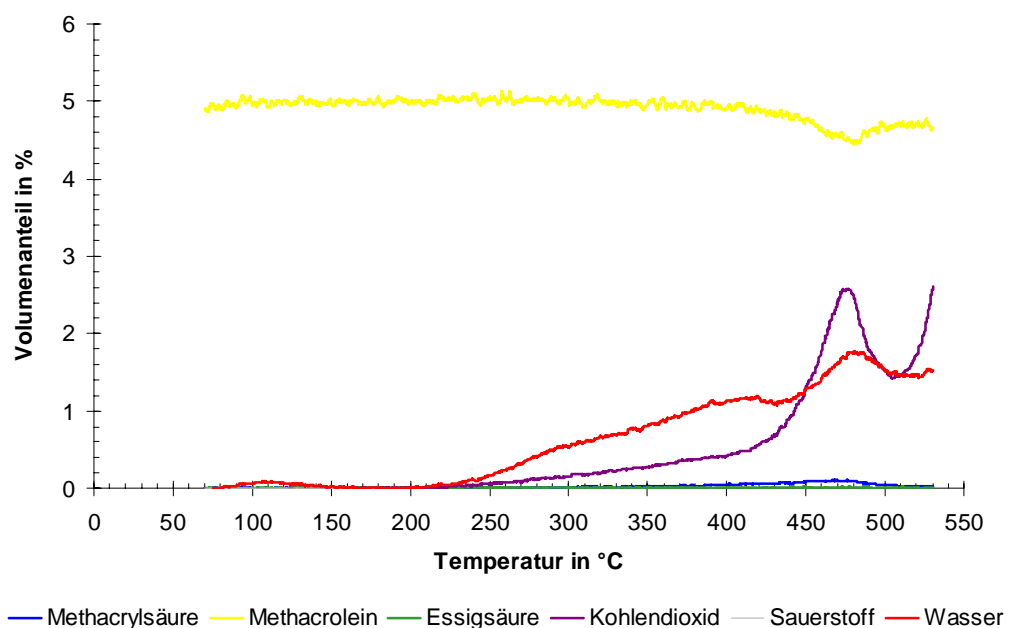


Abbildung 63: TPR an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$

Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 207 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 + 6,25 Vol.-% H_2O in N_2 , $T = 300 \text{ °C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** in N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Bei beiden liegen die Starttemperaturen der CO_2 - und H_2O -Kurven bei ca. 230 °C . Auch zeichnen sich die beiden Peakmaxima ab, die jeweils auf eine erhöhte Aktivität hinweisen. Methacrolein wird erst ab ca. 400 °C im Bereich der Zersetzung

deutlich umgesetzt und Methacrylsäure wird nur sehr wenig und erst ab 350 °C gebildet. Zieht man die Ergebnisse aus der TP-Reaktion (Abbildung 55) hinzu, läßt sich folgern, daß für die Umsetzung von Methacrolein zur Säure an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ die Anwesenheit von Sauerstoff essentiell ist. Das bedeutet in diesem Fall, je nach Sichtweise, entweder der Katalysator nicht in der Lage ist Sauerstoff auf den Aldehyd zu übertragen bzw., daß Methacrolein den Festkörpersauerstoff für die Selektivreaktion zur Säure nicht hinreichend aktivieren kann. Prinzipiell ist es auch denkbar, daß Methacrylsäure gebildet wird, diese aber jedoch stark an den Katalysator gebunden ist und somit Adsorptionsplätze blockiert. Das heißt, daß in Abwesenheit von Gasphasensauerstoff die Desorption gehindert wäre und erst bei höheren Temperaturen kompensiert werden kann. Insgesamt ist auch hier die schleichende Verkokung des Katalysators zu beobachten.

Eine Variation der Vorbehandlung des Katalysators, wie z.B. mit einer Reaktionsmischung, Sauerstoff ohne Wasserzusatz oder die Verwendung einer unbehandelten Probe, brachten keine Änderung des Spektrums.

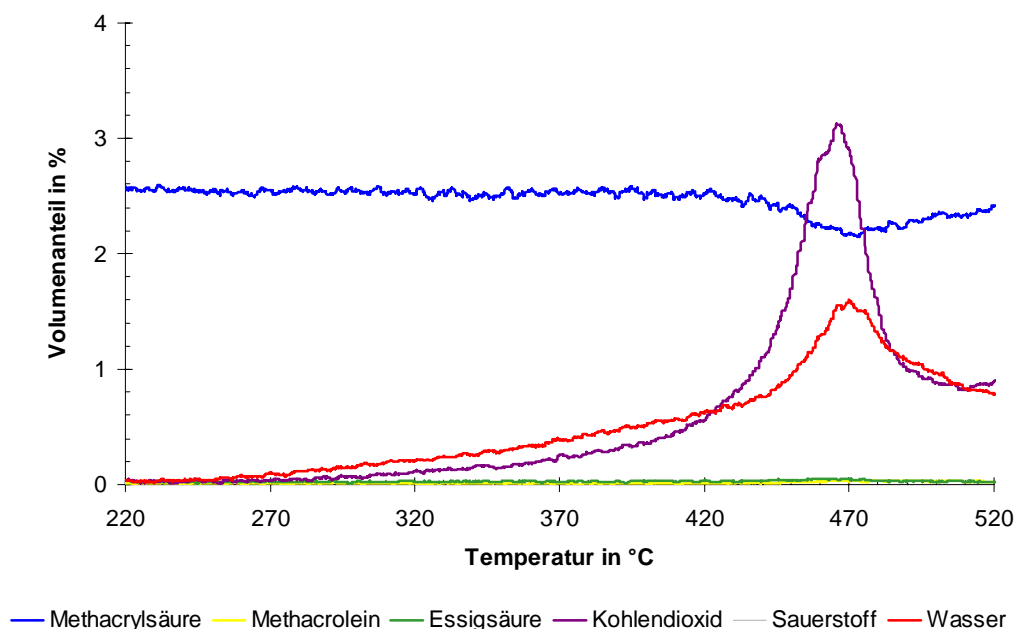


Abbildung 64: TPR an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$

Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 202 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 300 \text{ °C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 2,5 Vol.-% **MAS** in N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Das TP-Reduktionsspektrum mit dem Sondenmolekül **Methacrylsäure** ist in Abbildung 64 dargestellt. Die Säure wird wiederum erst im Zersetzungsbereich der Heteropolyverbindung merklich umgesetzt. Damit einher gehend wird die adsorbierte Methacrylsäure unter Verkokung totaloxidiert.

Somit zeigt sich, daß bei Methacrolein und Methacrylsäure eine Umsetzung am Katalysator in Abwesenheit von Gasphasensauerstoff gehemmt ist. Wie oben bereits beschrieben, können die Gründe dafür die Blockierung von Zentren oder die mangelnde Aktivierung des Festkörpersauerstoffes sein.

Bei der TP-Reduktion mit **Acrolein** (siehe Abbildung 65) sind Unterschiede zu Methacrolein (siehe Abbildung 63) zu erkennen.

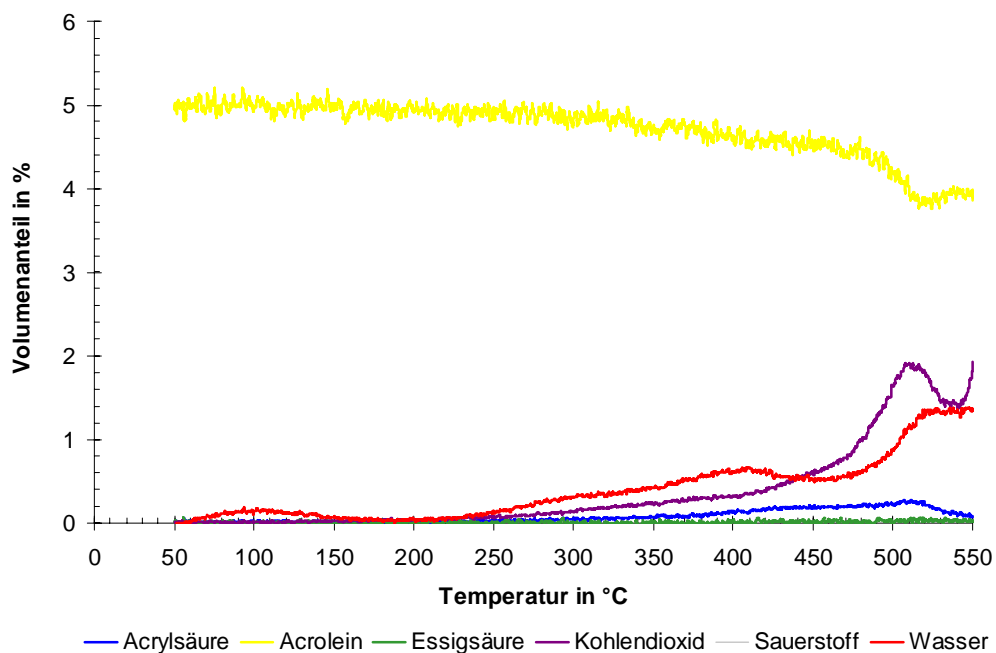


Abbildung 65: TPR an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$

Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 200 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **ACR** in N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

So kann schon bei moderaten Temperaturen (ab $230 \text{ }^\circ\text{C}$) Acrylsäure detektiert werden. Des weiteren beginnt die Umsetzung von Acrolein ab ca. $150 \text{ }^\circ\text{C}$ und nimmt mit steigender Temperatur zu. In diesem Fall ist das Sondenmolekül in der

Lage den Festkörpersauerstoff für die Selektivreaktion zur Säure zu aktivieren. Es liegt auch keine vollständige Blockierung der Zentren durch Acrylsäure vor, wie es bei Methacrolein, neben der Möglichkeit der Nichtaktivierung des Sauerstoffes, der Fall sein kann. Wie bei den vorherigen Messungen lassen sich aus dem Wasserverlauf zwei Aktivitätsmaxima erkennen.

Mit dem Sondenmolekül **Acrylsäure** erhält man ein TP-Reduktionsspektrum wie es in Abbildung 66 dargestellt ist. Es zeigt sich, daß bis 280 °C keine Änderung im Verlauf der Acrylsäurekurve zu registrieren ist. Zwischen 280 und 380 °C ist eine Desorption der Säure vom Festkörper zu erkennen. Im Bereich der Zersetzung der Heteropolyverbindung findet auch die Totaloxidation der Säure statt. Auffällig ist dabei der starke Anstieg von Kohlendioxid und Wasser bei hohen Temperaturen.

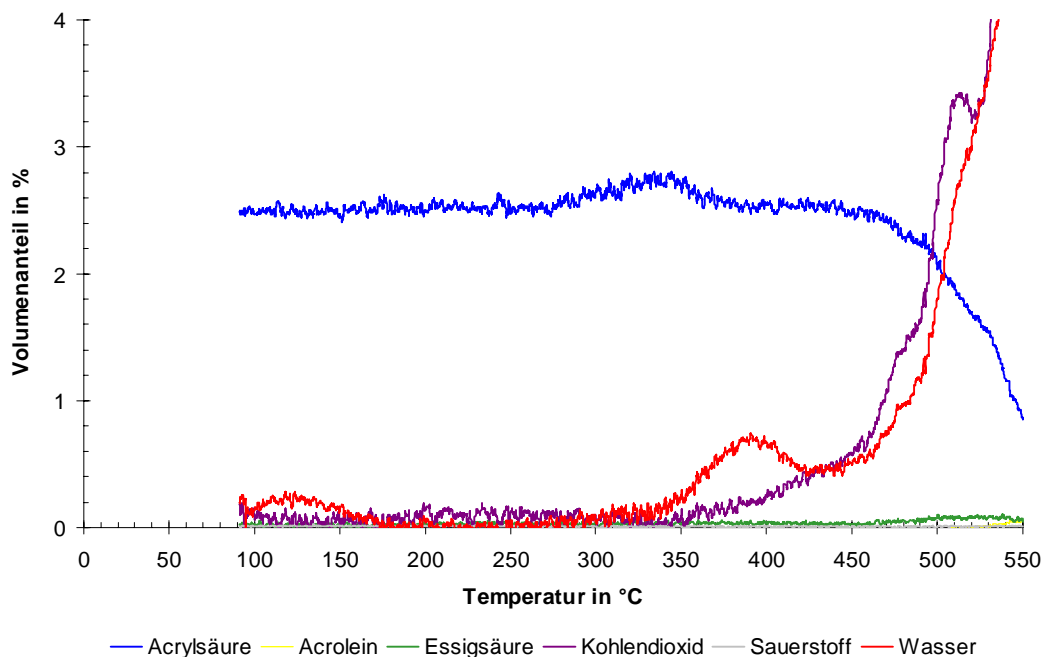


Abbildung 66: TPR an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$

Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 203 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 300 \text{ °C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 2,5 Vol.-% **AS** in N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Vergleicht man alle TPD-Spektren mit den TPR-Messungen, so fällt auf, daß sich die Peakmaxima der Wasserkurve unter reduktiven Bedingungen zu höheren