

Temperaturen verschieben. Das erste Maximum im Kohlendioxidverlauf verschiebt, während das zweite keine Verschiebung hinsichtlich der Temperatur aufweist. Eine eindeutige Erklärung konnte bislang nicht für dieses Verhalten gefunden werden. Eventuell kann das durch die Totaloxidation entstehende Wasser, den reduzierten Festkörper in einem gewissen Bereich stabilisieren. Da jedoch der zweite Kohlendioxidpeak nicht verschoben und das zweite Wassermaximum bei derselben Temperatur zu finden ist, ist hier die Zersetzung unumgänglich.

Insgesamt zeigen die TP-Reduktionsuntersuchungen, daß die beiden Aldehyde unterschiedlich an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ reagieren. Acrolein ist in der Lage Sauerstoff selektiv zur Säurebildung zu aktivieren. Bei Methacrolein konnte keine Methacrylsäure detektiert werden. Verantwortlich für dieses Verhalten könnten, aufgrund der verschiedenen Molekülstrukturen, unterschiedliche Reaktionszentren sein. Weiterhin könnte die Tatsache, daß der Carbonyl-Wasserstoff beim Acrolein die reaktivste Spezies darstellt und bei Methacrolein die Wasserstoffe an der Methylgruppe die reaktivsten sind [22] dazu führen, daß Methacrolein zusätzlich über die Allylgruppe zu den Totaloxidationsprodukten abreagiert.

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

Das Reoxidationsverhalten dieser Heteropolyverbindung wird mit Hilfe der TP-Oxidation untersucht. Dazu wird der Festkörper erst mit Sauerstoff vorbehandelt, anschließend mit einem Sondenmolekül reduziert, mit Stickstoff gespült und dann unter Sauerstoff die Temperaturrampe gestartet.

Die Messung mit der Vorbehandlung **Methacrolein** ist in Abbildung 67 wiedergegeben.

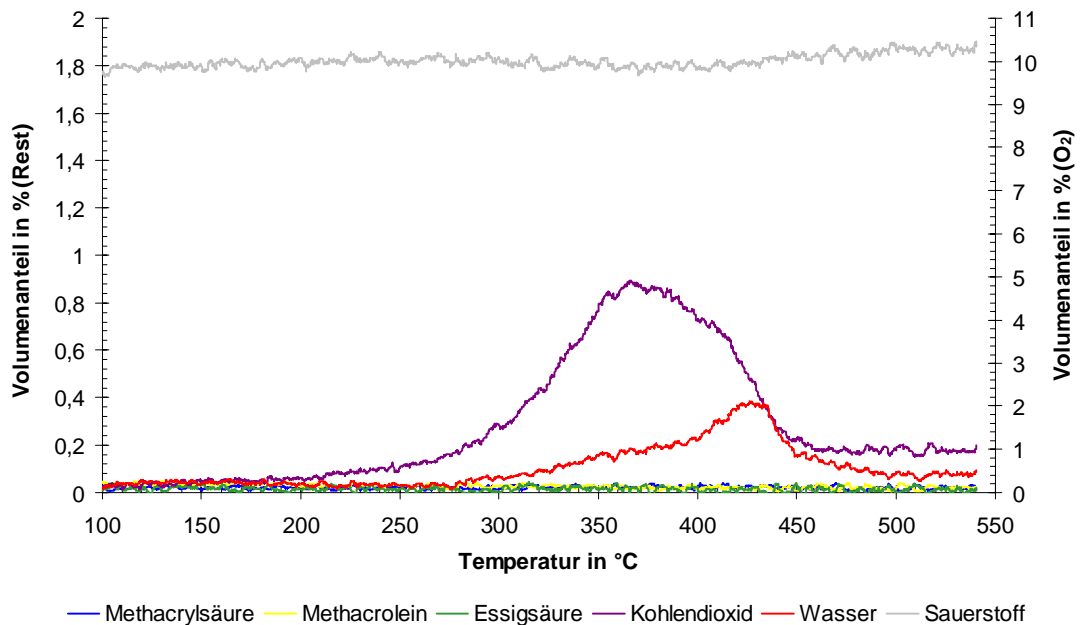
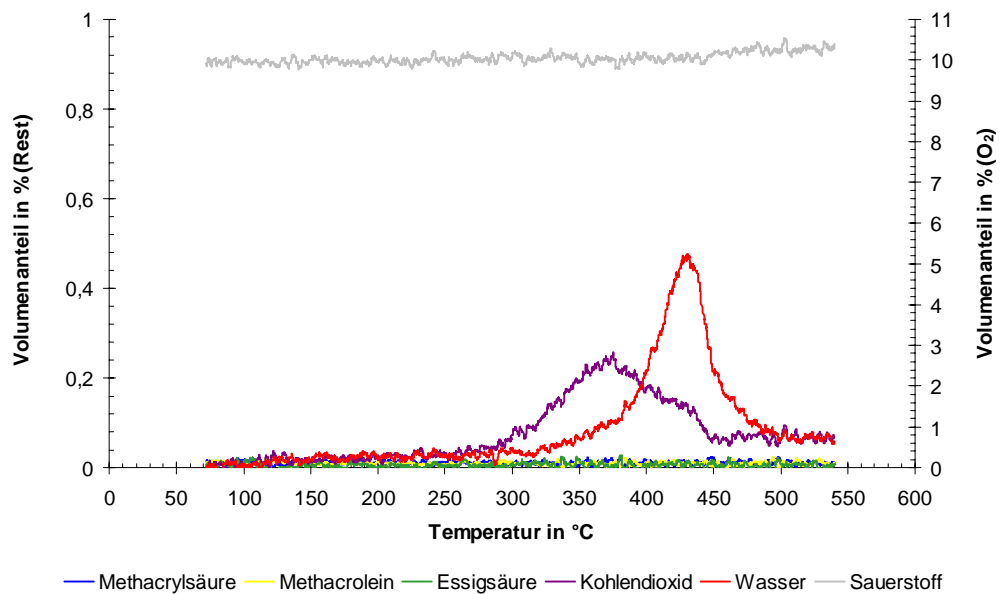


Abbildung 67: TPO an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMO}_{11}\text{O}_{40}]$

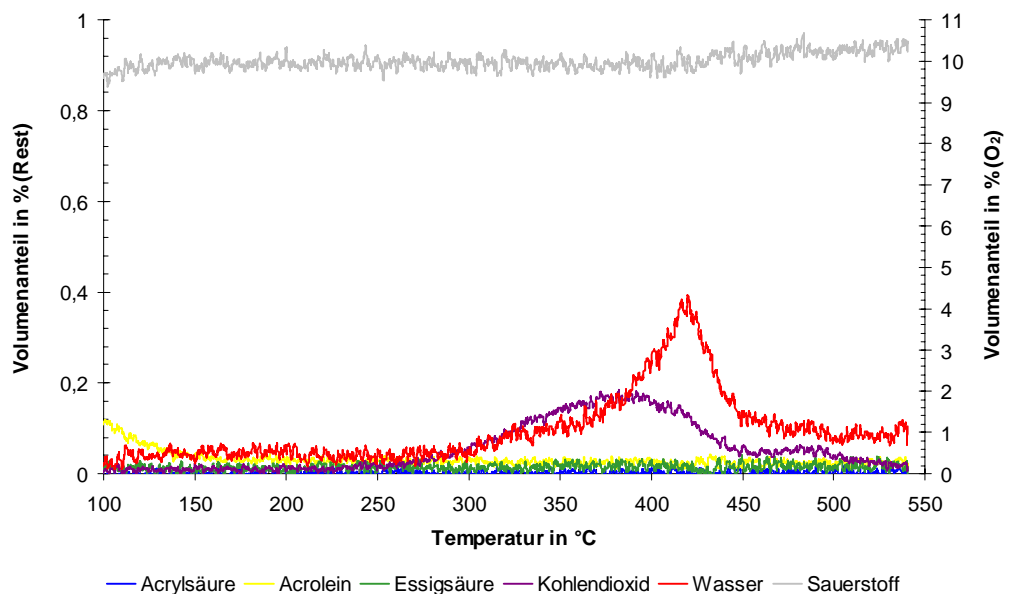
Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 200 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 + 6,25 Vol.-% H_2O in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, anschließend 5 Vol.-% **MAC** + 6,25 Vol.-% H_2O in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Es ist zu erkennen, daß nur ein geringer Sauerstoffverbrauch im Bereich des Abbrands der Adsorbate aus der Vorbehandlung zu registrieren ist. Aus den entstehenden Mengen an Kohlendioxid ist zu schließen, daß ungefähr $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol g}_{\text{Kat.}}^{-1}$ eines C_4 -Äquivalents irreversibel auf dem Katalysator adsorbiert waren. Eine Reoxidation des Festkörpers konnte nicht beobachtet werden. Dies ist vermutlich auf den geringen Reduktionsgrad aufgrund der niedrigen Umsätze bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (siehe Abbildung 63) zurückzuführen.

Wird der Festkörper vorher mit **Methacrylsäure** reduziert, ergibt sich für das TPO-Spektrum die Abbildung 68. Wiederum konnte keine Reoxidation des Festkörpers registriert werden. Die irreversibel adsorbierte Menge des C_4 -Äquivalents, errechnet aus der Kohlendioxidkurve, beträgt ca. $4,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}_{\text{Kat.}}^{-1}$. Das entspricht in etwa $\frac{1}{4}$ der adsorbierten „Aldehyd“-Menge.

Abbildung 68: TPO 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.-% **MAS** + 6,25 Vol.-% H_2O in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Abbildung 69: TPO an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$

Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 201 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 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Auch bei einem Wechsel des Sondenmoleküls zu dem reaktivieren **Acrolein** konnte die Reoxidation des Festkörpers nicht beobachtet werden (siehe Abbildung 69). Hier befindet sich auch die kleinste Menge an irreversible Adsorbat auf dem Katalysator (ca. $4 \cdot 10^{-6}$ mol $\text{g}_{\text{Kat.}}^{-1}$ C₃-Äquivalent).

Anhand der TPO-Untersuchungen sieht man, daß bei der Vorbehandlung mit den verschiedenen Sondenmolekülen sich irreversible Adsorbate bilden, die während der Temperaturrampe unter Sauerstoff abgebrannt werden. Aus den entstehenden Mengen an Kohlendioxid lassen sich C_i-Äquivalente, entsprechend der C-Anzahl i des Sondenmoleküls, errechnen, die auf dem Katalysator adsorbiert sind. Es bestätigt sich wieder, daß mit Methacrolein unter reduzierenden Bedingungen Verkokungsprodukte auf Cs₂H₂[PVMo₁₁O₄₀] gebildet werden. Bei Methacrylsäure und Acrolein tritt ebenfalls eine Adsorbatbildung auf, jedoch beträgt die errechnete Menge nur ca. $\frac{1}{4}$ der beim Methacroleinversuch. Das zeigt, daß die Reaktion zu Methacrylsäure gehemmt ist und der Reaktionsweg über die Allylfunktion von Methacrolein vorhanden ist.

5.1.1.6 CP-Sprung an Cs₂H₂[PVMo₁₁O₄₀]

Das dynamische Reaktionsverhalten der Reaktanten bei bestimmten Temperaturen kann mit Hilfe der CP-Sprungmethode untersucht werden. Die dabei gewählten Temperaturen ergeben sich aus den TP-Untersuchungen. Das heißt, diese zeigen besondere Temperaturbereiche hinsichtlich Aktivität und Selektivität auf, welche dann mit CP-Sprüngen näher betrachtet werden. Dabei muß berücksichtigt werden, daß bei einem Konzentrationssprung bei einer bestimmten Temperatur sämtliche Reaktionsspezies seitens des Festkörpers noch zur Verfügung stehen, die im TP-Experiment bis zu dieser Temperatur schon abreagiert sein können. Das bedeutet, daß der Katalysator im CP-Versuch unter Umständen aktiver erscheinen kann, als dies in der entsprechenden TP-Untersuchung der Fall ist.

In den vorangegangenen Experimenten hat sich gezeigt, daß es vier Temperaturen gibt, bei denen ein besonderes katalytisches Verhalten beobachtet werden kann (siehe Tabelle 24). Diese Temperaturen bilden die Grundlage für die folgenden CP-Untersuchungen.

Tabelle 24: Temperaturbereiche bzgl. katalytischer Eigenschaften an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$.

Temperatur / °C	Beobachtung
< 300	Kaum Umsatz bzgl. MAS
320	Hohe Selektivität bzgl. Säuren
≈ 350	Aktivitätssteigerung
≈ 470	Aktivitätssteigerung

In Abbildung 70 ist ein CPR-Sprung an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ mit dem Sondenmolekül **Methacrolein** bei 320 °C dargestellt. Zu erkennen ist, daß zu Sprungbeginn sehr viel Kohlendioxid und wenig Methacrylsäure detektiert wird. Der Anstieg der Wasserkurve beginnt etwas verzögert, da das gebildete Wasser zunächst auf der Heteropolyverbindung adsorbiert und erst bei Sättigung dieser in den Abgasstrom gelangt. Nach dem Anstieg der Produktverlaufskurven fallen diese wieder ab, da nur eine begrenzte Menge an reaktivem Festkörpersauerstoff vorhanden ist. Vergleicht man die Bildungszeiträume und Mengen der einzelnen Produkte miteinander, wird deutlich, daß der Katalysator mit der Zeit bzw. mit steigendem Reduktionsgrad verkockt. Das bedeutet für die Umsetzung zu Methacrylsäure, daß die steigende Anzahl von reduzierten Zentren kontraproduktiv ist. Denkbar wäre, daß Methacrolein oder gebildete Methacrylsäure an diesen Zentren stärker gebunden werden und langsam totaloxidiert werden. Eine andere Alternative wäre, daß an den reduzierten Zentren bevorzugt Methacrolein über die Allylfunktion adsorbiert und dann zu den Totaloxidationsprodukten umgesetzt wird. Der Abfall des Methacroleins bei ca. 9 min ist auf eine Druckschwankung der Sättiger zurückzuführen und stellt somit keinen katalytischen Prozeß dar.

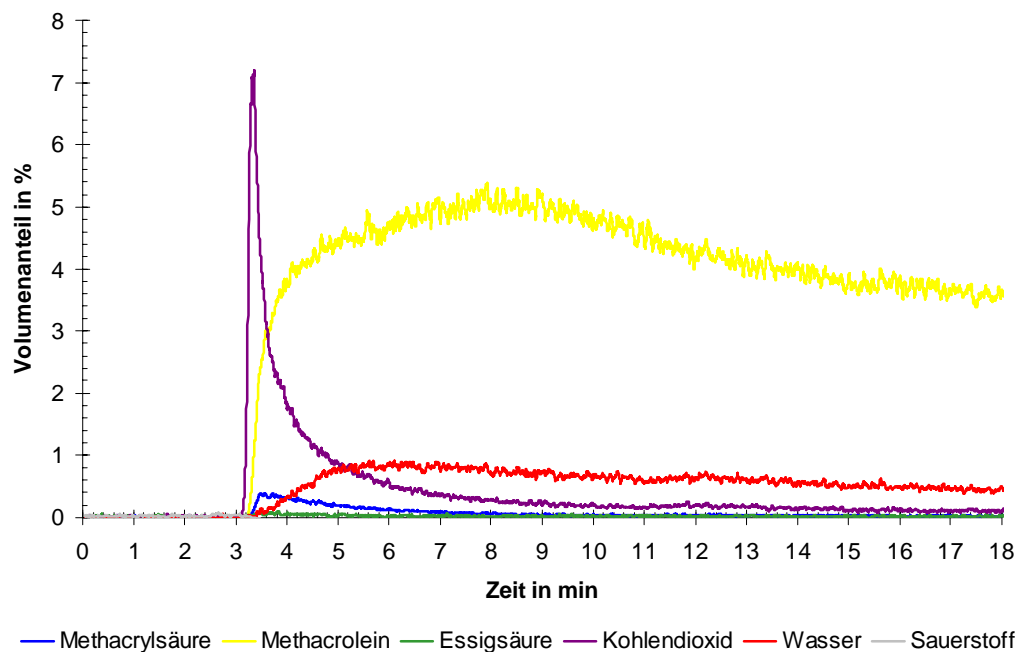


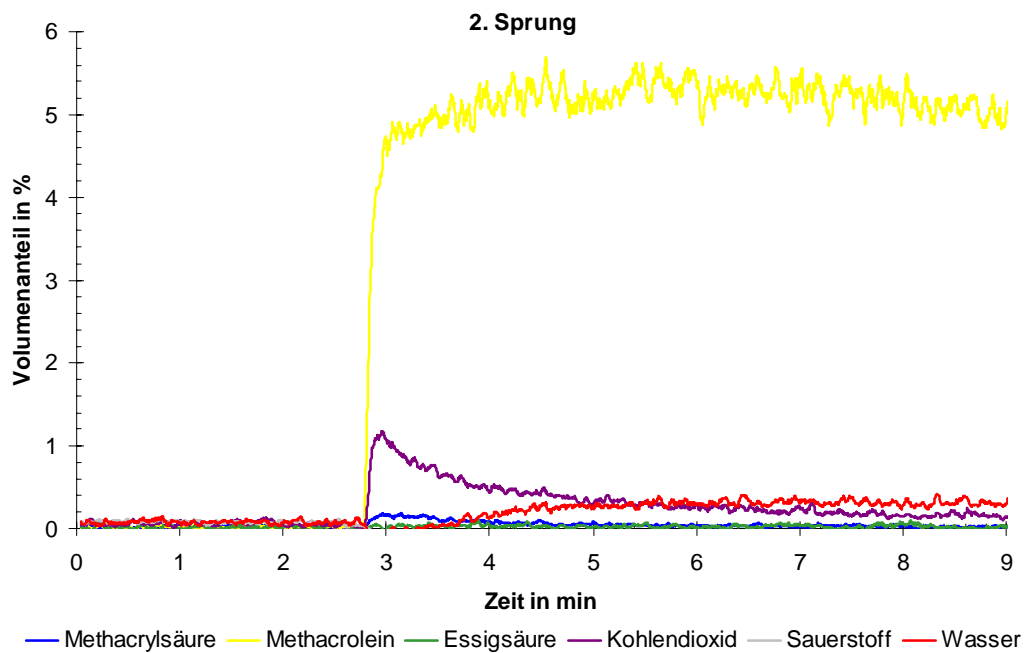
Abbildung 70: CPR an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$

Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 200 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 100 Vol.-% N_2 , $T = 320 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% MAC in N_2 , Temperatur: $320 \text{ }^\circ\text{C}$.

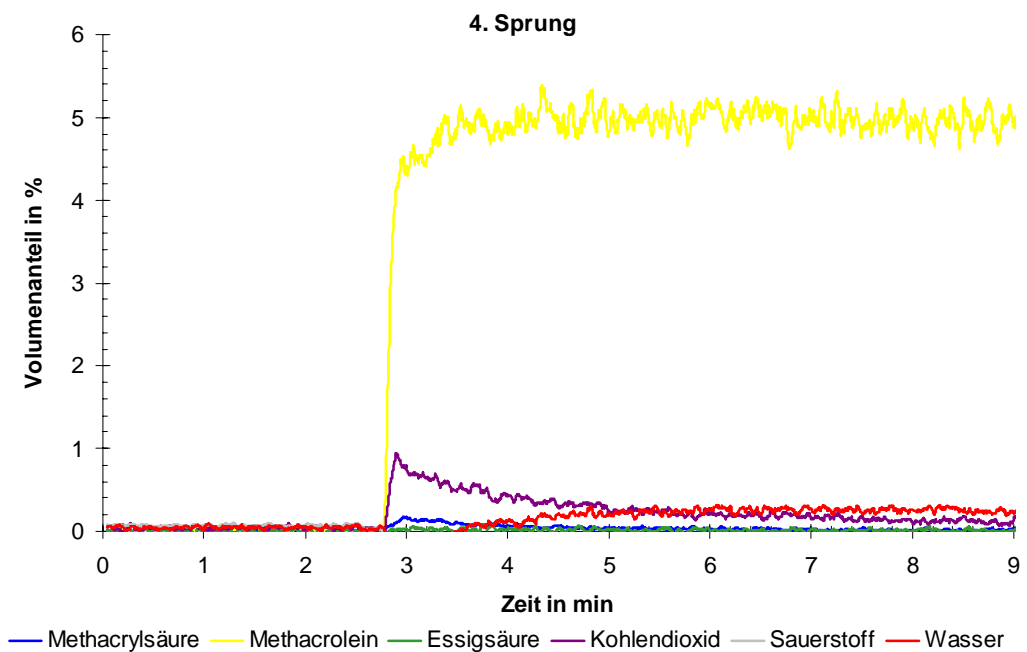
Von besonderem Interesse für die weiteren Messungen ist, wie sich das Verhalten der Reaktanten ändert, wenn konsekutive Sprünge mit zwischenzeitlichen Reoxidationen durchgeführt werden. Dabei werden unterschiedliche Vorbehandlungen bzw. Sprungbedingungen miteinander verglichen.

Zunächst wurde das Sprungverhalten mit Methacrolein bei verschiedenen Temperaturen ($T = 280, 320, 360$ und $400 \text{ }^\circ\text{C}$) bei gleicher Vorbehandlung (10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$) in vier aufeinander folgenden Sprüngen untersucht.

Stellvertretend für diese Messungen sind in Abbildung 71 und Abbildung 72 die Sprünge 2 und 4 dargestellt. Der Sprung 1 entspricht trotz anderer Vorbehandlung prinzipiell der Abbildung 70. Zwischen den Sprüngen erfolgt die Reoxidation unter den oben genannten Bedingungen.

Abbildung 71: CPR an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$

Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 210 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.-% MAC in N_2 , Temperatur: $320 \text{ }^\circ\text{C}$.

Abbildung 72: CPR an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$

Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 210 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.-% MAC in N_2 , Temperatur: $320 \text{ }^\circ\text{C}$.

Der Vergleich zwischen den Sprüngen 1 und 2 ergibt, daß die Aktivität des Katalysators deutlich absinkt. So fallen die Anfangssprunghöhen bei Sprung 2, insbesondere bei Kohlendioxid, niedriger aus als bei Sprung 1. Zwar ist die Selektivität bzgl. Methacrylsäure im zweiten Sprung besser, jedoch wird auch hier nur sehr wenig und für eine kurze Zeit die Säure gebildet. Der Verkokungsprozeß ist wiederum der bevorzugte Reaktionsweg bei steigendem Reduktionsgrad. Für den Verlauf der Wasserkurve gilt, daß die Readsorption die Detektion verzögert.

Der Aktivitätsabfall zwischen Sprung 2 und 4 ist wesentlich geringer als im vorherigen Vergleich. Das allgemeine Bild ändert sich jedoch nicht. Weiterhin wird nur wenig Methacrylsäure und mehr Kohlendioxid gebildet. Auch der Verkokungsprozeß tritt hier auf.

Insgesamt zeigt diese Sprungsequenz, daß es einen wesentlichen Aktivitätsunterschied zwischen dem ersten Sprung und den Folgesprüngen gibt. Zwar erhöht sich die Selektivität bzgl. Methacrylsäure, gleichwohl überwiegt die Umsetzung zu den Totaloxidationsprodukten. Vor allem wirkt sich der steigende Reduktionsgrad negativ auf die Bildung von Methacrylsäure aus und führt zum Verkoken des Festkörpers. Die Frage des Einflusses der Reaktionstemperatur auf das katalytische Verhalten wird im folgenden untersucht.

Werden die Reduktionssprünge bei 280 °C durchgeführt, so zeigt sich, daß die Aktivität über alle Sprünge abgesenkt wird. Das bedeutet, daß von den einzelnen Produkten bei den jeweiligen Sprüngen nicht so viel gebildet wird. Das oben beschriebene Verhalten zeigt sich auch bei diesen Untersuchungen, d.h., daß wieder ein drastischer Abfall bzgl. des Umsatzes zwischen dem Sprung 1 und 2 zu verzeichnen ist und dieser in den Folgesprüngen geringer ausfällt. Die Methacrylsäureantwort ist im vierten Sprung kaum noch zu erkennen, was die Aussage bekräftigt, daß diese Temperatur für einen katalytischen Prozeß zu niedrig ist.

Steigert man die Reduktionssprungtemperatur auf 360 °C, so ist dies mit einer Anhebung der Aktivität verbunden (siehe Abbildung 73). Es wird allerdings neben

der Selektivreaktion zur Säure auch die Nebenproduktbildung ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$) gesteigert.

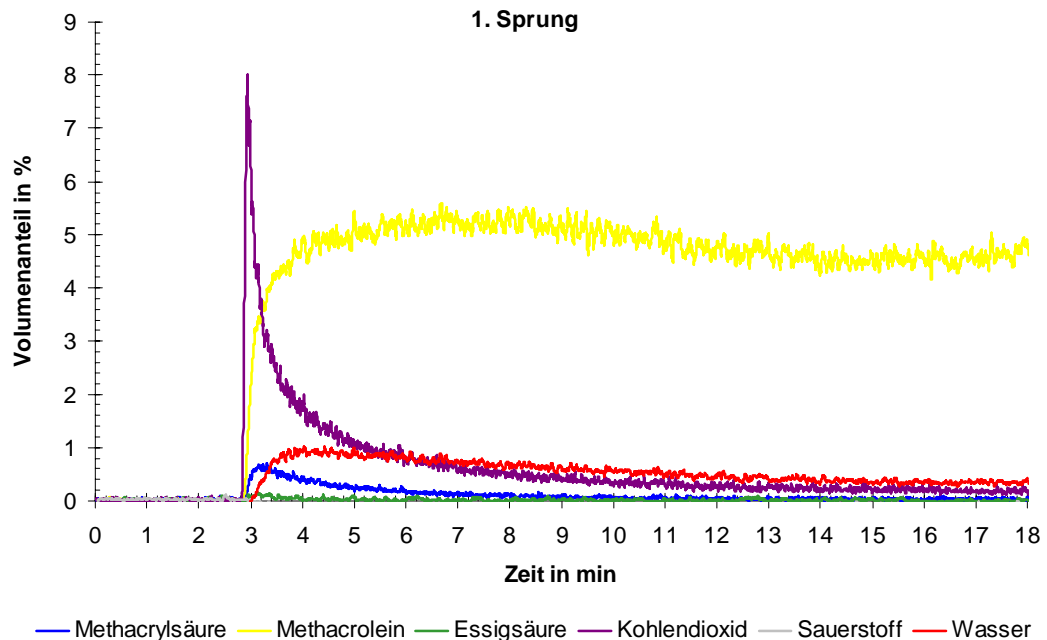


Abbildung 73: **CPR an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$**

Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 205 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.-% **MAC** in N_2 , Temperatur: $360 \text{ }^\circ\text{C}$.

Betrachtet man die Folgesprünge, dann zeigt sich besonders das Deaktivierungsverhalten des Katalysators. Die Abbildung 74 ist der vierte Sprung bei $360 \text{ }^\circ\text{C}$ wiedergegeben. Es fällt auf, daß die Säurebildung im Vergleich zum ersten Sprung abnimmt. Bei der Kohlendioxidkurve läßt sich feststellen, daß die gebildete Menge geringer ausfällt als im vierten Sprung bei $320 \text{ }^\circ\text{C}$ (siehe Abbildung 72). Das bedeutet, daß sich die Heteropolyverbindung bei diesen Temperaturen ($360 \text{ }^\circ\text{C}$) schon merklich unter Verlust der aktiven Spezies zersetzt.

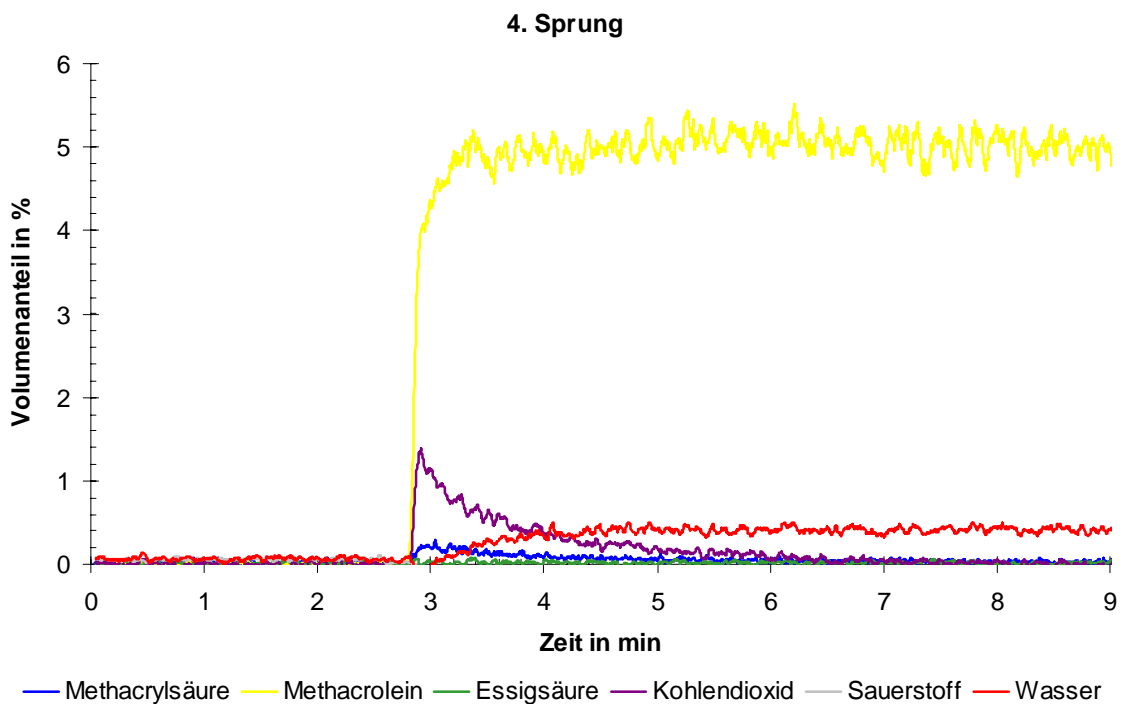


Abbildung 74: **CPR an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$**

Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 210 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.-% **MAC** in N_2 , Temperatur: $360 \text{ }^\circ\text{C}$.

Besonders ausgeprägt kann dieses Verhalten bei noch höheren Temperaturen ($400 \text{ }^\circ\text{C}$) beobachtet werden. So kann schon bei dem zweiten Sprung kaum noch Methacrylsäure detektiert werden (siehe Abbildung 75). Das bedeutet, daß die kurze Zeit des ersten Sprunges bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgereicht hat den Katalysator fast unselektiv bzgl. der Säure werden zu lassen. Dies bestätigt die Vermutung aus den TP-Untersuchungen, daß sich bei hohen Temperaturen die Heteropolyverbindung in die Oxide zersetzt und gleichzeitig an Selektivität bzgl. Methacrylsäure verliert.

Ob die allgemein niedrige Anfangsaktivität der Folgesprünge durch eine eventuell zu niedrige Reoxidationstemperatur bedingt ist, oder die Folge der Desaktivierung des Festkörpers, wird durch eine Variation der Temperatur bei der Reoxidation untersucht.

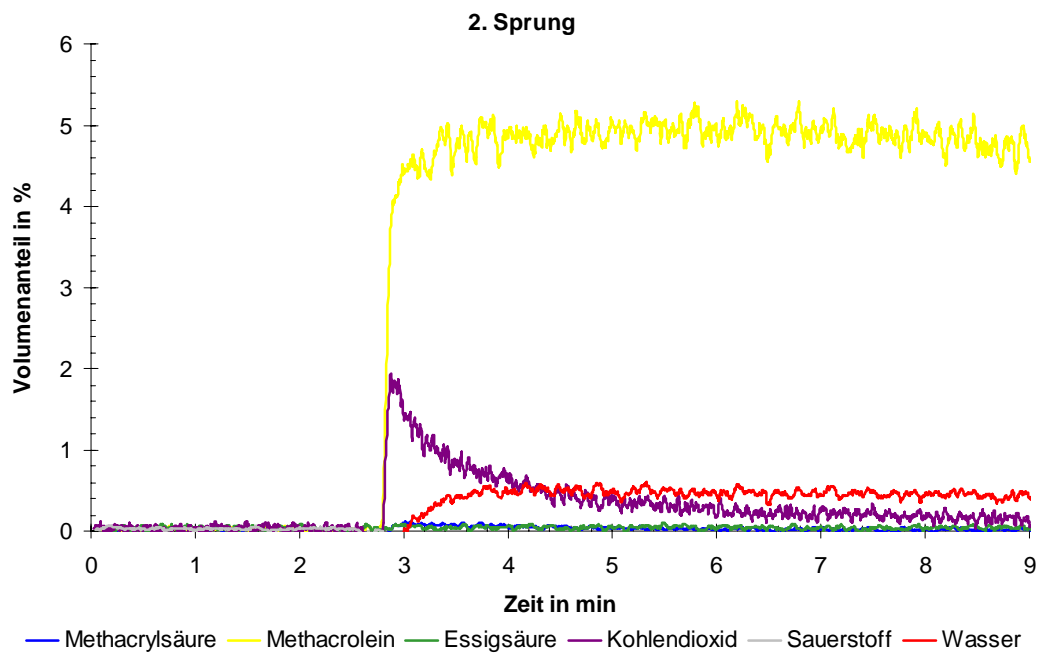


Abbildung 75: CPR an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$

Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 207 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** in N_2 , Temperatur: $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Sprungfolge bei $320 \text{ }^\circ\text{C}$ mit der Reoxidationstemperatur $350 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt, daß der Aktivitätsabfall bei den Totaloxidationsprodukten und Methacrylsäure etwas geringer ausfällt (siehe in 8.3: Abbildung 143 und Abbildung 144). Es ändert sich jedoch nichts im bereits beschriebenen Verhalten. Das heißt, daß die erhöhte Temperatur bei der Reoxidation keine Selektivitätsverbesserung bzgl. Methacrylsäure mit sich bringt.

Wird die Reoxidationstemperatur auf $400 \text{ }^\circ\text{C}$ gesteigert, zeichnen sich zwei Aspekte ab. Zum einem wird keine Veränderung bei den festgestellten Trends beobachtet und zum anderen desaktiviert der Katalysator nicht so stark, wie bei dem Reduktionssprung mit Methacrolein bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (vergleiche Abbildung 76 und Abbildung 75). Das bedeutet, daß bei gleicher Temperatur die reduktive Atmosphäre die Zersetzung der Heteropolyverbindung mehr begünstigt als eine Behandlung unter Sauerstoff. Insgesamt zeigt sich aber auch, daß eine Anhebung der Temperatur der Reoxidation keine Veränderung des Kohlendioxid/Methacrylsäure-Verhältnisses zu Gunsten der Säure bewirkt. Die festgestellte geringere

Aktivität in den Folgesprüngen im Vergleich zum ersten Sprung ist daher auf eine Desaktivierung des Katalysators zurückzuführen.

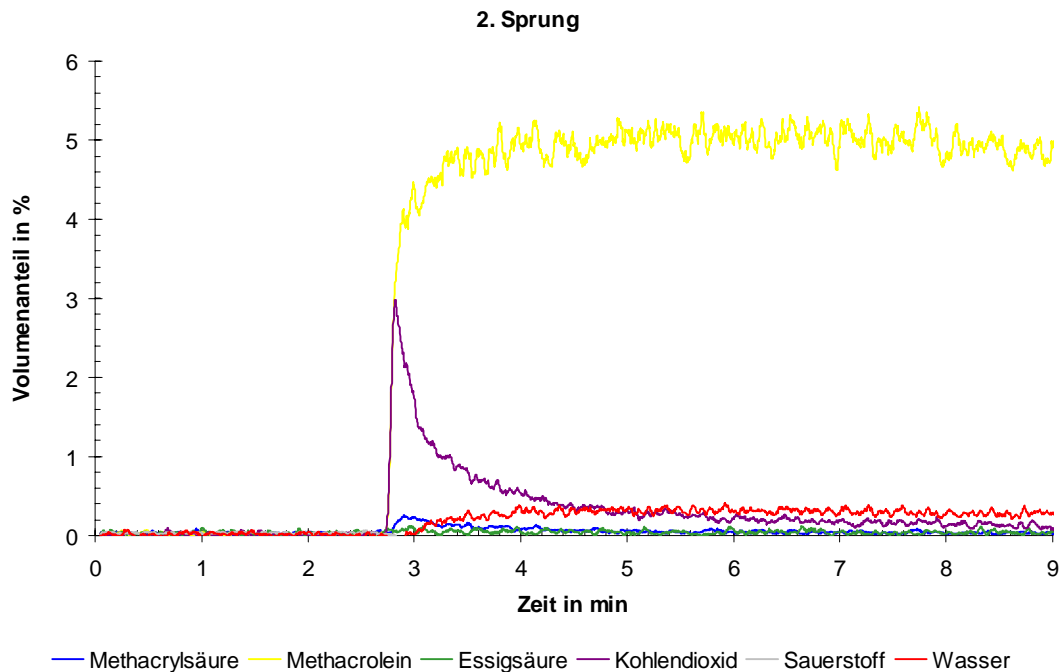
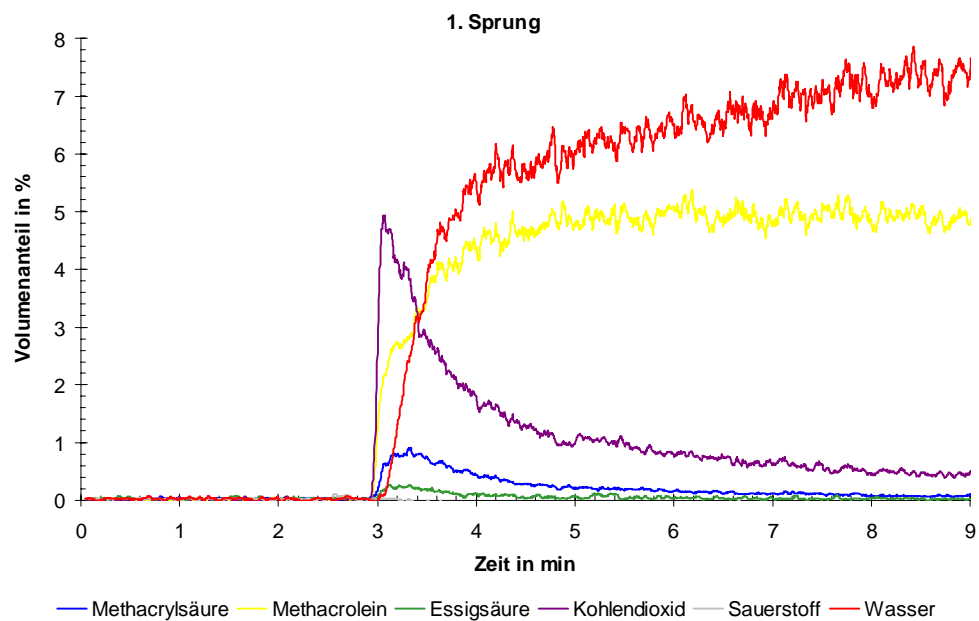


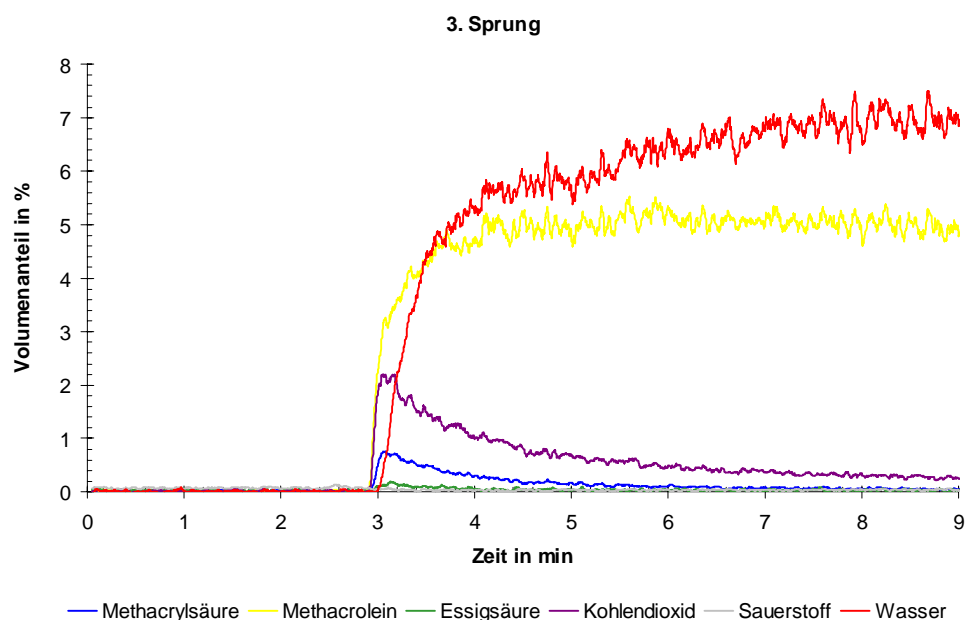
Abbildung 76: **CPR an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$**

Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 207 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** in N_2 , Temperatur: $320 \text{ }^\circ\text{C}$.

Der unter 3.4.1.3 beschriebene Wassereffekt bei Heteropolyverbindungen, lässt sich auch in Abbildung 77 Abbildung 78 und wiedererkennen. Dazu wurden der Vorbehandlung mit Sauerstoff und dem Reduktionssprung jeweils Wasser hinzugegeben. Es zeigt sich, daß die Aktivität des Katalysators deutlich zunimmt. Zwar sinkt diese in den Folgesprüngen wieder ab, aber der Abfall fällt wesentlich geringer aus als bei den Versuchen ohne Wasserzusatz. Besonders wird durch das Wasser die Methacrylsäurebildung unterstützt. Die gesteigerte Aktivität lässt sich auch aus der nun detektierbaren Essigsäure ablesen, die in der vorangegangenen Experimenten jeweils an der Nachweisgrenze lag. Insgesamt wird die Tatsache bestätigt, daß für die Methacroleinumsetzung zu Methacrylsäure die Beigabe von Wasser sich förderlich für die Selektivreaktion zur Säure auswirkt.

Abbildung 77: CPR an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$

Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 210 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 + 6,25 Vol.-% H_2O in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** + 6,25 Vol.-% H_2O in N_2 , Temperatur: $320 \text{ }^\circ\text{C}$.

Abbildung 78: CPR an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$

Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 205 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 + 6,25 Vol.-% H_2O in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** + 6,25 Vol.-% H_2O in N_2 , Temperatur: $320 \text{ }^\circ\text{C}$.

Der Wechsel des Sondenmoleküls von Methacrolein zu **Acrolein** und die daraus resultierenden Änderungen werden im folgenden dargestellt. In Abbildung 79 ist der erste Sprung mit Acrolein an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ wiedergegeben. Im direkten Vergleich zu dem Methacroleinexperiment (siehe Abbildung 70) wird bei dem Acroleinversuch mehr Säure gebildet. Des weiteren wird weniger Kohlendioxid registriert. Besonders mit steigendem Reduktionsgrad des Festkörpers nimmt das Verhältnis Acrylsäure/Kohlendioxid zu.

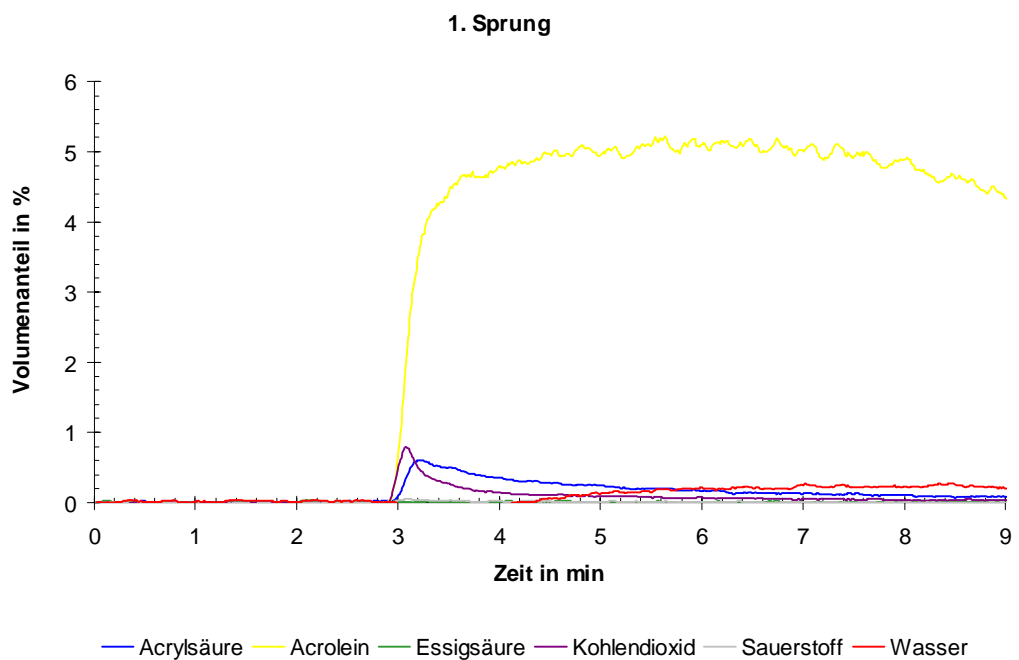


Abbildung 79: **CPR an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$**

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 , Temperatur: $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ein weiterer Unterschied zu den Versuchen mit dem Sondenmolekül Methacrolein wird in den Folgesprüngen deutlich. So nimmt die Aktivität bzgl. Acrylsäure kaum ab, während die Kohlendioxidkurve merklich abfällt. Das heißt, daß der Desaktivierungsprozeß des Festkörpers eine Selektivitätssteigerung bzgl. der Säure bewirkt. Der Grund dafür könnten die im Zersetzungsprozeß gebildeten Oxide der Metalle sein, wie es sich bereits bei der TP-Reaktion mit Acrolein (siehe 5.1.1.2)

herauskristallisiert hat. Dabei handelt es sich noch nicht um die Reinoxide, sondern um gemischte Phasen, die katalytisch aktiv sind.

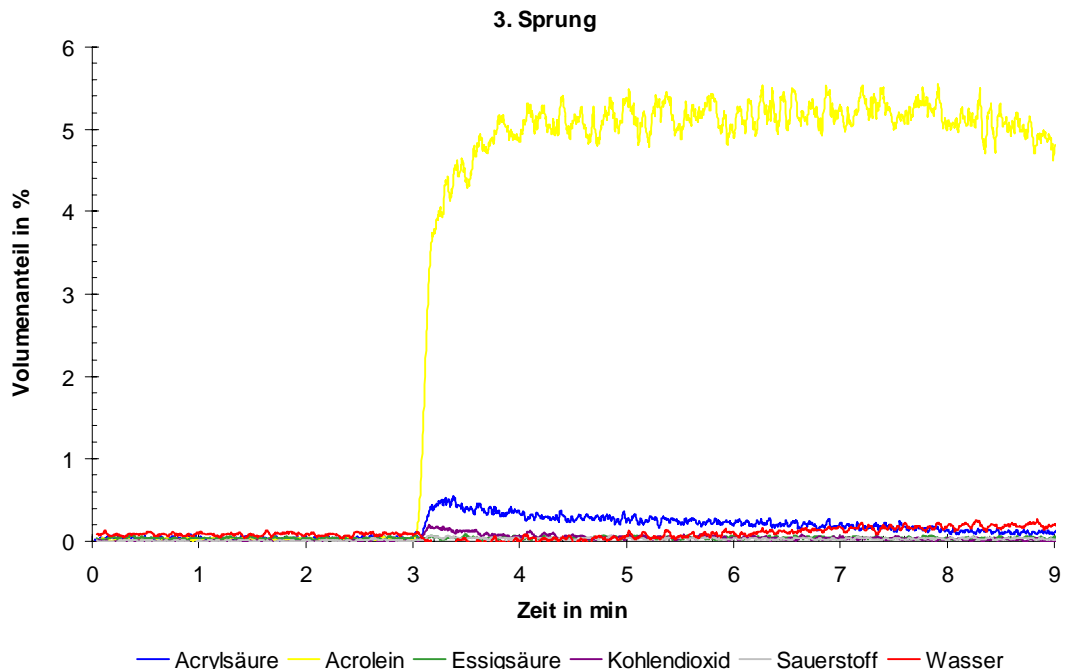
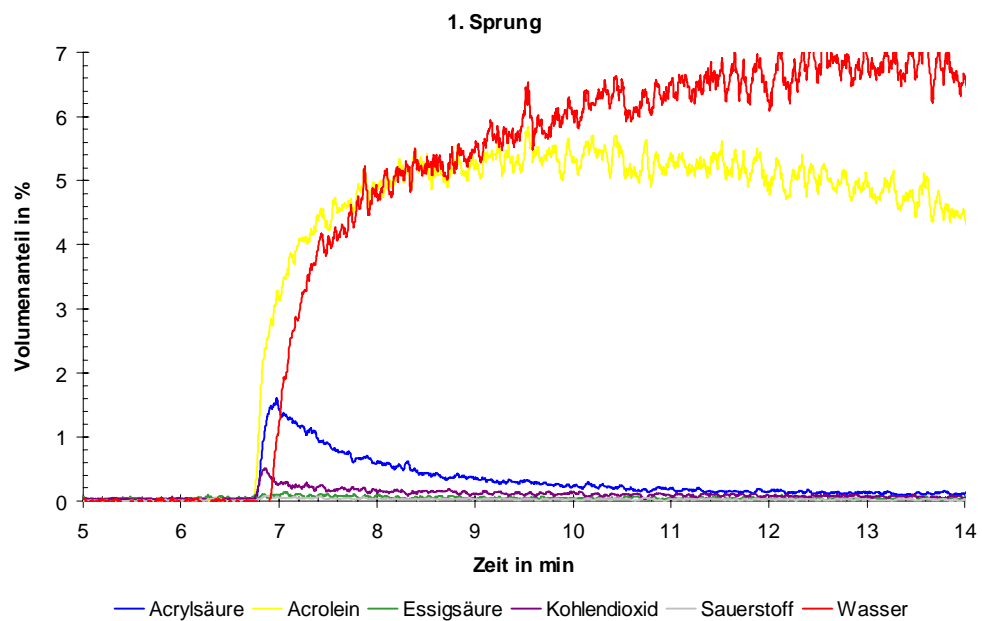


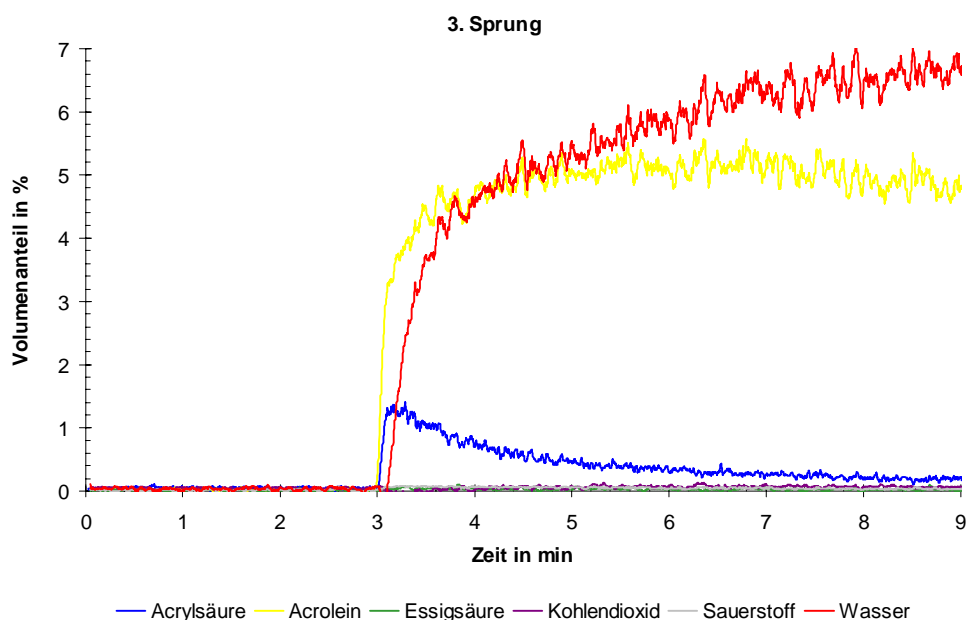
Abbildung 80: **CPR an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$**

Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 210 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 , Temperatur: $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Um dem Prozeß der Zersetzung entgegen zu wirken wird den folgenden Reduktionssprüngen mit Acrolein wieder Wasser zugegeben (siehe Abbildung 81 und Abbildung 82). Ähnlich wie bei den Methacroleinversuchen zeigt sich zum einem eine Aktivitätssteigerung, besonders für die Säurebildung, und zum anderem findet eine Absenkung der Desaktivierung statt. Das heißt, daß auch hier die Wasserzugabe einen unterstützenden Effekt auf die katalytische Umsetzung besitzt.

Abbildung 81: CPR an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$

Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 204 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 + 6,25 Vol.-% H_2O in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **ACR** + 6,25 Vol.-% **H_2O** in N_2 , Temperatur: $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Abbildung 82: CPR an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$

Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 204 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 + 6,25 Vol.-% H_2O in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **ACR** + 6,25 Vol.-% **H_2O** in N_2 , Temperatur: $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Der festgestellte Abfall der Aktivität in den Folgesprüngen stellt einen Einfahrvorgang des Katalysators dar. Die Höhe der Desaktivierung läßt sich mit Wasser verringern, aber nicht verhindern. Gleichzeitig wird die Selektivität bzgl. der Säuren aus den entsprechenden Aldehyden gesteigert. Zurückgeführt werden kann dieses auf die bereits beschriebene Erhöhung der Stabilität der Heteropolyverbindung und auf eine positive Beeinflussung der Säurebildung durch den Wasserzusatz (siehe 3.4.1.3).

5.1.2 $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}] + \text{CuSb}_2\text{O}_6$

Der Einfluß von CuSb_2O_6 auf das katalytische Verhalten von $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ wird im folgenden untersucht. Dazu wird der Heteropolyverbindung das Mischoxid mechanisch hinzugegeben und anschließend nachkalziniert. Die Verwendung von CuSb_2O_6 erscheint deshalb hier als besonders geeignet, da an ähnlichen Festkörperverbindungen ($\text{Cs}_{1,99}\text{Cu}_{0,5}\text{P}_2\text{Mo}_{12}\text{V}_{1,02}\text{O}_x$) mit diesem Zusatz bereits gute Ergebnisse bzgl. Methacroleinumsatz und Säureselektivität erzielt wurden [136].

5.1.2.1 *TP-TG-DTA (N_2) an $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}] + \text{CuSb}_2\text{O}_6$*

Das Zersetzungsverhalten der Proben in Stickstoff wird mit Hilfe der TP-Desorption untersucht. In Abbildung 83 sind die relativen Massenverluste (TG %) und die DTA-Signale für die verschiedenen Heteropolyverbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

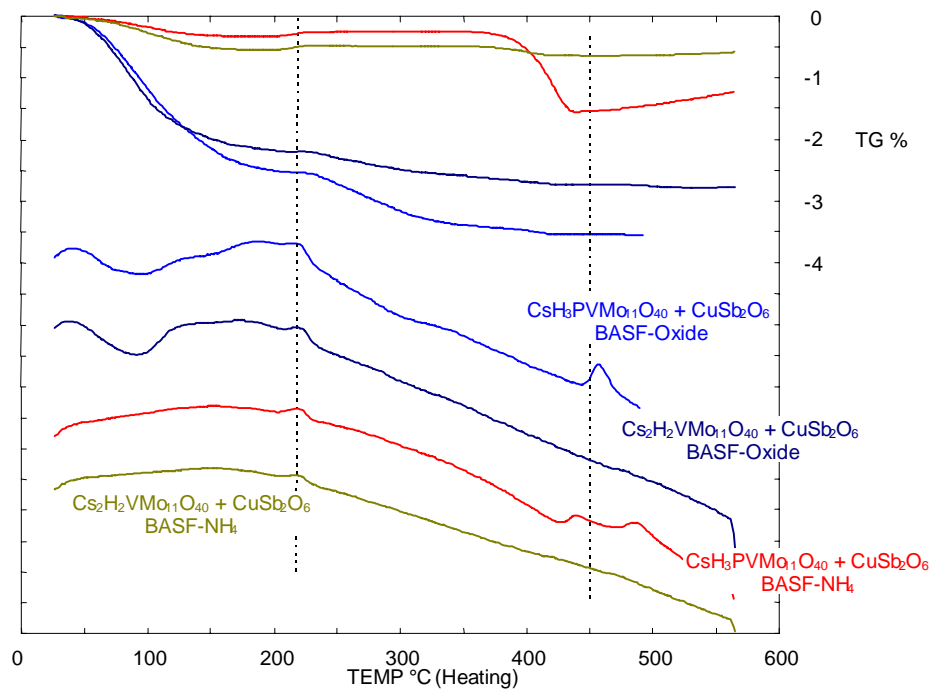


Abbildung 83: TP-TG-DTA an $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$

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} .

Vergleicht man diese Darstellung mit Abbildung 51 und Abbildung 52, dann fällt auf, daß sich die entsprechenden Kurven (gleicher Precursor, gleiche Stöchiometrie usw.) sehr ähnlich sind. Das heißt, daß z.B. der Grad der Wasserabgabe unabhängig davon ist ob CuSb_2O_6 hinzugegeben wurde oder nicht. Auch liegen die Peaks der DTA-Kurven bei den gleichen Temperaturen. Zusätzliche Peaks wurden bei den Proben mit dem Metalloxidzusatz nicht gefunden. Somit wird das Zersetzungsverhalten der Katalysatoren durch die Zugabe von CuSb_2O_6 nicht beeinflusst.

5.1.2.2 TP-Reaktion an $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}] + \text{CuSb}_2\text{O}_6$

Inwiefern sich die katalytischen Parameter durch den Zusatz ändern, wird anhand der TP-Reaktion getestet. Dazu werden die Proben jeweils mit einer Reaktions-

mischung eingefahren (5 Vol.-% **Methacrolein** + 6,25 Vol.-% Wasser + 15 Vol.-% Sauerstoff, $T = 320\text{ °C}$, $t = 600\text{ min}$) und anschließend der Temperaturrampe unterworfen. Die Kurven werden wie in 5.1.1.2 erläutert ausgewertet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 25 zusammengefaßt. Die relative Selektivität bzgl. Methacrylsäure ist für die direkte Vergleichbarkeit auf die Verbindung $\text{H}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ vom FHI wie in Tabelle 23 bezogen.

Tabelle 25: Relative Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure für $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$, $U = 20\%$, $S(\text{H}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}], \text{FHI}) = 100$, Abweichungen: $U = \pm 1\%$, $S = \pm 4$, $T = \pm 3\text{ °C}$.

Katalysator	BASF-Oxide	BASF-Oxide + CuSb_2O_6	BASF- NH_4^+	BASF- NH_4^+ + CuSb_2O_6
$\text{CsH}_3[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$	96 $T = 320\text{ °C}$	106 $T = 325\text{ °C}$	109 $T = 320\text{ °C}$	109 $T = 315\text{ °C}$
$\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$	116 $T = 335\text{ °C}$	100 $T = 340\text{ °C}$	112 $T = 320\text{ °C}$	96 $T = 315\text{ °C}$

Es zeigt sich, daß so gut wie keine Steigerung bzgl. Methacrylsäure durch den Zusatz erzielt wird. Es stimmen auch die Temperaturen überein, bei denen der Umsatz bzgl. Methacrolein von 20 % erreicht wird. Das bedeutet, daß CuSb_2O_6 keinen Einfluß auf den katalytischen Zyklus ausübt. Aus diesem Grunde wurde auf detailliertere Untersuchungen verzichtet, da keine neuen Erkenntnisse erwartet werden können.

5.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse an $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$

Die transienten Untersuchungen an den Heteropolyverbindungen haben gezeigt, daß $\text{Cs}_3\text{H}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ zwar die stabilste Form darstellt, jedoch gleichzeitig die niedrigste Selektivität bzgl. Methacrylsäure aufweist. Die Verbindung $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ stellt das Optimum hinsichtlich Selektivität und Stabilität dar.

Der Vergleich zwischen Acrolein und Methacrolein ist geprägt durch einen deutlich Aktivitäts- und Selektivitätsunterschied. So liegen die Acroleinabreaktionsgeschwindigkeiten bis zu dem Faktor zwei höher als bei Methacrolein. Gleiches gilt für die Selektivitäten bzgl. der Säuren.

Das Desorptionsverhalten der Aldehyde und Säuren weist darauf hin, daß Methacrylsäure stärker an den Festkörper adsorbiert als die anderen Sondenmoleküle.

Die Aktivierung von Katalysatorsauerstoff wurde mit Hilfe der TP-Reduktion getestet. Die Messungen zeigen im Falle von Methacrolein, daß ohne Gasphasensauerstoff keine Methacrylsäure gebildet wird. Mögliche Gründe dafür könnten eine mangelnde Aktivierung des Sauerstoffes durch den Aldehyd oder eine Blockierung der Reaktionszentren sein. Der Weg zu den Totaloxidationsprodukten ist dagegen nicht gehindert. Bei Acrolein wird neben Kohlendioxid und Wasser auch Acrylsäure detektiert. Das heißt, daß dieser Aldehyd in der Lage ist den Festkörpersauerstoff selektiv zu aktivieren.

In den TP-Oxidationsspektren ist der Abbrand von irreversibel adsorbierten Spezies zu beobachten. Es ergibt sich, daß die größte Kohlendioxidentwicklung bei einer Vorbehandlung mit Methacrolein registriert wird. Wird die CO₂-Kurve in C_i-Äquivalente umgerechnet, so errechnen sich die adsorbierten Mengen von Methacrylsäure und Acrolein auf etwa $\frac{1}{4}$ von Methacrolein. Die TP-Untersuchungen weisen auf vier Temperaturen hin, bei denen katalytische Besonderheiten auftreten. So findet unter 300 °C kaum ein Umsatz der Aldehyde statt. Bei ca. 320 °C treten die höchsten Selektivitäten bzgl. der Säuren auf, während mit steigender Temperatur die Aktivität zunimmt. Ab 350 °C kann jedoch bereits die Zersetzung der Heteropolyverbindungen in die Oxide (gemischte Phasen) beobachtet werden.

Die Dynamik des Reduktionsprozesses wurde anhand von CP-Sprüngen eruiert. Es zeigt sich, daß der Katalysator einer Desaktivierung unterliegt, die durch Wasser-

zugabe zwar gemildert werden kann, aber diese nicht verhindert. Die Selektivität bzgl. der Säuren wird durch diesen Zusatz gesteigert. Eine Variation der Temperatur, bei welcher der Reduktionssprung durchgeführt wurde, brachte keine Änderung im prinzipiellen Reaktionsverhalten. Dieses ist dadurch geprägt, daß die Aktivität im ersten Sprung höher ausfällt als in den Folgesprüngen. Wiederum ist es das Acrolein, daß den Katalysatorsauerstoff mehr zu aktivieren vermag als das Methacrolein. Vor allem bei steigendem Reduktionsgrad überwiegt bei Acrolein die Säurebildung, während im Falle von Methacrolein der Weg zu den Totaloxida-tionsprodukten bevorzugt ist. Werden zu hohe Temperaturen gewählt (≥ 360 °C) wird die Desaktivierung beschleunigt, so daß eine kurze Reduktionszeitspanne ausreicht, den Katalysator völlig unselektiv bzgl. der Säure werden zu lassen. Mit der Anhebung der Reoxidationstemperatur wurde eine leichte Steigerung der Aktivität erzielt. Weiterhin fiel in den CP-Untersuchungen auf, daß die oxidative Atmosphäre den Festkörper mehr zu stabilisieren vermag, als bei gleicher Temperatur eine reduktive.

Wird den Heteropolyverbindungen CuSb_2O_6 hinzugefügt, dann ergeben sich keine Änderung in den TP-TG-DTA-Spektren. Das heißt, daß diese Zugabe keine strukturellen Einflüsse auf die Heteropolyverbindungen bewirkt. Des weiteren zeigen die TP-Reaktionsuntersuchungen, daß auch hier keine Unterschiede zu den Messungen ohne Zusatz zu registrieren sind. Somit ergibt sich, daß diese Verbindungsgruppe (inkl. CuSb_2O_6) keine Verbesserung der Gesamtsituation hervorruft.

5.2 Mischoxide

Bei den Untersuchungen an den Mischoxiden wurden verschiedene Zusätze und Elementstöchiometrien hinsichtlich ihrer katalytischer Auswirkungen geprüft. Die Auswahl der Promotoren baut dabei jeweils auf den vorangegangenen Ergebnissen im Sinne eines *rational catalysts designs* auf.

5.2.1 $\text{Mo}_9\text{V}_a\text{W}_{1,2}\text{O}_x$

Angelehnt an technische Acrylsäurekatalysatoren wurde die Vanadium-Variation ($a = 1 - 9$) hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit als Basissystem für die Methacrylsäuresynthese aus Methacrolein getestet.

5.2.1.1 TP-TG-DTA (N_2) an $\text{Mo}_9\text{V}_a\text{W}_{1,2}\text{O}_x$

Das Zersetzungsverhalten dieser Mischoxide wurde mit Hilfe der TP-TG-DTA-Messungen untersucht. In Abbildung 84 sind die relativen Massenänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur unter einer Stickstoffatmosphäre dargestellt.

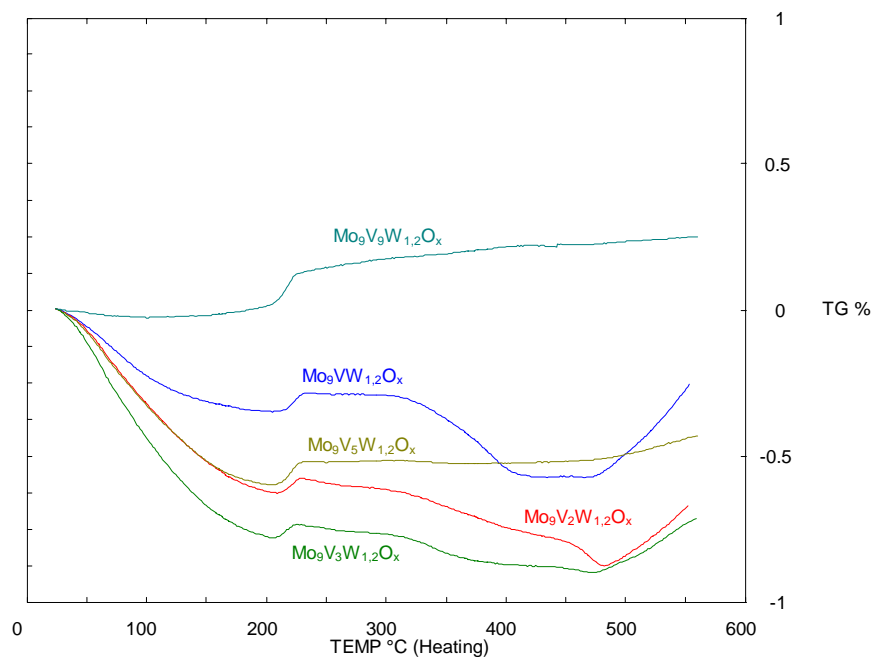


Abbildung 84: **TP-TG an $\text{Mo}_9\text{V}_a\text{W}_{1,2}\text{O}_x$**

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

Es ist zu sehen, daß ein gewisser Trend als Funktion vom V-Gehalt vorliegt. Ähnlich den Heteropolyverbindungen wird zuerst adsorbiertes Wasser bis ca.

200 °C abgegeben. Bei 225 °C erfolgt eine geringfügige Massenzunahme, an die sich ein Prozeß anschließt, der mit steigendem Vanadiumanteil von einer Massenabnahme in eine Zunahme umschlägt. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte bislang noch gefunden werden. Der Anstieg, der am Ende der Temperaturrampe auftritt (ab 470 °C), muß hingegen auf einen minimalen Restgehalt an Sauerstoff im Gasstrom zurückgeführt werden, welcher den Katalysator wieder hochoxydiert [132]. Auffällig ist, daß nur die ersten drei Glieder ($V_1 \rightarrow V_3$) den Prozeß aufweisen, während bei $\text{Mo}_9\text{V}_5\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ dieser nur ansatzweise und bei $\text{Mo}_9\text{V}_9\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ gar nicht zu erkennen ist.

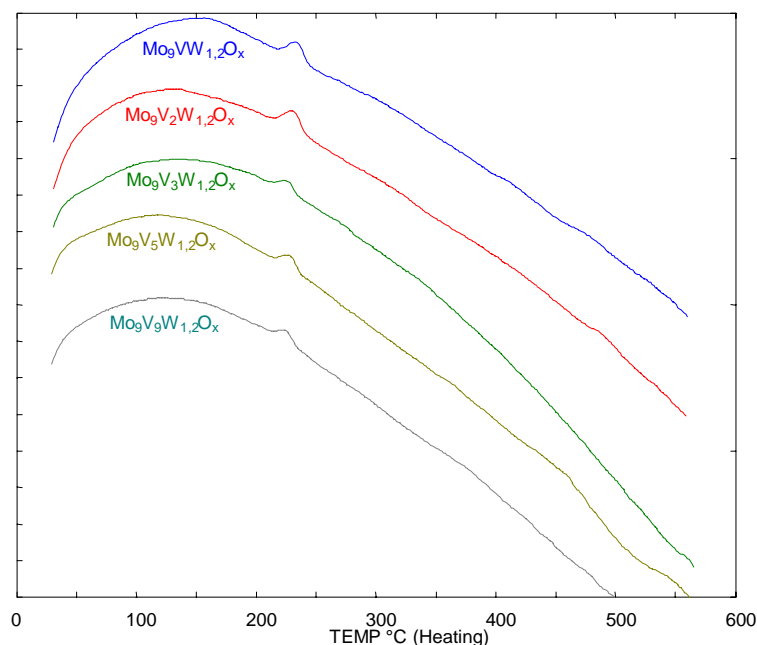


Abbildung 85: TP-DTA an $\text{Mo}_9\text{V}_a\text{W}_{1,2}\text{O}_x$

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

Die in Abbildung 85 dargestellten DTA-Kurven zeigen so gut wie keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Katalysatoren auf. Allen gemeinsam ist der exotherme Prozeß bei ca. 225 °C. Einer Phasenumwandlung kann dieser nicht eindeutig zugeordnet werden, da gleichzeitig eine Massenänderung zu verzeichnen ist. Zur Klärung wären weitere strukturelle Untersuchungen nötig.

5.2.1.2 TP-Reaktion an $\text{Mo}_9\text{V}_a\text{W}_{1,2}\text{O}_x$

Zur Evaluierung des Aktivitäts/Selektivitätsverhaltens der Vanadium-Variation wurden die Katalysatoren wie in Kapitel 5.1.1.2 getestet und ausgewertet. In Abbildung 86 ist stellvertretend für alle TP-Reaktionsuntersuchungen (**Methacrolein**) das Spektrum für $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ dargestellt.

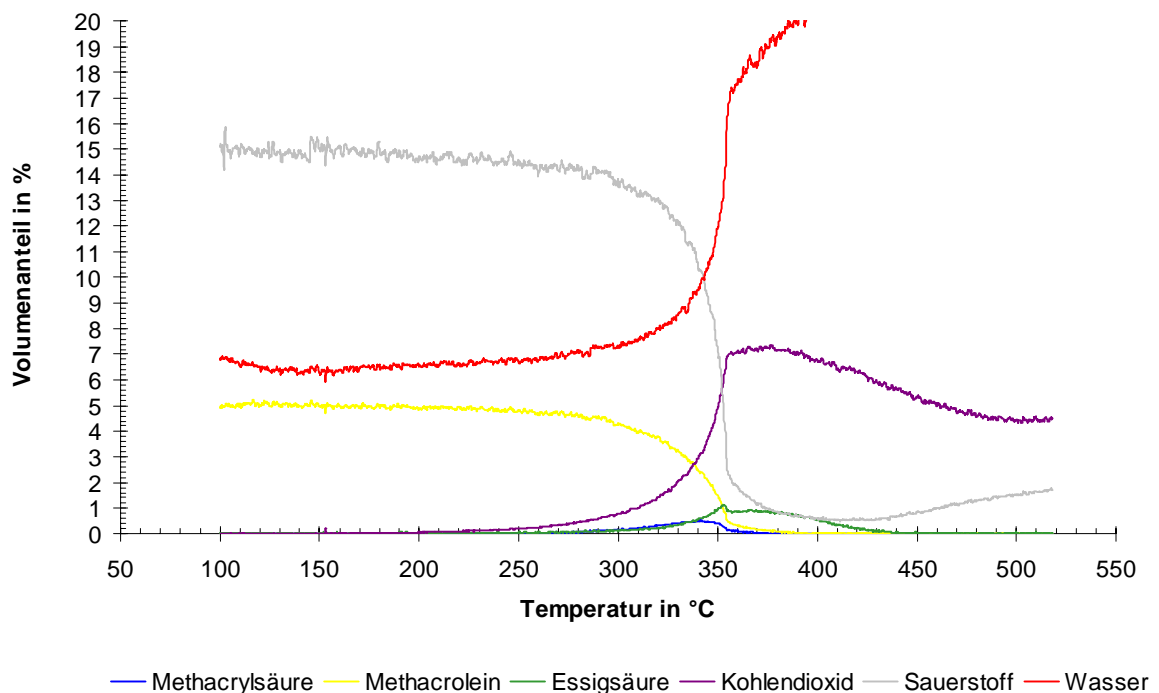


Abbildung 86: **TPReac. an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$**

Einwaage: 200 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 5 Vol.-% MAC + 15 Vol.-% O_2 + 6,25 Vol.-% H_2O in N_2 , $T = 320 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 360 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** + 15 Vol.-% O_2 + 6,25 Vol.-% H_2O in N_2 , Heizrate: 5 K min^{-1} .

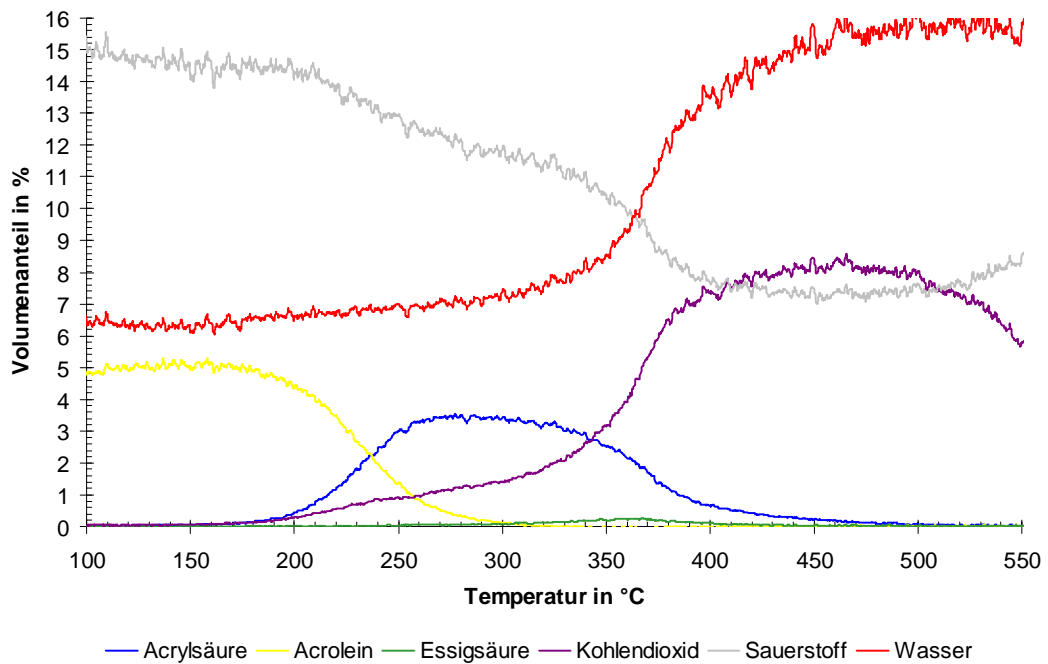
Werden die relativen Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure wieder bei einem Umsatz von 20 % bestimmt, ergibt sich für die Katalysatorserie mit verschiedenen Vanadiumgehalten folgendes Bild (siehe Tabelle 26). Als Bezugspunkt für die relative Selektivität wurde die Verbindung $\text{Mo}_9\text{VW}_{1,2}\text{O}_x$ gewählt.

Tabelle 26: Relative Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure für $\text{Mo}_9\text{V}_a\text{W}_{1,2}\text{O}_x$, $U = 20\%$, $S(\text{Mo}_9\text{VW}_{1,2}\text{O}_x) = 100$, Abweichungen: $U = \pm 1\%$, $S = \pm 4$, $T = \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$.

	$\text{Mo}_9\text{VW}_{1,2}\text{O}_x$	$\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$	$\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$	$\text{Mo}_9\text{V}_5\text{W}_{1,2}\text{O}_x$	$\text{Mo}_9\text{V}_9\text{W}_{1,2}\text{O}_x$
Rel. S.	100	108	108	91	78
T / $^\circ\text{C}$	310	310	310	310	330

Es zeigt sich, daß es ein Maximum für die Selektivität bzgl. Methacrylsäure bei $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ gibt. Für die weiteren Untersuchungen wurde der Katalysator mit der höchsten Selektivität herangezogen. Da sich $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ in dieser Hinsicht entsprechen, wurde willkürlich der Erste ausgewählt.

Die TP-Reaktion mit dem Sondenmolekül **Acrolein** an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ ist in Abbildung 87 wiedergegeben. Trotz verringerter Katalysatoreinwaage ist die Aktivität von Acrolein so groß, daß schon bei moderaten Temperaturen ein Umsatz nahe 100 % erreicht wird. Des weiteren wird Acrylsäure sehr selektiv über einen weiten Temperaturbereich gebildet. Die höhere Aktivität und Selektivität bei dem Acroleinversuch gegenüber den Methacroleinuntersuchungen zeigt sich auch in stationären Experimenten (siehe Abbildung 88). So wurden in Abhängigkeit des Aldehydpartialdruckes die Abreaktionsgeschwindigkeiten der Aldehyde gemessen, die bis um den Faktor 16 auseinander lagen [94]. Der Selektivitätsunterschied zwischen den beiden Säurebildungen läßt sich an dem Verhältnis der Abreaktionsgeschwindigkeiten von Aldehyd zu Säure zeigen. Je schneller der Aldehyd abreagiert und je niedriger die Folgereaktionsgeschwindigkeit der Säure ist ($\text{MAS} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), desto selektiver verläuft die Umsetzung. Voraussetzung ist allerdings, daß eine eventuelle Parallelreaktion ($\text{MAC} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) quantitativ keine entscheidende Rolle spielt.

Abbildung 87: TPReac. an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$

Einwaage: 49 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **ACR** + 15 Vol.-% O_2 + 6,25 Vol.-% H_2O in N_2 , Heizrate: 5 K min^{-1} .

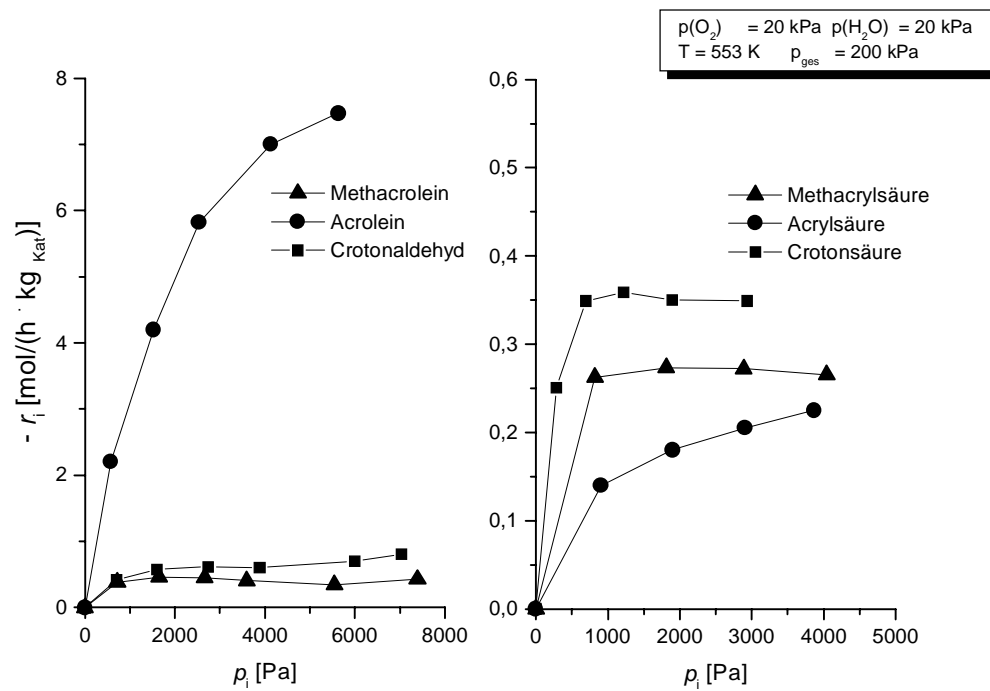


Abbildung 88: Vergleich der Verbrauchsgeschwindigkeiten für verschiedene Aldehyde und Säuren an $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ [94].

5.2.1.3 TP-Desorption an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$

Für die Sorptionsuntersuchungen wurde der Festkörper mit den Sondenmolekülen bei niedrigen Temperaturen belegt und anschließend die Temperaturrampe unter Stickstoff gestartet.

Das Ergebnis für die Vorbelegung mit **Methacrolein** ist in Abbildung 89 dargestellt.

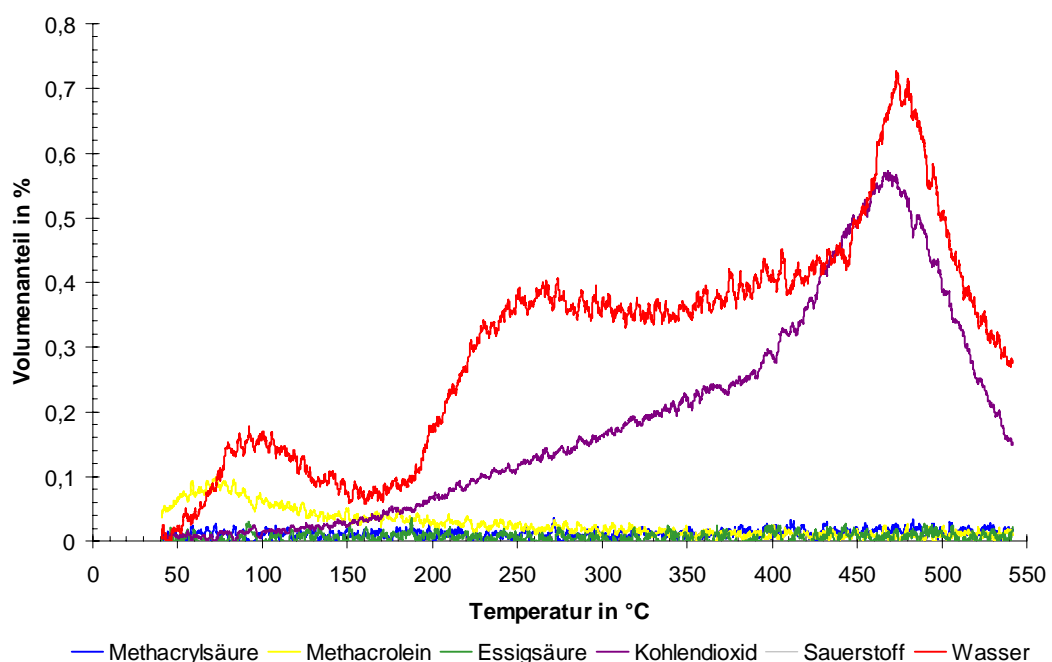


Abbildung 89: TPD an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$

Einwaage: 301 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 300 \text{ °C}$, $t = 60 \text{ min}$, anschließend 5 Vol.-% **MAC** in N_2 , $T = 30 \text{ °C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 100 Vol.-% N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Zu sehen ist, daß Methacrolein bis ca. 300 °C desorbiert. Die Wasserkurve läßt sich in drei Abschnitte einteilen. Die erste Wasserabgabe erfolgt im Bereich $50 - 170 \text{ °C}$ und läßt sich vermutlich auf einen Adsorptionsprozeß von Methacrolein zurückführen, bei dem durch eine Wasserstoffübertragung Wasser freigesetzt wird. Die anderen beiden Peaks rühren von der Totaloxidation der irreversiblen Adsorbate her. Dies wird aus der Bildungskurve von Kohlendioxid deutlich. Der

Peak bei 470 °C in den Verläufen von Wasser und Kohlendioxid scheint auf eine Umwandlung des Festkörpers unter Sauerstofffreisetzung hinzudeuten. Methacrylsäure konnte nicht detektiert werden.

Wird das Mischoxid mit **Methacrylsäure** vorbeladen, erhält man für das TP-Desorptionsspektrum die Abbildung 90.

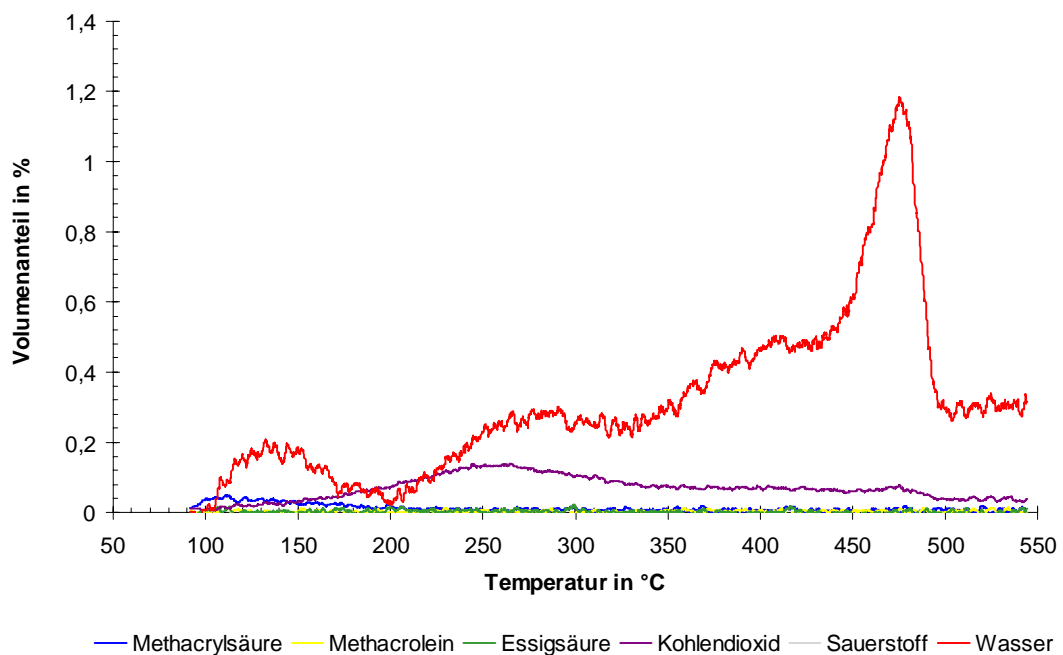


Abbildung 90: TPD an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$

Einwaage: 303 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 300 \text{ °C}$, $t = 60 \text{ min}$, anschließend 2,5 Vol.-% **MAS** in N_2 , $T = 80 \text{ °C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 100 Vol.-% N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Bei niedrigen Temperaturen wird die Desorption von Methacrylsäure beobachtet ($\rightarrow 200 \text{ °C}$). Zu erkennen sind auch die drei Peaks (+ eine Schulter) in der Wasserkurve, wie es schon beim Methacroleinexperiment zu sehen ist. Vergleicht man allerdings die Kohlendioxidkurven, dann erkennt man, daß der Peak bei 470 °C sehr gering ausfällt, während er bei Wasser deutlich vorhanden ist. Vermutlich wird nur wenig Methacrylsäure irreversibel an den Katalysator gebunden, dies muß aber mit der TP-Oxidation überprüft werden.

Durch den Austausch des Sondenmoleküls zu **Acrolein** ergeben sich einige Unterschiede zu Abbildung 89. So ist in Abbildung 91 erkennbar, daß zu Beginn der Temperaturrampe wesentlich mehr Acrolein desorbiert. Des weiteren wird Acrylsäure über einen weiten Temperaturbereich detektiert ($T = 100 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$). Ansonsten zeigen sich auch Gemeinsamkeiten, wie z.B. die drei Peaks in dem Wasserverlauf. Auch ist hier der breite Kohlendioxidpeak mit dem Maximum bei $460 \text{ }^\circ\text{C}$ zu finden.

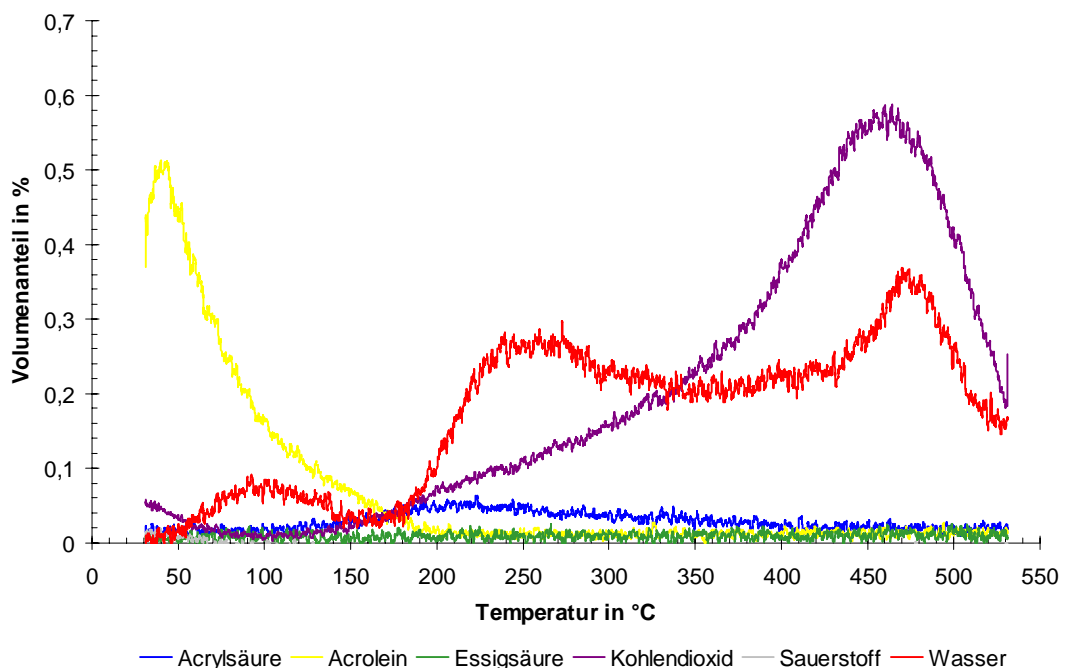


Abbildung 91: TPD an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$

Einwaage: 204 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, 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} .

Wird der Katalysator anstatt mit Acrolein mit **Acrylsäure** vorbehandelt, dann erhält man ein Spektrum (siehe Abbildung 145 in 8.3), welches sehr ähnlich zu dem Spektrum ist, das mit Methacrylsäure produziert wurde (siehe Abbildung 90). Wiederum wird nur wenig Kohlendioxid gebildet, was auf eine geringe Menge von irreversibel gebundenen Adsorbat schließen läßt. Es zeigt sich auch, daß zu Beginn der Messung kleine Mengen der Säure vom Festkörper desorbieren. Die

Wasserkurve gleicht dem Verlauf von Wasser bei Methacrylsäure, lediglich die Höhen fallen etwas niedriger aus.

Die TP-Desorptionsspektren weisen darauf hin, daß die Säuren weniger irreversibel gebundene Adsorbate bilden. Des weiteren sind alle Sondenmoleküle in der Lage bei niedrigen Temperaturen vom Katalysator zu desorbieren. Auffällig ist dabei die deutlich größere Menge an Acrolein, gegenüber den anderen Molekülen, die registriert wird. Das bedeutet, daß sich mehr Acrolein bei Zimmertemperatur auf dem Katalysator niederschlägt als z.B. Methacrolein.

5.2.1.4 TP-Reduktion an $Mo_9V_2W_{1,2}O_x$

Das Reduktionsvermögen der verschiedenen Sondenmoleküle gegenüber dem Katalysator wird im folgendem diskutiert.

Dazu wurde der Katalysator voroxidiert und anschließend mit dem Reduktionsmittel während der Temperaturrampe behandelt. Das Reduktionsspektrum mit **Methacrolein** ist in Abbildung 92 wiedergegeben. Deutlich ist zu erkennen, daß ein Umsatz von Methacrolein erst über 400 °C zu registrieren ist. Dabei werden hauptsächlich Kohlendioxid und Wasser gebildet, deren Bildungsstarttemperaturen zwischen 150 und 200 °C liegen. Auffällig ist, daß so gut wie keine Methacrylsäure zu detektieren ist (geringe Spuren bei ca. 450 °C). Das bedeutet, daß die Formierung der Säure in Abwesenheit von Gasphasensauerstoff gehindert ist. Ob der Sauerstoff dabei direkt an der Verbindung Substrat und Festkörper angreift oder auf anderen Wegen unterstützend eingreift, muß mit weiteren Experimenten geklärt werden. Mittels der TP-Desorptionsspektren mit der Vorbelegung Methacrylsäure kann eine Hinderung der Desorption der Säure vernachlässigt werden, da diese schon bei moderaten Temperaturen in der Lage ist vom Festkörper zu desorbieren.

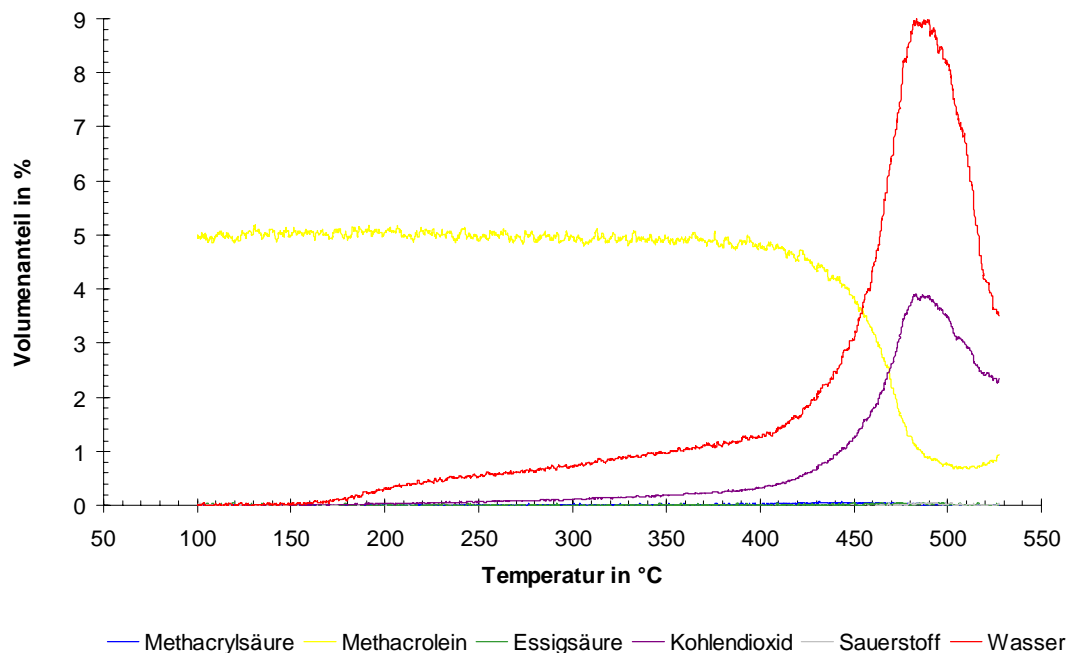


Abbildung 92: TPR an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$

Einwaage: 204 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** in N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Wird zu dem Reduktionsmittel Wasser hinzugegeben, um eventuell die Desorption der Säure zu unterstützen, dann ergibt sich, daß keine Veränderung im Bildungsverhalten der verschiedenen Produkte zu registrieren ist (siehe Abbildung 146 in 8.3).

Die Verdoppelung der Katalysatoreinwaage bewirkt zwar eine Steigerung des Umsatzes, es wird jedoch auch hier keine Methacrylsäure gefunden (siehe Abbildung 147 in 8.3). Das bedeutet, wie oben beschrieben, daß das Fehlen der Methacrylsäureantwort wohl keine Frage der Einwaage ist, sondern prinzipiell auf die Abwesenheit von Gasphasensauerstoff zurückzuführen ist.

Das Reduktionsspektrum mit **Methacrylsäure** ist in Abbildung 93 dargestellt. Auch hier findet die Umsetzung des Sondenmoleküls erst bei höheren Temperaturen statt ($> 400 \text{ }^\circ\text{C}$). Zwar beginnt die Bildung von Wasser und Kohlendioxid schon zwischen 200 und 250 $^\circ\text{C}$, jedoch startet die Umsetzung der Säure erst merklich ab

400 °C. Gegenüber den anderen TP-Reduktionsmessungen ist der Peak bei 480 °C von einem weiteren bei 440 °C begleitet.

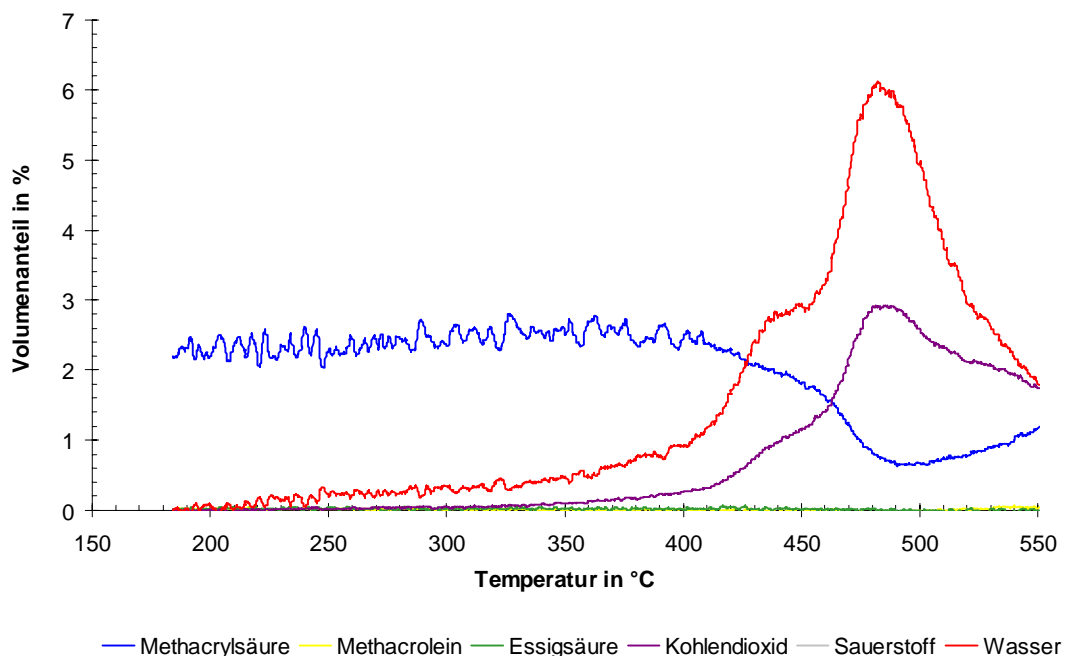


Abbildung 93: TPR an Mo₉V₂W_{1,2}O_x

Einwaage: 206 mg, Volumenstrom: 39 mL min⁻¹, Vorbehandlung: 10 Vol.-% O₂ in N₂, T = 300 °C, t = 60 min, Messung: 2,5 Vol.-% MAS in N₂, Heizrate: 10 K min⁻¹.

Wird die TP-Reduktion mit **Acrolein** durchgeführt (siehe Abbildung 94), dann erhält man ein ganz anderes Bild als bei den vorhergehenden Versuchen. Zum einen liegt die Starttemperatur für die Umsetzung von Acrolein deutlich niedriger (ca. 150 °C) und zum anderen kann schon bei der gleichen Temperatur Acrylsäure detektiert werden. Die Bildung der Säure findet über einen weiten Bereich statt (150 - 500 °C), wobei die Minderung der Selektivität erst im mittleren Temperaturbereich durch die Bildung von Wasser und Kohlendioxid beginnt (> 200 °C). Acrolein ist also auch in Abwesenheit von Gasphasensauerstoff in der Lage den Festkörpersauerstoff für die Umsetzung zu Acrylsäure zu aktivieren. Diese Eigenschaft unterscheidet die beiden Aldehyde prinzipiell.

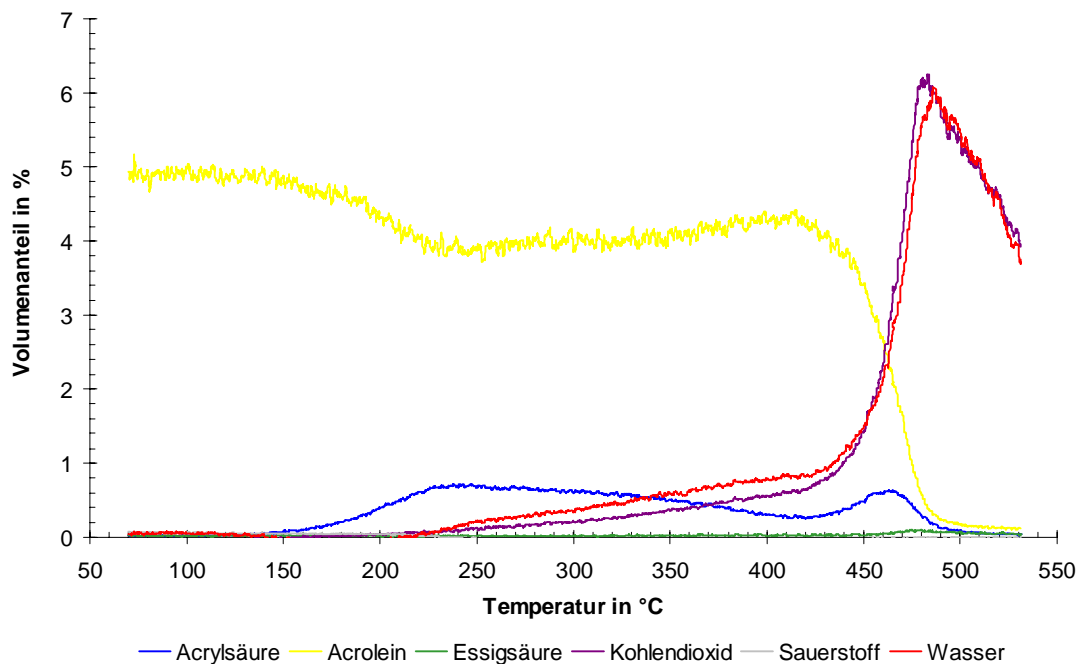


Abbildung 94: TPR an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$

Einwaage: 209 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **ACR** in N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Insgesamt zeigen die TP-Reduktionsmessungen wieder deutlich die Reaktivitätsunterschiede zwischen den beiden Aldehydsondenmolekülen. Wesentlich ist dabei die Fähigkeit der Aktivierung von Katalysatorsauerstoff für die Selektivreaktion zur Säure. Dieser Sachverhalt zeigt u.a. auf, warum sich die Aldehyde in den Abreaktionsgeschwindigkeiten so extrem unterscheiden. Das heißt, daß der erste Schritt der Säurebildung der entscheidende ist, bzw. daß dieser bei der Methacroleinumsetzung optimiert werden muß, um die Selektivität bzgl. Methacrylsäure zu steigern.

5.2.1.5 TP-Oxidation an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$

Die TP-Oxidationsmessungen geben Aufschluß über das Reoxidationsverhalten des Festkörpers sowie den Abbrand irreversibel adsorbierter Spezies.

In Abbildung 95 ist das TPO-Spektrum nach einer Vorbehandlung mit **Wasserstoff** zu sehen. Vorteil der Vorreduktion mit diesem Sondenmolekül ist, daß keine kohlenstoffhaltigen Adsorbate auf der Oberfläche generiert werden können, so daß deren Abbrand die Ergebnisse nicht verfälscht.

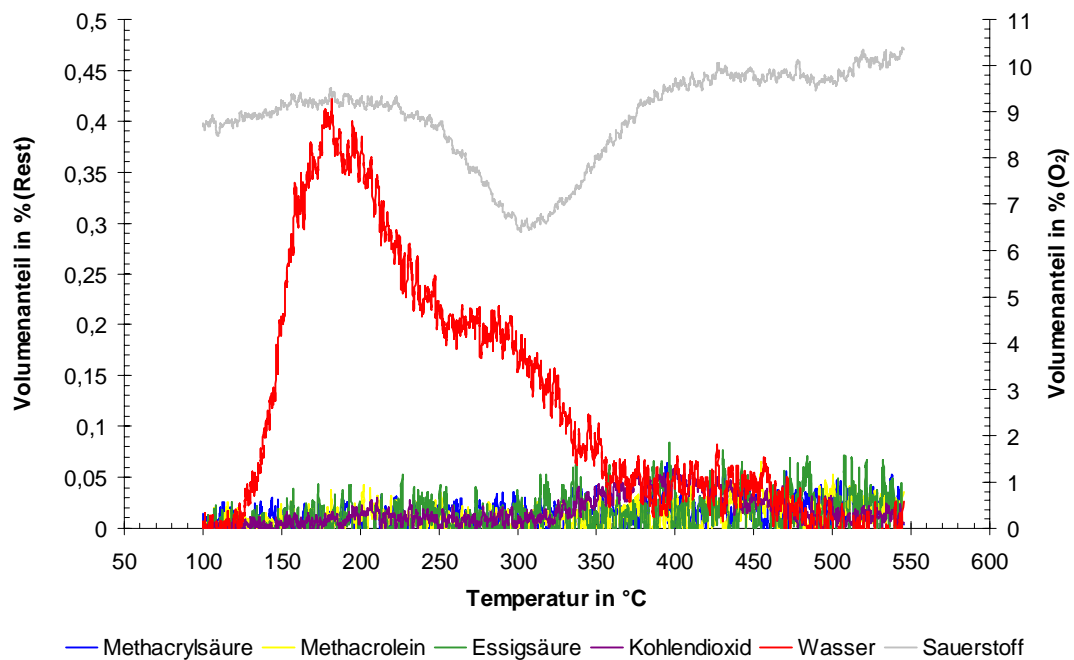


Abbildung 95: **TPO an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$**

Einwaage: 209 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, anschließend 10 Vol.-% H_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 360 \text{ min}$, Messung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Aus der Darstellung ist zu entnehmen, daß Wasser in zwei Stufen vom Katalysator desorbiert. Im Temperaturbereich $220 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$ kann der Prozeß der Sauerstoffaufnahme beobachtet werden.

Der Austausch des Reduktionsmittels zu **Methacrolein** bewirkt eine leichte Verschiebung des Sauerstoffverbrauches zu höheren Temperaturen. Es zeigt sich aber auch, daß in diesem Temperaturbereich der Abbrand adsorbierter Spezies stattfindet, d.h., daß ein Teil des Sauerstoffes nicht zur Reoxidation verwendet wird, sondern zur Totaloxidation der Adsorbate. Die berechnete Menge an C_4 -Äqui-

valenten aus der Kohlendioxidkurve beläuft sich auf ca. $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol g}_{\text{Kat}}^{-1}$. Des weiteren weist der Verlauf von Wasser drei Maxima auf, die sich, bis auf das Maximum bei der höchsten Temperatur, von denen bei der TP-Desorption in der Lage unterscheiden. Anhand der Position des Maximums in der Kohlendioxidkurve in den beiden Messungen läßt sich vermuten, daß durch die Anwesenheit von Gasphasensauerstoff die Reaktivität bzgl. des Abbrands gesteigert wird und sich somit die Peaks um $100 \text{ }^\circ\text{C}$ zu tieferen Temperaturen verschieben.

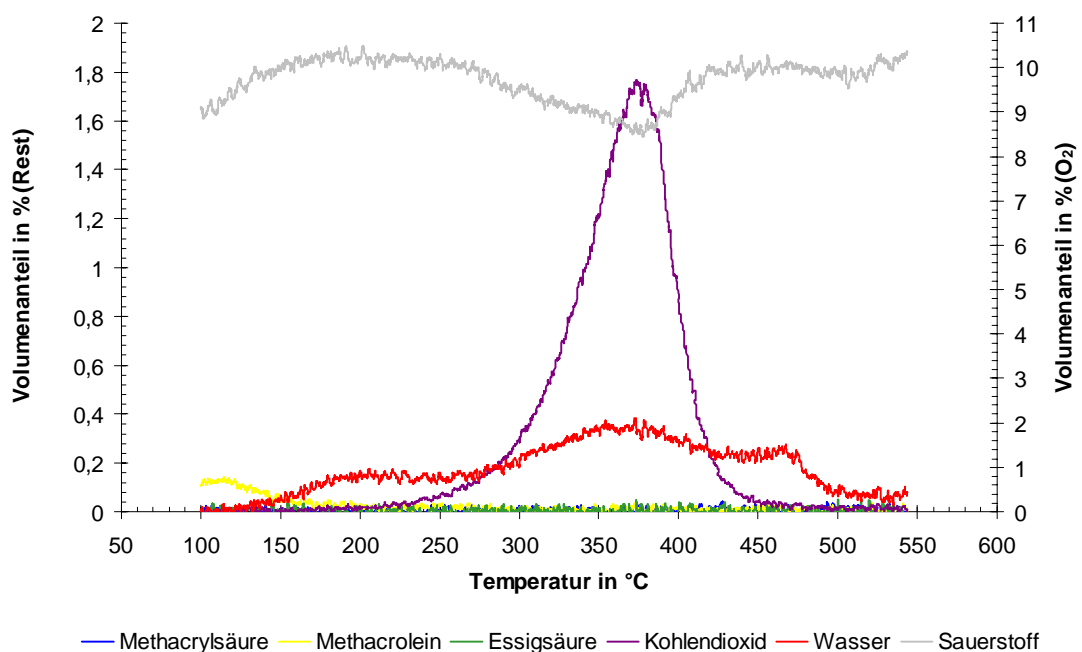


Abbildung 96: **TPO an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$**

Einwaage: 218 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, anschließend 2,5 Vol.-% **MAC**, $T = 320 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 180 \text{ min}$, Messung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Eine Vorbehandlung mit **Methacrylsäure** und anschließender TPO-Messung führt zu einem Spektrum, das dem vorherigen ähnelt (siehe Abbildung 148 in 8.3). Die errechnet Menge an C_4 -Äquivalent beträgt hier ungefähr $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol g}_{\text{Kat}}^{-1}$. Dies entspricht in etwa der gleichen Menge wie beim Methacroleinversuch. Es zeigt sich auch, daß, im Unterschied zum TP-Desorptionsversuch bei der Vorbehandlung mit Methacrylsäure, sich während der Vorbehandlung bei dem TPO-Versuch mehr

irreversibel gebundene Spezies gebildet haben. Die Lage der Peaks in den einzelnen Kurven stimmen mit denen überein, die bei dem Versuch mit Methacrolein erhalten wurden.

Wird der Katalysator nicht mit einem Reduktionsmittel vorbehandelt, sondern mit einer **Reaktionsmischung**, dann kann im anschließenden TPO-Spektrum kein eindeutiger Reoxidationsprozeß beobachtet werden (siehe Abbildung 97). Das bedeutet, daß unter diesen Bedingungen keine starke Reduktion des Festkörpers stattgefunden hat. Die nur schwach ausgeprägte Bildung der Totaloxidationsprodukte ist eine Folge davon, da die Menge der am Festkörper gebundenen Spezies mit steigendem Reduktionsgrad zunimmt [121]. Insgesamt beträgt die Menge an C₄-Äquivalent ca. $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}_{\text{Kat.}}^{-1}$.

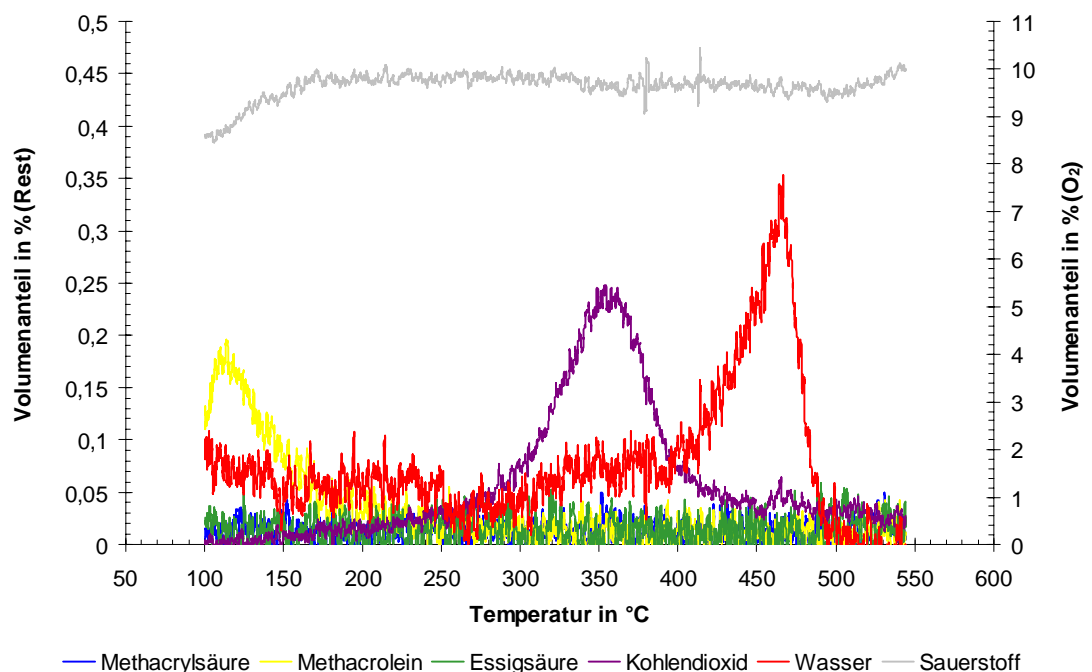


Abbildung 97: TPO an Mo₉V₂W_{1,2}O_x

Einwaage: 200 mg, Volumenstrom: 20 mL min⁻¹, Vorbehandlung: 5 Vol.-% MAC + 15 Vol.-% O₂ + 6,25 Vol.-% H₂O, T = 320 °C, t = 180 min, Messung: 10 Vol.-% O₂ in N₂, Heizrate: 10 K min⁻¹.

Die Vorreduktion mit **Acrolein** ergibt das TPO-Spektrum, welches in Abbildung 98 dargestellt ist. Zu sehen ist, daß über einen weiten Temperaturbereich Sauerstoff

verbraucht wird. Ein Teil davon wird wiederum für die Totaloxidation von Oberflächenadsorbaten verwendet. Die aus der Kohlendioxidkurve berechnete Menge an C₃-Äquivalenten beläuft sich auf ca. $1,5 \cdot 10^{-5}$ mol g_{Kat.}⁻¹. Der Verlauf von Wasser weist nur noch ein Maximum bei 470 °C auf.

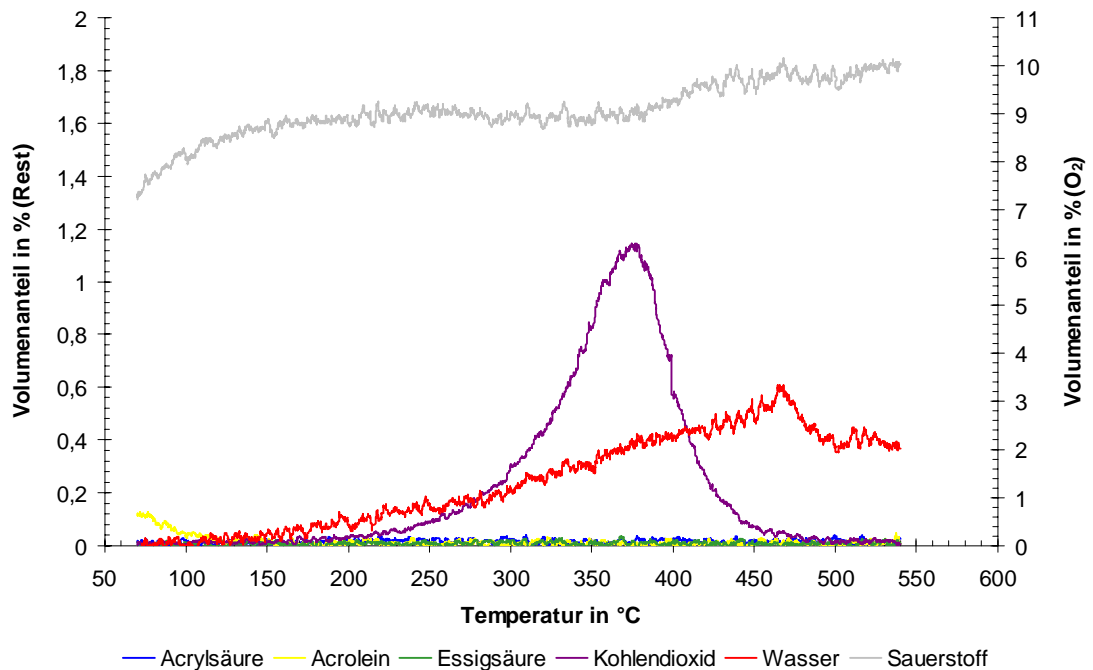


Abbildung 98: **TPO an Mo₉V₂W_{1,2}O_x**

Einwaage: 198 mg, Volumenstrom: 20 mL min⁻¹, Vorbehandlung: 10 Vol.-% O₂ in N₂, T = 400 °C, t = 60 min, anschließend 5 Vol.-% **ACR**, T = 300 °C, t = 180 min, Messung: 10 Vol.-% O₂ in N₂, Heizrate: 10 K min⁻¹.

Eine Vorbehandlung mit einer **Acrolein-Reaktionsmischung** ergibt ein Spektrum (siehe Abbildung 149 in 8.3), das im wesentlichen dem Versuch mit der Methacrolein-Reaktionsmischungvorbehandlung entspricht. Zwar fällt hier die Kohlendioxidantwort ein wenig niedriger aus, wenn jedoch die Menge an C₃-Äquivalenten berechnet wird ($3,5 \cdot 10^{-6}$ mol g_{Kat.}⁻¹), dann liegt diese in der gleichen Größenordnung der C₄-Äquivalente wie im oben genannten Versuch.

Die TP-Oxidationsuntersuchungen zeigen, daß die Reduktionsgrade unter Reaktionsbedingungen klein sind. So liegt die Menge an irreversibel adsorbierten

C_i -Äquivalenten um den Faktor 5 niedriger als bei den reduktiven Vorbehandlungen. Des Weiteren führt Wasserstoff gegenüber den übrigen Sondenmoleküle zu einem unterschiedlichen Reduktions- und in Folge zu einem anderen Reoxidationsverhalten. Der Wasserstoff besitzt jedoch den Vorteil, daß keine kohlenstoffhaltigen Adsorbate gebildet werden können, die die Auswertung der Messungen beeinflussen.

5.2.1.6 CP-Sprung an $Mo_9V_2W_{1,2}O_x$

Für die CP-Untersuchungen bieten sich aus den TP-Messungen verschiedene Temperaturbereiche an, die aber auch von den Sondenmolekülen selbst abhängen (siehe Tabelle 27).

Tabelle 27: Besondere Temperaturen (°C) bzgl. katalytischer Eigenschaften an $Mo_9V_2W_{1,2}O_x$.

	Methacrolein	Acrolein
Rkt.beginn bzgl. Säure	280	< 200
$S_{Max.}$	300 - 320	250 - 280
$A_{Max.}$	345	290
O_2 -Verbrauch	$T_1 < 340 < T_2$	$T_1 < 340 < T_2$

Bereits Böhling [3] konnte zwei unterschiedliche Reoxidationszentren bei dem Acroleinsystem an ähnlichen Katalysatorsystemen identifizieren. Je nachdem bei welcher Temperatur die Sauerstoffbehandlung erfolgt, werden selektive oder unselektive Zentren bzgl. der Bildung von Acrylsäure reoxidiert. Ob dies auch bei **Methacrolein** der Fall ist, wurde im folgenden untersucht.

Dazu wurden drei verschiedene Reoxidationstemperaturen ausgewählt (300, 340 und 400 °C) und die Auswirkungen bei konstanter CP-Reduktionstemperatur (300 °C) getestet. Es wurden vier Folgesprünge durchgeführt, bei denen sich

Reduktions- und Reoxidationsschritt konsekutiv abgewechselt haben. Die Abbildung 99 und die Abbildung 100 zeigen das Verhalten der Reaktanten in den verschiedenen Sprüngen bei der niedrigen Reoxidationstemperatur (300 °C). Zu sehen ist eine Aktivitätsabnahme in den Folgesprüngen. Es tritt eine Verringerung, z.B. der Kohlendioxidmenge, zwischen dem ersten und dritten Sprung um 50 % auf. Gleiches gilt für die Essigsäure. Dagegen nimmt der Anteil an Methacrylsäure kaum ab, das bedeutet, daß die Selektivität bzgl. Methacrylsäure steigt. Allerdings fällt die Methacrylsäureantwort mit steigendem Reduktionsgrad schnell ab, während die Wasserbildung (entspricht einem Verkokungsprozeß) länger als 30 min zu beobachten ist.

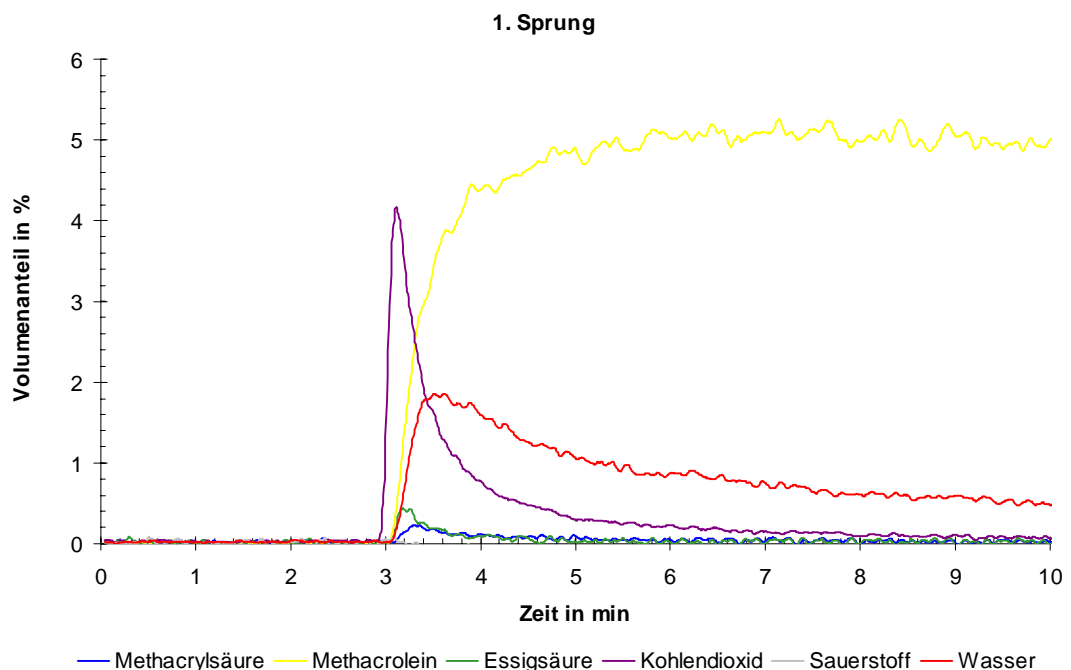


Abbildung 99: **CPR an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$**

Einwaage: 210 mg, Volumenstrom: 20 mL min⁻¹, Vorbehandlung: 10 Vol.-% O₂ in N₂, T = 300 °C, t = 60 min, Messung: 5 Vol.-% MAC in N₂, Temperatur: 300 °C.

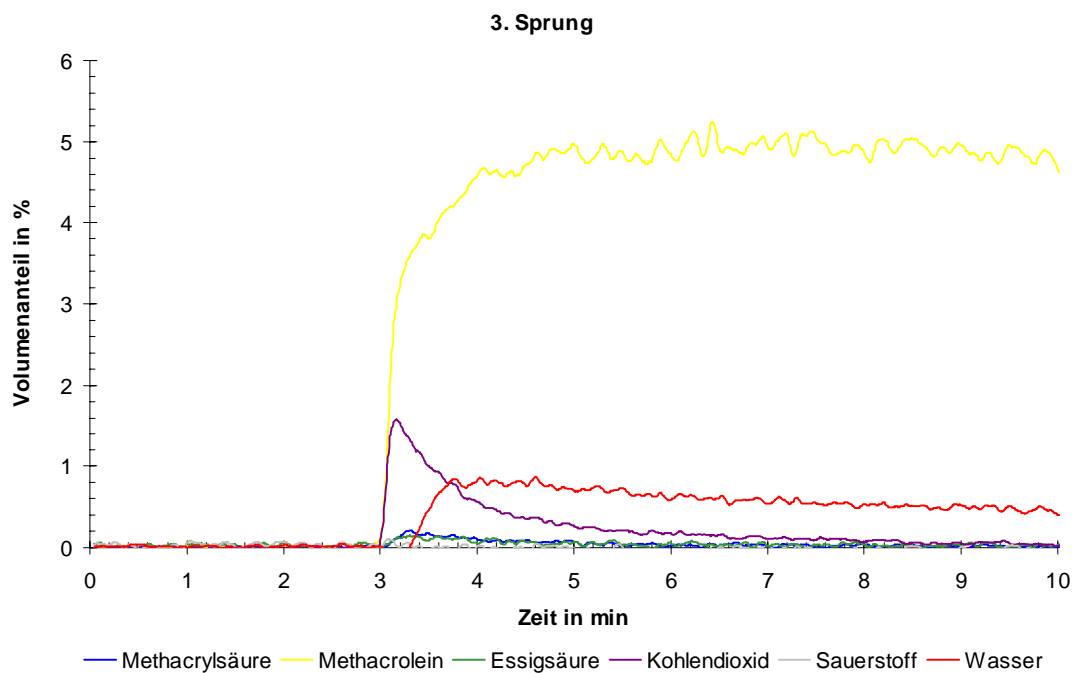


Abbildung 100: **CPR an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$**

Einwaage: 210 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.-% **MAC** in N_2 , Temperatur: $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Wird beim CP-Reduktionssprung neben dem Reduktionsmittel Methacrolein zusätzlich Wasser hinzugegeben, dann findet man eine Anhebung der Aktivität. Im ersten Sprung wird besonders die Essigsäurebildung unterstützt (siehe Abbildung 150 in 8.3). In den Folgesprüngen zeigt sich, daß auch die Methacrylsäurebildung durch den Wasserzusatz gefördert wird (siehe Abbildung 151 in 8.3). So steigt der Säureanteil leicht und die Selektivität bzgl. der Säure nimmt zu. Gleichzeitig fällt die Essigsäureantwort unter die Methacrylsäurekurve. Das bedeutet einen zusätzlichen Selektivitätsgewinn.

Die Steigerung der Reoxidationstemperatur auf $340 \text{ }^\circ\text{C}$ bewirkt, daß der Aktivitätsabfall in den Folgesprüngen nicht auftritt (siehe Abbildung 101). So fallen die Konzentrationsantworten bei jedem Sprung gleich aus. Das bedeutet, daß die Sauerstoffbehandlung bei diesen Temperaturen den Ausgangszustand des Katalysators wiederherstellen kann. Somit bleibt die Selektivität bzgl. Methacrylsäure jeweils gleich niedrig. Der Wasserzusatz führt auch hier zu einer Steigerung

der Aktivität (siehe Abbildung 152 in 8.3). Da allerdings durch die erhöhte Reoxidationstemperatur im unselektiven Bereich gearbeitet wird, wirkt die Wasserzugabe hinsichtlich der Selektivität, bedingt durch den starken Anstieg der Essigsäureantwort, nochmals kontraproduktiv.

Eine weitere Anhebung der Reoxidationstemperatur ($T = 400\text{ °C}$) ändert nichts am beschriebenen Verhalten bei 340 °C (siehe Abbildung 102). Zwar wird die Aktivität insgesamt leicht angehoben, aber auch hier gleichen die Folgesprünge dem ersten.

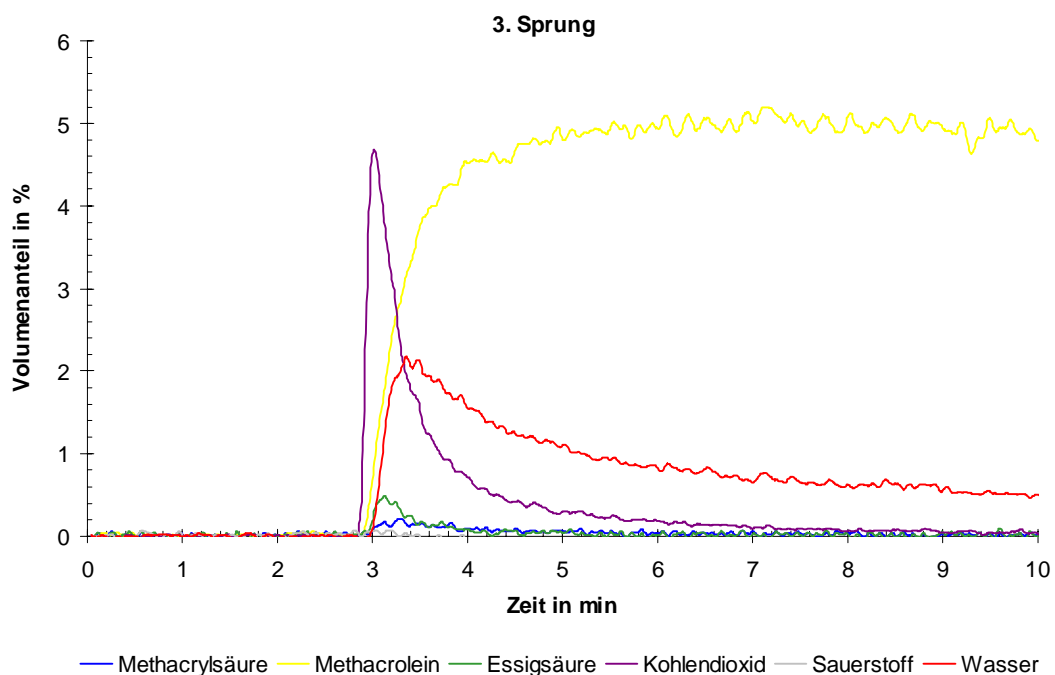


Abbildung 101: **CPR an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$**

Einwaage: 203 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 340\text{ °C}$, $t = 60\text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** in N_2 , Temperatur: 300 °C .

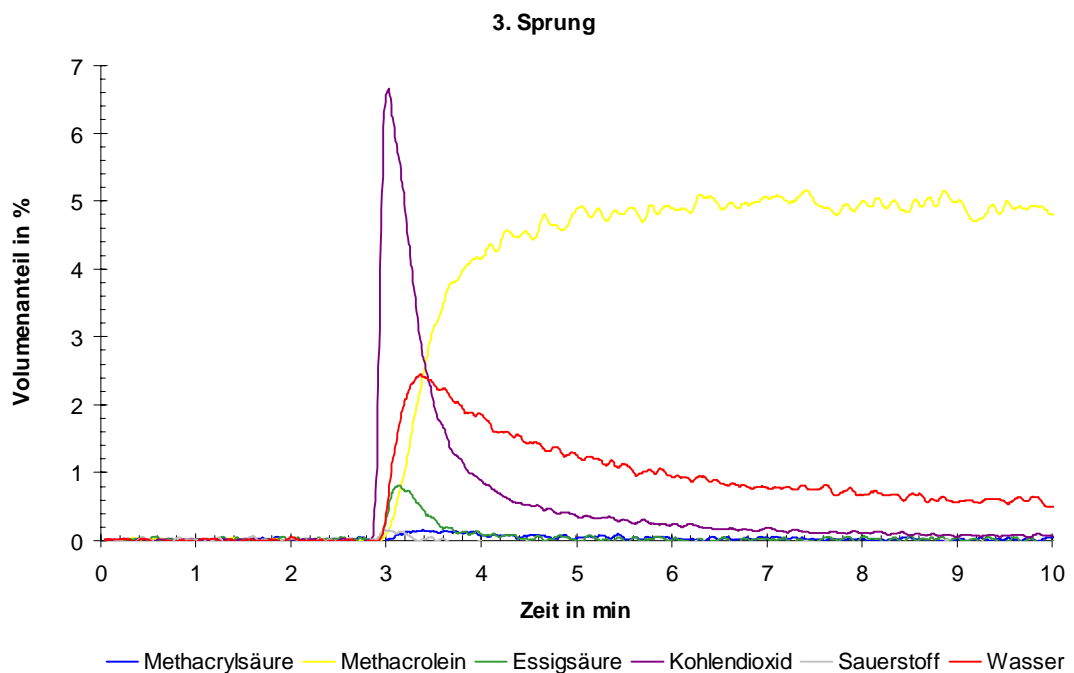


Abbildung 102: **CPR an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$**

Einwaage: 210 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** in N_2 , Temperatur: $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Anhand dieser Untersuchungen zeigt sich, daß es mindestens zwei Sauerstoffreservoirs geben muß. Diese lassen sich bei unterschiedlichen Temperaturen auffüllen. Gleichzeitig bewirken diese beiden „Sauerstoffspezies“ verschiedene Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure. Wird die Reoxidationstemperatur $300 \text{ }^\circ\text{C}$ gewählt, dann wird nur der Sauerstofftank aufgefüllt, der den selektiveren Sauerstoff liefert. Bei höheren Temperaturen ($\geq 340 \text{ }^\circ\text{C}$) wird auch der zweite Tank reoxidiert. Dieser Sauerstoff führt zur Totaloxidation der Reaktanten und senkt somit die Selektivität bzgl. der Säure. Daraus ergibt sich für die Reaktionsführung, daß Temperaturen größer $340 \text{ }^\circ\text{C}$ vermieden werden müssen, bzw. es läßt sich nun erklären, warum bei dem TP-Reaktionsexperiment (siehe Abbildung 86) die Selektivität in diesem Temperaturbereich abfällt. Des weiteren wird deutlich, daß erhöhte Reduktionsgrade zur Totaloxidation der Reaktanten bzw. zur Verkokung des Katalysators führen.

Eine Variation der Reduktionstemperatur zeigt einen Temperaturbereich auf, in welchem ein weiteres besonderes katalytisches Verhalten zu beobachten ist. So ist in den Verläufen der Totaloxidationsprodukte Kohlendioxid und Wasser ab 440 °C ein Doppelmaximum zu erkennen (siehe Abbildung 103). Die Ursache für den zweiten Prozeß ist vermutlich eine Sauerstofffreisetzung durch eine Scherung der Festkörperstruktur. Dies zeigte sich bereits in den TP-Untersuchungen, bei denen eine deutliche Aktivitätszunahme im Temperaturbereich um 450 °C zu verzeichnen ist. Das es sich bei diesem zweiten Prozeß um keinen thermisch initiierten handelt, wird aus Abbildung 104 anhand des DTA-Signals deutlich. Dieses fällt nach dem ersten Anstieg ab und steigt dann erst wieder an. Zeitgleich verhält sich das DTG-Signal identisch. Das heißt, daß der zweite Prozeß erst dann startete, als der Katalysator sich nach der ersten Umsetzung abgekühlt hat. Würde eine autothermische Reaktion zugrunde liegen, dann dürfte sich der Festkörper zwischen den beiden Prozesse nicht abkühlen, sondern müßte sich stetig aufheizen.

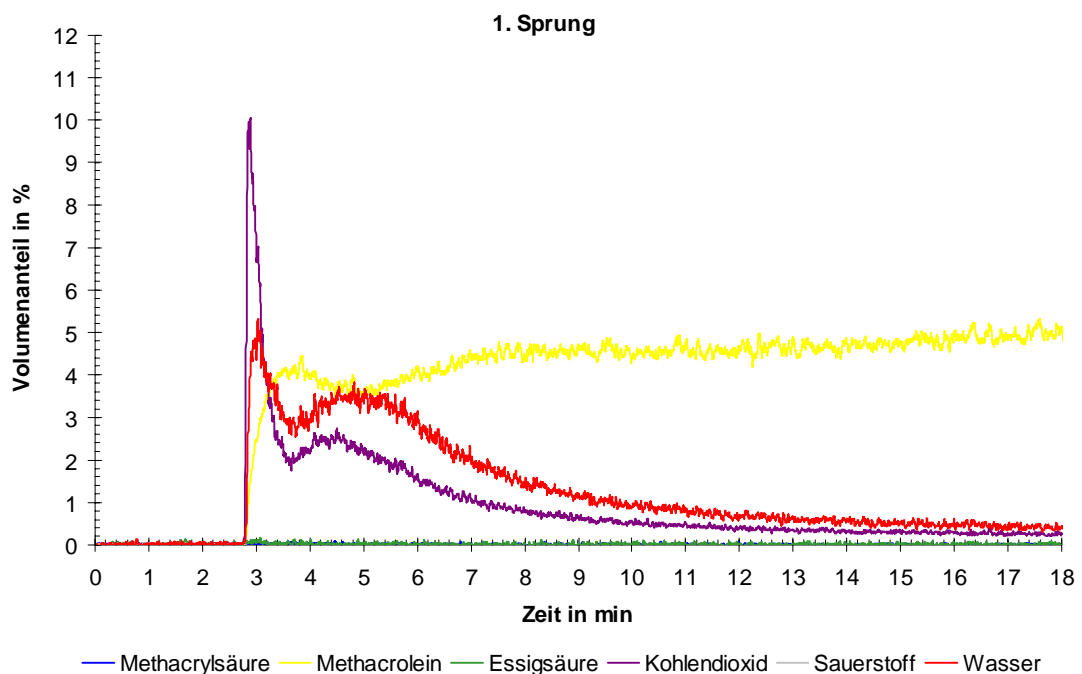


Abbildung 103: **CPR an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$**

Einwaage: 52 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.-% **MAC** in N_2 , Temperatur: $460 \text{ }^\circ\text{C}$.

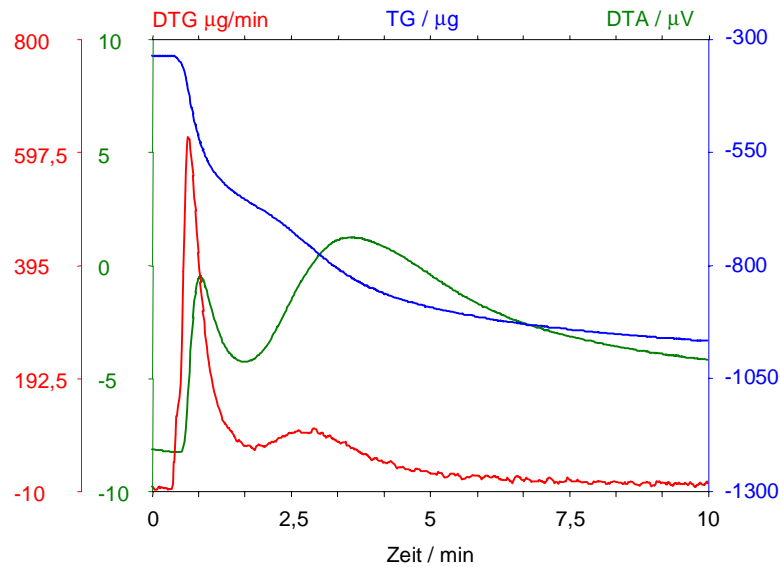


Abbildung 104: **CPR an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$**

Einwaage: 20 mg, Volumenstrom: 100 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** in N_2 , Temperatur: $456 \text{ }^\circ\text{C}$ [133].

Werden bei den oben genannten Versuchen ($T_{\text{Red.-Sprung}} = 460 \text{ }^\circ\text{C}$) Variationen der Reoxidationstemperatur (300 und $400 \text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt, dann zeigt sich auch hier, daß die Wiederauffüllung der verschiedenen Tanks sich auf das katalytische Verhalten auswirkt. So läßt sich die Bildung des zweiten Maximums nur dann in den Folgesprüngen reproduzieren, wenn die höhere Temperatur für die Sauerstoffbehandlung gewählt wird. Das bedeutet, daß dieser Prozeß an das zweite, unselektive Sauerstoffzentrum geknüpft ist.

Der Wechsel des Sondenmoleküls zu **Acrolein** zeigt, daß sich auch in den CP-Sprüngen der drastische Selektivitätsunterschied bzgl. der Säurebildung zwischen den beiden Aldehyden widerspiegelt. In Abbildung 105 ist zu erkennen, daß nur wenig Totaloxidationsprodukte gebildet werden. Acrylsäure ist hingegen das favorisierte Produkt.

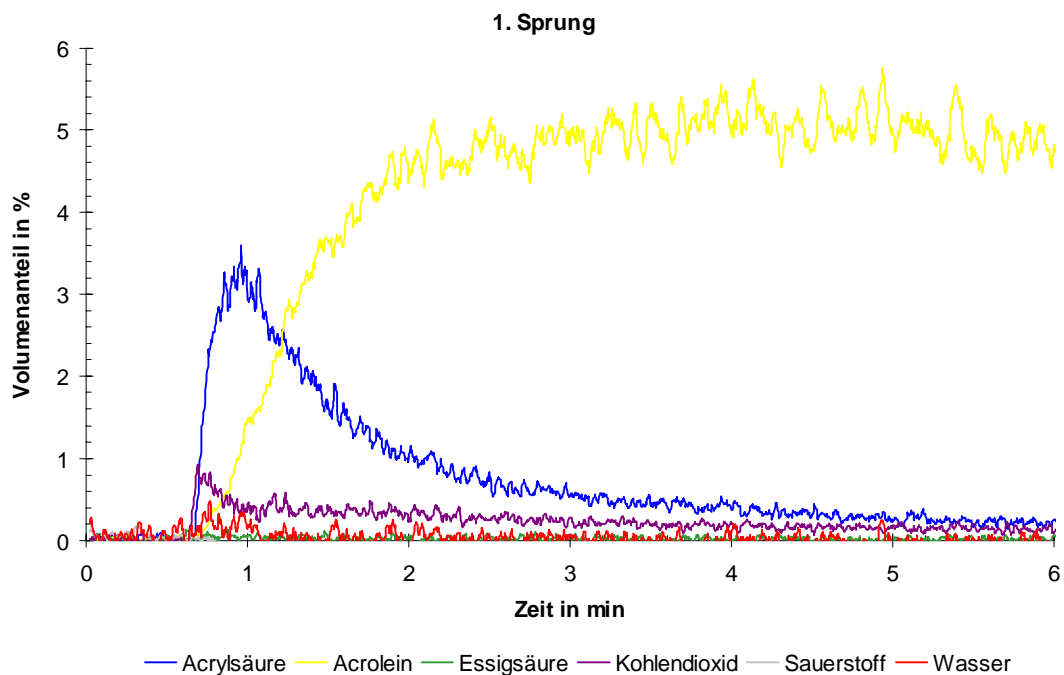


Abbildung 105: **CPR an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$**

Einwaage: 50 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 , Temperatur: $320 \text{ }^\circ\text{C}$.

Weiterhin ist auffällig, daß mit steigendem Reduktionsgrad die Bildung der Acrylsäure stets über die Totaloxidation dominiert. Das heißt, daß im Gegensatz zur Methacrylsäurebildung die Reduktion des Festkörper keine dämpfende Wirkung auf die Säurebildung ausübt. Die Betrachtung der Kohlendioxidkurve läßt auch hier den Schluß zu, daß die Reaktion ein zweites Mal beschleunigt wird. Jedoch ist die Sprungtemperatur zu hoch damit dieses auch in der Acrylsäureantwort zu beobachten ist. Es findet eine Verschmelzung des ersten mit dem zweiten Prozeß statt. Dieses kann gezeigt werden, wenn die Temperatur sukzessive abgesenkt wird (siehe Abbildung 153 bis Abbildung 156 in 8.3). Ab $260 \text{ }^\circ\text{C}$ wird das zweite Maximum auch in der Acrylsäurekurve erkennbar. Bei $240 \text{ }^\circ\text{C}$ tritt dieser Prozeß noch deutlicher auf (siehe Abbildung 106). Im vergleichbaren Experiment mit Methacrolein kann kein zweites Maximum bei dieser Temperatur gefunden werden (siehe Abbildung 157 in 8.3).

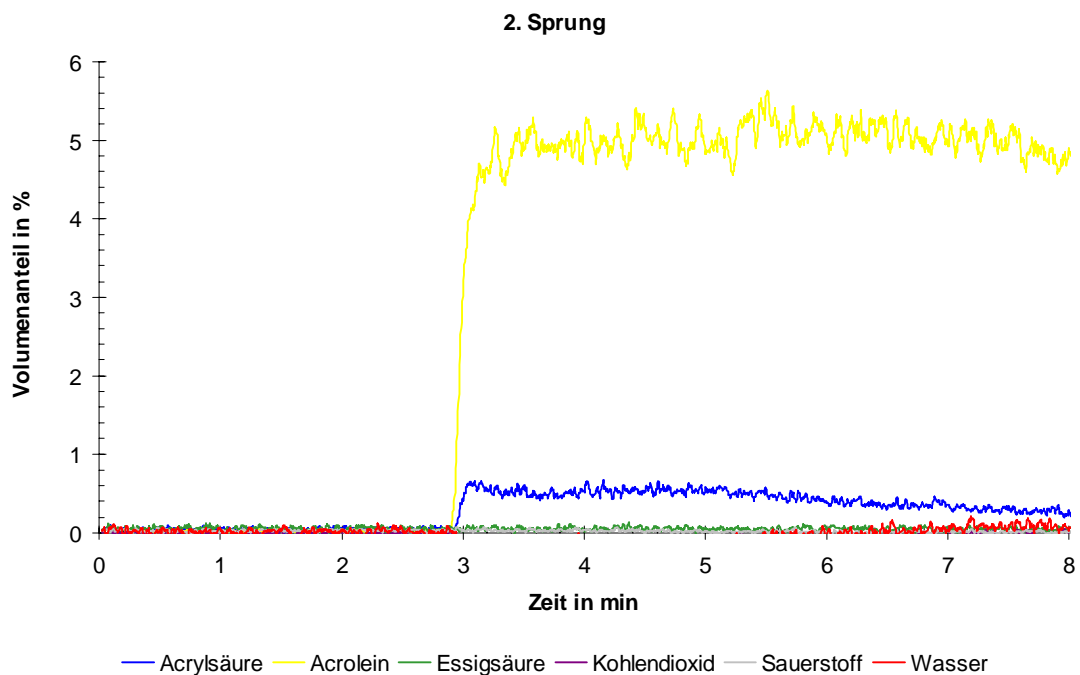


Abbildung 106: **CPR an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$**

Einwaage: 52 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 , Temperatur: $240 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dieses Phänomen wurde auch von Böhling an $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ mit Acrolein bei Temperaturen zwischen 200 und $240 \text{ }^\circ\text{C}$ gefunden [3]. Das zweite Maximum wurde auf eine Nachdiffusion von Katalysatorsauerstoff aus dem Bulk an die Oberfläche zurückgeführt. Dieser Sauerstoff kann aber erst dann diffundieren, wenn Sauerstoffleerstellen auf der Oberfläche durch den katalytischen Prozeß geschaffen wurden. Das heißt, daß der Bulksauerstoff die reduzierte Oberfläche des Festkörper reoxidiert. Entscheidend ist dabei, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes eine Funktion des Reduktionsgrad des Katalysators ist. Das bedeutet, daß mit fortschreitender Reduktion die Geschwindigkeit der Diffusion zunimmt. Dadurch wird auch die Reaktion nochmals beschleunigt und es wird das zweite Maximum gebildet. Die Umsatzrate fällt anschließend gemäß dem erschöpften Sauerstoffvorrates wieder ab.

Im Gegensatz zu den Methacroleinexperimenten mit hoher Sprungtemperatur ($460 \text{ }^\circ\text{C}$; siehe Abbildung 103) hängt bei den Acroleinversuchen die Bildung des

zweiten Peaks nicht von der Reoxidationstemperatur ab, bzw., er lässt sich bei einer Sauerstoffvorbehandlung bei 300 °C in dem Folgesprung reproduzieren. Das heißt, daß dieses Maximum durch eine andere Sauerstoffspezies gebildet wird, als bei Methacrolein.

Die CP-Sprunguntersuchungen mit Methacrolein und Acrolein zeigen drei wesentliche Aspekte auf. Zum einen gibt es mindestens zwei verschiedene „Sauerstofftanks“ im Katalysator. Diese beiden Reaktionszentren besitzen unterschiedliches katalytisches Verhalten. Das Zentrum, welches schon bei niedrigen Temperaturen (300 °C) reoxidiert wird, zeigt ein selektiveres Verhalten bzgl. der Säurebildung, als das Zweite. Letzteres wird erst ab ca. 340 °C wieder aufgefüllt. Zum anderen findet bei beiden Aldehydumsetzungen eine erneute Beschleunigung der Reaktion statt. Jedoch unterscheiden sich die Temperaturbereiche und die Reaktionswege bei denen dieses Phänomen auftritt. Im Falle von Acrolein wird das zweite Maximum in der Acrylsäureantwort bei Temperaturen um 240 °C beobachtet. Bei Methacrolein zeigt sich der Doppelpeak erst bei hohen Temperaturen (460 °C) und nicht bei der Säurebildung, sondern in den Totaloxidationsprodukten. Des weiteren unterscheiden sich die Umsetzungen der beiden Aldehyde zu den Säuren in deren Abhängigkeit vom Reduktionsgrad. So fällt die Methacrylsäurekurve mit fortschreitender Reduktion des Festkörpers schnell wieder ab, während die Acrylsäurebildung kaum davon beeinflusst wird.

5.2.1.7 Zentrenmodell an $Mo_9V_2W_{1,2}O_x$

Anhand der bisherigen Ergebnisse an den Mischoxiden lassen sich für die beiden Aldehyde verschiedene Reaktionszentren definieren. Diese unterscheiden sich in der Selektivität bzgl. der Säuren und den Temperaturen bei denen sie aktiv sind bzw. überwiegend dominieren. In Abbildung 107 sind diese schematisch dargestellt.

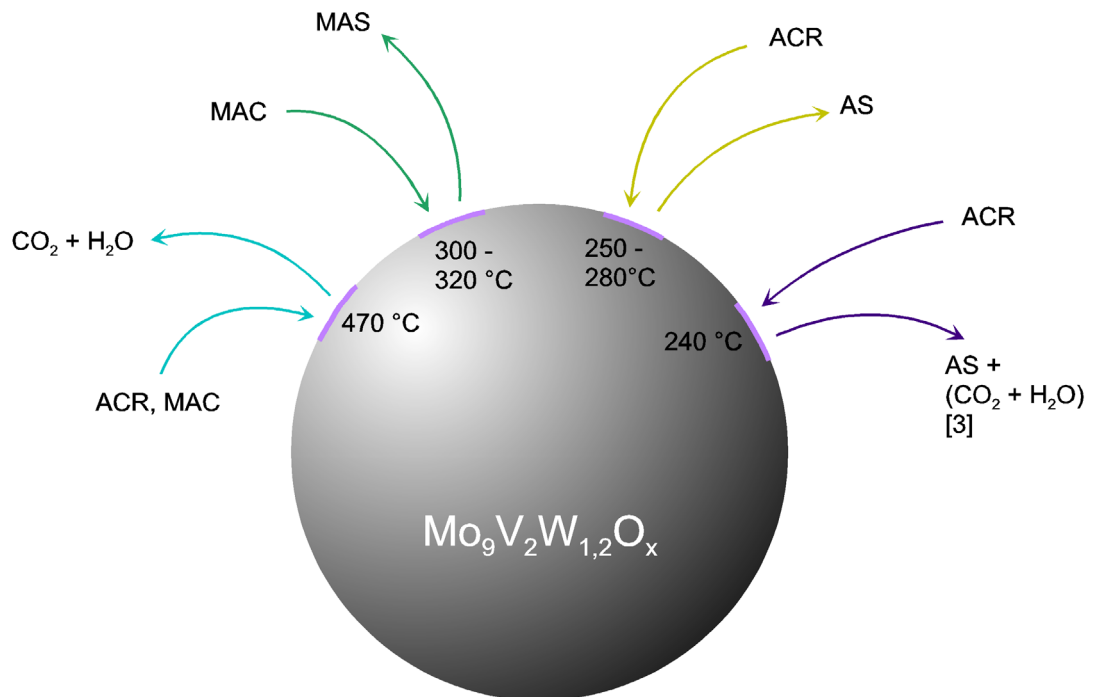


Abbildung 107: Reaktive Zentren und ihre katalytische Funktion für die Umsetzungen von Acrolein und Methacrolein an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$.

Den beiden Aldehyden ist das Zentrum bei 470 °C gemeinsam. An diesem findet vorwiegend die Totaloxidation zu Kohlendioxid und Wasser statt. Aufgrund unterschiedlicher Acrylsäureselektivitäten, lassen sich für das Acroleinsystem zwei weitere Zentren definieren. Dabei weist das Zentrum bei 240 °C die niedrigere Selektivität auf. Des weiteren kann bei dieser Temperatur das zweite Maximum in den CP-Sprüngen besonders gut beobachtet werden. In dem Temperaturbereich 250 - 280 °C sind die Selektivitäten bzgl. Acrylsäure am höchsten. Für das Methacroleinsystem entspricht dies dem Bereich 300 - 320 °C, in welchem die Selektivität bzgl. Methacrylsäure am größten ist. Daß es sich trotz des ähnlichen Temperaturbereiches dabei wirklich um zwei unterschiedliche Zentren handelt, konnte anhand eines TP-Reaktionsexperimentes geklärt werden, in welchem die beiden Aldehyde mit Sauerstoff und Wasser gleichzeitig dosiert wurden (siehe Abbildung 108, Verlauf von Acrolein und Acrylsäure aus meßtechnischen Gründen nicht dargestellt).

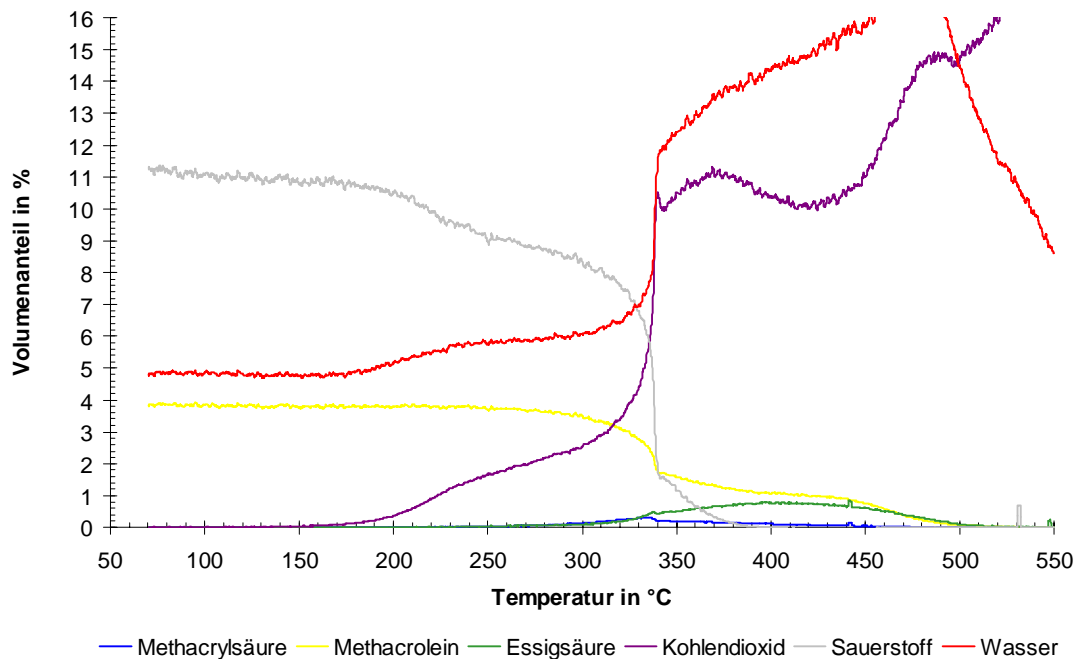


Abbildung 108: **TPReac. an $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$**

Einwaage: 201 mg, Volumenstrom: 26 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 5 Vol.-% MAC + 15 Vol.-% O_2 + 6,25 Vol.-% H_2O in N_2 , $T = 320 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 360 \text{ min}$, Messung: 3,8 Vol.-% **MAC** + 3,8 Vol.-% **ACR** + 11,5 Vol.-% O_2 + 4,8 Vol.-% H_2O in N_2 , Heizrate: 5 K min^{-1} , Verlauf von Acrolein und Acrylsäure aus meßtechnischen Gründen nicht dargestellt.

Wenn man davon ausgeht, daß Acrolein ungleich aktiver als Methacrolein ist (siehe Abbildung 88), so könnte man erwarten, wenn beide am gleichen Zentrum angreifen würden, daß fast ausschließlich Acrylsäure gebildet werden würde. Faktisch zeigt sich aber, daß trotz der Anwesenheit von Acrolein Methacrylsäure detektiert werden kann. Das bedeutet, daß die beiden Säurebildungszentren relativ unabhängig voneinander spezifisch mit den Aldehyden zu den jeweiligen Säuren reagieren. Nicht ausgeschlossen werden kann jedoch, daß aufgrund der lokal unterschiedlichen Reduktionsgrade an den entsprechenden Zentren [121] sich die Sauerstoffdefizite doch gegenseitig beeinflussen. So könnte ein relativ höherer Reduktionsgrad am Acroleinzentrum ein benachbartes Methacroleinzentrum dahingehend tangieren, daß dessen Reoxidation beschleunigt wird. Nach Böhnke ist die Reoxidationsgeschwindigkeit eine Funktion des Reduktionsgrades [121], das heißt, daß mit steigendem Sauerstoffmangel im Festkörper sich die Wiederauffüllung der Leerstellen beschleunigt. Das würde wiederum bedeuten, daß die

Umsetzungsgeschwindigkeit von Methacrolein gesteigert wird, da nach Petzoldt für die Methacroleinabreaktion die Reoxidation geschwindigkeitsbestimmend ist [94]. Das genaue Ausmaß solch eines Einflusses kann aber nur in entsprechenden stationären Kinetikexperimenten geklärt werden.

Eindeutig Gründe für die unterschiedlichen Reaktionsplätze konnten bislang noch nicht gefunden werden. Wahrscheinlich spielen hier die unterschiedlichen Eduktstrukturen sowie die entsprechend korrespondierenden Adsorptionsplatzgeometrien eine entscheidende Rolle. Verknüpft mit den verschiedenen Reaktionszentren sind natürlich auch Festkörpersauerstoffspezies, die unterschiedliche Aktivierungspotentiale bzgl. der Aldehyde aufweisen.

5.2.1.8 Bewertung der V-Variation hinsichtlich einer Optimierungsstrategie

Die Untersuchungen an der V-Variation des Mischoxidsystems $\text{Mo}_9\text{V}_a\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ haben gezeigt, daß für die Methacrylsäuredarstellung ein Vanadiumgehalt zwischen $a = 2$ und 3 die höchsten Selektivitäten aufweist. Jedoch liegen die damit erreichten Werte noch deutlich unter denen, die bei den Heteropolyverbindungen erreicht werden (bis zum Faktor 2 [94]). Aus den geschilderten Unterschieden zwischen Methacrolein und Acrolein hinsichtlich der Reaktivität an den Mischoxiden ergibt sich, daß Modifikationen am Festkörper vorgenommen werden müssen, damit eine höhere Selektivität bzgl. Methacrylsäure erzielt werden kann.

5.2.2 $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_a\text{O}_x$

Als erster Optimierungsschritt wird für die Methacrylsäuredarstellung aus Methacrolein an Mo/V-Mischoxiden eine Variation des Wolframgehaltes ($a = 0,5 - 10,4$) getestet. Das Katalysatorbasissystem bildet die Verbindung $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{O}_x$. Die strukturbeeinflussende Wirkung von Wolfram bei Molybdänoxidsystemen zeigte

sich bereits in Untersuchungen von Ekström et al. [81] (siehe auch 3.2.2.1). Inwiefern sich die katalytischen Eigenschaften durch die Variation ändern, wird im folgendem untersucht. Ziel ist es, die Mobilität von Sauerstoff im Feststoff durch die Änderung des Wolframgehaltes zu verändern. Denkbare Effekte sind eine gesteigerte Reoxidationsgeschwindigkeit hinsichtlich der selektiven Sauerstoffzentren (niedrige W-Anteile) oder eine Absenkung der Geschwindigkeit bezüglich der unselektiven Zentren (hohe W-Anteile).

5.2.2.1 TP-Reaktion an $Mo_{10,4}V_3W_aO_x$

Der Selektivitätsvergleich bzgl. der Methacrylsäurebildung wird wieder anhand der TP-Reaktion durchgeführt. Für die erste Testserie wurde als Vorbehandlung die Voroxidation mit Sauerstoff gewählt (10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 300\text{ °C}$, $t = 60\text{ min}$). Wie in 5.1.1.2 wurden die relativen Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure bei einem Methacroleinumsatz von 20 % ermittelt.

Tabelle 28: Relative Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure für $Mo_{10,4}V_3W_aO_x$, $U = 20\%$, $S(Mo_{10,4}V_3W_{1,2}O_x) = 100$, Abweichungen: $U = \pm 1\%$, $S = \pm 4$, $T = \pm 3\text{ °C}$.

	$Mo_{10,4}V_3W_{0,5}O_x$	$Mo_{10,4}V_3W_{1,2}O_x$	$Mo_{10,4}V_3W_{3,2}O_x$	$Mo_{10,4}V_3W_{5,2}O_x$	$Mo_{10,4}V_3W_{10,4}O_x$
Rel. S.	95	100	73	58	33
T / °C	310	305	350	340	340
			U = 8 % Rel. S = 90 T = 325 °C		

Es zeigt sich, daß die ersten beiden Glieder der Variation ($a = 0,5$ und $1,2$) ähnliche Selektivitäten aufweisen, während bei den letzten drei die Selektivität mit steigendem Wolframgehalt abnimmt. Auffällig ist, daß sich die Temperaturen, bei denen der Umsatz von 20 % erzielt wird, in zwei Gruppen einteilen lassen. Bei den Mischoxiden mit hoher Selektivität liegt diese 30 °C niedriger, als bei denen mit

verminderter Selektivität. Am Beispiel $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{3,2}\text{O}_x$ zeigt sich, daß zwar die Selektivität bzgl. Methacrylsäure zunimmt, wenn dieser Wert bei niedrigeren Temperaturen ($T = 325\text{ °C}$) ermittelt wird, jedoch beträgt der Umsatz dann nur noch ca. 8 %. Für die weiteren Untersuchungen wurden $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{0,5}\text{O}_x$, $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{3,2}\text{O}_x$ verwendet, welche die höchsten Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure aufweisen.

Diese drei Proben wurden jeweils mit einer Reaktionsmischung bei 320 °C für 120 min eingefahren und anschließend wurde die TP-Reaktionsmessung gestartet. Die Abbildung 109 gibt ein typisches Spektrum wieder.

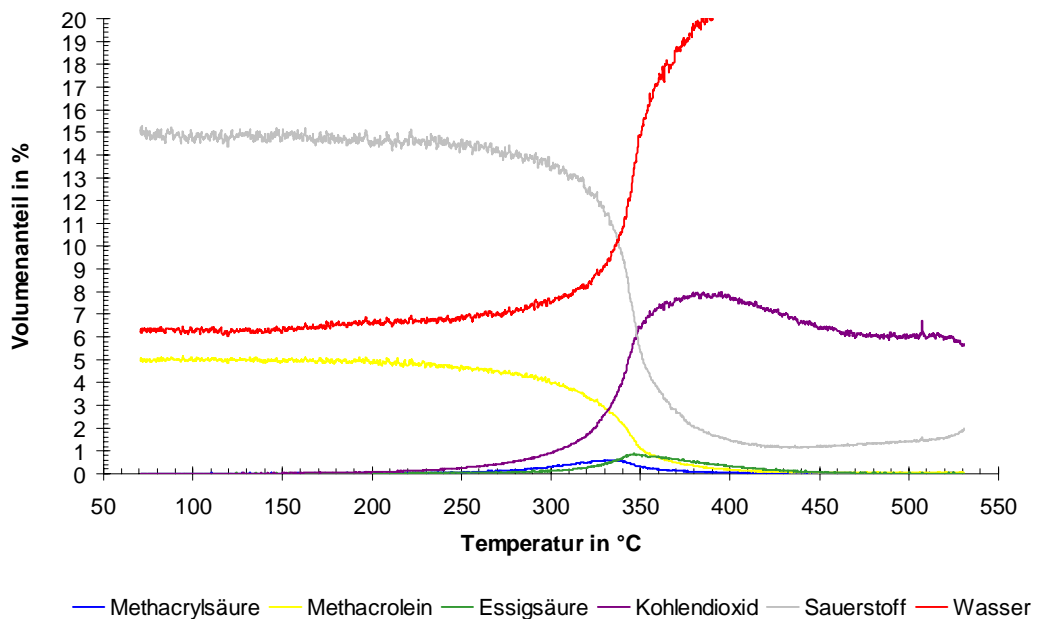


Abbildung 109: **TPReac. an $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$**

Einwaage: 202 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 5 Vol.-% MAC + 15 Vol.-% O_2 + 6,25 Vol.-% H_2O in N_2 , $T = 320\text{ °C}$, $t = 120\text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** + 15 Vol.-% O_2 + 6,25 Vol.-% H_2O in N_2 , Heizrate: 5 K min^{-1} .

Es ist zu erkennen, daß dieses Spektrum ähnlich dem in Abbildung 86 ist. Dieses wird verständlich, wenn man die Elementverhältnisse, wie sie in den verschiedenen Katalysatoren vorliegen, betrachtet (siehe Tabelle 29). So liegt $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$

zwischen den bereits getesteten $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ (siehe 5.2.1.2), welche selbst schon sehr ähnliche Spektren besitzen. Aus diesem Grunde ist die Vergleichbarkeit zu der V-Variation gewährleistet.

Tabelle 29: Relativen Elementverhältnisse in den Katalysatoren jeweils auf Molybdän bezogen.

	Mo	V	W
$\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$	1	0,29	0,12
$\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$	1	0,22	0,13
$\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$	1	0,33	0,13

Die Auswertung der TPReac.-Spektren bezüglich der relativen Selektivitäten (bei $U = 20\%$) ist in Tabelle 30 dargestellt.

Tabelle 30: Relative Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure für $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_a\text{O}_x$, $U = 20\%$, $S(\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x) = 100$, Abweichungen: $U = \pm 1\%$, $S = \pm 4$, $T = \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$.

	$\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{0,5}\text{O}_x$	$\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$	$\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{3,2}\text{O}_x$
Rel. S.	100	100	80
T / $^\circ\text{C}$	290	300	345

Es zeigt sich, daß die Trends aus Tabelle 28 auch hier zu finden sind. Das heißt, daß $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ die selektivsten Glieder in der W-Variation darstellen. Eine Erhöhung des Wolframgehaltes senkt die Selektivität bzgl. Methacrylsäure wieder ab, wobei berücksichtigt werden muß, daß sich auch die Temperatur um ca. $50\text{ }^\circ\text{C}$ nach oben verschiebt, bei der ein Methacroleinumsatz von 20% erreicht wird. Wird die relative Selektivität bei niedrigeren Temperaturen ($< 345\text{ }^\circ\text{C}$) bestimmt, steigt diese leicht, jedoch fällt gleichzeitig der Umsatz von Methacrolein ab.

5.2.2.2 Bewertung der W-Variation hinsichtlich einer Optimierungsstrategie

Insgesamt weist die W-Variation keine Verbesserung im Selektivitätsverhalten bzgl. Methacrylsäure gegenüber $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ auf. Das bedeutet auch, daß keine Annäherung an die Selektivitätswerte der Heteropolyverbindungen erreicht wurde. Eine signifikante Änderung der Mobilität von Sauerstoff scheint aufgrund der Ähnlichkeit der TP-Reaktionsspektren von $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ nicht eingetreten zu sein. So entsprechen sich Selektivität und Umsatz, d.h., daß weder die Reoxidation des selektiven Sauerstoffzentrums beschleunigt noch die Inhibierung des unselektiven Zentrums erreicht wurde. Für die weiteren Untersuchungen bedeutet dies, daß Modifikationen am Festkörper vorgenommen werden müssen, welche an einer anderen Stelle im Reaktionsablauf ansetzen.

5.2.3 $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{P}_a\text{O}_x$

Ein weiterer Ansatz der Modifizierung ist es, die Acidität des Katalysators durch Zugabe von Phosphorsäure zu erhöhen. Damit soll die Desorptionsgeschwindigkeit der Säuren heraufgesetzt werden, um somit die Folgeoxidation dieser zu dämpfen. Dadurch würde sich eine Selektivitätssteigerung einstellen, wenn die Säurebildungsgeschwindigkeit von der Aciditätsveränderung unbeeinflusst bleibt.

5.2.3.1 TP-Reaktion an $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{P}_a\text{O}_x$

Bei den Proben der P-Variation handelte es sich um unkalzinierte Proben, weshalb vor den Messungen jeweils eine Kalzinierung durchgeführt werden mußte. Dabei wurden teilweise verschiedene Gaszusammensetzungen verwendet und anschließend die Auswirkungen auf das katalytische Verhalten untersucht. Die direkte Vergleichbarkeit zu den vorherigen Abschnitten konnte damit allerdings nicht hergestellt werden, da die technischen Rahmenbedingungen nicht denen bei der Herstel-

lung industriell produzierter Katalysatoren entsprachen (Kalzinierofen, Präparationskontrolle usw.). Aus diesem Grund wird für die Bewertung der P-Variation u.a. auf Messungen von Petzoldt [94] zurückgegriffen, bei denen entsprechend industriell präparierte Proben vorlagen. Die eigenen Kalzinierungsbedingungen sind in Tabelle 31 aufgeführt. Die anschließende Vorbehandlung wurde für alle Proben gleich gewählt (10 Vol.-% O₂ in N₂, T = 340 °C, t = 60 min).

Tabelle 31: Verschiedene Kalzinierungsbedingungen für P-Variation.

	Methode 1	Methode 2	Methode 3
Gase / (Vol.-%)	N ₂ (100)	N ₂ (80) + O ₂ (20)	MAC (5) + O ₂ (15) + H ₂ O (6,3), Rest N ₂
Temp.-Programm	1. T-Rampe: 2 K min ⁻¹ von 30 bis 300 °C 2. Isotherm: 300 °C, t = 60 min 3. Abkühlen unter N ₂		

Der aus den TP-Reaktionsmessungen resultierende Selektivitätsvergleich ist in Abbildung 110 dargestellt.

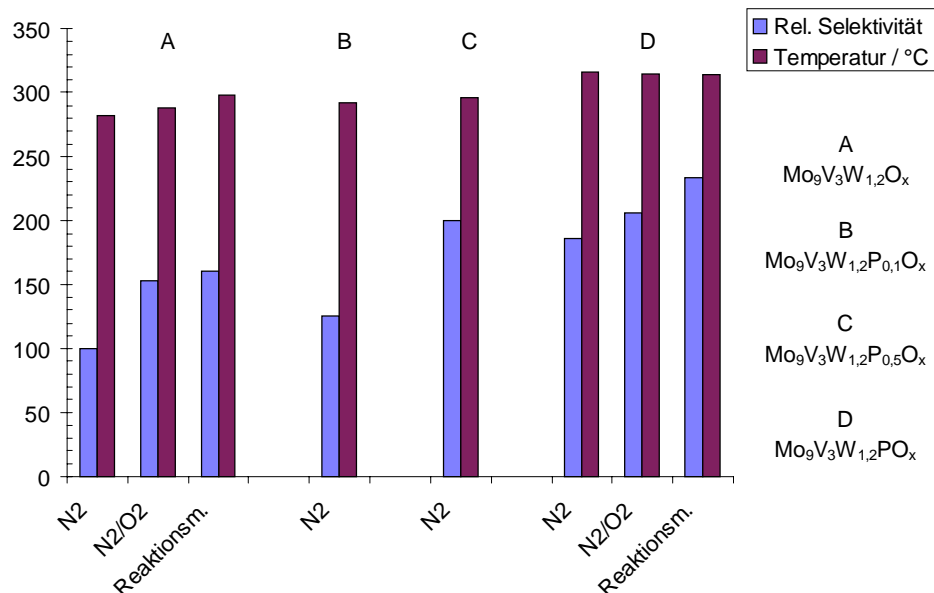


Abbildung 110: Relative Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure für Mo₉V₃W_{1,2}P_aO_x unterteilt nach Kalzinierung, U = 20 %, S(Mo₉V₃W_{1,2}O_x, N₂) = 100, Abweichungen: U = ± 1 %, S = ± 7, T = ± 3 °C.

Die Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure wurden wieder bei einem Umsatz von Methacrolein von 20 % ermittelt. Es lassen zwei Trends erkennen. Zum einen nimmt die Selektivität bzgl. Methacrylsäure mit steigendem P-Anteil zu und zum anderen zeigt sich, daß die Kalzinierungsbedingungen einen signifikanten Einfluß auf die Selektivität ausüben. Letzteres wurde auch von Tichý bei der Acrolein-umsetzung an Mischoxiden beobachtet [74].

Werden die Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure in stationären Experimenten an Katalysatoren ermittelt, die zu den Katalysatoren in den vorherigen Abschnitten vergleichbar präpariert wurden, dann zeigt sich, daß die Selektivität mit steigendem P-Anteil abnimmt (siehe Abbildung 111). Zurückgeführt wird dieses Verhalten vor allem auf eine verstärkte Abreaktion von Methacrolein auf einem Parallelweg zu den Totaloxidationsprodukten. In Bezug auf einen Reaktionsablauf bedeutet dies, daß Methacrolein stärker an den Festkörper gebunden wird und unselektiv abreagiert. Eine Absenkung des Anteils der Folgereaktion ($\text{MAS} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) wurde nicht festgestellt, was unbedingte Voraussetzung gewesen wäre, um die Selektivität bzgl. Methacrylsäure trotzdem zu steigern.

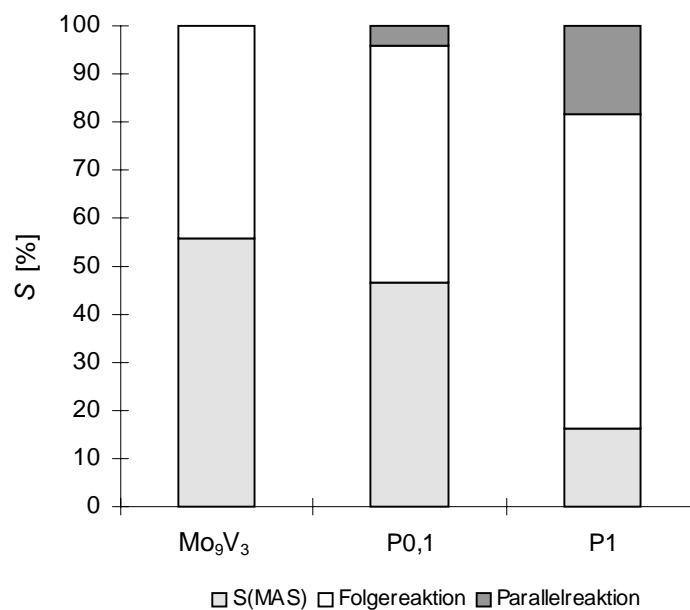


Abbildung 111: Prozentualer Anteil der Reaktionsschritte; Variation Phosphoranteil ($\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{P}_a\text{O}_x$), ($p(\text{MAC}) = 2,5 \text{ kPa}$; $p(\text{MAS}) = 0,5 \text{ kPa}$; $p_{\text{ges}} = 200 \text{ kPa}$; $T = 573 \text{ K}$) [94].

Da sich beide Untersuchungen im Trend der P-Variation bzgl. der Selektivität deutlich unterscheiden, weisen sie darauf hin, daß der Versuchsparameter Kalzinationsbedingungen für einen Vergleich von großer Wichtigkeit ist. Das heißt, daß eine Optimierungsstrategie um diese Variable eigentlich erweitert werden müßte, um einen verbesserten Katalysator entwickeln zu können.

5.2.3.2 Bewertung der P-Variation hinsichtlich einer Optimierungsstrategie

Aufgrund der Tatsache, daß nur Katalysatoren hinsichtlich ihrer Performance verglichen werden sollten, denen die gleichen Startbedingungen (Präparation) zu Grunde liegen, werden die Ergebnisse aus den stationären Experimenten zur Evaluierung herangezogen.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die Zugabe von Phosphorsäure als Aciditätsmodifizierer keine Steigerung der Selektivität bzgl. Methacrylsäure bewirkt hat. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in einer verstärkten Adsorption von Methacrolein und in der Folge dazu in einer erhöhten Parallelreaktion zu den Totaloxidationsprodukten. Für den weiteren Ablauf der Optimierung bedeutet dies, daß bei einem anderen Reaktionsschritt ein Eingriff in das Reaktionsgeschehen erfolgen muß.

Der zusätzliche Optimierungsparameter, die Kalzinationsbedingungen, wird für die weiteren Untersuchungen nicht herangezogen, da eine Berücksichtigung die Anzahl der zu präparierenden Proben extrem steigern würde und die technischen Möglichkeiten zur zusätzlichen Austestung dieser nicht vorhanden waren.

5.2.4 $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_a\text{O}_x$

Der nächste Schritt innerhalb des Optimierungsvorganges ist eine Modifikation der Basizität des Festkörpers mittels des Zusatzes von Cäsium ($a = 0 - 3$).

Das Ziel dieser Variation ist es, daß Teile der Methacrylsäure stärker an dem Festkörper gebunden werden um somit die Zentren der Totaloxidation von Methacrylsäure zu blockieren. Eine Absenkung der Folgeoxidation von Methacrylsäure bei gleichzeitiger Steigerung der Selektivität wäre die erwünschte Folge. Dies ist vor allem deshalb möglich, weil sich die Reaktionszentren von Säure und Aldehyd lokal auf dem Festkörper voneinander unterscheiden [108, 94].

5.2.4.1 TP-Reaktion an $Mo_9V_3W_{1,2}Cs_aO_x$

Die Auswirkungen des Cäsiumzusatzes ($a = 0 - 3$) auf die Methacrylsäureselektivität wurden mittels der TP-Reaktion getestet. Die Proben wurden vor der Messung jeweils mit einer Reaktionsmischung eingefahren. Die Abbildung 112 zeigt ein typisches Spektrum der Cs-Variation.

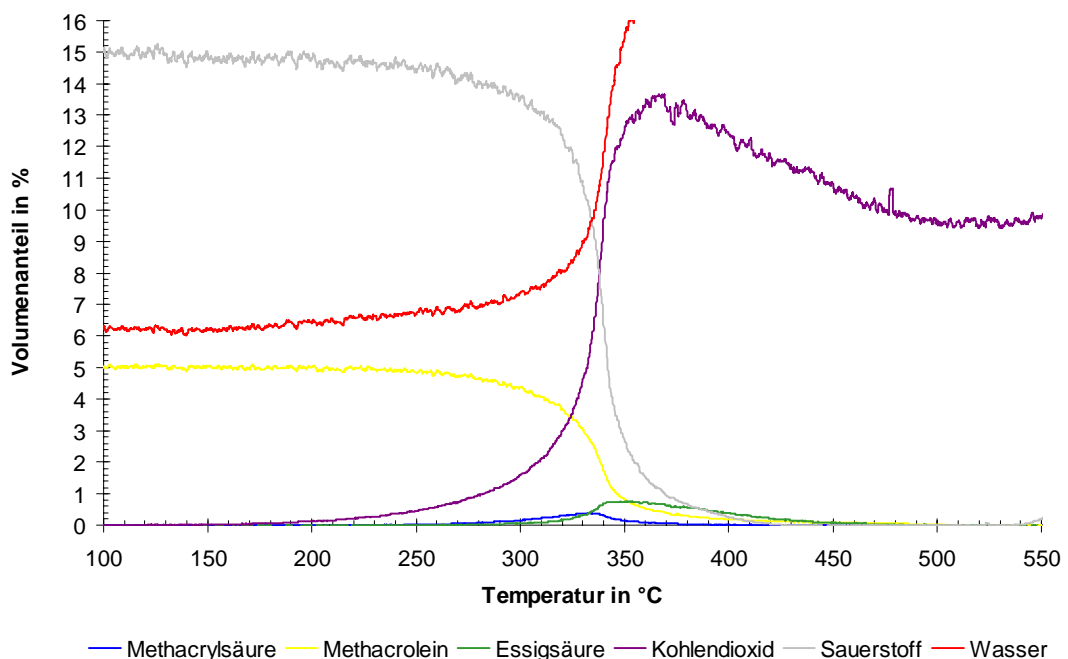


Abbildung 112: **TPReac. an $Mo_9V_3W_{1,2}Cs_{0,5}O_x$**

Einwaage: 208 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 5 Vol.-% MAC + 15 Vol.-% O_2 + 6,25 Vol.-% H_2O in N_2 , $T = 320 \text{ °C}$, $t = 360 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** + 15 Vol.-% O_2 + 6,25 Vol.-% H_2O in N_2 , Heizrate: 5 K min^{-1} .

Die Bestimmung der Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure erfolgte bei einem Umsatz von 20 % für Methacrolein. Diese wurden auf die Selektivität an $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ bezogen. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 32 aufgeführt.

Tabelle 32: Relative Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure für $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_a\text{O}_x$, $U = 20\%$, $S(\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x) = 100$, Abweichungen: $U = \pm 1\%$, $S = \pm 4$, $T = \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$.

	$\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$	$\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,1}\text{O}_x$	$\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,5}\text{O}_x$	$\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_3\text{O}_x$
Rel. S.	100	88	110	44
T / °C	310	297	313	344

Es ist kein eindeutiger Trend in Abhängigkeit vom Cs-Gehalt festzustellen. Bei geringen Anteilen ($a = 0,1$) fällt die Selektivität leicht ab, anschließend erreicht sie bei $a = 0,5$ ihr Maximum, um bei $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_3\text{O}_x$ ein Minimum auszubilden.

Wie schon bei den vorhergehenden Variationen (V und W) wird auch bei den mit Cäsium modifizierten Mischoxiden ein Anstieg der benötigten Reaktionstemperatur, damit ein Umsatz von 20 % erreicht wird, bei hohen Promotorgehalten festgestellt. Die Temperatursteigerung beträgt in allen Fällen ungefähr $30\text{ }^\circ\text{C}$. Vermutlich bewirken hohe Anteile der Promotoren eine Änderung im Bildungsverhalten der Festkörperphasen. Am Beispiel des Vergleiches der XRD-Spektren von $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ (Abbildung 49) und $\text{Mo}_9\text{V}_9\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ (Abbildung 113) zeigt sich, daß die letztere Verbindung mehr kristalline Strukturanteile aufweist. Untersuchungen haben aber gezeigt, daß gerade röntgenamorphe Katalysatoren aktiver sind als vergleichbare kristalline Proben [3]. Es wurden Verschiebungen von Onset-Temperaturen (H_2 -Verbrauch) bei TP-Reduktionen mit Wasserstoff an Mo/V-Mischoxiden von ungefähr $130\text{ }^\circ\text{C}$ festgestellt, wenn statt kristalliner Proben röntgenamorphe verwendet wurden. Bei TP-Reaktionen mit dem Sondenmolekülsystem Acrolein lagen die Starttemperaturen der Acrylsäurebildungen an Mo/V-Mischoxiden mit unterschiedlichen Kristallisationsgraden ca. $50\text{ }^\circ\text{C}$ auseinander. An welcher Stelle des Präparationsprozesses der Katalysatoren die Einflußnahme erfolgt, ist nicht bekannt. Denkbar wäre aber, daß aufgrund unterschiedlicher Promotorgehalte sich

während der Sprühtrocknung schon andere Precursorphasen ausbilden, welche in der anschließenden Kalzinierung verschiedene Kristallisationsneigungen aufweisen.

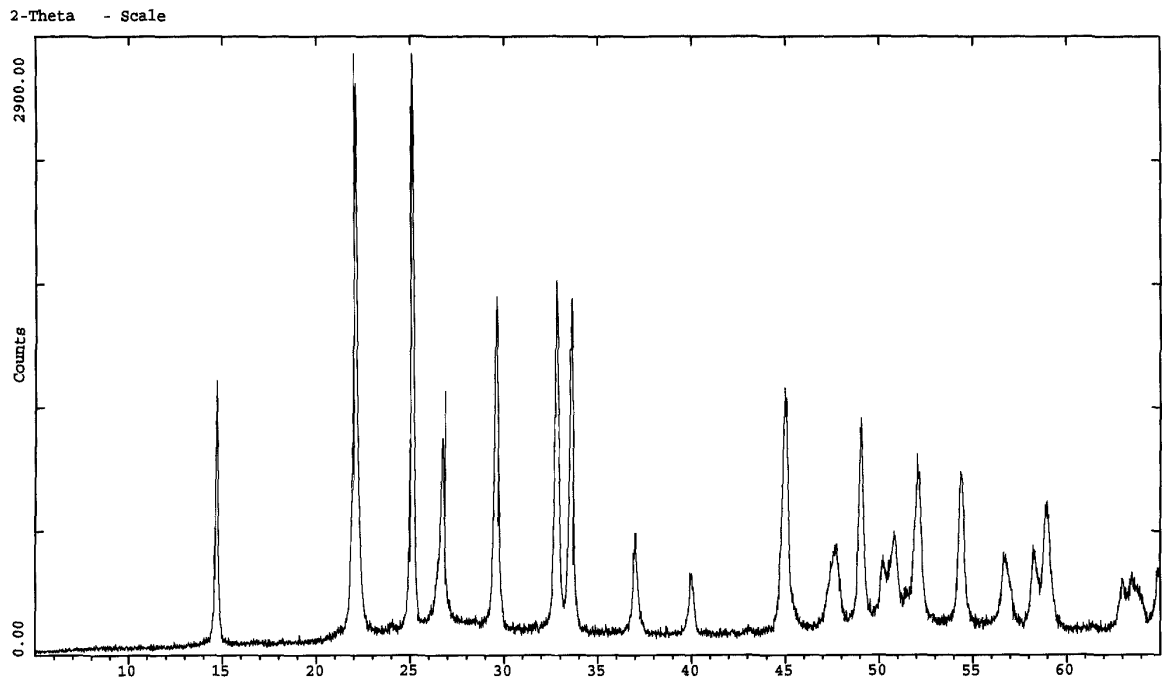


Abbildung 113: XRD-Aufnahme von Mo₉V₉W_{1,2}O_x (BASF AG).

5.2.4.2 Bewertung der Cs-Variation hinsichtlich einer Optimierungsstrategie

Die Variation des Gehaltes des Zusatzes Cäsium in Mo₉V₃W_{1,2}O_x hat gezeigt, daß kein einheitlicher Trend in Abhängigkeit des Anteils des Promotors zu beobachten ist. Gegenüber den bisherigen Variationen konnte bei einer Probe ein leichter Anstieg der Selektivität bzgl. Methacrylsäure registriert werden. Dies deckt sich mit stationären Experimenten [94]. Allerdings fällt der Selektivitätszuwachs noch zu gering aus, um in die Nähe der Selektivitäten zu gelangen, die mit den Heteropolyverbindungen erzielt werden. Deshalb bedarf eines weiteren Optimierungsschrittes, um akzeptable Werte erhalten zu können.

5.2.5 $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_a\text{P}_a\text{O}_x$

Untersuchungen an Heteropolyverbindungen haben gezeigt, daß nur eine ausgewogene Kombination von aciden und basischen Zentren zu hohen Umsatz- und Selektivitätswerten bei der Methacroleinoxidation zu Methacrylsäure führt (siehe Abbildung 24, Spalten 1- 4) [4]. Deshalb wird als nächster Optimierungsschritt die gleichzeitige Zugabe von Cäsium und Phosphor ($a = 0 - 0,91$) durchgeführt, um somit die Acidität/Basizität des Mischoxids zu modifizieren.

5.2.5.1 TP-Reaktion an $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_a\text{P}_a\text{O}_x$

Das Selektivitätsverhalten der Cs/P-Variation wird anhand der TP-Reaktion bestimmt. Ein charakteristisches Spektrum dieser Testserie ist in Abbildung 114 dargestellt.

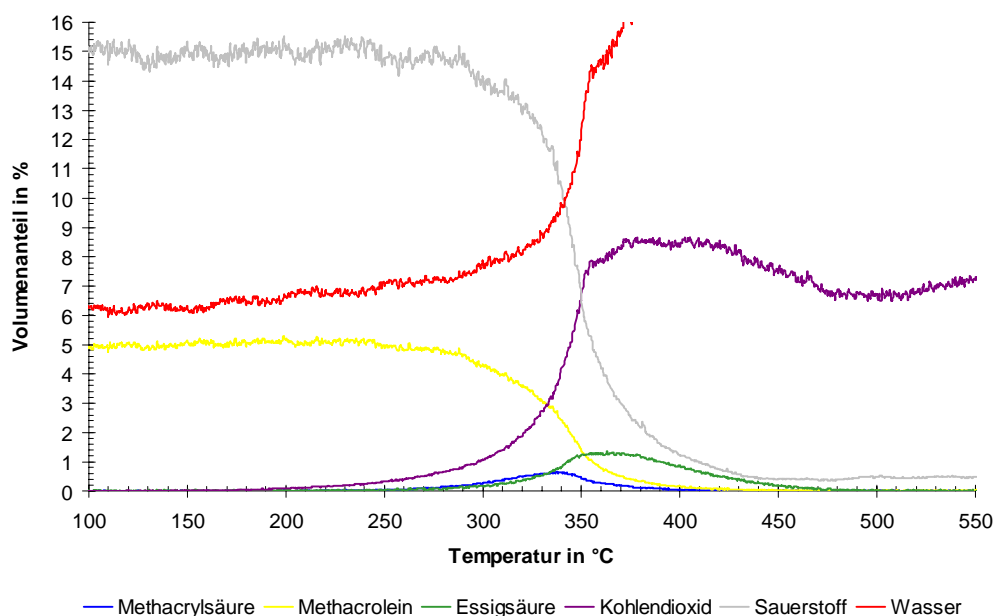


Abbildung 114: **TPReac. an $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,46}\text{P}_{0,46}\text{O}_x$**

Einwaage: 201 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 5 Vol.-% MAC + 15 Vol.-% O_2 + 6,25 Vol.-% H_2O in N_2 , $T = 320 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 360 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** + 15 Vol.-% O_2 + 6,25 Vol.-% H_2O in N_2 , Heizrate: 5 K min^{-1} .

Für den Vergleich der Proben werden wieder die relativen Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure herangezogen. Diese wurden bei einem Methacroleinumsatz von 20 % errechnet. Die Tabelle 33 zeigt auf, daß es ein deutliches Selektivitätsmaximum bei $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,46}\text{P}_{0,46}\text{O}_x$ gibt. Auch bei höherem Cs/P-Gehalt wird eine Steigerung der Selektivität festgestellt, jedoch fällt sie geringer aus als bei der Probe mit $a = 0,46$.

Tabelle 33: Relative Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure für $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_a\text{P}_a\text{O}_x$, $U = 20\%$, $S(\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x) = 100$, Abweichungen: $U = \pm 1\%$, $S = \pm 4$, $T = \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$.

	$\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$	$\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,46}\text{P}_{0,46}\text{O}_x$	$\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,91}\text{P}_{0,91}\text{O}_x$
Rel. S.	100	125	113
T / °C	300	310	315

Eine sehr genaue Betrachtung aller Kurvenverläufe von $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ (Abbildung 86), $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ (Abbildung 55) und $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,91}\text{P}_{0,91}\text{O}_x$ (Abbildung 158 in 8.3) liefert einen Hinweis, worauf die Selektivitätssteigerung bei der Cs/P-Variation zurückgeführt werden könnte. Das TP-Reaktionsspektrum von $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,91}\text{P}_{0,91}\text{O}_x$ ähnelt in vielen Punkten eher dem der Heteropolyverbindung und unterscheidet sich folglich von dem des Mischoxids, welches aufgrund der strukturellen Verwandtschaft vergleichbarer sein sollte. Daraus könnte man folgern, daß während des Präparationsprozesses Anteile einer Heteropolyverbindung entstanden sind, welche die Selektivitätsverbesserung gegenüber dem Mischoxid bewirken. Gestützt wird dies auch durch vergleichende DRIFTS-Untersuchungen (siehe Abbildung 115) [137]. In diesen zeigt die Probe $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,46}\text{P}_{0,46}\text{O}_x$, daß neben der typischen Mischoxidstruktur sich auch Schwingungsbanden (1,2 und 4) abzeichnen, wie sie bei Heteropolyverbindungen gefunden werden. Diese Banden werden Schwingungen von Metall-Sauerstoff-Bindungen zugeordnet. Insgesamt ergibt sich, daß bei der Cs/P-Variation neben dem Mischoxid wahrscheinlich eine Heteropolyverbindung vorliegt. Aus diesen Messungen ist aber nicht ersichtlich, ob diese beiden Verbindungen separat voneinander in der Mischung vorliegen, oder in der Form, in welcher die

Heteropolyverbindung direkt mit dem Mischoxid verbunden ist. Das würde heißen, daß das Mischoxid als Träger für die Heteropolyverbindungen fungieren würde. Weiterführende Messungen sollen diese Fragestellung klären.

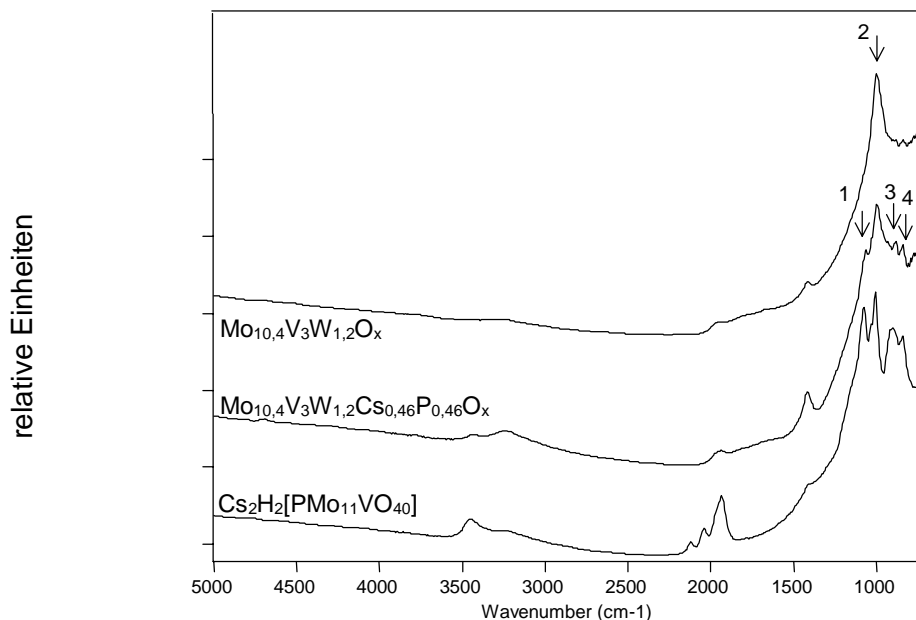
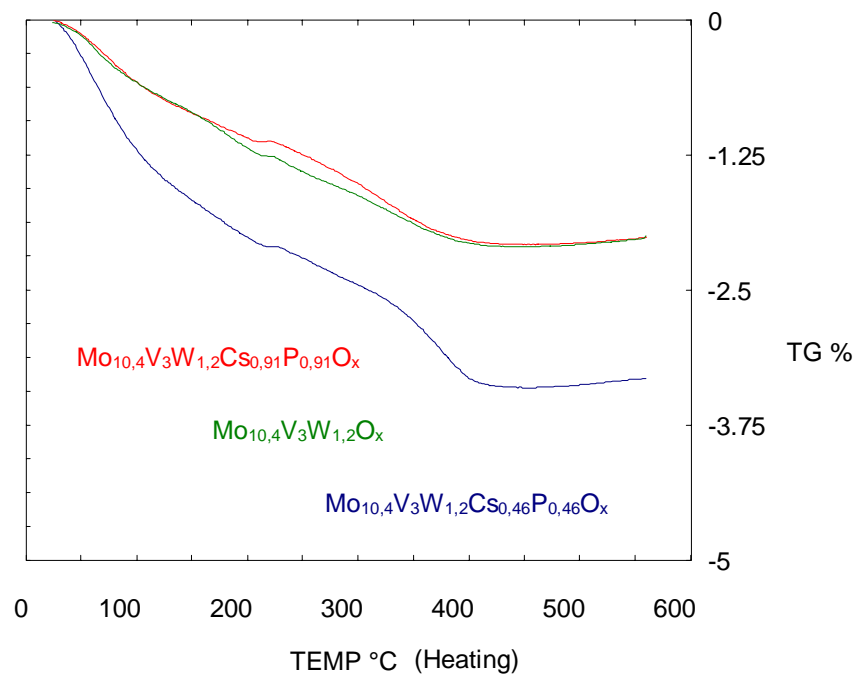


Abbildung 115: DRIFT-Spektren bei 300 °C unter N_2 , 1 = P-O-Banden, 2 = terminaler Sauerstoff, 3 = eckenverknüpfender Sauerstoff, 4 = kantenverknüpfender Sauerstoff [137].

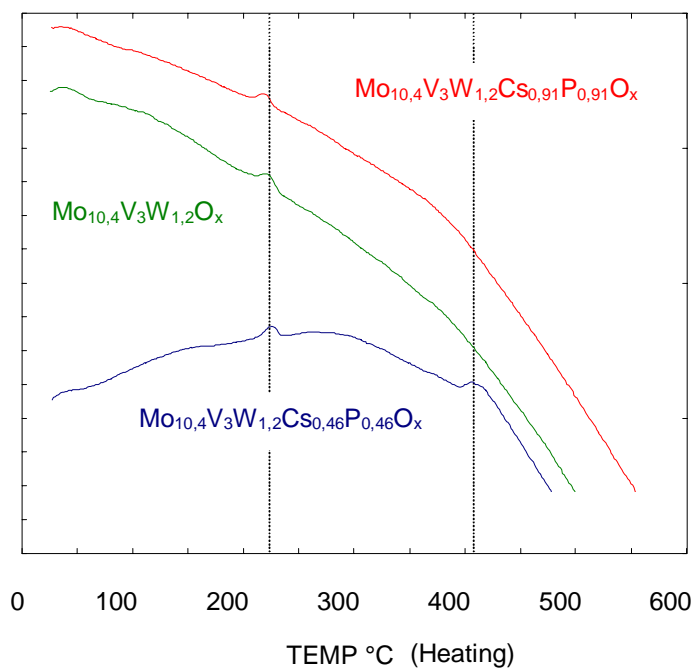
5.2.5.2 TP-TG-DTA (N_2) an $Mo_{10,4}V_3W_{1,2}Cs_aP_aO_x$

Mit Hilfe der TG-DTA-Messungen wird das Verhalten der Katalysatorproben während einer Temperaturrampe unter Stickstoff untersucht. In Abbildung 116 und Abbildung 117 sind die entsprechenden Kurven dargestellt.

Bei den TG-Verläufen fällt auf, daß die prozentualen Massenabnahmen bei den Cs/P-haltigen Proben größer ausfallen als bei den reinen Mischoxiden (siehe Abbildung 84), jedoch niedriger als bei den verwendeten Heteropolyverbindungen (siehe Kapitel 5.1.1.1).

Abbildung 116: TP-TG an $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_a\text{P}_a\text{O}_x$

Einwaage: 14 mg, Volumenstrom: 100 mL min^{-1} , Vorbehandlung: keine, Messung: 100 Vol.-% N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Abbildung 117: TP-DTA an $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_a\text{P}_a\text{O}_x$

Einwaage: 14 mg, Volumenstrom: 100 mL min^{-1} , Vorbehandlung: keine, Messung: 100 Vol.-% N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Weiterhin zeichnet sich in der DTA-Kurve der Verbindung $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,46}\text{P}_{0,46}\text{O}_x$ ein Peak bei ungefähr 405 °C ab. Bei dieser Temperatur konnte in den vorherigen TP-DTA-Untersuchungen kein Peak beobachtet werden. Dieses deutet darauf hin, daß hier kein reines Mischoxid vorliegt, sondern eine Verbindung die sich aus einem Mischoxid und der oben postulierten Heteropolyverbindung gebildet hat. In diesem Fall läge die Heteropolyverbindung nicht getrennt von dem Mischoxid vor.

Unter Annahme, daß die Cs/P-Proben eine Heteropolyverbindung in irgendeiner Form enthalten, wird zur groben Berechnung des Anteils dieser Substanzklasse in der „Mischoxidprobe“ zuerst ein Ähnlichkeitsvergleich der TP-TG-DTA-Kurven mit denen der Heteropolyverbindungen (Precursor: Oxide) durchgeführt und dann darauf basierend eine Zuordnung zu den Proben getroffen. Des weiteren wird angenommen, daß die Differenz in der Massenabnahme ab 200 °C der Cs/P-haltigen Proben zu der des zusatzfreien Feststoffes die Menge des konstitutionellen Wassers der zugewiesenen Heteropolyverbindungen in dem „Mischoxid“ repräsentiert. Die Tabelle 34 gibt die Ergebnisse der beschriebenen Schritte wieder (siehe auch 8.4).

Tabelle 34: Massenverlust und DTA-Peaks für $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_a\text{P}_a\text{O}_x$ sowie abgeschätzter Anteil einer Heteropolyverbindungen am „Mischoxid“ (siehe auch 8.4).

	$\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$	$\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,46}\text{P}_{0,46}\text{O}_x$	$\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,91}\text{P}_{0,91}\text{O}_x$
Massenverlust / % ab 200 °C	0,81	1,25	1,15
DTA-Peaks bei °C	221	225 / 406	218
Zugeord. Verb. (DTA-Peaks bei °C)	Keine	„ $\text{CsH}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ “ ¹ (221 / 460)	„ $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ “ (223)
Anteil (grob) / %	0	30	40

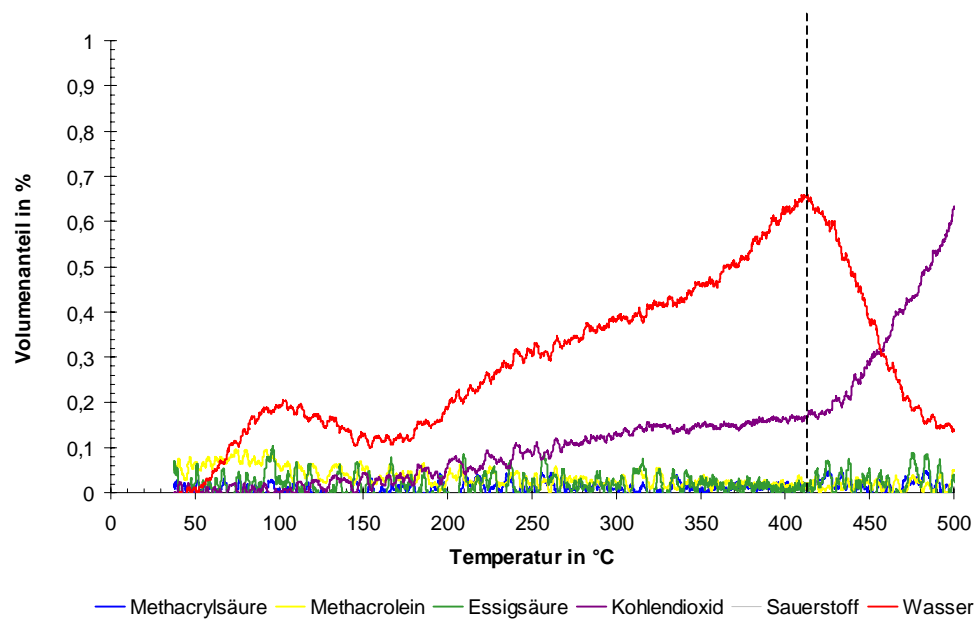
¹ Für die Zuordnung dieser Verbindung wurde angenommen, daß sich die DTA-Peaks bei 460 und 406 °C entsprechen könnten, wenn eine „mischoxidgetragerte Heteropolyverbindung“ vorliegt.

Obwohl bei der Bestimmung des Anteils einige willkürliche Annahmen getroffen werden mußten, zeigt sich doch, daß große Mengen einer Heteropolyverbindung in den vorliegenden Cs/P-Proben zugegen sind. Ob es sich dabei nur um eine oder um mehrere Verbindungen handelt, kann anhand der Messungen nicht bestimmt werden. Der DTA-Peak bei 406 °C weist im Fall von $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,46}\text{P}_{0,46}\text{O}_x$ darauf hin, daß eine Heteropolyverbindung eventuell von dem Mischoxid geträgert wird und das eine Interaktion zwischen den beiden vorliegt.

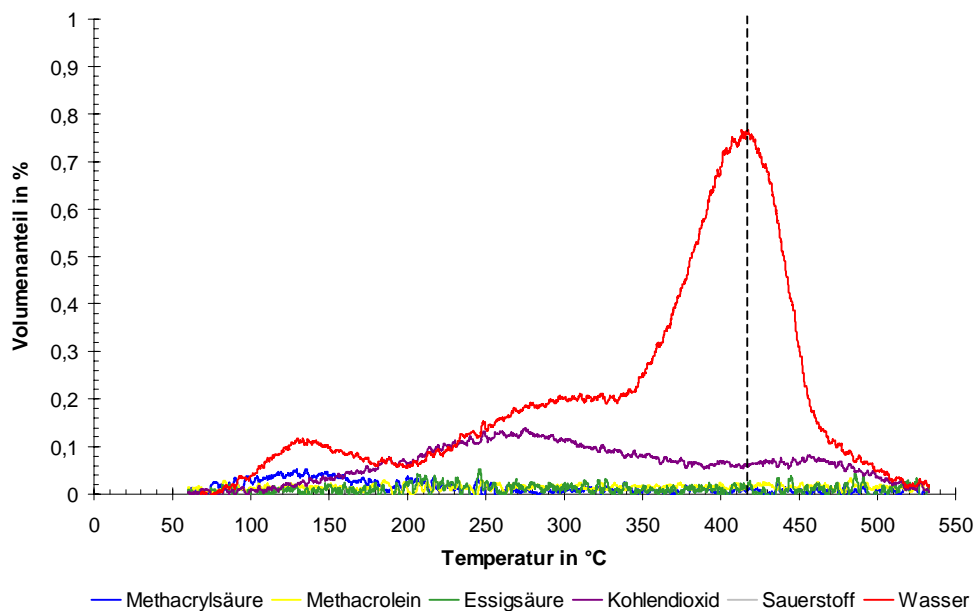
5.2.5.3 TP-Desorption an $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,46}\text{P}_{0,46}\text{O}_x$

Für die weiteren Untersuchungen wurde die Probe $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,46}\text{P}_{0,46}\text{O}_x$ wegen der höchsten Selektivität bzgl. Methacrylsäure und dem neuen DTA-Peak bei 405 °C verwendet. Ziel soll es sein, weitere Hinweise zu finden, in welcher Form die postulierte Heteropolyverbindung in dem Mischoxid vorliegt.

Für die TP-Desorptionsmessungen werden die Sondenmoleküle bei tiefen Temperaturen auf den Katalysator adsorbiert. Anschließend wird der Reaktionsraum mit Stickstoff gespült und die Messung gestartet. Das TPD-Spektrum mit der Vorbelegung **Methacrolein** ist in Abbildung 118 dargestellt. Auch in diesem Spektrum zeichnet sich ab, daß die vorliegende Probe keine einfache Kombination aus einer Heteropolyverbindung und einem Mischoxid ist. Zwar entsprechen die Kurvenverläufe in Abbildung 118 bis ca. 250 °C qualitativ denen in Abbildung 89, also einem reinen Mischoxid, und ähneln anschließend eher den Verläufen, wie sie bei Heteropolyverbindungen (siehe Abbildung 59) gefunden werden, jedoch ist eine Verschiebung des Peakmaximums der Wasserkurve zu tieferen Temperaturen (unterbrochene Linie) zu beobachten. Das Maximum liegt im gleichen Temperaturbereich, in dem auch der neue DTA-Peak (siehe 5.2.5.2) gefunden wurde. Das heißt, daß die Wasserabgabe bei der Vorbehandlung mit Methacrolein durch eine Phasenänderung des Festkörpers initiiert wird.

Abbildung 118: TPD an $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,46}\text{P}_{0,46}\text{O}_x$

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 5 Vol.-% **MAC** in N_2 , $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 100 Vol.-% N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Abbildung 119: TPD an $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,46}\text{P}_{0,46}\text{O}_x$

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 1,25 Vol.-% **MAS** in N_2 , $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 100 Vol.-% N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Der Wechsel des Vorbelegungssondenmoleküls zu **Methacrylsäure** führt zu einem Spektrum (siehe Abbildung 119), welches im wesentlichen dem TP-Desorptionsspektrum an einem reinen Mischoxid (siehe Abbildung 90) entspricht. Aber auch hier findet man das Peakmaximum im Wasserlauf bei tieferen Temperaturen (unterbrochene Linie). Die Lage entspricht wiederum der Temperatur, bei der auch der DTA-Peak auftritt (ca. 410 °C).

Insgesamt bestätigen die TPD-Untersuchungen die Vermutung, daß Heteropolyverbindung und Mischoxid nicht getrennt voneinander vorliegen. Dabei überwiegt bei niedrigen Temperaturen eher der „Mischoxidcharakter“, während bei hohen Temperaturen ein Reaktionsverhalten beobachtet werden kann, welches auf Anteile einer Heteropolyverbindung schließen läßt. Berücksichtigt werden muß dabei, daß nur qualitativ das Spektrum einer Heteropolyverbindung in diesen Untersuchungen gefunden wird. Das bedeutet, daß zwar die Maxima der Wasser- und der Kohlendioxidkurve wie bei den Heteropolyverbindungen nicht bei der gleichen Temperatur auftreten (bei Mischoxiden ist dies der Fall), jedoch ist hier das Maximum des Wasserverlaufs zu tieferen Temperaturen verschoben (440 °C → 410 °C).

5.2.5.4 TP-Reduktion an $Mo_{10,4}V_3W_{1,2}Cs_{0,46}P_{0,46}O_x$

Das Oxidationsvermögen von $Mo_{10,4}V_3W_{1,2}Cs_{0,46}P_{0,46}O_x$ gegenüber Methacrolein wird mittels der TP-Reduktion untersucht.

Das Spektrum, das an einer hochoxidierten Probe erhalten wurde, ist in Abbildung 120 wiedergegeben. Auffällig ist die zweistufige Abnahme in der Methacroleinkurve wie sie in den bisherigen TPR-Messungen nicht zu sehen war. Die erste Stufe liegt im Temperaturbereich zwischen 250 und 440 °C. Die zweite Methacroleinabnahme schließt sich daran an. Insgesamt fällt damit die Aktivität des Katalysators bzgl. des Methacroleinumsatzes höher aus als bei den anderen TPR-Untersuchungen. Es zeigt sich aber auch hier, daß über den gesamten Temperaturbereich keine

Methacrylsäure zu detektieren ist. Des weiteren läßt sich aus dem Verhältnis von Wasser zu Kohlendioxid schließen, daß schon bei niedrigen Temperaturen die Verkokung des Katalysators stattfindet. Das bedeutet, daß am prinzipiellen Reaktionsablauf keine Veränderung aufgetreten ist. Weiterhin ist die Anwesenheit von Gasphasensauerstoff nötig, um die Selektivreaktion zur Säure ablaufen zu lassen. Aus diesem Grunde wurde auf weiterführende Messungen mit anderen Sondenmolekülen verzichtet, da sich dadurch keine neuen Aussagen ergeben würden.

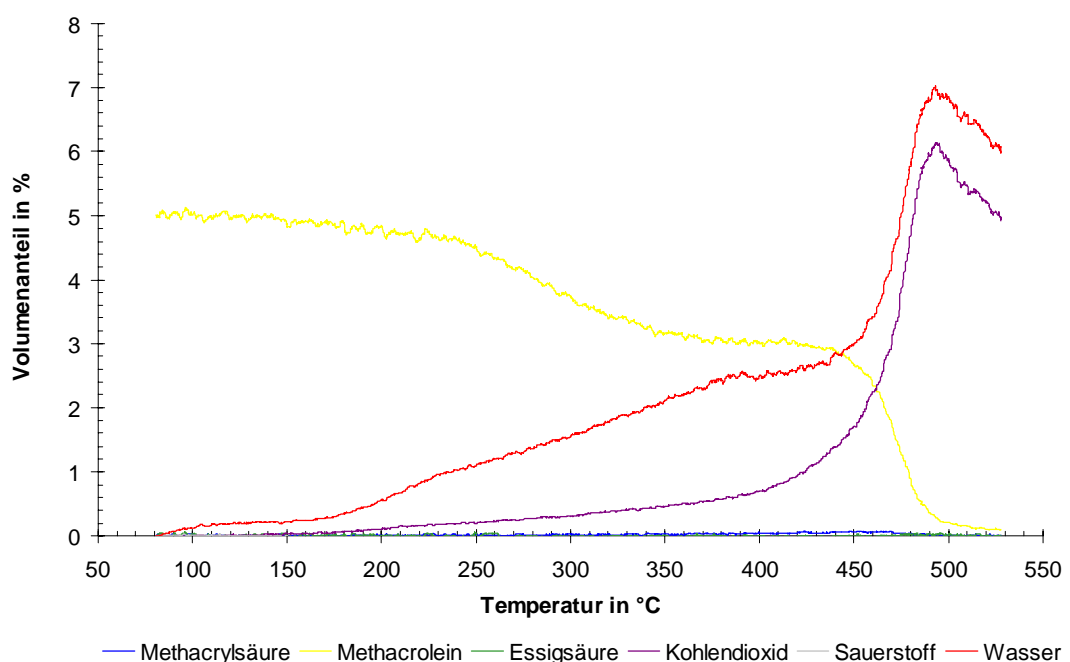


Abbildung 120: TPR an $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,46}\text{P}_{0,46}\text{O}_x$

Einwaage: 215 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.-% **MAC** in N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Der Vergleich der Verlaufskurven der Totaloxidationsprodukte Wasser und Kohlendioxid mit denen in Abbildung 63 (TPR an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$) und Abbildung 92 (TPR an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$) zeigt, daß sich bei $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,46}\text{P}_{0,46}\text{O}_x$ beide Spektren in Summe wiederfinden. Das heißt, daß sich anhand dieser Kurven kein Rückschluß auf die Form, in welcher die postulierte Heteropolyverbindung in dem Mischoxid vorliegt, ziehen läßt. Lediglich die Abnahme von Methacrolein in zwei Stufen, deutet wieder auf eine direkte Kopplung der beiden Strukturelemente hin.

5.2.5.5 TP-Oxidation an $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,46}\text{P}_{0,46}\text{O}_x$

Das Reoxidationsverhalten des mit Methacrolein reduzierten Festkörpers wird mit Hilfe der TP-Oxidation untersucht. Das resultierende TPO-Spektrum ist in Abbildung 121 dargestellt.

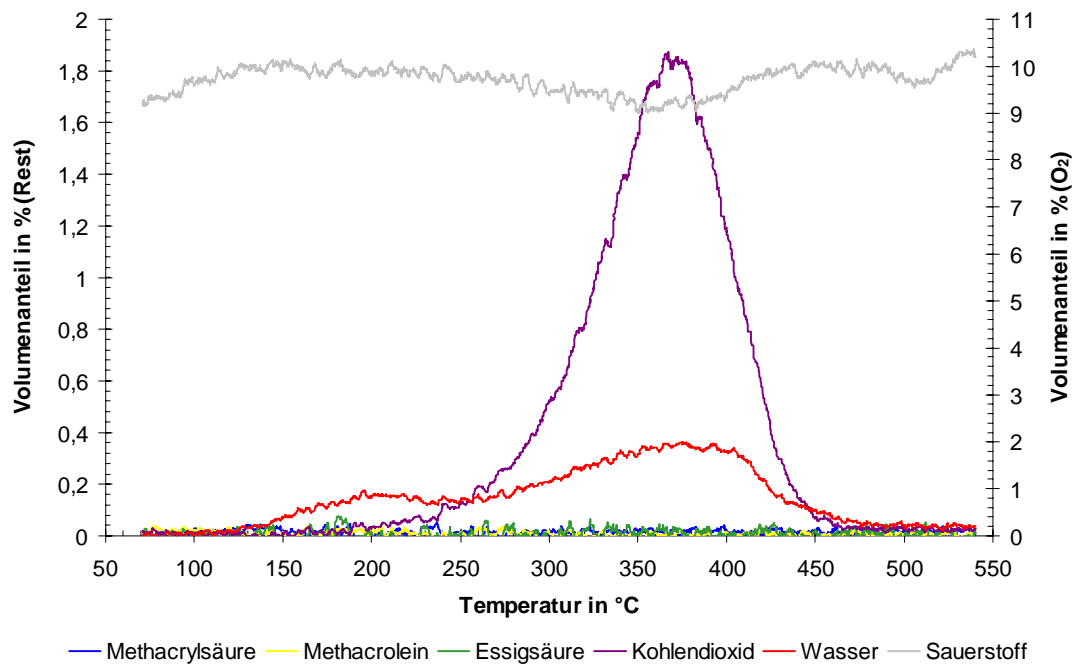


Abbildung 121: **TPO an $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,46}\text{P}_{0,46}\text{O}_x$**

Einwaage: 204 mg, Volumenstrom: 20 mL min⁻¹, Vorbehandlung: 10 Vol.-% O₂ in N₂, T = 300 °C, t = 60 min, anschließend 5 Vol.-% **MAC**, T = 300 °C, t = 60 min, Messung: 10 Vol.-% O₂ in N₂, Heizrate: 10 K min⁻¹.

Es ist zu erkennen, daß Sauerstoff im wesentlichen zwischen 250 - 450 °C verbraucht wird. Dabei ist der Abbrand von Adsorbaten in Form der Totaloxidationsprodukte Wasser und Kohlendioxid zu beobachten. Die Rückrechnung aus deren Kurven auf die Menge von C₄-Adsorbatäquivalenten ergibt ca. $2 \cdot 10^{-5}$ mol g_{Kat.}⁻¹. Dies liegt in der gleichen Größenordnung wie bei den Versuchen an Cs₂H₂[PVMo₁₁O₄₀] und Mo₉V₂W_{1,2}O_x. Das bedeutet, daß sich das Adsorptionsvermögen von Mo_{10,4}V₃W_{1,2}Cs_{0,46}P_{0,46}O_x trotz der postulierten neuen Verbindung nicht von dem der anderen Katalysatoren unterscheidet.

Die Analyse der Kurvenverläufe ergibt keinen eindeutigen Hinweis auf die Fragestellung, in welcher Form eine Heteropolyverbindung in der Probe vorliegt. Das TPO-Spektrum ähnelt insgesamt mehr dem des Mischoxids als dem der Heteropolyverbindung, wobei der Peak in der Wasserkurve bei 465 °C (siehe Abbildung 96) hier nur sehr gering ausfällt (siehe Abbildung 121). Dies entspricht eher dem Verlauf, wie er sich in Abbildung 67 bei dieser Temperatur darstellt.

Auf Messungen mit weiteren Sondenmolekülen wurde verzichtet, da schon bei Methacrolein als Vorbehandlung zu sehen war, daß keine wesentlich neuen Aspekte für das Verständnis der katalytischen Vorgänge auftraten.

5.2.5.6 CP-Sprung an $Mo_{10,4}V_3W_{1,2}Cs_{0,46}P_{0,46}O_x$

Für die Auswahl der Temperaturen bei den folgenden CP-Untersuchungen wurde auf die Überlegungen aus Kapitel 5.2.1.6 zurückgegriffen. Das heißt, daß die Reduktionssprünge bei 300 °C und die Reoxidationen wahlweise bei 300 oder 400 °C durchgeführt wurden.

Bei der ersten Sprungfolge wurde die Reoxidationstemperatur 400 °C gewählt, um sowohl die selektiven als auch die unselektiven Sauerstoffzentren aufzufüllen. Den ersten Sprung gibt die Abbildung 122 wieder. Es ist zu erkennen, daß mit Sprungbeginn viel Kohlendioxid, etwas weniger Wasser und Essigsäure und nur wenig Methacrylsäure gebildet wird. Mit zunehmender Sprungdauer fallen alle Kurven wieder ab. Dabei ist festzustellen, daß die Totaloxidationsprodukte Wasser und Kohlendioxid über einen wesentlich längeren Zeitraum zu detektieren sind als Essigsäure und Methacrylsäure. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Kohlendioxidkurve im Falle der vollständigen Totaloxidation von Methacrolein bzw. Methacrylsäure nicht im theoretisch zu erwartenden Verhältnis ($CO_2 / H_2O_{theo.} = 1,33$) zu dem Wasserverlauf steht, bedeutet dieses, daß mit steigendem Reduktionsgrad wieder der Verkokungsprozeß dominiert und die Selektivreaktion zur Säure inhibiert wird.

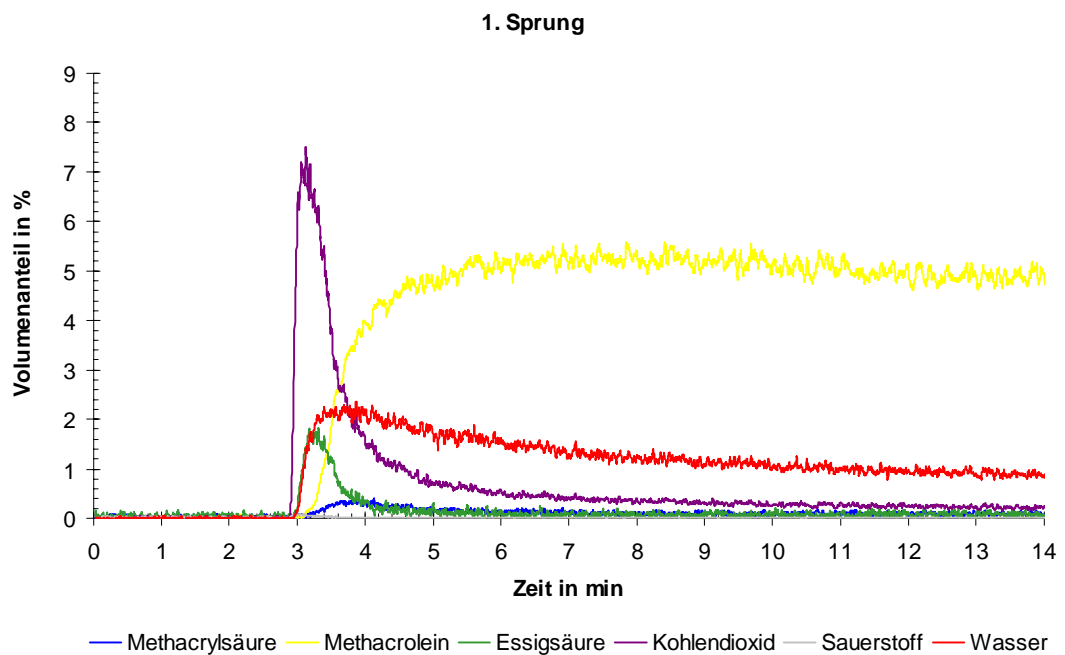
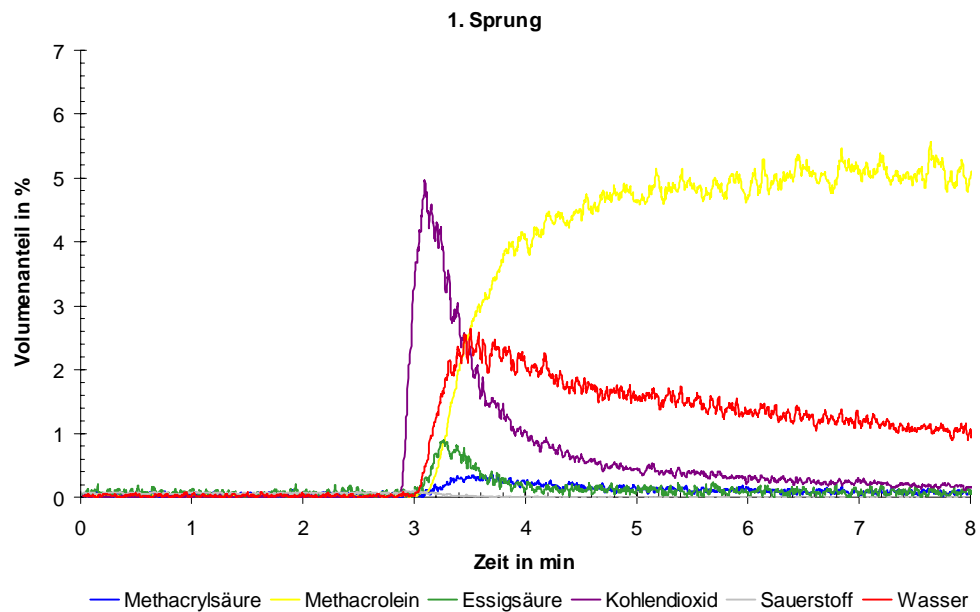


Abbildung 122: **CPR an $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,46}\text{P}_{0,46}\text{O}_x$**

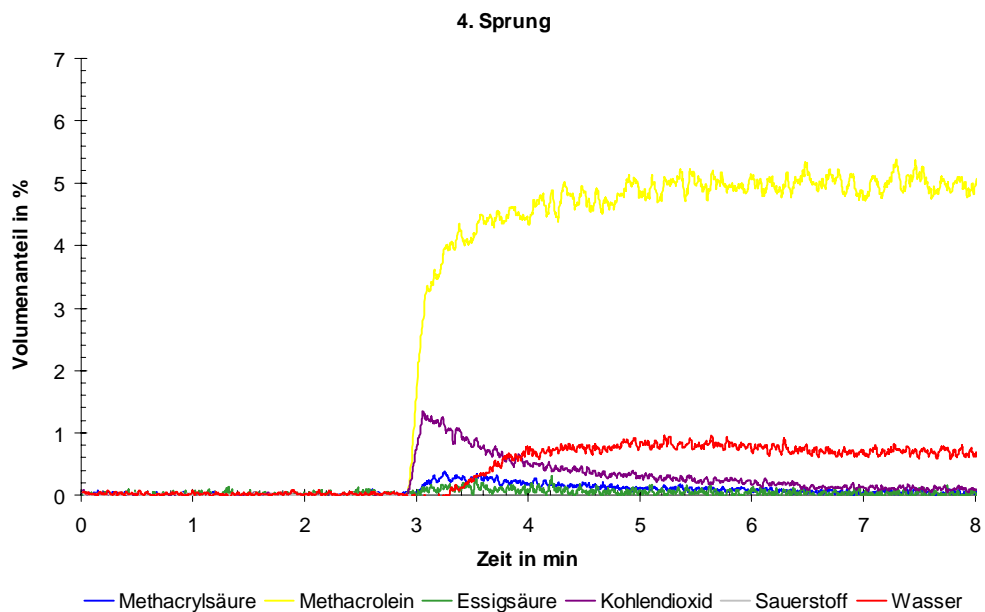
Einwaage: 200 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** in N_2 , Temperatur: $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

In den Folgesprüngen zeigt sich, daß mit der Reoxidationstemperatur $400 \text{ }^\circ\text{C}$ jeweils das Spektrum des ersten Sprunges reproduziert werden kann (siehe 4. Sprung, Abbildung 159 in 8.3). Es ist lediglich eine sehr geringe Aktivitätsabnahme des Katalysators festzustellen, die aber prinzipiell zu vernachlässigen ist.

Ein anderes Bild zeigt sich, wenn die Reoxidationstemperatur auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ abgesenkt wird. Erwartungsgemäß fallen beim ersten Sprung die Höhen der Kurven von Kohlendioxid, Wasser und Essigsäure sehr hoch aus (siehe Abbildung 123). Dies ist, wie bereits erläutert, auf die hohe Kalzinationstemperatur zum Schluß des Präparationsprozesses zurückzuführen.

Abbildung 123: **CPR an $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,46}\text{P}_{0,46}\text{O}_x$**

Einwaage: 207 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** in N_2 , Temperatur: $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Abbildung 124 **CPR an $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,46}\text{P}_{0,46}\text{O}_x$**

Einwaage: 207 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** in N_2 , Temperatur: $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

In den anschließenden Folgesprüngen wird eine sukzessive Abnahme der Aktivität festgestellt, wobei der Abfall für Methacrylsäure noch am geringsten ausfällt (siehe Abbildung 124). Daraus ergibt sich, daß die Selektivität bzgl. Methacrylsäure mit zunehmender Sprunganzahl steigt. Des weiteren deutet dieses Verhalten auf einen Einfahrvorgang des Katalysators hin.

In Abhängigkeit des Reduktionsgrades zeigt sich, daß mit fortschreitendem Sauerstoffausbau die Reaktion zur Säure gehemmt wird und der Prozeß der Verkokung des Katalysators der favorisierte Reaktionsweg ist. Letzteres läßt sich aus dem Verhältnis der experimentellen Kurven von Kohlendioxid und Wasser im Vergleich zu dem theoretischem der Totaloxidation von Methacrolein herauslesen.

Der oben beschriebene Einfahrvorgang konnte in dieser Art noch nicht bei den hier untersuchten Mischoxiden beobachtet werden, während dies bei den Heteropolyverbindungen der Fall ist. Daraus kann man wieder schließen, daß die Cs/P-Variation kein reines Mischoxid darstellt, sondern eine Kombination mit einer oder mehrerer Heteropolyverbindungen.

5.2.5.7 Bewertung der Cs/P-Variation hinsichtlich einer Optimierungsstrategie

Die TP-Reaktionsuntersuchungen haben gezeigt, daß das gleichzeitige Einbringen von Cäsium und Phosphor in das Mo/V/W-Mischoxid eine deutliche Selektivitätssteigerung bzgl. Methacrylsäure aus Methacrolein erbracht hat. Dies trifft vor allem für die Verbindung $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,46}\text{P}_{0,46}\text{O}_x$ zu. Die weiteren transienten Untersuchungen lieferten in Verbindung mit der DRIFT-Spektroskopie den Hinweis, daß die Zusätze nicht schlicht eine Modifizierung der Acidität in Kombination mit der Basizität bewirkt haben, sondern daß sich während des Präparationsprozesses mindestens eine Heteropolyverbindung neben dem Mischoxid gebildet hat. Dadurch läßt sich die Steigerung der Selektivität begründen, da an diesen Verbindungen höhere Werte für die Methacrylsäurebildungen erzielt werden.

Des Weiteren läßt sich aus vergleichenden Kurvenanalysen der Schluß ziehen, daß die Heteropolyverbindung(en) und das Mischoxid nicht separat voneinander in der Probe vorliegen, sondern daß eine Interaktion zwischen den beiden stattfindet. Eine einfache Vorstellung dieser Situation wäre, daß das Mischoxid u.a. als Träger fungiert. Stationäre Kinetikexperimente zeigen, daß besonders die Folgeoxidation der Methacrylsäure verringert wird [94]. Erklärt wird dieses damit, daß die Reaktionsbereiche der Totaloxidation von Methacrylsäure auf dem Mischoxid teilweise direkt mit der/den Heteropolyverbindung(en) abgedeckt sind, an welchen dieser Reaktionsschritt eine geringere Rolle spielt. In Abbildung 125 ist dies schematisch dargestellt.

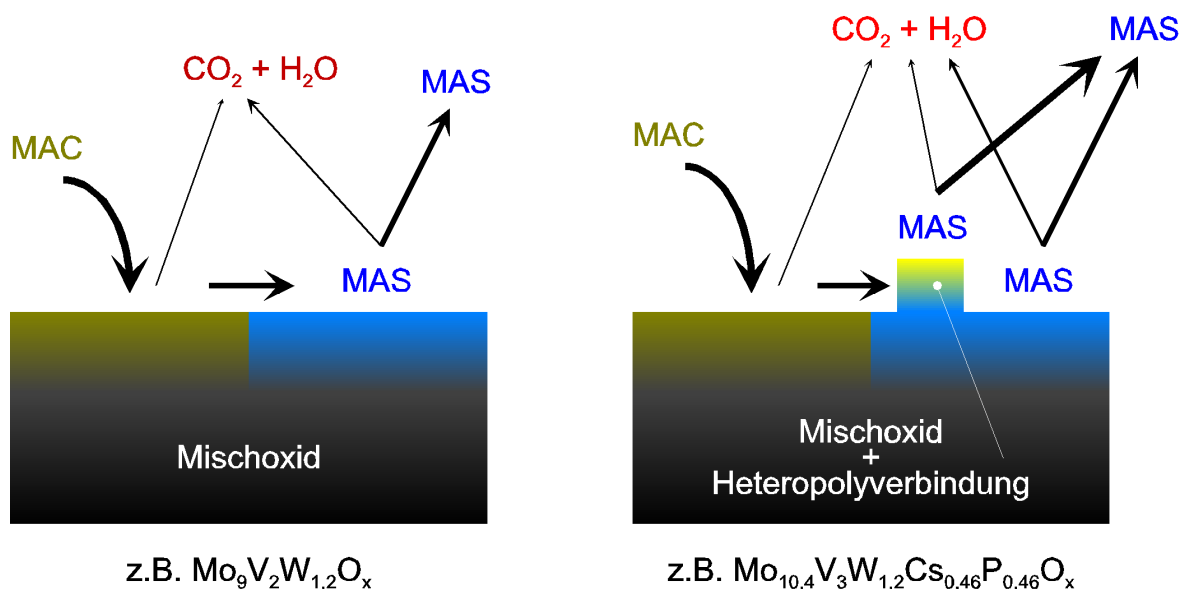


Abbildung 125: Schematische Darstellung der Wirkungsweise der postulierten Heteropolyverbindung(en) bei der Cs/P-Variation.

Vergleicht man die an $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,46}\text{P}_{0,46}\text{O}_x$ erzielten Methacrylsäureselektivitäten ($\rightarrow 73\%$ [94]) mit denen die an den Heteropolyverbindungen gemessen wurden ($\rightarrow 80\%$ [94]), dann sieht man eine deutliche Annäherung. Das heißt, daß man nun ein akzeptables Katalysatorsystem für die Methacroleinumsetzung zu Methacrylsäure zur Verfügung hat, welches in wenigen Schritten erarbeitet wurde. Ausgehend von diesem Basiskatalysator, könnte man die Auswirkungen von geringfügigen Änderungen der Gehalte von Cäsium und Phosphor austesten, um

somit eventuell eine verbesserte Zusammensetzung des Katalysators herauszuarbeiten. Unabhängig davon muß sich dieses System aber noch in Langzeituntersuchungen bewähren, damit die Vorteile gegenüber den relativ instabilen Heteropolyverbindungen greifen können.

5.2.5.8 Zusammenfassung der Ergebnisse an Mischoxiden

Die Ergebnisse lassen sich in zwei Abschnitte unterteilen: Im ersten Teil wurden Untersuchungen über die Methacrylsäuresynthese aus Methacrolein an einem Mischoxidsystem durchgeführt, um damit eine Leitverbindung und Ansatzpunkte für den zweiten Teil, den Optimierungsvorgang, herauszuarbeiten.

Anhand von Messungen auf der Thermowaage konnte in Abhängigkeit des V-Anteils ein spezifisches Zersetzungsverhalten der Proben aufzeigen. So verringert sich mit steigendem V-Gehalt die Massenabnahme ab ca. 225 °C. Bei hohen Vanadiumwerten wird sogar eine Zunahme der Masse beobachtet. Die beiden Proben $\text{Mo}_9\text{V}_5\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_9\text{V}_9\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ weisen zusätzlich eine höhere Kristallinität auf als die anderen drei ($\text{Mo}_9\text{VW}_{1,2}\text{O}_x$, $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$).

Aus den TP-Reaktionsmessungen an den Proben der V-Variation kristallisierten sich $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ als die Verbindungen mit den höchsten Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure heraus. Für die weiteren Untersuchungen wurde $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ herangezogen bzw. Verbindungen, welche eine sehr ähnliche relative Elementzusammensetzung besitzen. Mit dem Sondenmolekül Acrolein wurden deutlich höhere Werte bzgl. des Umsatzes und der Säureselektivität (Acrylsäure) erhalten. Stationäre Experimente zeigten auf, worauf sich der Selektivitätsunterschied bzgl. der beiden Säurebildungen aus den jeweiligen Aldehyden begründet [94]. So liegen die Abreaktionsgeschwindigkeiten der beiden Aldehyde bis um den Faktor 16 auseinander ($r_{\text{ACR}} \gg r_{\text{MAC}}$), während bei den Säuren der Unterschied deutlich geringer ausfällt. Im Falle des Acroleinsystems wird mehr Säure gebildet als diese in einer Folgeoxidation zu den Totaloxidations-

produkten weiterreagiert (hohe Selektivität). Bei dem Methacroleinsystem liegt ein schlechteres Verhältnis ($r_{\text{MAC}} r_{\text{MAS}}^{-1}$) vor, was zur Folge hat, daß größere Anteile der aus Methacrolein gebildeten Säuremenge der Folgereaktion unterliegen (verminderte Selektivität).

Anhand der TPD-Spektren ergibt sich, daß alle Sondenmoleküle in der Lage sind schon bei relativ tiefen Temperaturen vom Festkörper zu desorbieren. Dies konnte besonders bei Acrolein beobachtet werden. Aus den Kohlendioxidverläufen läßt sich ableiten, daß die Säuren weniger gebundene Adsorbate (irreversibel) bilden als die Aldehyde. Ob dies auf eine verminderter Adsorbatmenge der Säuren oder auf eine erhöhte Adsorptionsstärke der Aldehyde zurückzuführen ist, konnte mittels dieser Messungen nicht geklärt werden.

Deutliche Unterschiede in der Aktivierung des Katalysatorsauerstoffes in Abwesenheit von Gasphasensauerstoff wiesen die beiden Aldehyde in den TPR-Untersuchungen auf. Während bei Methacrolein nur geringfügige Aldehydumsätze ($> 400\text{ °C}$) und Methacrylsäuremengen ($> 450\text{ °C}$) zu registrieren waren, findet die Umsetzung von Acrolein schon ab 150 °C statt. Die Bildung von Acrylsäure kann über einen weiten Temperaturbereich beobachtet werden ($150 - 500\text{ °C}$). Der Sachverhalt des unterschiedlichen Aktivierungsvermögen bzgl. Festkörpersauerstoff zeigt unter anderem auf, warum sich die Abreaktionsgeschwindigkeiten der beiden Aldehyde so deutlich unterscheiden.

Das unter Reaktionsbedingungen niedrige Reduktionsgrade des Katalysators vorliegen, läßt sich mit Hilfe von TPO-Messungen aussagen, bei denen eine Reaktionsmischung bei der Vorbehandlung gewählt wurde. So liegt hier die Menge an irreversibel gebundenen Adsorbaten um den Faktor 5 niedriger als bei den Untersuchungen mit einer reduktiven Vorbehandlung. Das Reduktionsmittel Wasserstoff besitzt zwar den Vorteil, daß sich keine kohlenstoffhaltigen Adsorbate bei der Vorbehandlung bilden können, jedoch resultiert insgesamt aber auch ein verändertes Reoxidationsverhalten am Katalysator.

Aus den CP-Sprunguntersuchungen ergeben sich im wesentlichen drei Ergebnisse.

- Erstens: Es gibt mindestens zwei verschiedene „Sauerstofftanks“ im Katalysator, die unterschiedliches Verhalten in der Selektivität bzgl. der Säurebildung aufweisen.
- Zweitens: Bei beiden Aldehydsystemen konnte ein Prozeß beobachtet werden, der auf eine Nachdiffusion von Bulksauerstoff zur Reoxidation der Oberflächensauerstoffleerstellen hindeutet. Bei Acrolein wurde schon bei niedrigen Temperaturen (240 °C) eine durch die Nachdiffusion erneute Beschleunigung der Selektivreaktion zur Säure registriert. Bei Methacrolein konnte dies erst bei hohen Temperaturen (460 °C) und nur in den Verläufen von Wasser und Kohlendioxid beobachtet werden.
- Drittens: Es zeigt sich, daß eine Abhängigkeit der Säurebildungen vom Reduktionsgrad des Festkörpers vorliegt. So fällt die Methacrylsäurekurve mit fortschreitender Reduktion des Festkörpers schnell wieder ab, während die Acrylsäurebildung davon kaum beeinflußt wird.

Insgesamt läßt sich aus den Ergebnissen für die Umsetzungen von Acrolein und Methacrolein zu den entsprechenden Säuren an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ ein Zentrenmodell aufstellen. Es zeigt, daß es vier Reaktionszentren gibt, die besondere katalytische Eigenschaften aufweisen. Aus mechanistischer Sicht ist besonders auffällig, daß die beiden Aldehyde in dem Temperaturbereich, in welchem bei beiden die höchsten Selektivitäten bzgl. der Säuren erzielt werden, an unterschiedlichen Zentren umgesetzt werden. Worauf dies zurückzuführen ist, läßt sich nur vermuten. Aufgrund der variierenden Eduktstrukturen greifen die Aldehyde mutmaßlich an verschiedenen Oberflächengeometrien des Festkörpers an. In diesem Zusammenhang spielen die vielfältigen Sauerstoffspezies des Mischoxids natürlich eine wichtige Rolle, da diese je nach Sichtweise die Edukte aktivieren, bzw. durch diese selektiv angegriffen werden müssen.

Basierend auf den Ergebnissen der V-Variation wurden Schritte für die Optimierung des Basismischoxids bzgl. der Methacrylsäureherstellung aus Methacrolein abge-

leitet. Es wurde versucht durch eine gezielte Einflußnahme in den Reaktionsablauf einen Katalysator zu entwickeln, der sich bzgl. des Selektivitätswertes an dem der Heteropolyverbindungen orientiert.

Die W-Variation hatte zum Ziel, die Festkörperstruktur hinsichtlich der Mobilität von Bulksauerstoff zu modifizieren, um somit die Verbrauchsgeschwindigkeit des Aldehyds heraufzusetzen. Eine Erhöhung oder Verringerung des W-Gehaltes gegenüber der Ausgangsverbindung zeigte keine Selektivitätssteigerung.

Der Ansatzpunkt der P-Variation war eine Anhebung der Acidität des Katalysators. Dadurch bedingt sollte die Desorptionsgeschwindigkeit von Methacrylsäure gesteigert und somit der Anteil der Folgeoxidation der Säure gesenkt werden. Bei den Proben, die vergleichbar zu den vorherigen präpariert waren, zeigte sich, daß die Selektivität mit steigendem P-Anteil abnahm [94]. Ursächlich scheint eine verstärkte Adsorption von Methacrolein zu sein, die eine vermehrte Totaloxidation des Aldehyds zur Folge hatte. Bei anders kalzinierten Proben wurde ein gegenläufiger Trend festgestellt, was aufzeigt, daß auch die Herstellungsart der Mischoxide ein Optimierungsparameter sein kann. Dies wurde allerdings nicht weiter verfolgt.

Der nächste Schritt der Optimierung versuchte die Totaloxidation der Säure dadurch zu dämpfen, indem die Zentren der Folgeoxidation durch stark adsorbierte Methacrylsäure blockiert werden. Die Messungen an der Cs-Variation wiesen keinen einheitlichen Trend in den Selektivitätswerten bzgl. Methacrylsäure auf. Eine leichte Steigerung wurde bei $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,5}\text{O}_x$ beobachtet, allerdings fällt dieser Wert gegenüber den Messungen an den Heteropolyverbindungen noch deutlich zu niedrig aus.

Der entscheidende Durchbruch wurde durch die gleichzeitige Zugabe von Cäsium und Phosphor zu dem Basismischoxid geschafft. Die Untersuchungen an Heteropolyverbindungen führten zu dem Schluß, daß eine ausgewogene Mischung von Acidität und Basizität bei diesen die besten Selektivitätswerte liefert. Die erzielten Methacrylsäureselektivitäten an der Cs/P-Variation lagen in der erhofften Größen-

ordnung. So ergab sich bei $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,46}\text{P}_{0,46}\text{O}_x$ eine Steigerung der Selektivität auf ca. 73 %, welche schon sehr nahe an den getesteten Heteropolyverbindungen liegt [94]. Es zeigte sich aber auch, daß während des Präparationsprozesses mindestens eine Heteropolyverbindung neben dem Mischoxid generiert wurde. Die transienten Untersuchungen lieferten den Hinweis, daß die beiden Substanzklassen nicht getrennt in der Probe vorliegen, sondern eine Interaktion miteinander eingehen. Unter Einbeziehung von stationären Kinetikexperimenten [94] läßt sich die Vorstellung einer „mischoxidgeträgerten Heteropolyverbindung“ formulieren. Diese bewirkt vor allem eine Absenkung des Folgereaktionsanteils der Methacrylsäure zu den Totaloxidationsprodukten und somit eine Anhebung der Selektivität.

Dieses Katalysatorsystem kann jetzt die Grundlage für eine Feinabstimmung der Elementverhältnisse bilden, um somit die Selektivität gegebenenfalls nochmals zu steigern. In Langzeituntersuchungen muß allerdings noch das Desaktivierungsverhalten dieses Systems eruiert werden, um Aussagen über die Lebensdauer treffen zu können.

5.3 Isotopenuntersuchungen mit $^{18}\text{O}_2$

Bei den bisherigen Untersuchungen, lag das Hauptaugenmerk hauptsächlich auf den Reaktionsschritten, bei denen Sauerstoff vom Feststoff auf einen Reaktanten übertragen wird. Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit den Reoxidationswegen. Es soll geklärt werden, ob der Sauerstoffeinbau direkt aus der Gasphase an den Sauerstoffleerstellen oder ausgehend von einer anderen Stelle des Katalysators mit anschließender Diffusion durch den Bulk zu den Leerstellen an die Oberfläche erfolgt.

Bei der Propenumsetzung an Bi/Mo-Mischoxiden zu Acrolein konnte eindeutig gezeigt werden, daß die Sauerstoffaufnahme aus der Gasphase und der Einbau in die Reaktanten an zwei verschiedenen Orten gemäß eines remote control Mechanismus (siehe 3.2.2.2) vonstatten geht [82]. Während die eigentliche

Selektivreaktion an einem Bismutmolybdat abläuft, findet der Sauerstoffeinbau in den Katalysator an einer Mischoxidphase statt, die neben Molybdän auch Cobalt und Eisen enthält. Die Abbildung 126 zeigt den Diffusionsweg von Sauerstoff während der Reaktion.

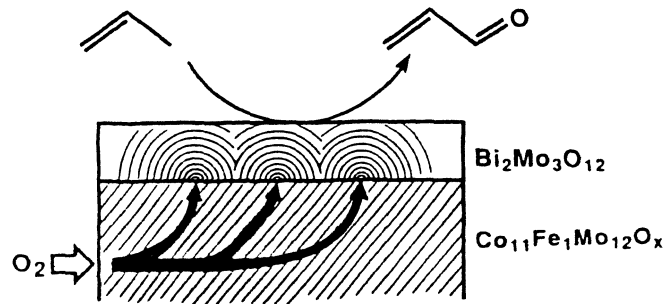


Abbildung 126: Schematische Darstellung der Migration von Sauerstoff durch den Bulk (Co/Fe/Mo-Oxid) in die reaktive Phase (Bi/Mo-Oxid) bei der Propenoxidation [82].

Nicht ganz so eindeutig ist das Bild bei der Acrylsäuresynthese aus Acrolein an Mo/V-Mischoxiden. In Untersuchungen von Sokolovskii wurde der Zusammenhang zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit von Bulksauerstoff und dem Acroleinverbrauch in stationären Experimenten an Mo/V-Mischoxiden aufgezeigt [138]. Es zeigte sich, daß in einem bestimmten Temperaturbereich die Reoxidation der Oberfläche für die Acroleinumsetzung geschwindigkeitsbestimmend ist. Wird die Reaktionstemperatur angehoben, dann findet ein Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes statt. Die Reduktion des Festkörpers limitiert nun den Verbrauch des Aldehyds. Erklärt wird der Wechsel dadurch, daß mit steigender Temperatur die Diffusion von Bulksauerstoff mehr beschleunigt wird als die Reduktion. Untermauert wird dieser Erklärungsansatz durch den Vergleich der Aktivierungsenergien von Sauerstoffdiffusion und Reaktion. Beide sind im Bereich der Reoxidationslimitierung nahezu gleich ($E_{A,\text{Diff.}} = 47 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $E_{A,\text{Reak}} = 46 \text{ kJ mol}^{-1}$). Entscheidender Nachteil bei den obigen Schlußfolgerungen ist die Tatsache, daß die Bestimmung der kinetischen Parameter der Diffusion nicht unter Reaktionsbedingungen durchgeführt wurde. So wurde der Katalysator mit Wasserstoff oder Kohlenmonoxid reduziert und anschließend die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme ermittelt. Durch eine Variation der Reoxidationstemperatur ergaben sich

die Parameter der Sauerstoffdiffusion ($E_{A,Diff}$ und Diffusionskoeffizient). Insgesamt ergibt sich für die Bewertung der mechanistischen Folgerungen, daß damit noch kein eindeutiger Beweis für die Beteiligung von Bulksauerstoff während der Reaktion unter In-situ-Bedingungen vorliegt.

Aus diesem Grund wurden die folgenden ^{18}O -Isotopenuntersuchungen unter typischen Reaktionsbedingungen durchgeführt, um die In-situ-Reoxidationswege von Oberflächenleerstellen ermitteln zu können. Aus den bisherigen Ergebnissen lassen sich für die beiden Aldehydsysteme, Acrolein und Methacrolein, folgende Modelle der Reoxidation des Festkörpers aufstellen:

Acrolein:

Die durch die Reaktion von Acrolein zu Acrylsäure entstandenen Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche des Katalysators (Mo/V/W-Mischoxid) werden mit Sauerstoff aus dem Bulk des Festkörpers aufgefüllt. Der Gasphasensauerstoff wird an einer anderen Stelle aufgenommen und diffundiert anschließend zu den Leerstellen im Bulk. In Abbildung 127 ist der Vorgang schematisch dargestellt.

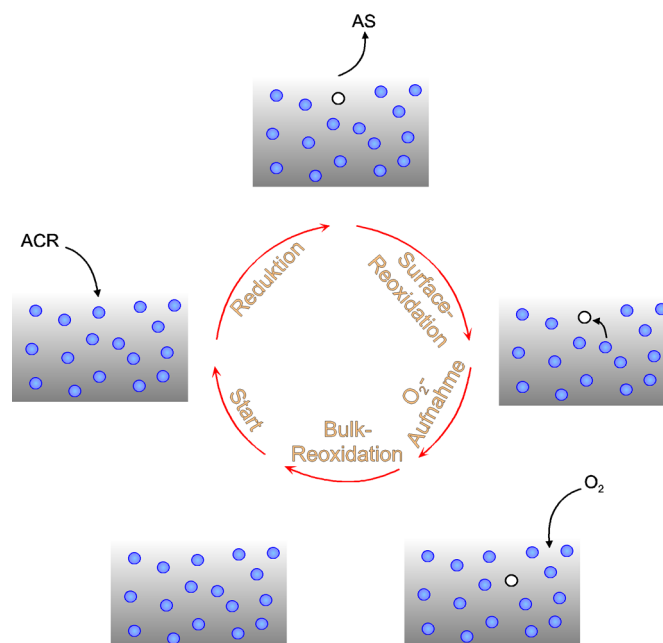


Abbildung 127: Modellvorstellung der katalytischen Schritte der Acroleinumsetzung zu Acrylsäure an Mo/V/W-Mischoxiden (● = Festkörpersauerstoff, ○ = Sauerstoffleerstelle).

Methacrolein:

Die Reoxidationswege sind bei dem Sondenmolekül Methacrolein noch bekannt. Aufgrund der Ergebnisse der TP-Reduktionsexperimente mit Methacrolein (ohne Gasphasensauerstoff kaum Umsatz und keine MAS bis 400 °C, siehe 5.2.1.4) und der TP-Reaktionsuntersuchungen (mit Gasphasensauerstoff hoher Umsatz und MAS-Bildung ab 300 °C; siehe 5.2.1.2) sowie der CP-Reduktionssprünge (geringe MAS-Bildung bei 300 °C, siehe 5.2.1.6), muß für die Reoxidation der Sauerstoff-leerstellen an der Oberfläche ein anderer Mechanismus vorliegen als bei dem Acroleinsystem. Es sind zwei Modellvorstellungen denkbar:

Modell A:

Gasphasensauerstoff „aktiviert“ Bulksauerstoff zur Reoxidation. Veranschaulicht bedeutet das, daß der Sauerstoff aus der Gasphase auf den Katalysator „drückt“ und somit den Bulksauerstoff zur Reoxidation „bewegt“. Dieser Vorgang ist in Abbildung 128 schematisch wiedergegeben.

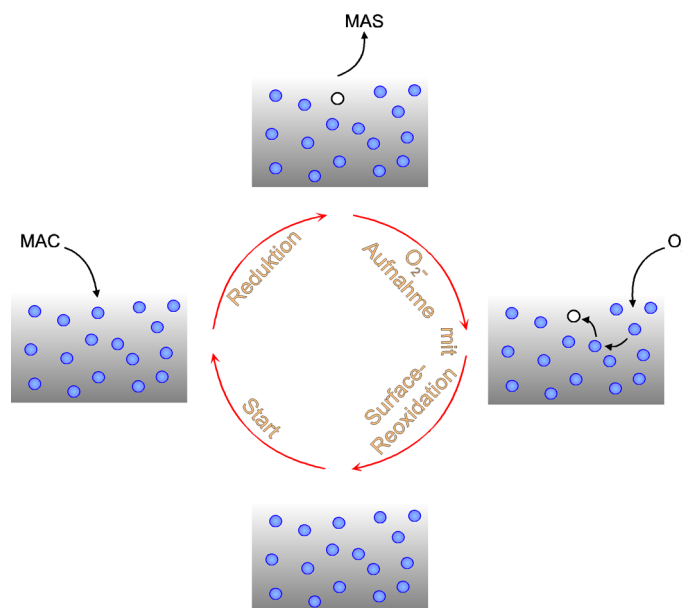


Abbildung 128: Modellvorstellung **A** der katalytischen Schritte der Methacroleinumsetzung zu Methacrylsäure an Mo/V/W-Mischoxiden (● = Festkörpersauerstoff, ○ = Sauerstoffleerstelle).

Modell B:

Die Reoxidation findet an der Oberfläche des Katalysators statt (siehe Abbildung 129). Prinzipiell kann dabei der Einbau des Gasphasensauerstoff direkt aus der Gasphase oder über eine vorherige Adsorption und Spaltung mit anschließender Diffusion über die Oberfläche erfolgen.

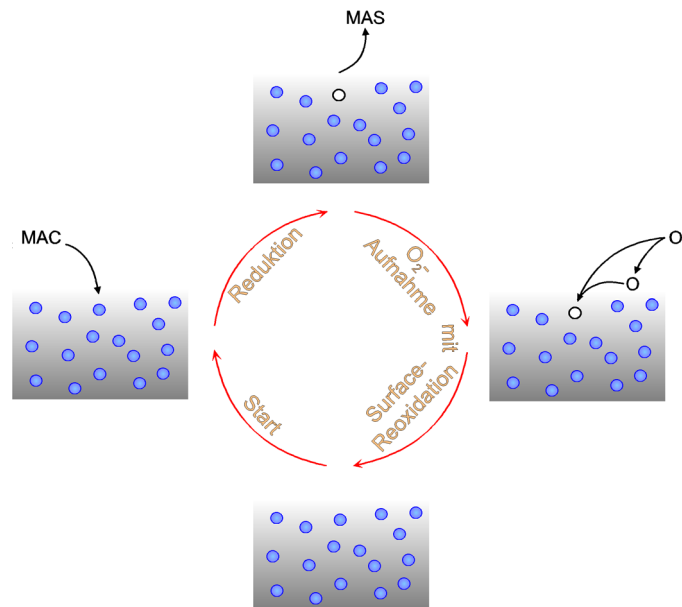


Abbildung 129: Modellvorstellung **B** der katalytischen Schritte der Methacroleinumsetzung zu Methacrylsäure an Mo/V/W-Mischoxiden (● = Festkörpersauerstoff, ○ = Sauerstoffleerstelle).

Die vorgestellten Modelle lassen sich anhand folgender Untersuchungen überprüfen. Im Falle des Methacroleinsystems muß eine Modelldiskriminierung durchgeführt werden, um eine Aussage über die In-situ-Reoxidationswege treffen zu können.

5.3.1 CP-Reaktionssprung an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$

Die Vorgehensweise bei den ^{18}O -Isotopen-CP-Reaktionssprüngen war folgende: Der Katalysator ($\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$) wurde zuerst mit $^{16}\text{O}_2$ (10 Vol.-% in N_2) bei 300 °C eine Stunde vorbehandelt. Anschließend wurde mit Stickstoff gespült. Danach

erfolgte der Reaktionssprung mit Aldehyd und $^{18}\text{O}_2$ (5 Vol.-% Aldehyd + 15 Vol.-% $^{18}\text{O}_2$ in N_2) bei 300 °C. Je nachdem welcher Reoxidationsmechanismus vorliegt, lassen sich theoretisch zu erwartende CP-Spektren postulieren. Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Selektivreaktion zu den Säuren und welches Sauerstoffisotop diese beinhalten. Im Falle einer Reoxidation der Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche mit Bulksauerstoff würde man ein Spektrum ähnlich Abbildung 130 erhalten (zu erwarten bei Acrolein und Modell A).

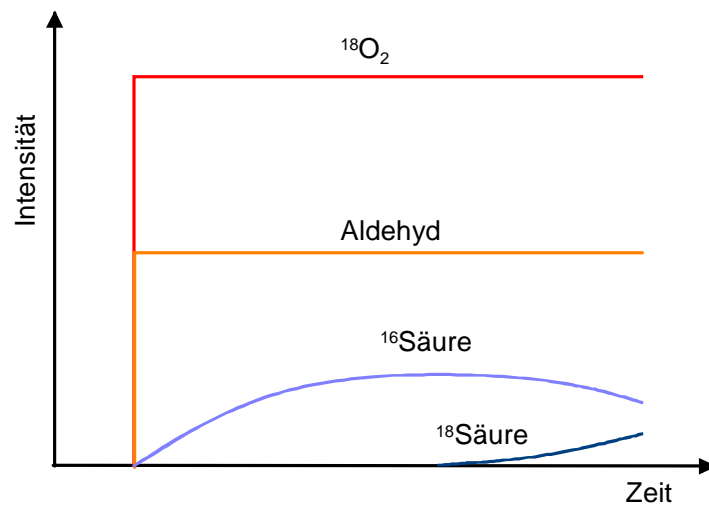


Abbildung 130: Theoretisches CP-Reaktionsspektrum bei Reoxidation über Bulksauerstoff.

Mit Sprungbeginn der Edukte würden sich ausschließlich Produkte (hier: Säure) bilden, die das Isotop ^{16}O beinhalten ($^{16}\text{Säure}$), da der Katalysator nur dieses Isotop enthält. Erst wenn nach und nach der Bulksauerstoff (^{16}O) mit Gasphasensauerstoff (^{18}O) ausgetauscht worden ist, würde auch ^{18}O in den Produkten ($^{18}\text{Säure}$) gefunden werden.

Die Reoxidation über die Oberfläche würde das Spektrum in Abbildung 131 liefern (zu erwarten bei Modell B).

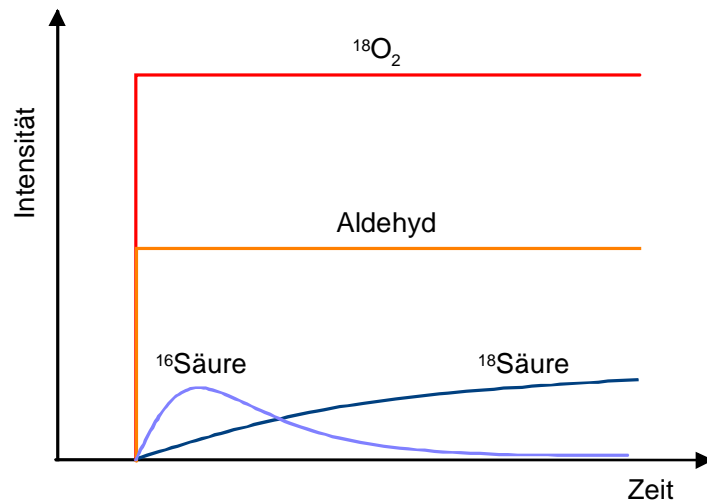
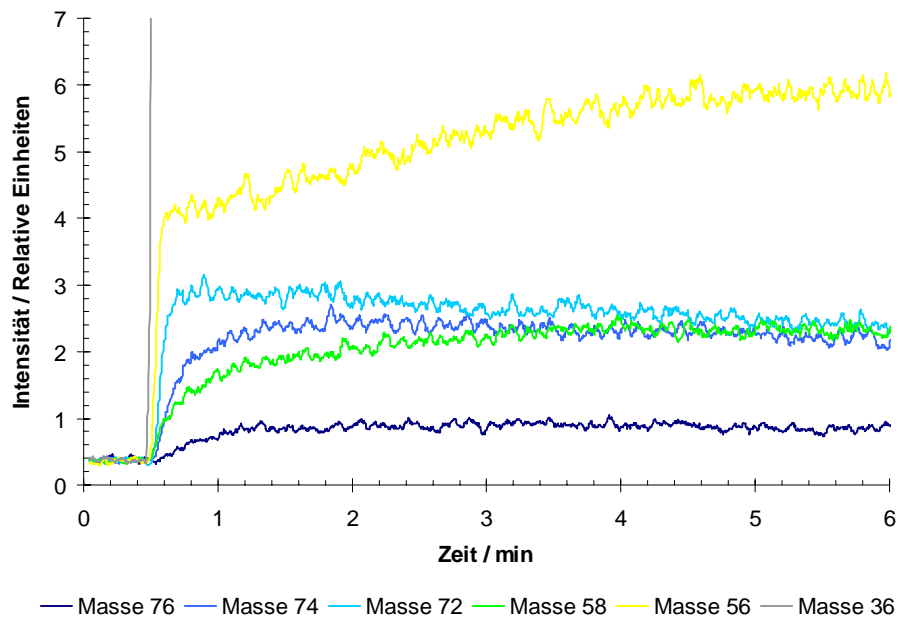


Abbildung 131: Theoretisches CP-Reaktionsspektrum bei Reoxidation über Katalysatoroberfläche.

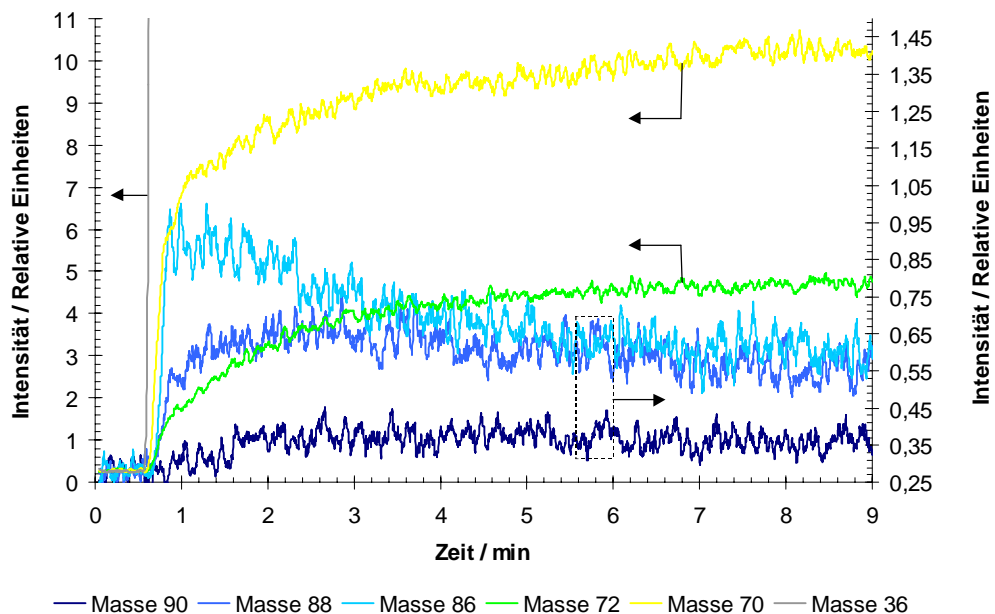
Hier zeigt sich, daß mit Sprungbeginn sowohl $^{16}\text{Säure}$ als auch $^{18}\text{Säure}$ zu detektieren wären. Dies erklärt sich dadurch, daß sobald die erste Oberflächenleerstelle durch die Reduktion generiert wird, diese mit $^{18}\text{O}_2$ aus der Gasphase reoxidiert werden kann und somit für darauffolgende Reaktionszyklen Festkörper- ^{18}O zur Verfügung steht. Mit fortschreitender Reaktionsdauer nimmt die Menge an ^{16}O im Katalysator stetig ab, einhergehend mit einer Zunahme der ^{18}O -Festkörperspezies. Dies drückt sich in dem Verhältnis von ^{16}O zu ^{18}O in den Produkten (hier Säure) während des Sprunges aus.

Entscheidendes Kriterium für die Modelldiskriminierung ist also der Zeitpunkt ab dem ^{18}O in den Produkten (Säuren) detektiert werden kann.

Die Abbildung 132 gibt das reale Spektrum für das Acroleinsystem wieder, während für das Methacroleinsystem die Abbildung 133 das reale Spektrum widerspiegelt. In beiden Diagrammen liegt die Intensität der Sauerstoffkurve deutlich über denen der anderen Verläufe, deshalb wurde aus Gründen der Anschaulichkeit auf die vollständige Darstellung des Sauerstoffverlaufskurven verzichtet.

Abbildung 132: **CPReac. an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$**

Einwaage: 26 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% $^{16}\text{O}_2$ in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **ACR** + 15 Vol.-% in $^{18}\text{O}_2$ in N_2 , Temperatur: $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Abbildung 133: **CPReac. an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$**

Einwaage: 203 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% $^{16}\text{O}_2$ in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** + 15 Vol.-% in $^{18}\text{O}_2$ in N_2 , Temperatur: $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Zuordnung der hier registrierten Massen zu bestimmten Verbindungen gestaltet sich wie folgt:

Acroleinsystem

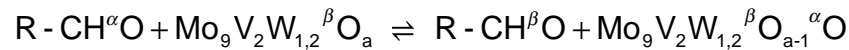
Masse	Verbindung	Abkürzung
76	AS mit 2 · ^{18}O	AS _{18/18}
74	AS mit 1 · ^{16}O + 1 · ^{18}O	AS _{16/18}
72	AS mit 2 · ^{16}O	AS _{16/16}
58	ACR mit 1 · ^{18}O	ACR ₁₈
56	ACR mit 1 · ^{16}O	ACR ₁₆
36	$^{18}\text{O}_2$	---

Methacroleinsystem

Masse	Verbindung	Abkürzung
90	MAS mit 2 · ^{18}O	MAS _{18/18}
88	MAS mit 1 · ^{16}O + 1 · ^{18}O	MAS _{16/18}
86	MAS mit 2 · ^{16}O	MAS _{16/16}
72	MAC mit 1 · ^{18}O	MAC ₁₈
70	MAC mit 1 · ^{16}O	MAC ₁₆
36	$^{18}\text{O}_2$	---

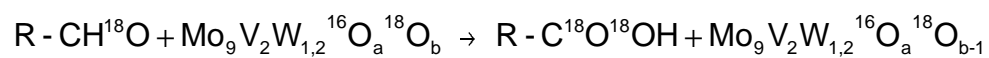
Es fallen zwei wesentliche Details auf:

- Bei beiden Untersuchungen werden neben den ^{16}O -haltigen Aldehyden (ACR₁₆ und MAC₁₆) auch die entsprechenden ^{18}O -haltigen Aldehyde (ACR₁₈ und MAC₁₈) gefunden. Das bedeutet, daß der Carbonyl-Sauerstoff dieser Sondenmoleküle gegen Katalysatorsauerstoff gemäß Gleichung 50 ausgetauscht werden kann.



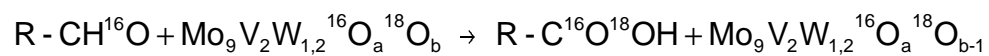
Gleichung 50

Dieser ausgetauschte Aldehyd kann anschließend zurück in die Gasphase desorbieren oder weiterreagieren. Eine Reaktion aus der Gasphase ist natürlich auch möglich. Somit erklärt sich auch das Auftreten der Säuren_{18/18}, die ursprünglich nicht zu erwarten waren (siehe Gleichung 51).

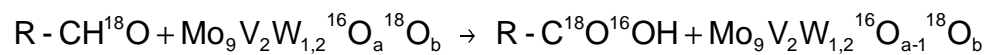


Gleichung 51

Für die Säuren_{16/18} ergeben sich zwei Bildungswege (siehe Gleichung 52 und Gleichung 53).

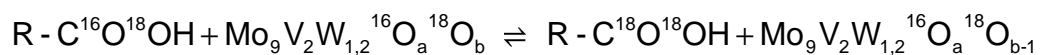


Gleichung 52

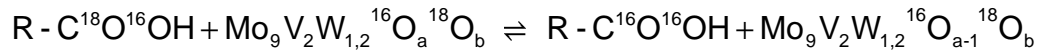


Gleichung 53

Rein formell wäre auch hier der Austausch des Carbonyl-Sauerstoffes denkbar (siehe Gleichung 54 und Gleichung 55). Dies konnte jedoch aufgrund der Meßdurchführung nicht verifiziert werden.



Gleichung 54



Gleichung 55

Es zeigt sich somit, daß für die Bildung der Säuren mehrere Wege denkbar sind. Je nachdem welche funktionelle Gruppe das Isotop beinhaltet, liegt der in den Versuchen registrierten Säure_{16/18}, formal zwei verschiedene Moleküle zu Grunde ($\text{R-C}^{16}\text{O}^{18}\text{OH}$ und $\text{R-C}^{18}\text{O}^{16}\text{OH}$). In Abbildung 134 ist das gesamte Netzwerk schematisch dargestellt.

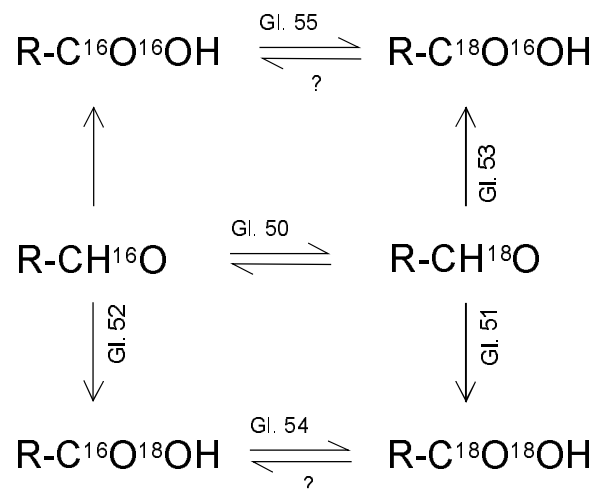


Abbildung 134: Schematisches Reaktionsnetzwerk der Isotopenexperimente.

Des weiteren wird gemäß Gleichung 50 (wenn $\alpha = 16$ und $\beta = 18$) während der Reaktion laufend ^{16}O im Katalysator generiert und täuscht somit eine Reoxidation des Festkörpers mit $^{16}\text{O}_2$ aus der Gasphase vor. Dies muß bei der Bewertung der Konzentrationsverläufe berücksichtigt werden.

- b) In Bezug auf die oben angeführte Modelldiskriminierung, zeigt sich bei beiden Sondenmolekülsystemen eindeutig die Bildung der isotopentragenden Produkte (Säuren) mit Sprungbeginn. Wichtig ist vor allem die spontane Bildung der Säure_{18/18}, da nur diese den Beweis liefert, daß in beiden Fällen mindestens eine Reoxidation über die Oberfläche vorliegen muß. Dies gilt selbst dann, wenn die in Gleichung 54 theoretisch mögliche Reaktion im Vergleich zu der Reaktion

in Gleichung 50 (mit $\alpha = 16$ und $\beta = 18$) überproportional schnell ablaufen würde, da die Bildung der Säuren aus den „verschiedenen“ Aldehyden ($R-CH^{16}O$ und $R-CH^{18}O$) sehr wahrscheinlich gleich schnell verläuft.

Nachteilig bei den obigen Experimenten war es, daß die In-situ-Anforderungen nicht ganz erfüllt waren. Zwar lagen die typischen Reaktionstemperaturen und die Gaszusammensetzungen vor, jedoch wurden die Ergebnisse an einem instationär arbeitenden Katalysator erhalten. Aus diesem Grund mußte noch eine Verifizierung der postulierten Aussagen in stationären Experimenten erfolgen. Dies wird im anschließenden Kapitel beschrieben.

5.3.2 „Stationärer“ CP-Reaktionsprung an $Mo_9V_2W_{1,2}O_x$

Bei den „stationären“ CP-Reaktionssprüngen handelt es sich um eine Versuchsmethode, bei der am stationär arbeitenden Katalysator das Sauerstoffisotop unter Beibehaltung aller anderen Parameter sprunghaft ausgetauscht wird (siehe Abbildung 135).

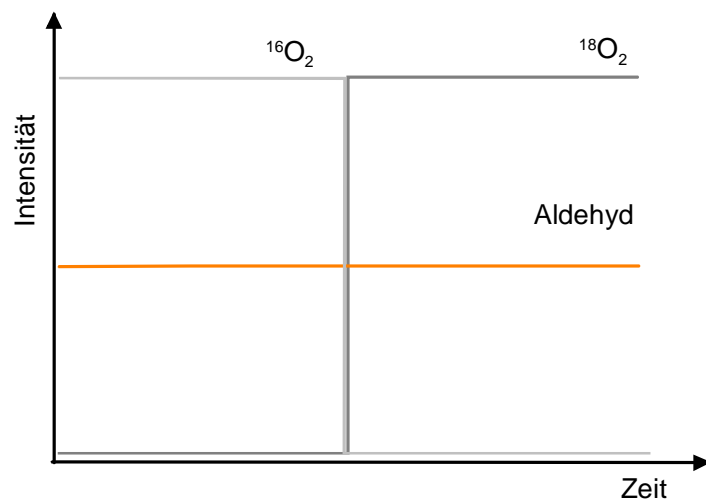
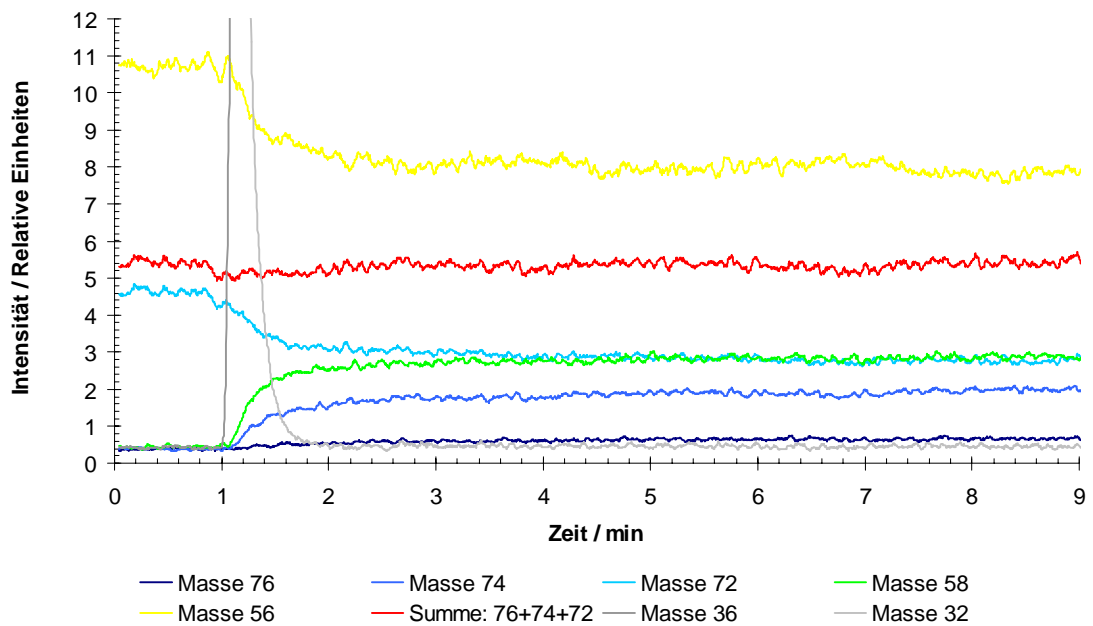


Abbildung 135: Störprinzip bei „stationären“ Reaktionssprüngen.

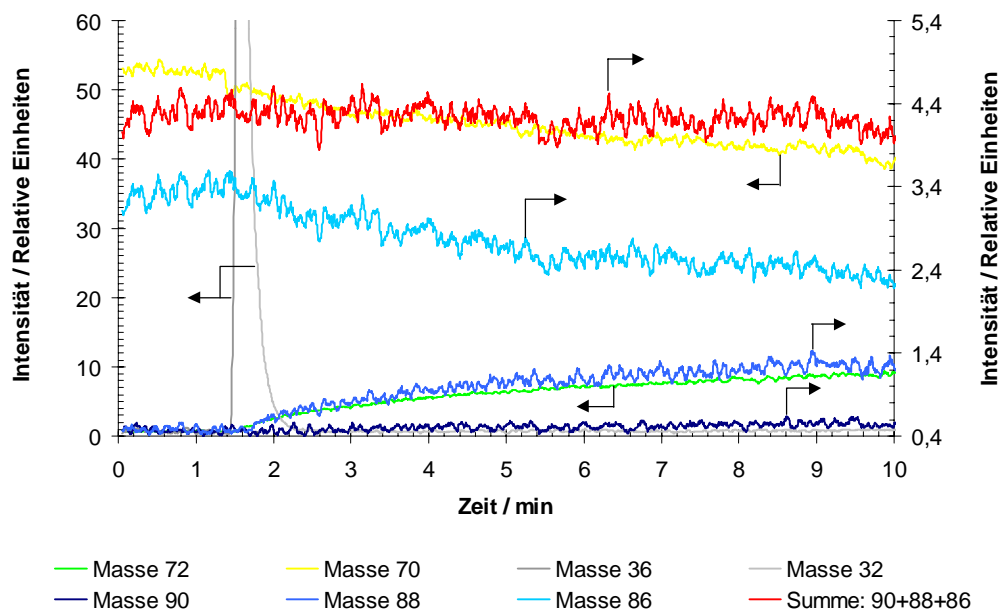
In Abbildung 136 ist der Austausch und die anschließende Verteilung der Sauerstoffisotopen in den Säuren für das Acroleinsystem bzw. in Abbildung 137 für das Methacroleinsystem dargestellt. Anhand der konstanten Summe aller Säureintensitäten zeigt sich, daß das Reaktionssystem trotz des Wechsels des Sauerstoffisotops sich im „stationären“ Zustand befindet. Das Tailing in den $^{16}\text{O}_2$ -Kurven fällt bezogen auf die Maximalintensität relativ gering aus. Nach 10 Sekunden liegt die Intensität bei 50 % des Ursprungswertes und nach weiteren 11 s schon bei 10 %. Dies ist hinreichend für die Bewertung der Experimente.

Es zeigt sich, daß die „stationären“ CP-Reaktionssprünge die Ergebnisse aus den transienten CP-Reaktionssprüngen (siehe 5.3.1) bestätigen. Mit Sprungbeginn ist der Einbau von ^{18}O in die Produkte zu erkennen. Gemäß der Diskussion in 5.3.1, bedeutet dies, daß die Reoxidation bei beiden Sondenmolekülsystemen auch unter Reaktionsbedingungen mindestens über die Oberfläche erfolgt. Im Falle der Acroleinumsetzung kann allerdings eine eventuell stattfindende Reoxidation mit Bulksauerstoff aufgrund dieser Untersuchungen nicht ausgeschlossen werden. Für Methacrolein sprechen die Ergebnisse der TP-Reduktionen (siehe 5.2.1.4) und CP-Sprünge (siehe 5.2.1.6) dagegen.

Der Austausch des Carbonyl-Sauerstoffes kann auch in den vorherigen Abbildungen beobachtet werden. Er findet spontan mit Sprungbeginn statt. Die Aufstellung eines Mechanismus für diesen Vorgang gestaltet sich aufgrund fehlender spektroskopischer Untersuchungen, die Hinweise auf intermediär auftretende Zwischenstufen geben könnten, schwierig. Denkbar wären z.B. zyklische Übergangszustände, die entweder direkt mit Katalysatorsauerstoff oder mit dissoziiertem Gasphasensauerstoff an dem Katalysator gebildet werden. Einen Beweis dafür gibt es derzeit jedoch noch nicht.

Abbildung 136: „Stationäre“ CPReac. an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$

Einwaage: 26 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 5 Vol.-% ACR + 15 Vol.-% in $^{16}\text{O}_2$ in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% ACR + 15 Vol.-% in $^{18}\text{O}_2$ in N_2 , Temperatur: $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Abbildung 137: „Stationäre“ CPReac. an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$

Einwaage: 340 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 5 Vol.-% MAC + 15 Vol.-% in $^{16}\text{O}_2$ in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% MAC + 15 Vol.-% in $^{18}\text{O}_2$ in N_2 , Temperatur: $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.3.3 Zusammenfassung der Isotopenuntersuchungen mit $^{18}\text{O}_2$

Die CP-Reaktionssprünge mit $^{18}\text{O}_2$ (transient und „stationär“) haben gezeigt, daß die Reoxidationswege unter Reaktionsbedingungen für Acrolein und Methacrolein an Mo/V/W-Mischoxiden entgegen den bisherigen Annahmen nicht ausschließlich über Bulksauerstoff laufen. Vielmehr konnte die Reoxidation über die Oberfläche des Katalysators bei beiden Sondenmolekülsystemen beobachtet werden. In Zusammenhang mit den Ergebnissen der TP-Reduktionsexperimente (siehe 5.1.1.4) und CP-Sprüngen (siehe 5.2.1.6) ergibt sich für die Methacrolein-umsetzung dieser Reoxidationsweg als der alleinige, während bei Acrolein ein Anteil der Reoxidation mit Bulksauerstoff nicht ausgeschlossen werden kann. Damit ergeben sich für beide Umsetzungen folgende schematische Reoxidationsmodelle (siehe Abbildung 138 und Abbildung 139).

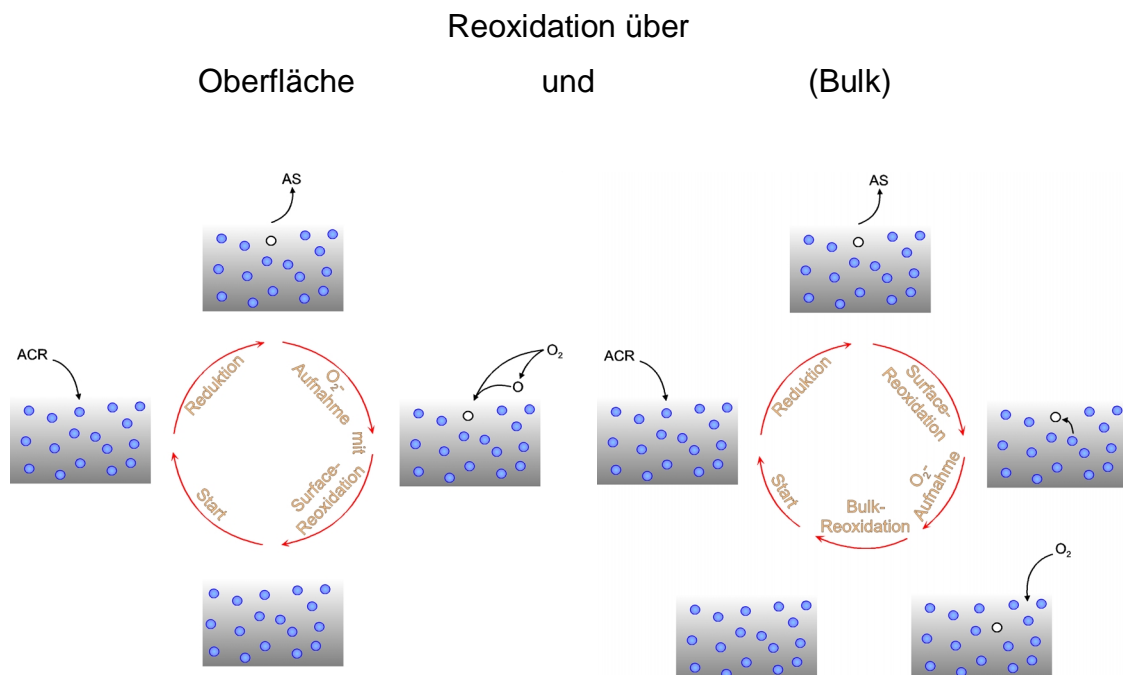
Acrolein

Abbildung 138: Modellvorstellungen der katalytischen Schritte der Acroleinumsetzung zu Acrylsäure an Mo/V/W-Mischoxiden (● = Festkörpersauerstoff, ○ = Sauerstoffleerstelle).

Methacrolein

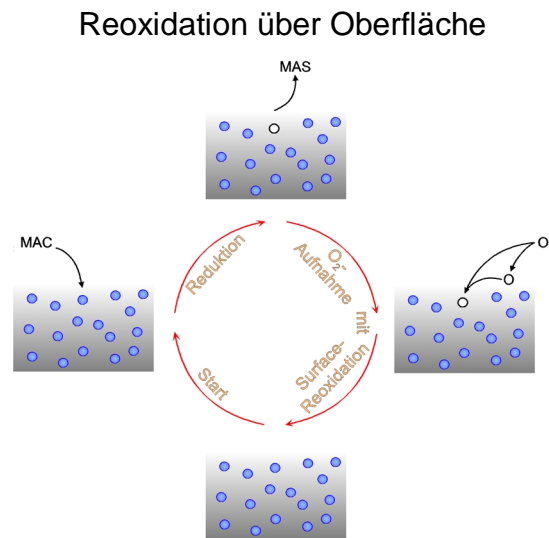


Abbildung 139: Modellvorstellung der katalytischen Schritte der Methacroleinumsetzung zu Methacrylsäure an Mo/V/W-Mischoxiden (• = Festkörpersauerstoff, ○ = Sauerstoffleerstelle).

Zusätzlich tritt bei beiden Aldehyden ein Austausch des Carbonyl-Sauerstoffes mit Katalysatorsauerstoff auf. Dabei ist der „neue“ Aldehyd in der Lage vom Festkörper zu desorbieren und kann sich als „neues“ Edukt wieder an der weiteren Reaktion beteiligen. Die Desorptionsmöglichkeit deutet auf eine schwache Adsorption der Aldehyde hin. Ob diese Konkurrenzreaktion einen entscheidenden Einfluß auf die Säurebildungs- bzw. Verbrauchsgeschwindigkeit der Aldehyde ausübt, muß noch in stationären Kinetikexperimenten überprüft werden.

Insgesamt zeigen die Isotopenuntersuchungen, daß unter In-situ-Bedingungen die Reoxidationswege anders verlaufen können, als bei klassischen Untersuchungsmethoden (getrennte Reduktion und Reoxidation). Des weiteren können sie Reaktionen aufdecken, die sonst verborgen bleiben. Zur weiteren Interpretation wären jedoch Experimente nützlich, die Aufschluß über Zwischenstufen der Reaktanten am Katalysator sowie des Festkörpers selbst geben.

6 Zusammenfassung

Ein Problem bei der industriell angewandten Methacrylsäureherstellung aus Methacrolein ist eine Desaktivierung bei den eingesetzten Heteropolyverbindungen. Zur Lösung dieses Problems wurde ein neues Katalysatorsystem auf Basis von Mo/V/W-Mischoxiden mittels eines *rational catalysts design* und transienten Versuchsmethoden entwickelt. Des weiteren konnten mit Hilfe transienter ^{18}O -Isotopenexperimente die Wege der Reoxidation des Festkörpers unter stationären Reaktionsbedingungen für die Aldehydumsetzungen zu den entsprechenden Säuren geklärt werden.

Die Einzelergebnisse dieser Arbeit gestalten sich wie folgt:

Apparatur

Für die transienten Untersuchungen wurde eine bestehende Versuchsanlage entsprechend den neuen Anforderungen modifiziert. So wurden neuartige Sättiger entwickelt, die eine sicherere Handhabung von toxischen Flüssigkeiten gewährleisten. Im weiteren wurde die Meß- und Regelsoftware dahingehend verbessert, daß damit verschiedene Sondenmoleküle dosiert und analysiert werden können. Spezielle Programme wurden für die Auswertung der Isotopenexperimente konzipiert.

Des weiteren wurde, unter Verwendung vorhandener Hardwarekomponenten, eine neue DTA/TG/MS-Versuchsapparatur geplant und zur Anwendungsreife gebracht. Damit ist es nun möglich gleichzeitig Änderungen der Proben temperatur, der Festkörpermasse und der Gasphasenzusammensetzung zeitaufgelöst zu registrieren. Dies stellt eine Ergänzung zu den bestehenden Untersuchungsmethoden dar.

Für die Durchführung der Isotopenexperimente wurde eine Umfüllstation für Sauerstoff gebaut. Damit war es möglich den Sauerstoff nahezu quantitativ in ein anderes Vorratsgefäß zu überführen.

Heteropolyverbindungen

Die Untersuchungen an den technisch relevanten Heteropolyverbindungen lieferten den Ausgangspunkt für das Verständnis der Vorgänge am Katalysator während der Umsetzung der Sondenmoleküle Acrolein und Methacrolein.

$\text{Cs}_3\text{H}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ stellt innerhalb der Cs-Variation $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ ($x = 0 - 3$) zwar die stabilste Verbindung dar, jedoch wies sie aber auch die niedrigste Selektivität bzgl. Methacrylsäure auf. Bei $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ wurde hingehend das Optimum in der Kombination aus hoher Selektivität und Stabilität gefunden. Der Vergleich zwischen Acrolein und Methacrolein ist geprägt von einem deutlichen Aktivitäts- und Selektivitätsunterschied. Die Verbrauchsgeschwindigkeiten von Acrolein lagen bis um den Faktor zwei höher als von Methacrolein [94]. Ähnlich verhielten sich die Selektivitätsdifferenzen bzgl. der Säurebildungen ($S_{\text{AS}} > S_{\text{MAS}}$).

TP-Desorptionsuntersuchungen wiesen darauf hin, daß Methacrylsäure stärker an den Katalysator gebunden wird als die anderen Sondenmoleküle. Dies könnte eine Erklärung für die gegenüber Acrylsäure leicht erhöhte Folgeoxidationsgeschwindigkeit der Methacrylsäure sein, wie es von Petzoldt gefunden wurde [94].

Anhand von TP-Reduktionsexperimenten zeigte es sich, daß Acrolein im Gegensatz zum Methacrolein den Katalysatorsauerstoff in Abwesenheit von Gasphasensauerstoff für die Bildung der korrespondierenden Säure aktivieren kann. Worauf das unterschiedliche Reaktionsverhalten zurückgeführt werden kann, konnte nicht geklärt werden. Denkbar wäre, daß aufgrund der verschiedenen Strukturen der beiden Aldehyde jeweils andere Oberflächensauerstoffspezies für die Reaktion verwendet werden. Auch eine Blockierung von Reaktionszentren durch Molekülspezies könnte für dieses Verhalten verantwortlich sein. Dabei könnte der Reduktionsgrad des Festkörpers eine wichtige Rolle für die Formierung der Adsorbate spielen.

Wurden die Katalysatoren mit den Sondenmolekülen vorreduziert, zeigte sich in den anschließenden TP-Oxidationsspektren der Abbrand von irreversibel adsorbierten Spezies. Die größte Adsorbatmenge wurde einer Vorbehandlung mit Methacrolein registriert. Sie war um den Faktor vier größer als die errechneten Mengen bei den anderen Sondenmolekülen. Das bedeutet, daß unter reduzierenden Bedingungen Methacrolein stark an den Festkörper gebunden wird bzw. Koke bildet.

Mit Hilfe von CP-Untersuchungen wurde das dynamische Reduktionsverhalten an den Heteropolyverbindungen näher betrachtet. Es wurde ein Desaktivierungsprozeß festgestellt, welcher durch Wasserzusatz gemildert jedoch nicht verhindert werden kann. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um einen Einfahrvorgang des Katalysators. Des weiteren wird durch die Zugabe des Wassers auch die Selektivität bzgl. Methacrylsäure gesteigert. Im direkten Aldehydvergleich zeigte sich wiederum, daß Acrolein wesentlich mehr Festkörpersauerstoff zur Säurebildung aktivieren kann als Methacrolein. Auffällig ist die Produktverteilung in Abhängigkeit vom Reduktionsgrad bei beiden Sondenmolekülen. So nahm bei Acrolein mit steigendem Sauerstoffausbau aus dem Festkörper die Selektivität bzgl. Acrylsäure zu. Eine Kokebildung mit steigendem Reduktionsgrad, verknüpft mit einem Abfall in der Selektivität bzgl. Methacrylsäure, war hingegen bei dem Methacroleinsystem zu erkennen. Wurde die Reduktionstemperatur größer 360 °C gewählt, ist die Desaktivierung in der Weise beschleunigt, daß schon eine kurze Reduktionszeit ausreicht, den Katalysator unselektiv bzgl. der Säurebildung werden zu lassen. Eine leichte Steigerung der Aktivität konnte durch eine Anhebung der Reoxidationstemperaturen realisiert werden. Gleichzeitig zeigte sich, daß eine oxidative Atmosphäre sich mehr stabilisierend auf die Struktur der Heteropolyverbindung auswirkt als eine reduktive.

Aufgrund von Hinweisen aus der Literatur, wurde CuSb_2O_6 zu den Heteropolyverbindungen hinzugegeben und dessen katalytischer Einfluß getestet. In den TP-TG-DTA-Spektren konnten keine Veränderungen gegenüber den promotorfreien Heteropolyverbindungen gefunden werden. Dies läßt den Schluß zu, daß die Zugabe keine stabilisierende Wirkung auf den Katalysator ausübt. Auch die TP-

Reaktionsmessungen zeigen keine wesentlichen Änderungen in Aktivität und Selektivität bzgl. Methacrylsäure. Somit ergab sich insgesamt, daß CuSb_2O_6 keine Verbesserung der Gesamtsituation der Methacroleinumsetzung zu Methacrylsäure an den Heteropolyverbindungen mit sich brachte.

Mischoxide

Die Untersuchungen an den Mo/V/W-Mischoxiden erfolgten in zwei Abschnitten. Der erste Untersuchungsteil lieferte dabei die Ausgangsbasis für die im zweiten Teil sich anschließende Katalysatoroptimierung.

1. Teil: Grundlegende Untersuchungen

Eine Abhängigkeit des Zersetzungsverhaltens der Mischoxide vom Vanadiumgehalt konnte anhand von Messungen auf der Thermowaage aufgezeigt werden. So nahm mit fallendem V-Anteil die Massenabnahme während der Temperaturrampe zu.

TP-Reaktionsuntersuchungen an Proben mit unterschiedlichem V-Gehalt zeigten, daß die höchsten Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ erzielt wurden. Für die Folgeuntersuchungen wurden deshalb Proben mit gleicher oder ähnlicher relativer Elementzusammensetzung verwendet. Im Vergleich der beiden Aldehyde besaß Acrolein jeweils die höchste Selektivität bzgl. der korrespondierenden Säure und Aktivität. Aus stationären Kinetikuntersuchungen wurde deutlich, daß die Selektivitätsdifferenz auf den unterschiedlichen Verbrauchsgeschwindigkeiten der Sondenmolekülen beruht [94]. So reagiert Acrolein bis zu 16 mal schneller als Methacrolein, während die Folgeoxidationsgeschwindigkeiten der Säuren etwa gleich sind. Damit wird bei dem Acroleinsystem pro Zeiteinheit wesentlich mehr Säure gebildet als gleichzeitig diese zu den Totaloxidationsprodukten weiterreagiert. Bei Methacrolein ist der relative Anteil der Folgeoxidation am Gesamtreaktionsablauf, bedingt durch die niedrige Umsetzungsgeschwindigkeit des Aldehyds, deutlich größer.

Das Sorptionsverhalten der Reaktanten wurde mit TPD-Messungen untersucht. Schon bei relativen tiefen Temperaturen können die Sondenmoleküle vom Festkörper desorbieren. Jedoch werden auch irreversible Adsorbate gebildet, die bei höheren Temperaturen unter Kohlendioxid- und Wasserbildung abbrennen. Dabei bilden die beiden Säuren weniger irreversible Oberflächenspezies als die Aldehyde.

Eine Erklärung für die unterschiedlichen Verbrauchsgeschwindigkeiten konnte aus den TP-Reduktionsspektren herausgearbeitet werden. Es zeigte sich, daß die beiden Aldehyde den Katalysatorsauerstoff verschieden stark aktivieren können. Eine merkliche Umsetzung von Methacrolein fand erst ab Temperaturen um 400 °C statt. Geringfügige Mengen an Methacrylsäure wurden erst ab 450 °C registriert. Bei Acrolein startete die Reaktion schon ab 150 °C. Die Bildung der Acrylsäure setzte nahezu gleichzeitig ein und wurde bis in einem hohen Temperaturbereich (500 °C) beobachtet.

Das unter Reaktionsbedingungen niedrigere Festkörperreduktionsgrade vorliegen als unter reduktiven, ließ sich anhand der TPO-Untersuchungen feststellen. Dabei wurde aus dem Abbrand irreversibler Spezies und dem Sauerstoffverbrauch auf einen relativen Reduktionsgrad in Abhängigkeit von der Vorbehandlung geschlossen. Die errechneten Adsorbatmengen lagen am eingefahrenen Katalysator (Reaktionsmischung) um den Faktor 5 niedriger als die, die unter reduktiven Bedingungen erhalten wurden.

Die Dynamik des Prozesses der Reduktion wurde mit Hilfe der CP-Sprungmethoden untersucht. Aus mechanistischer Sicht ergaben sich drei Aspekte.

Zum ersten konnten zwei verschiedene Sauerstoffspezies identifiziert werden. Diese unterscheiden sich in der Selektivität bzgl. der Säurebildung und der nötigen Temperatur zur Reoxidation dieser „Sauerstofftanks“. So ließ sich der „selektivere Tank“ schon bei Temperaturen um 300 °C wiederauffüllen, während für die Reoxidation des zweiten (unselektiv) mindestens 340 °C benötigt wurden.

Das zweite Resultat bezieht sich auf die Nachdiffusion von Bulksauerstoff an die Oberfläche zur Reoxidation dieser. Die Konsequenz daraus ist eine Beschleunigung der Bildung von bestimmten Produkten. Zu erkennen war dieser Vorgang bei Acrolein schon bei Temperaturen um 240 °C. Bei Methacrolein war dieses Phänomen erst bei deutlich höheren Temperaturen (460 °C) zu beobachten.

Der dritte Punkt zeigte die unterschiedliche Abhängigkeit der beiden Säurebildungen vom Reduktionsgrad des Festkörpers auf. Im Falle des Methacroleinsystems fiel mit fortschreitender Reduktion die Methacrylsäurebildung schnell ab und die Totaloxidation bzw. Kokeformierung wurde bevorzugt. Der entgegengesetzte Trend war beim Acroleinsystem zu erkennen. Das heißt, daß mit steigendem Reduktionsgrad die Selektivität bzgl. Acrylsäure zunahm, da die Bildung der Totaloxidationsprodukte relativ zu der der Säure stärker abnahm.

Modellbildung

Aus den Ergebnissen an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ ließ sich ein Modell entwickeln, welches die Umsetzungszentren der Aldehyde am Katalysator in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergibt. Für die Acroleinumsetzung lassen sich drei Zentren definieren, wobei zwei gleichen Ursprungs sein können, aber bei unterschiedlichen Temperaturen auftreten, bzw. bestimmte Effekte dort deutlicher hervortreten. Beim ersten Zentrum (240 °C) kann die Nachdiffusion von Bulksauerstoff und die dadurch bedingte Beschleunigung der Bildung von Acrylsäure gut beobachtet werden. Wird die Temperatur sukzessive gesteigert, dann wird die Diffusion in der Art forciert, daß dieser Prozeß nicht mehr separat aufgelöst werden kann. In dem Bereich 250 - 280 °C werden in den TP-Reaktionsmessungen die höchsten Selektivitäten bzgl. Acrylsäure registriert. Ob dieses zweite Zentrum verschieden vom erstem ist, kann nicht eindeutig belegt werden. Vermutlich handelt es sich aber um das gleiche, welches aufgrund der gesteigerten Temperaturen einer etwas anderen Kinetik unterliegt ($k = f(T)$). Das dritte Zentrum (470 °C) hingegen favorisiert die Totaloxidation der Reaktanten. Zurückzuführen ist dies auf Festkörperprozesse, bei denen Sauerstoff freigesetzt wird, der bevorzugt die Totaloxidation begünstigt.

Letzteres Zentrum tritt bei gleichen Temperaturen auch bei dem Methacroleinsystem auf. Die höchsten Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure wurden zwischen 300 und 320 °C in TP-Reaktionsexperimenten gefunden (selektives Zentrum). Es konnte nachgewiesen werden, daß die beiden selektivsten Zentren bzgl. der Säurebildungen relativ unabhängig voneinander agieren. Das bedeutet, daß diesen Zentren z.B. verschiedene Oberflächengeometrien oder Sauerstoffspezies zu Grunde liegen. Die Gründe für die differierenden Angriffspeditionen der Aldehyde können zum einen in den Strukturen der Sondenmoleküle selbst liegen (Zentrengeometrie) oder, je nach Sichtweise, in der Aktivierbarkeit von Oberflächen-sauerstoff bzw. Aktivierungsvermögen des Katalysators bzgl. der Aldehyde.

2. Teil: Katalysatoroptimierung

Anhand der Ergebnisse an der Leitverbindung $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$ ließen sich Ansatzpunkte für die Optimierung dieses Katalysators bzgl. der Methacrylsäure-darstellung deduzieren. Ziel war es, durch gezielte Einflußnahme in den Reaktions-ablauf die Selektivität bzgl. Methacrylsäure deutlich zu steigern.

Die erste Maßnahme war die Einflußnahme auf die Struktur des Festkörpers und somit auf die Mobilität von Bulksauerstoff durch eine Variation des Wolframgehaltes im Katalysator. Es konnte keine Veränderung des Selektivitätsverhalten bzgl. Methacrylsäure registriert werden.

Eine Variation des Phosphorgehaltes sollte eine veränderte Acidität des Festkörpers bewirken. Infolge dazu sollte die Desorption der Säure gesteigert und somit der Folgeoxidationsanteil verringert werden. Problematisch erwies sich, daß unterschiedlich präparierte Proben gegenläufige Trends erkennen ließen. So stieg bei selbst kalzinierten Proben die Selektivität bzgl. Methacrylsäure mit dem P-Anteil. Bei industriell hergestellten Katalysatoren zeigte sich ein genau entgegengesetzter Trend [94]. Das heißt, daß die Selektivität mit steigendem P-Gehalt abfiel. Ursächlich scheint eine verstärkte Adsorption von Methacrolein an dem Katalysator, einhergehend mit einer gesteigerten Totaloxidation des Aldehyds, zu sein. Die

differierenden Ergebnisse an dieser Variation zeigen, daß die Präparationsbedingungen einen starken Einfluß auf die katalytischen Eigenschaften ausüben können und somit einen weiteren Optimierungsparameter darstellen. Dieser Ansatz wurde in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Durch eine Anhebung der Basizität des Festkörpers durch Zugabe von Cäsiumacetat zum Herstellungsprozeß, sollte die Rate der Totaloxidation der Methacrylsäure durch stark adsorbierte Säure, welche somit die Zentren der Folgeoxidation blockiert, verringert werden. Es zeigte sich, daß kein eindeutiger Trend in Abhängigkeit des Cs-Gehaltes vorlag. Zwar konnte bei $\text{Mo}_9\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,5}\text{O}_x$ ein leichter Anstieg der Selektivität festgestellt werden, jedoch lagen die Werte noch weit entfernt von denen der Heteropolyverbindungen.

Auffällig bei den Heteropolyverbindungen ist es, daß die Katalysatoren besonders für die Methacrylsäureherstellung geeignet sind, die eine Mischung an Cäsium und Phosphor beinhalten. Das bedeutet eine ausgewogene Acidität des Festkörpers. Dieser Optimierungsansatz führte bei den Mischoxiden schließlich zu einer neuen Leitverbindung, die Selektivitätswerte ähnlich denen der Heteropolyverbindungen aufweist. So wurden für die neue Verbindung $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,46}\text{P}_{0,46}\text{O}_x$ in stationären Kinetikuntersuchungen Selektivitäten bzgl. Methacrylsäure um 73 % ($U \approx 10\%$) gemessen [94]. Zurückzuführen ist diese Selektivitätssteigerung auf eine deutliche Absenkung des Folgeoxidationsanteils von Methacrylsäure. Anhand von DRIFTS-Messungen ließ sich folgern, daß neben dem Mischoxid auch mindestens eine Heteropolyverbindung während des Herstellungsprozesses generiert wurde [137]. Die eigenen Untersuchungen konnten aufzeigen, daß es sich dabei nicht um eine Mischung aus Mischoxid und Heteropolyverbindung handelt, sondern daß eine Interaktion zwischen den beiden vorliegt. Es konnte die Modellvorstellung von der „mischoxidgetragerten Heteropolyverbindung“ formuliert werden, bei der die Zentren der Folgeoxidation von Methacrylsäure mit Heteropolyverbindungen selektiv belegt sind und somit einen geringeren Folgeoxidationsanteil aufweist.

Die neue Leitverbindung könnte jetzt die Ausgangsbasis für eine Feinoptimierung der Elementverhältnisse repräsentieren. Damit sollte es möglich sein, die Selektivität bzgl. Methacrylsäure nochmals zu steigern. Ausstehend sind allerdings noch Untersuchungen, die das Desaktivierungsverhalten näher eruieren.

¹⁸O-Isotopenuntersuchungen

Anhand der transienten Isotopenuntersuchungen mit ¹⁸O₂ und Acrolein bzw. Methacrolein konnten die in der Literatur postulierten Reoxidationswege unter Reaktionsbedingungen an Mo/V-Mischoxiden überprüft und erweitert werden. Die eigenen In-situ-Ergebnisse zeigen, daß die Reoxidation der Oberflächensauerstoffleerstellen bei beiden Aldehydsystemen über die Oberfläche stattfindet. Das heißt, daß Gasphasensauerstoff die Leerstellen entweder direkt oder nach vorheriger Spaltung am Katalysator reoxidiert. Unter Berücksichtigung der anderen Ergebnisse an dem Mo/V/W-Mischoxid kann allerdings für das Acrolein - im Gegensatz zum Methacroleinsystem - ein gewisser Anteil einer Reoxidation mit Bulksauerstoff nicht ausgeschlossen werden.

Des weiteren wurde bei beiden Aldehyden ein Austausch ihres Carbonyl-Sauerstoffes mit Festkörpersauerstoff festgestellt. Die so entstandenen „neuen“ Aldehyde können entweder vom Festkörper desorbieren und somit als „neue“ Edukte fungieren oder auch direkt zu den entsprechenden Folgeprodukten weiterreagieren. Aufgrund des hohen Desorptionsanteils läßt sich schließen, daß während des Austausches eine nur schwache Adsorption der Reaktanten vorliegt. Zur Bestimmung des dabei vorliegenden Reaktionsmechanismus, bedarf es aber noch Experimente, die Aufschluß über auftretende Zwischenstufen geben könnten.

7 Ausblick

Der in diesem Abschnitt dargestellte Ausblick zeigt an drei Beispielen, die sich teilweise auf eigene Experimente gründen, welche Ansatzpunkte sich für künftige Untersuchungen anbieten würden bzw. welches Potential in den Mo/V-Oxiden an sich noch stecken könnte.

7.1 Isobutyraldehyd

Bei der Oxidation des Isobutyraldehyds ergeben sich, neben der Bildung der Totaloxidationsprodukte, weitere Reaktionswege. Zum einen die oxidative Dehydrierung zu Methacrolein und zum anderen die partielle Oxidation zur Isobuttersäure (siehe Abbildung 140).

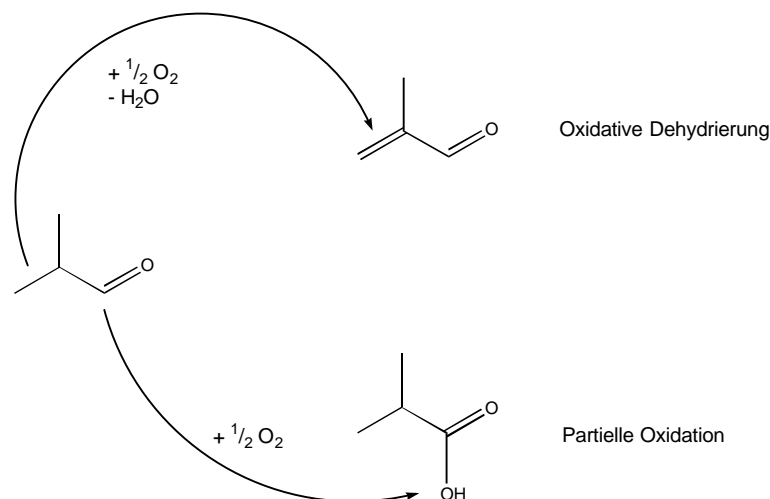


Abbildung 140: Mögliche Oxidationsreaktionswege von Isobutyraldehyd.

Beide Wege sind bekannt. Während die partielle Oxidation schon bei Raumtemperatur quantitativ zur Säure abläuft, bedarf es für die oxidative Dehydrierung eines Katalysators, welcher üblicherweise aus der Klasse der Heteropolyverbindungen stammt [43]. Prinzipiell sind z.B. auch Bi/Mo-Mischoxide, As-Sulfide, Sb₂O₅

oder MgCrFe-Oxide geeignet [139]. Sie weisen jedoch eine schlechtere Performance gegenüber den Heteropolyverbindungen auf. So vielfältig wie die verwendeten Katalysatoren sind auch die technischen Verfahrensweisen. Neben den kontinuierlichen Prozessen in homo- oder heterogener Phase werden auch transiente Prozeßführungen angewendet. Das bedeutet, daß abwechselnd die Reduktion und die Reoxidation des Festkörpers durch eine Beaufschlagung mit dem Edukt bzw. Reoxidationsmittel in einer geeigneten Weise durchgeführt werden.

Neben dem reaktionstechnischen Aspekt einer Katalysatoroptimierung oder Neukonzeption durch Einsatz von Mo/V/W-Mischoxiden, stellt sich die Frage nach den Struktur-Wirkungs-Beziehungen im Vergleich zu den Aldehyden Acrolein und Methacrolein an diesen Mischoxiden und den Heteropolyverbindungen. Erste vergleichende Messungen an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ und $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{Ox}$ sind in Abbildung 141 und Abbildung 142 dargestellt.

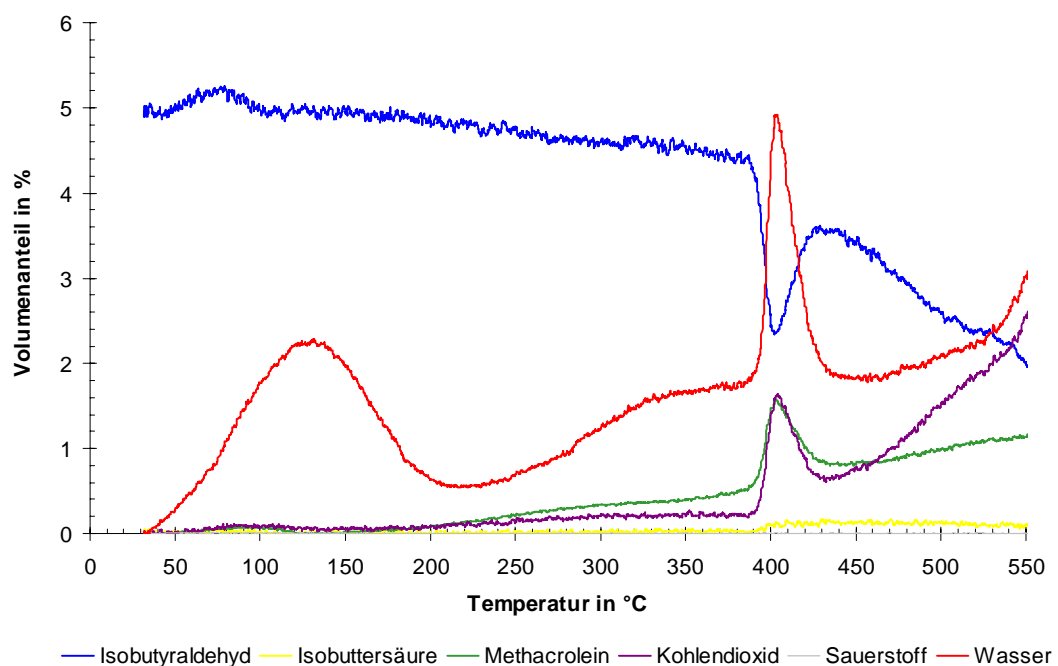


Abbildung 141: TPR an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$

Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 200 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: keine, Messung: 5 Vol.-% IBA in N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Das TP-Reduktionsspektrum an der Heteropolyverbindung zeigt, daß bis zu der Temperatur der Zersetzung des Festkörpers keine Isobuttersäure zu registrieren ist. Auf der anderen Seite setzt die Bildung von Methacrolein schon bei ca. 150 °C ein. Das bedeutet, daß der Weg der oxidativen Dehydrierung deutlich bevorzugt ist. Bei der Wasserkurve muß berücksichtigt werden, daß keine Vorbehandlung erfolgte und somit adsorbiertes Wasser während der Messung desorbierte.

Vergleicht man dazu die TPR-Messung an dem Mischoxid $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$, dann fällt auf, daß der Umsatz bzgl. Isobutyraldehyd und die Ausbeute bzgl. Methacrolein höher ausfallen. Auch hier wird keine Isobuttersäure gefunden. Somit entsprechen sich die beiden Katalysatoren in ihrem prinzipiellen Verhalten, wobei das Mischoxid die höhere Aktivität besitzt.

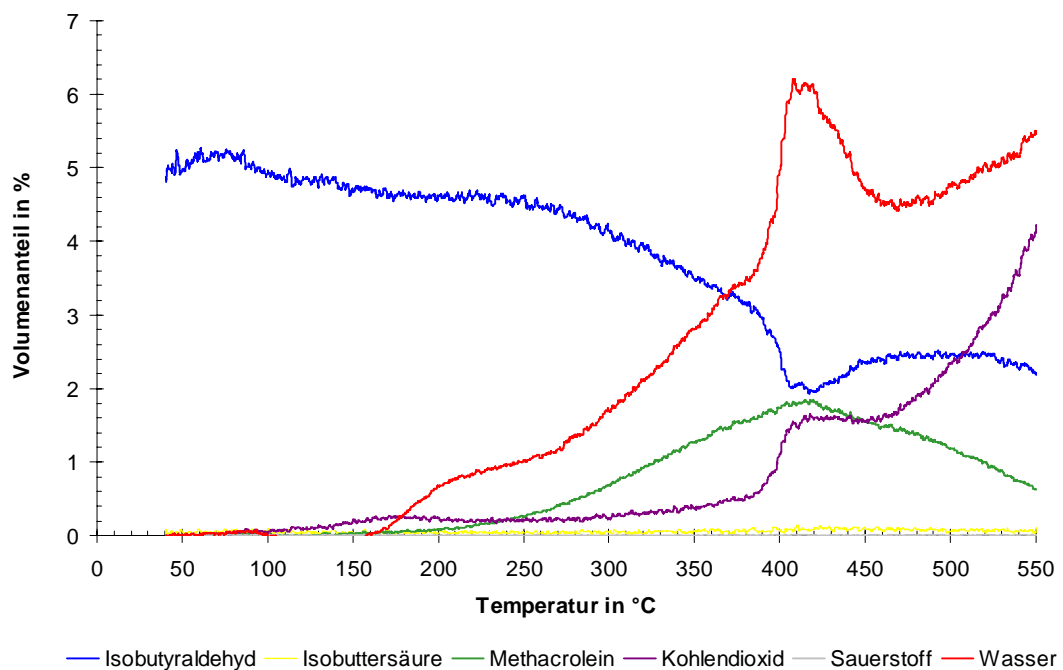


Abbildung 142: TPR an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$

Einwaage: 212 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 400 \text{ °C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **IBA** in N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Aus diesen Experimenten ergibt sich, daß das Mo/V/W-Mischoxid eine bessere Performance gegenüber der Heteropolyverbindung für die Oxidation von

Isobutyraldehyd zu Methacrolein aufweist. Neben der ähnlichen Selektivität bzgl. Methacrolein sind es vor allem die deutlich höhere Aktivität und thermische Stabilität des Mischoxids, die es für eingehendere Untersuchungen mit diesem Aldehydsystem interessant machen. Eine zusätzliche Optimierungsoption folgt aus der leichten Abgabe und Aufnahme von Sauerstoff seitens des Festkörpers. So läßt sich die Möglichkeit der instationären Prozeßfahrweise in die Überlegungen einer Verfahrensauslegung mit einbeziehen.

7.2 Reoxidationswege an Heteropolyverbindungen

Erste Testmessungen zur Aufklärung der Reaktionswege an Heteropolyverbindungen bei beiden Aldehydsystemen analog den Untersuchungen in Kapitel 5.3.2 haben aufgezeigt, daß wahrscheinlich auch hier die Reoxidation des Festkörpers direkt mit Gasphasensauerstoff über die Oberfläche erfolgt (siehe Abbildung 160 und Abbildung 161 in 8.3). Das heißt, eine Diffusion von Bulksauerstoff zur Reoxidation der Leerstellen an der Oberfläche findet, wenn überhaupt, nur untergeordnet statt. Auch der Austausch des Carbonyl-Sauerstoffes mit Festkörpersauerstoff konnte bei beiden Aldehyden beobachtet werden.

Wie schon bei den Untersuchungen zu den Reoxidationswegen bei den Mischoxiden wären zur weiteren Interpretation Experimente nützlich, die Aufschluß über Zwischenstufen der Reaktanten sowie des Festkörpers selbst geben. Damit sollte es möglich sein, einen detaillierteren Mechanismus der Reoxidation und des Sauerstoffaustausches aufzustellen bzw. die Vorgänge selbst zu verstehen.

7.3 Andere katalytische Reaktionen an Mo/V-Mischoxiden

Im Rahmen dieser Arbeit zeigte sich eindrucksvoll, daß zum einen durch ein gezieltes Design der Mischoxide, diese sich den gewünschten Anforderungen

anpassen lassen, zum anderen, sie z.B. neben der Partialoxidation von Sondenmolekülen auch eine Oxidehydrierung katalysieren können. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, daß eventuell auch andere Reaktionen sich gezielt an diesen Mischoxiden realisieren lassen. Vom besonderen Interesse wäre z.B. die Umsetzungen von Crotonaldehyd oder Butadien mit Sauerstoff zu Furan. Auch im Bereich der Alkanaktivierung wäre ein gewisses Einsatzpotential denkbar. Durch die Kombinationsmöglichkeit mit anderen Elementen steht auf jeden Fall ein weites Reaktionsfeld offen.

8 Anhang

8.1 Symbolverzeichnis

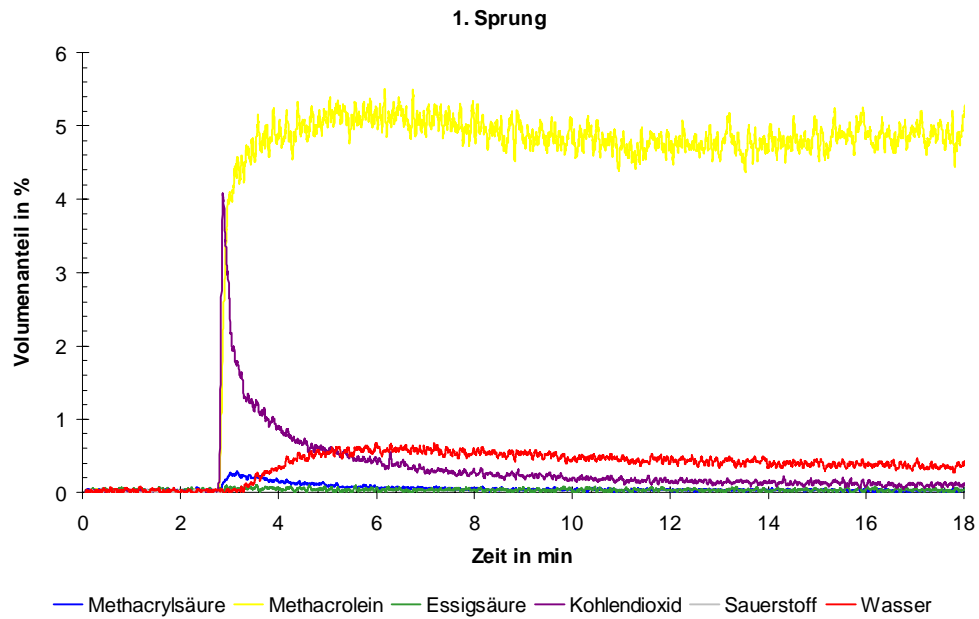
$\dot{n}_{V,i}$	Vol.-spez. Stoffmengenstrom	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
\oplus	Adsorptionsplatz	
\dot{V}_i	Volumenstrom	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
θ	Sauerstoffbedeckungsgrad	
τ	Verweilzeit	s
ρ	Dichte	kg m^{-3}
η	Viskosität	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
ψ	Weisz-Modul	
ε	Porositätsfaktor	
ζ	Tortuositätsfaktor	
φ_A	Volumenanteil von A im Gesamtstrom	$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$
β_i	Stoffübergangskoeffizient	m s^{-1}
ρ_{Kat}	Dichte des Katalysators	kg m^{-3}
a	Spez. Oberfläche	$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$
a.u.	abitrary units	
AA	Essigsäure	
AcOH	Essigsäure	
ACR	Acrolein	
AS	Acrylsäure	
Bo	Bodensteinzahl	
$c_{i,F}$	Konzentration der Komponente i in der Hauptströmung	mol m^{-3}
$c_{i,s}$	Konzentration der Komponente i an der Katalysatoroberfläche	mol m^{-3}
CPD	Concentration Programmed Desorption	
CPO	Concentration Programmed Oxidation	
CPR	Concentration Programmed Reduction	
CPReac.	Concentration Programmed Reaction	
CPSR	Concentration Programmed Surface Reaction	
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{i,\text{Gas}}$	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
d_P	Durchmesser Pellet	m
DTA	Differential Thermo Analysis	
e^-	Elektron	
$E_{A,i}$	Aktivierungsenergie	kJ mol^{-1}
ESR	Elektronen Spin Resonanz	
F	Oberfläche des Pellets	m^2
F(t)	Verweilzeit-Summenkurve	
FHI	Fritz-Haber-Institut	
IBA	Isobutyraldehyd	
IR	Infra-Rot	
k_i	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	
K_i	Gleichgewichtskonstante	
L_c	Charak. Länge	m
MA	Methacrolein	
MAA	Methacrylsäure	
MAC	Methacrolein	
MAS	Methacrylsäure	
MCA	Methacrylsäure	

MCN	Methacrolein	
MS	Massenspektrometrie	
O ^{SO}	Spill-over-Sauerstoff	
p	Druck	bar oder Pa
Pe _{ax,p}	Peclet-Zahl	
p _{Ges.}	Gesamtdruck	Pa
p _i	Partialdruck der Komponente i	
QMS	Quadrupolmassenspektrometer	
R	allgemeine Gaskonstante	J K ⁻¹ mol ⁻¹
Re _P	Reynolds-Zahl	
r _P	Radius Pellet	m
R _R	Rohradius	m
r _V	volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit	mol s ⁻¹ m ⁻³
S	Selektivität	%
Sc	Schmidt-Zahl	
Sdp.	Siedepunkt	°C
Sh _P	Sherwood-Zahl	
Smp.	Schmelzpunkt	°C
t	Zeit	s
T	Temperatur	°C oder K
TG	Thermogravimetrie	
TG %	Massenabnahme in %	
TPD	Temperature Programmed Desorption	
TPO	Temperature Programmed Oxidation	
TPR	Temperatur Programmed Reduction	
TPReac.	Temperature Programmed Reaction	
TPSR	Temperature Programmed Surface Reaction	
U	Umsatz	%
V	Volumen Pellet	m ³
Vol.-%	Volumenanteil in %	
w	Strömungsgeschwindigkeit	m s ⁻¹
w(t)	Verweilzeitspektrum	
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor	
XPA	X-Ray Phase Analysis	
XRD	X-Ray Diffractometry	
y _i	Stoffmengenanteil	mol mol ⁻¹
Y _i	Stoffmengenbeladung	mol mol ⁻¹

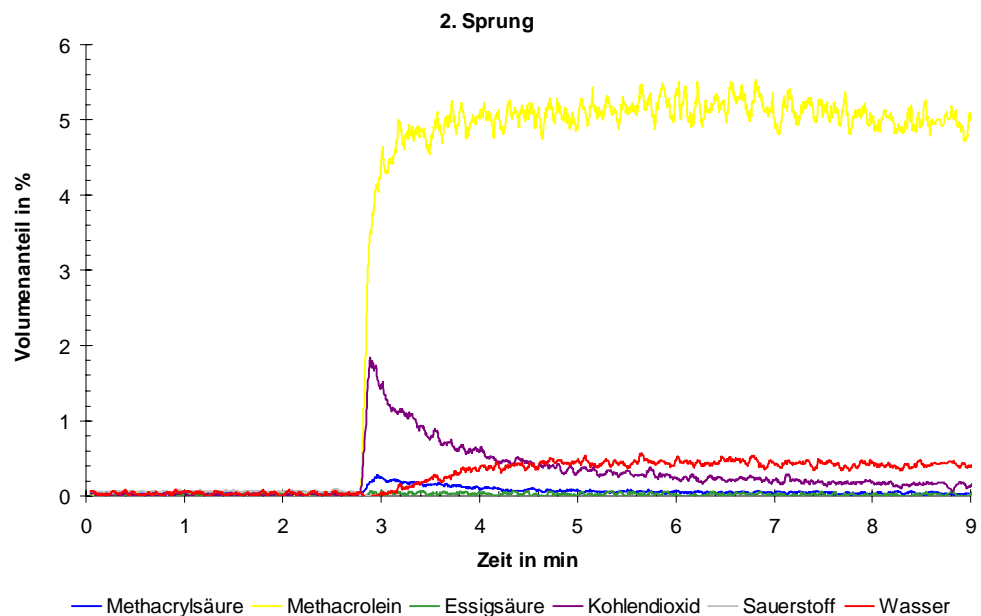
8.2 *Geräteliste*

- Balzers QMG 511 System bestehend aus Analysator QMA 150, HF Generator, QMH 511 und Steuergerät QMS 511, Pfeiffer-Balzers GmbH, Asslar
- Bronkhorst Hi-Tec Massendurchflußmesser- und regler F-201C-FA-11-V, Wagner Meß- und Regeltechnik GmbH, Offenbach
- Valco 203 Sechswegepneumatikventile, CS-Chromatographie GmbH, Langerwehe
- Asco Dreiwegeventile, Asco GmbH, Ratingen
- Winkler Temperaturbegrenzer, Winkler GmbH, Heidelberg
- Dasy-Lab - Meßwerterfassungssoftware, Datalog GmbH, Mönchengladbach
- ADM Interface, Datalog GmbH, Mönchengladbach
- Visual Designer - Meßwerterfassungssoftware, Intelligent Instrumentation GmbH, Leinfelden-Echterdingen
- Intelligent Instruments Meßwerterfassungskarte, Intelligent Instrumentation GmbH, Leinfelden-Echterdingen
- Eurotherm Universalregler 818, Eurotherm Regler GmbH, Limburg
- Badthermostat K6D, Huber Kältemaschinenbau GmbH, Offenburg-Elgersweier

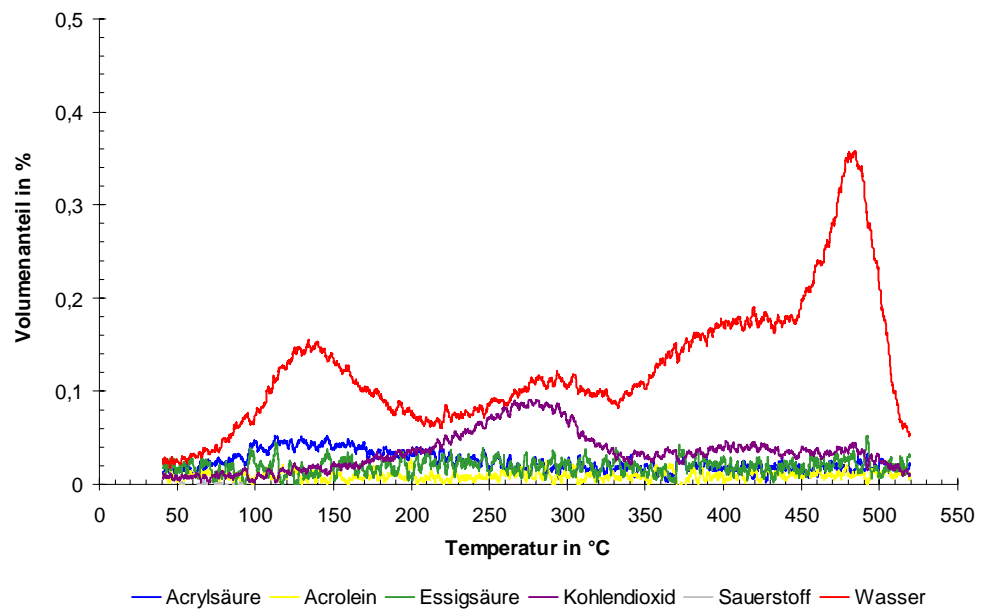
8.3 Abbildungen

Abbildung 143: **CPR an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$**

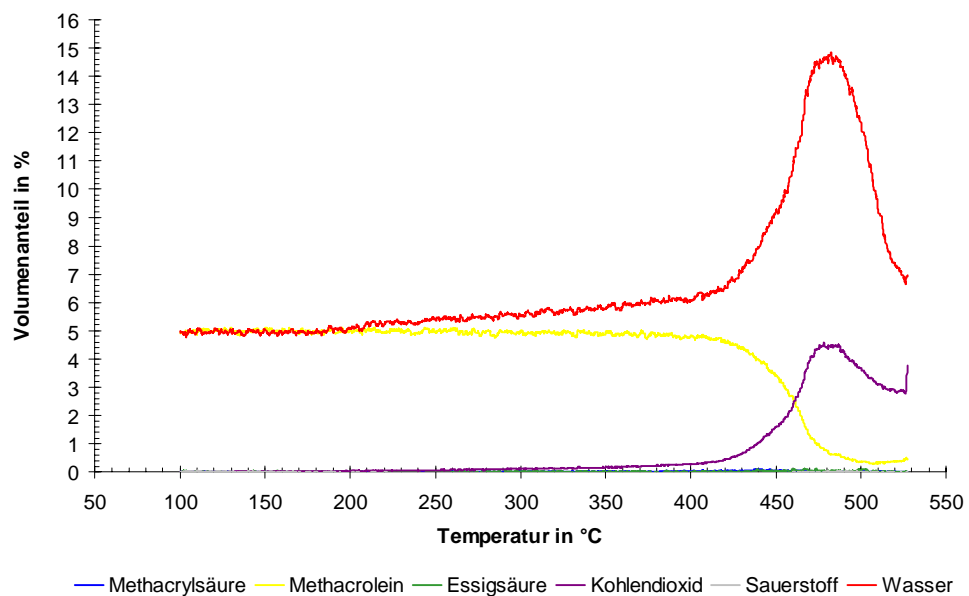
Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 205mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** in N_2 , Temperatur: $320 \text{ }^\circ\text{C}$.

Abbildung 144: **CPR an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$**

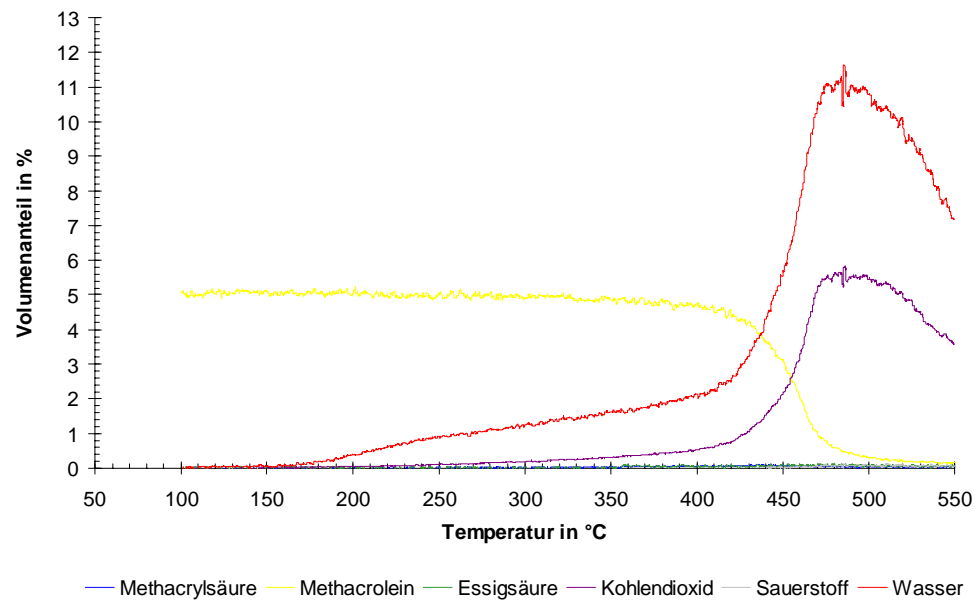
Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 205mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** in N_2 , Temperatur: $320 \text{ }^\circ\text{C}$.

Abbildung 145: **TPD an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$**

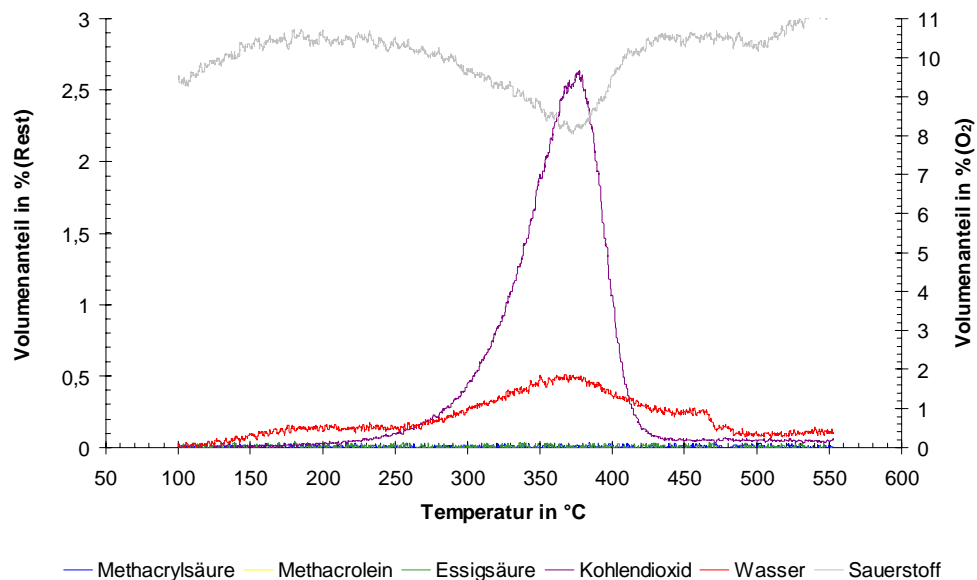
Einwaage: 204 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, anschließend 2,5 Vol.-% **AS** in N_2 , $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 100 Vol.-% N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Abbildung 146: **TPR an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$**

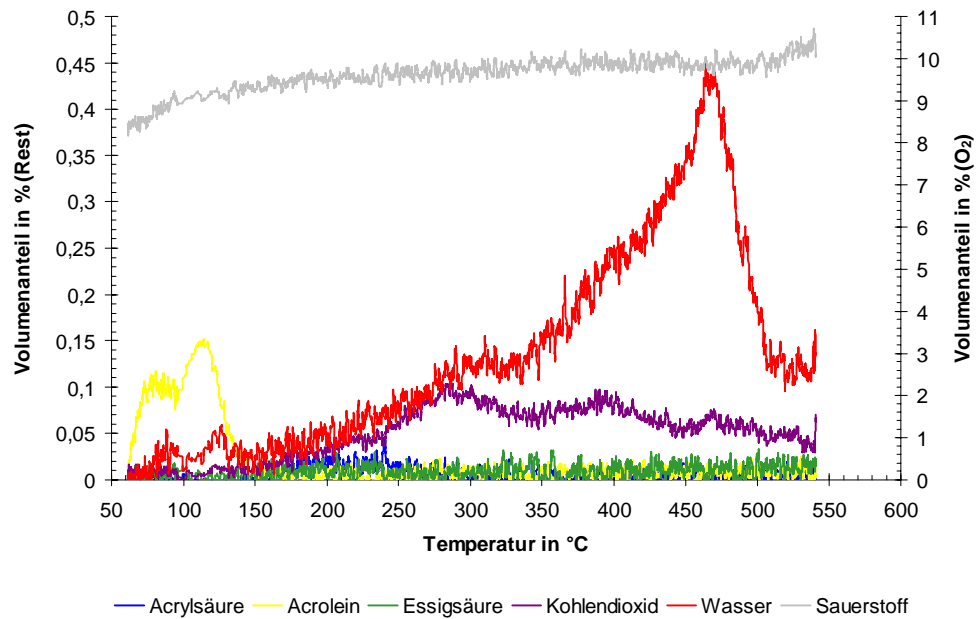
Einwaage: 203 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** + 5 Vol.-% H_2O in N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Abbildung 147: TPR an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$

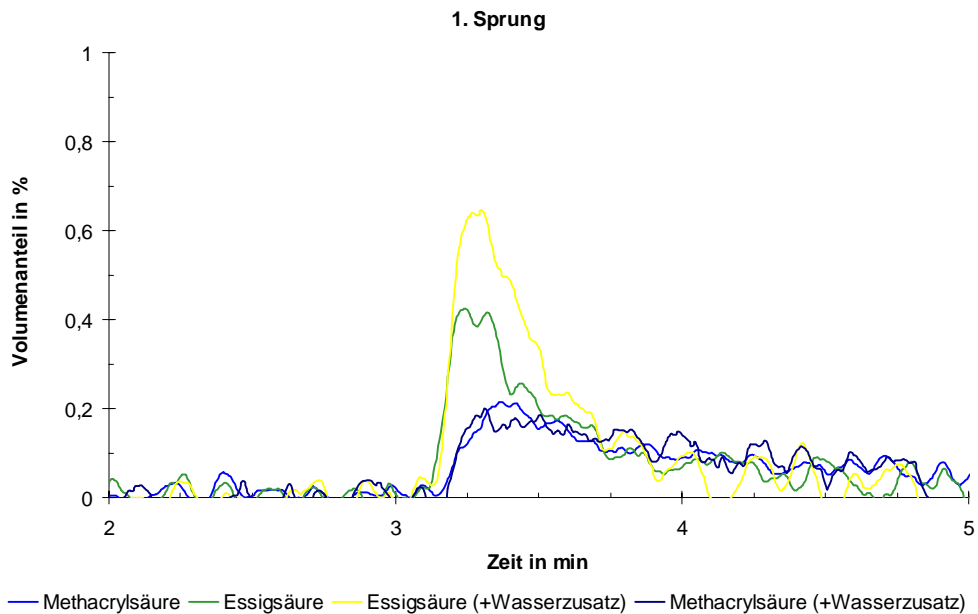
Einwaage: 408 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 300 \text{ °C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** in N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Abbildung 148: TPO an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$

Einwaage: 217 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 400 \text{ °C}$, $t = 60 \text{ min}$, anschließend 2,5 Vol.-% **MAS**, $T = 320 \text{ °C}$, $t = 180 \text{ min}$, Messung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

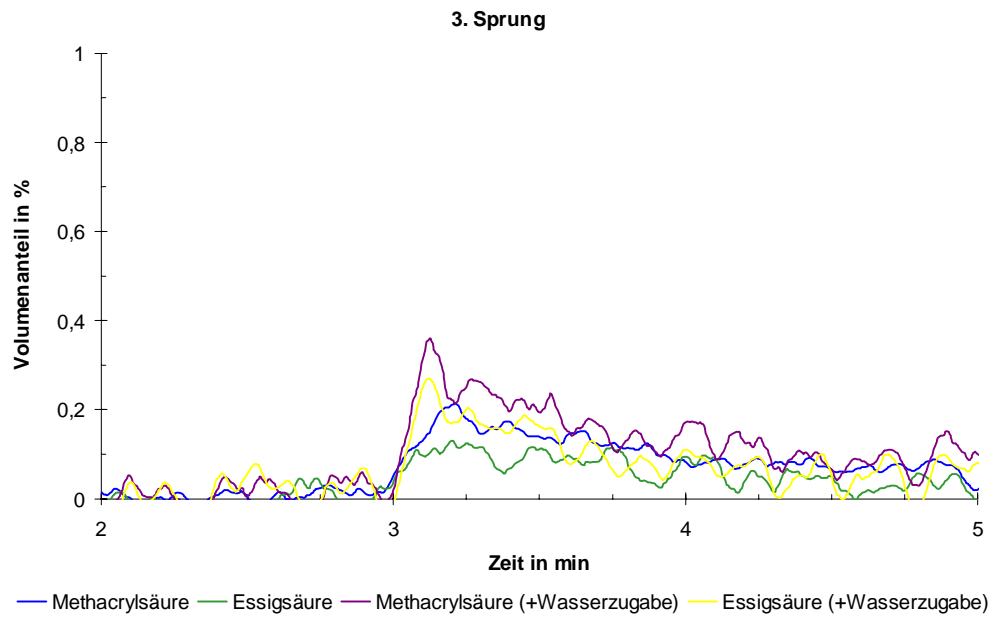
Abbildung 149: TPO an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$

Einwaage: 200 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 5 Vol.-% **ACR** + 15 Vol.-% O_2 + 6,25 Vol.-% H_2O , $T = 320 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , Heizrate: 10 K min^{-1} .

Abbildung 150: CPR an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$

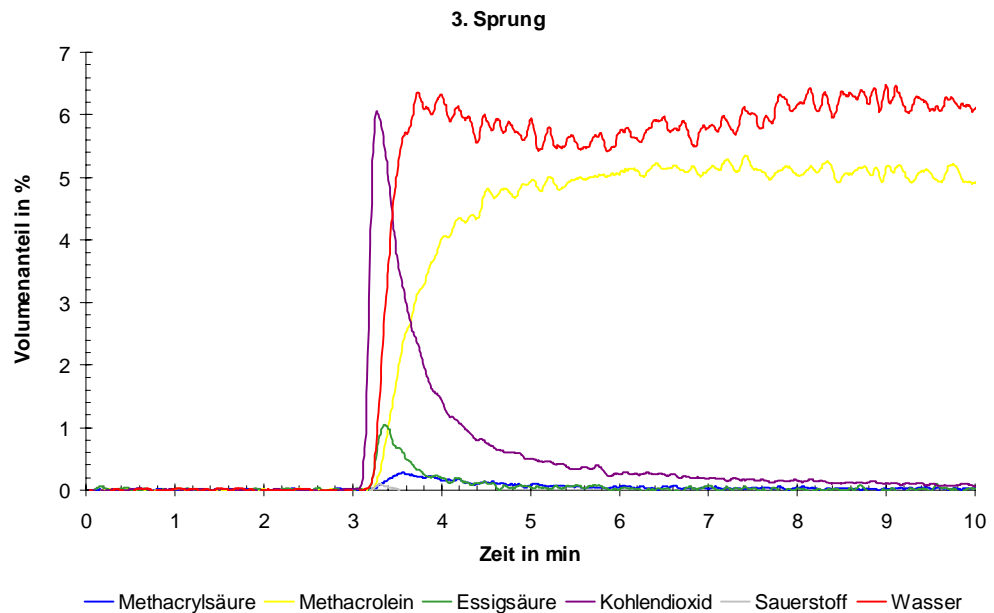
a) Einwaage: 210 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** in N_2 , Temperatur: $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$,

b) Einwaage: 203 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.-% **MAC** + 5 Vol.-% H_2O in N_2 , Temperatur: $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

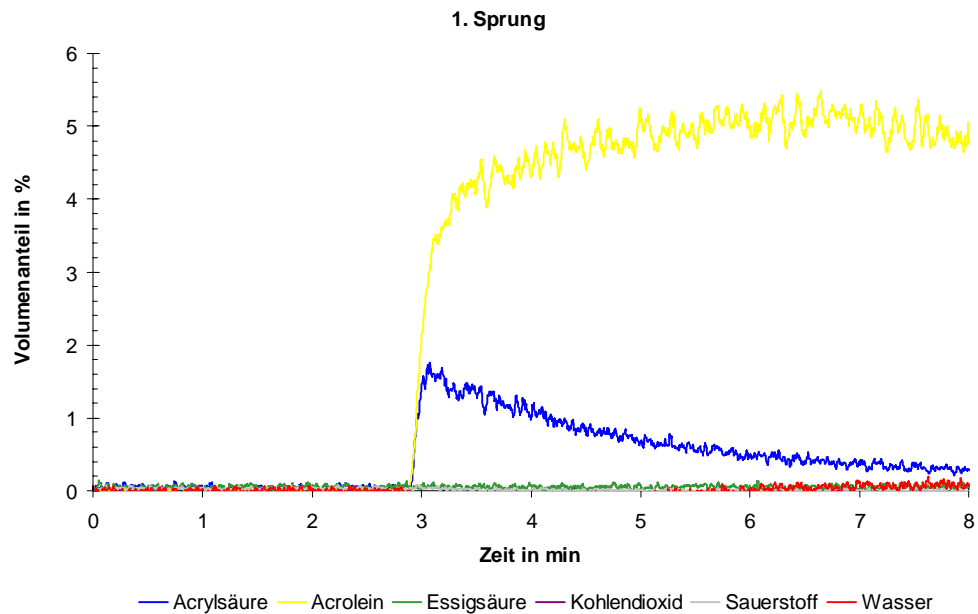
Abbildung 151: **CPR an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$**

a) Einwaage: 210 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.-% **MAC** in N_2 , Temperatur: $300 \text{ }^\circ\text{C}$,

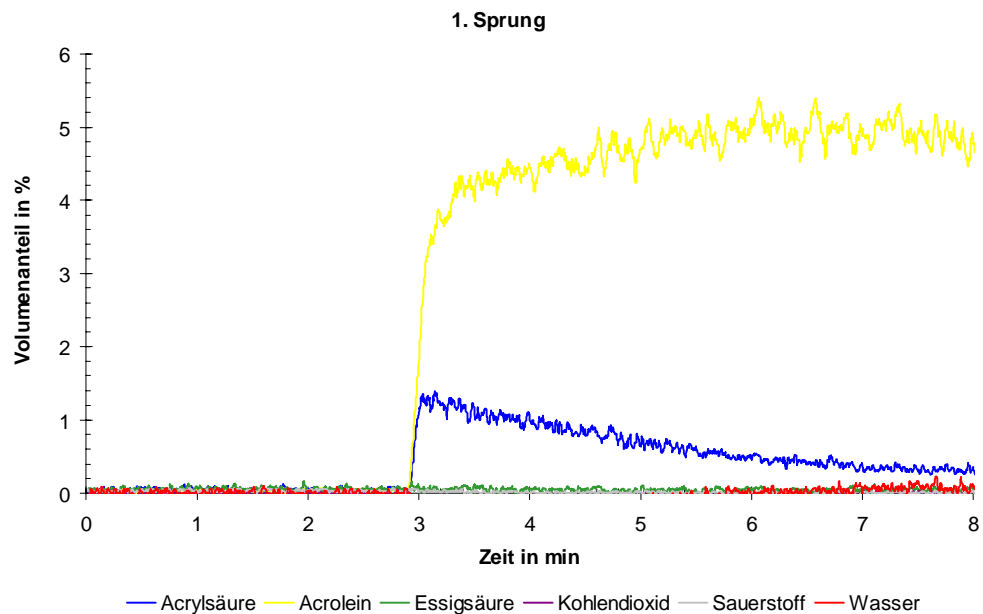
b) Einwaage: 203 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** + 5 Vol.-% H_2O in N_2 , Temperatur: $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Abbildung 152: **CPR an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$**

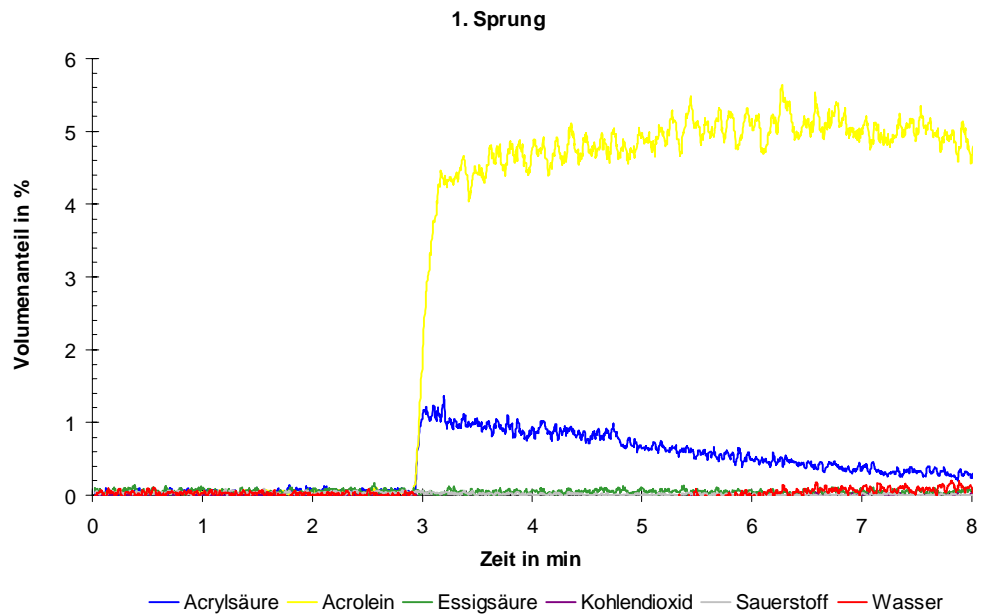
Einwaage: 205 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 340 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** + 5 Vol.-% H_2O in N_2 , Temperatur: $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Abbildung 153: **CPR an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$**

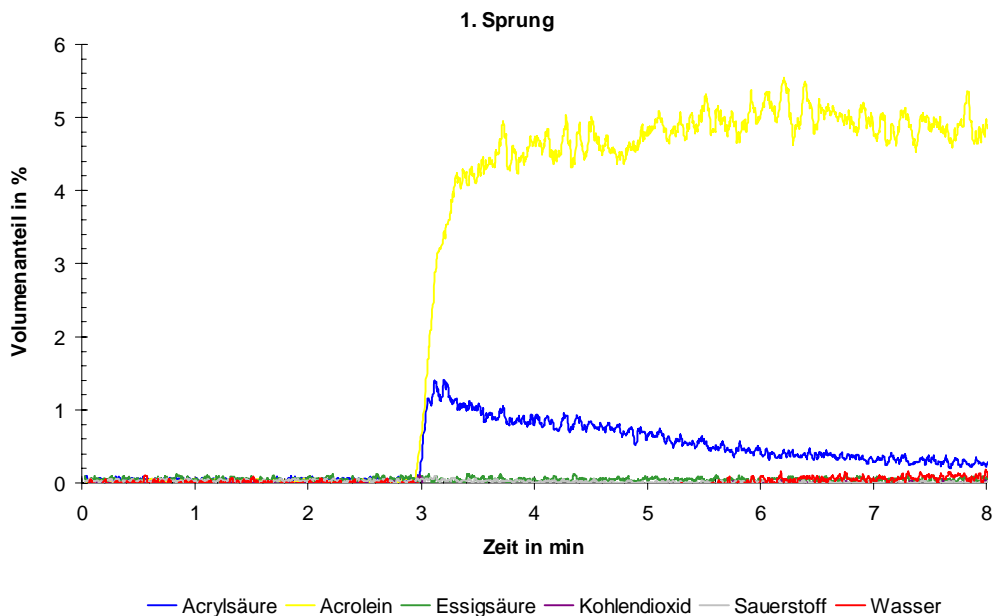
Einwaage: 51 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **ACR** in N_2 , Temperatur: $290 \text{ }^\circ\text{C}$.

Abbildung 154: **CPR an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$**

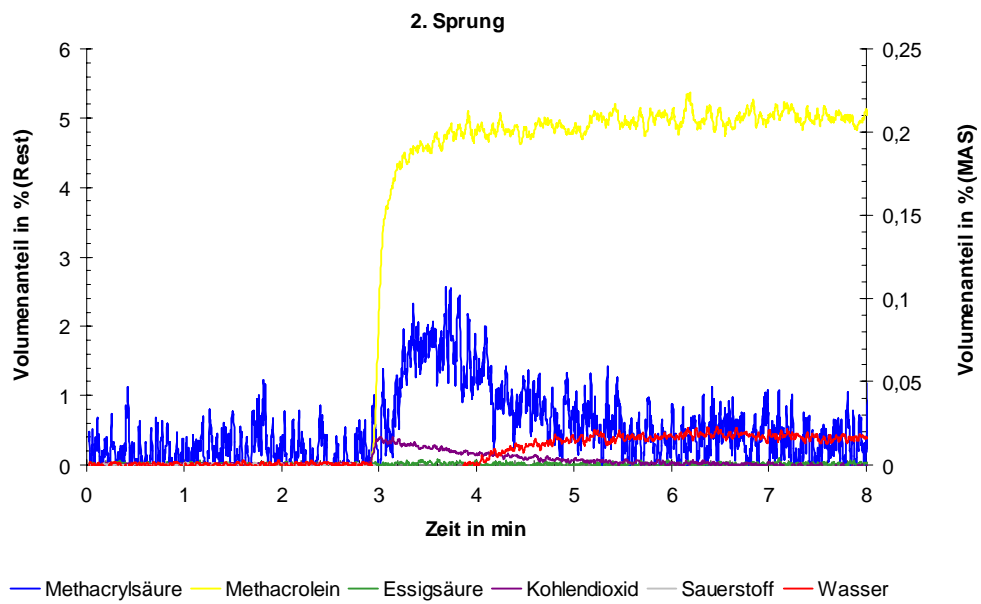
Einwaage: 51 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **ACR** in N_2 , Temperatur: $280 \text{ }^\circ\text{C}$.

Abbildung 155: **CPR an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$**

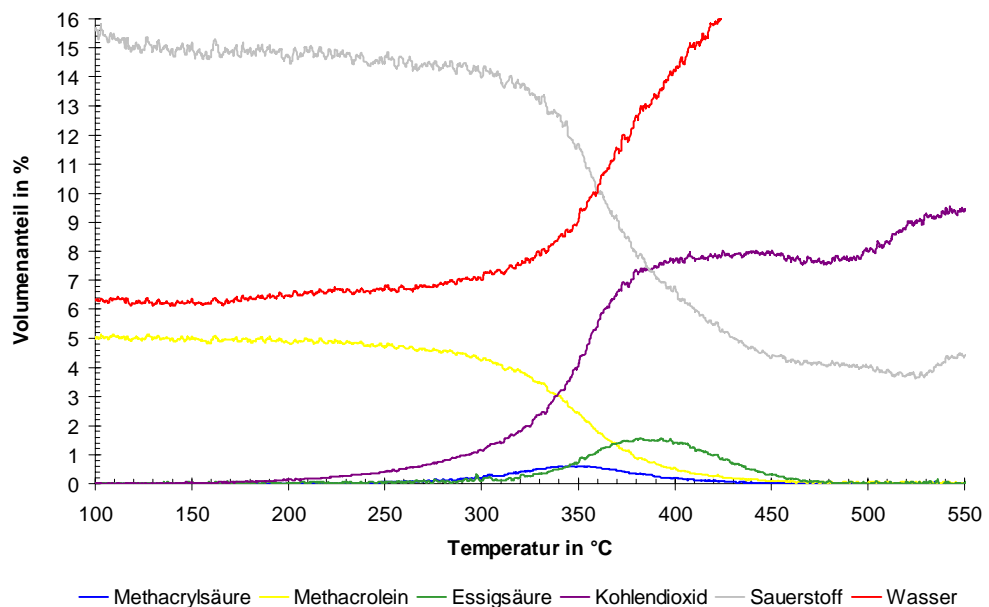
Einwaage: 51 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **ACR** in N_2 , Temperatur: $270 \text{ }^\circ\text{C}$.

Abbildung 156: **CPR an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$**

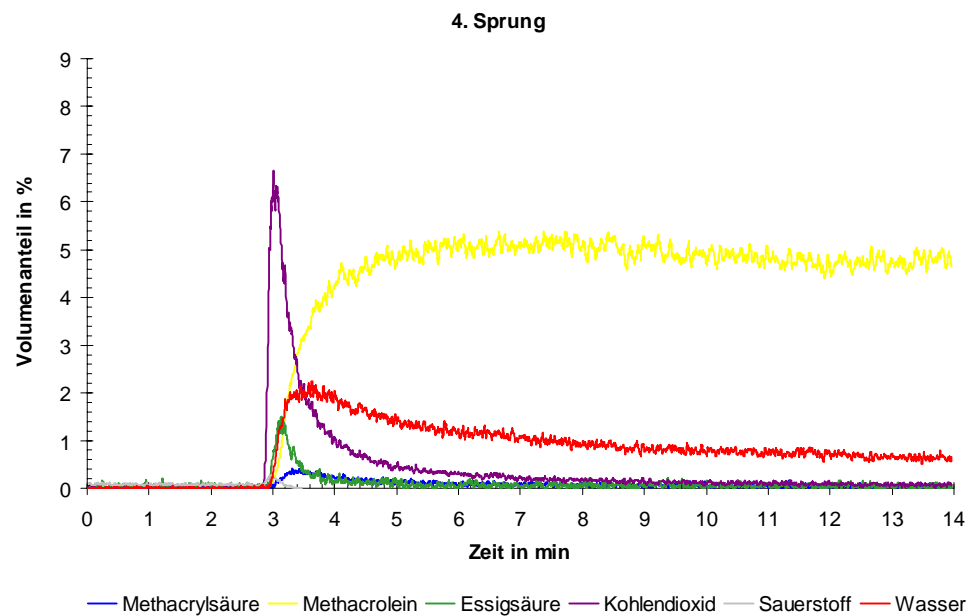
Einwaage: 51 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **ACR** in N_2 , Temperatur: $260 \text{ }^\circ\text{C}$.

Abbildung 157: **CPR an $\text{Mo}_9\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{O}_x$**

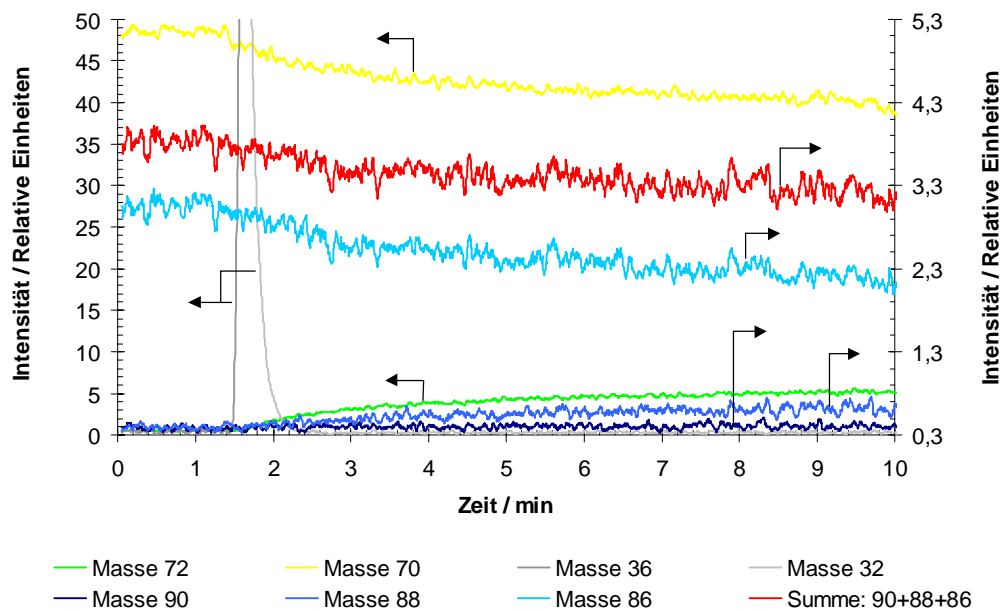
Einwaage: 202 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** in N_2 , Temperatur: $240 \text{ }^\circ\text{C}$.

Abbildung 158: **TPReac. an $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,91}\text{P}_{0,91}\text{O}_x$**

Einwaage: 206 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 5 Vol.-% **MAC** + 15 Vol.-% O_2 + 6,25 Vol.-% H_2O in N_2 , $T = 320 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 360 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** + 15 Vol.-% O_2 + 6,25 Vol.-% H_2O in N_2 , Heizrate: 5 K min^{-1} .

Abbildung 159: **CPR an $\text{Mo}_{10,4}\text{V}_3\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{0,46}\text{P}_{0,46}\text{O}_x$**

Einwaage: 200 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 10 Vol.-% O_2 in N_2 , $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** in N_2 , Temperatur: $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Abbildung 160: „Stationäre“ **CPreac. 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: 5 Vol.-% **MAC** + 15 Vol.-% in $^{16}\text{O}_2$ in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 180 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **MAC** + 15 Vol.-% in $^{18}\text{O}_2$ in N_2 , Temperatur: $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

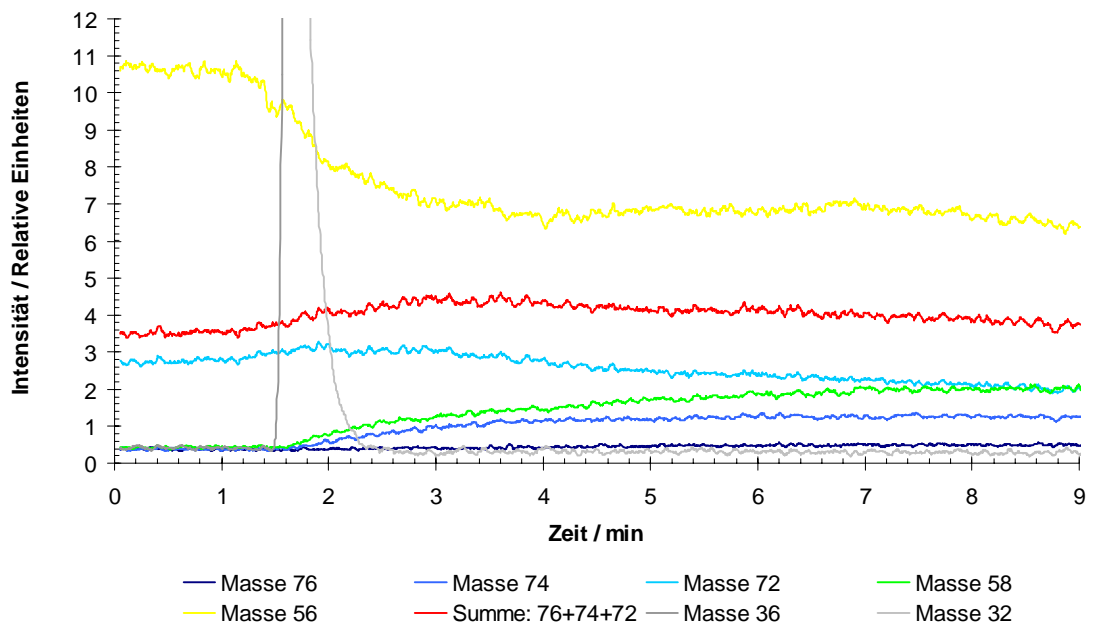


Abbildung 161: „Stationäre“ CPreac. an $\text{Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$

Precursor: NH_4^+ -Salze, Einwaage: 200 mg, Volumenstrom: 20 mL min^{-1} , Vorbehandlung: 5 Vol.-% **ACR** + 15 Vol.-% in $^{16}\text{O}_2$ in N_2 , $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 180 \text{ min}$, Messung: 5 Vol.-% **ACR** + 15 Vol.-% in $^{18}\text{O}_2$ in N_2 , Temperatur: $320 \text{ }^\circ\text{C}$.

8.4 Berechnung des Anteils einer Heteropolyverbindungen

Die mathematische Berechnung des Anteils einer Heteropolyverbindung neben dem Mischoxid in den Proben der Cs/P-Variation lautet:

Aus der Probeneinwaage (m_{Kat} [g]) und der prozentualen Massenabnahme ($\%_m$) ergibt sich die Massenabnahme (Δm [g]). Diese wird einer Wasserabgabe ($m_{\text{H}_2\text{O}}$ [g]) gleichgesetzt.

$$\Delta m = m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{Kat}} \cdot \%_m}{100}$$

Gleichung 56

Aus Gleichung 56 errechnet sich die Stoffmenge an Wasserstoffatomen (n_{H} [mol]), die in dem desorbierten Wasser enthalten sind.

$$n_{\text{H}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{18} \cdot 2$$

Gleichung 57

Unter Berücksichtigung der Wasserstoffstöchiometrie (i_{H}) in einer willkürlich gewählten Heteropolyverbindungen ergibt sich die Stoffmenge.

$$n_{\text{Het.}} = \frac{n_{\text{H}}}{i_{\text{H}}}$$

Gleichung 58

Die Umrechnung der Stoffmenge in die Masse ($m_{\text{Het.}}$ [g]) erfolgt mit der Molmasse der Heteropolyverbindung ($M_{\text{Het.}}$ [g mol⁻¹]).

$$m_{\text{Het.}} = n_{\text{Het.}} \cdot M_{\text{Het.}}$$

Gleichung 59

Aus der Probeneinwaage und berechneten Masse der Heteropolyverbindung erhält man den Anteil an der Gesamteinwaage.

$$\%_{\text{Anteil}} = \frac{100 \cdot m_{\text{Het.}}}{m_{\text{Kat}}}$$

Gleichung 60

Die obigen Gleichungen lassen sich zu Gleichung 61 zusammenfassen. Diese wurde für die Berechnung des Anteil verwendet.

$$\%_{\text{Anteil}} = \frac{2 \cdot \%_{\text{m}} \cdot M_{\text{Het.}}}{18 \cdot i_{\text{H}}}$$

Gleichung 61

Verwendete Größen:

$$M_{\text{Het.,CsH}_3[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]} = 1912 \text{ g mol}^{-1}$$

$$i_{\text{H,CsH}_3[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]} = 3$$

$$M_{\text{Het.,Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]} = 2044 \text{ g mol}^{-1}$$

$$i_{\text{H,Cs}_2\text{H}_2[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]} = 2$$

$$\%_{\text{m, Mo}_{10,4}\text{V}_{3\text{W}}_{1,2}\text{Cs}_{0,46}\text{P}_{0,46}\text{O}_x} = 1,25 - 0,81 = 0,44 \%$$

$$\%_{\text{m, Mo}_{10,4}\text{V}_{3\text{W}}_{1,2}\text{Cs}_{0,91}\text{P}_{0,91}\text{O}_x} = 1,15 - 0,81 = 0,34 \%$$

8.5 Literaturverzeichnis

- 1 R. Schlögl, *Angew. Chem.* **110** (17) (1998) 2467 - 2470.
- 2 M. Fehlings, A. Drochner, H. Vogel, *thema Forschung* **1/99** (1999) 136 - 142, Hersg. TU Darmstadt, Verlag für Marketing und Kommunikation, Worms.
- 3 R. Böhling, *Dissertation* (1997) TU Darmstadt.
- 4 S. Nakamura, H. Ichihashi in T. Seiyama, K. Tanabe (eds.) „Studies in Surface Science and Catalysts“, Proceedings 7th International Congress on Catalysis, Tokyo, 30 June - 4 July, 1980, Elsevier, New York, 1981, 755 - 767.
- 5 T. Nakamura, T. Kita, *CEER Chem. Econ. Eng. Rev.*, **15** (1983) 23 - 27.
- 6 Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co. und Sumitomo Chemical Co., *Hydrocarbon Process.*, **64** (1985) 143.
- 7 K. Brückman, J. Haber, in Gucci L. et al. (Eds.) „New Frontiers in Catalysis“, Proceedings 10th International Congress on Catalysis, 19 - 24 July, 1992, Elsevier, New York, 1993, 741 - 752.
- 8 M. Ai, *J. Catal.*, **71** (1981) 88 - 98.
- 9 M. Ai, *Appl. Catal.*, **4** (1982) 245 - 256.
- 10 O. Watzenberger, D.T. Lynch, G. Emig, *Dechema-Monographien*, **122** (1991) 317 - 333.
- 11 O. Watzenberger, Th. Haeberle, D.T. Lynch, G. Emig, in C.H. Bartholomew, J.B. Butt (Eds.) „Catalysts Deactivation“, 1991, Elsevier, Amsterdam, 1991, 441 - 448.
- 12 M. Yanagita, M. Kitahara (Rikagaku Kenkyusho), *JP 26 287*, 1969, *US 3 567 772*, 1971.
- 13 G.C. Allen (Celanese), *GB 1 267 189*, 1972, *US 3 644 509*, 1972.
- 14 R. Krabetz, H. Engelbach (BASF), *FR 2 032 915*, 1970, *US 3 845 120*, 1974.
- 15 J. Hensel (Degussa), *JP-Kokai 8 360*, 1972, *DE-OS 2 055 155*, 1972.
- 16 M. Wada, I. Yanagisawa, M. Ninomiya, T. Ohara (Nippon Shokubai), *JP 11371*, 1974, *DE 2 152 037*, 1972.
- 17 T. Shiraiishi, S. Kishiwada, S. Shimizu, S. Honmaru, Y. Nagaoka, K. Jinpo (Sumitomo Chemical), *JP-Kokai 31 923*, 1972.
- 18 M. Wada, I. Yanagisawa, N. Ninomiya, T. Ohara (Nippon Shokubai), *JP-Kokai 117 419*, 1974, *DE 2 413 206*, 1974.
- 19 Y. Kadowaki, T. Koshikawa (Mitsubishi Petrochemie.), *JP 169*, 1974, *DE 2 164 905* 1972.
- 20 S. R. Dolhyi, E. C. Milberger (Sohio), *JP-Kokai 83 280*, 1975, *DE 2 448 804*, 1975.
- 21 N. Ferlazzo (Società Italiana), *JP 28 889*, 1978, *DE 2 456 100*, 1975.
- 22 S. Shimizu, S. Nakamura, präsentiert bei „U.S.-Japan Seminar on the Catalytic Activity of Polyanion“, Shimoda, Japan (1985) 60 - 74.
- 23 H. Schulz, H. Wagner, *Angew. Chem.*, **62** (1950) 105 - 132.
- 24 L.F. Hatch, S. Matar, *Hydrocarbon Process.*, **57** (6) (1978) 149.
- 25 J. L. Callahan, R. W. Foreman, F. Veach (Standard Oil), *US 2 941 007* (1960).
- 26 K. Sennewald, W. Vogt, K. Gehrman, S. Schäfer (Knapsack), *US 3 171 859* (1965).

- 27 G. Yamaguchi, S. Takenaka (Nippon Kayaku), US 3 454 630 (1969).
- 28 E. Koberstein et al. (Degussa), DE 1 792 424 (1968).
- 29 T. Ohara, M. Ueshima, I. Yanagisawa (Nippon Shokubai Kagaku), US 3 825 600 (1974).
- 30 K. Weisermel, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, VCH-Verlag, Weinheim, 1994.
- 31 H. Engelbach, H. Krabetz, G. Dümbgen, C.H. Willersinn, W. Beitelschmidt (BASF), DE 2 909 597, 1979.
- 32 T.H. Vanderspurt (Celanese), DE 2 943 707, 1979, DE 2 943 704, 1979.
- 33 F.W. Schläfer (Röhm & Haas), US 4 151 117, 1979.
- 34 Mitsubishi Rayon, JP-Kokai 8 195 135, 1980.
- 35 F. Merger, H.J. Förster (BASF), EP 58 927, 1982.
- 36 G. Dümbgen, G. Fouguet, R. Krabetz, E. Lucas, F. Merger, F. Nees (BASF), EP 92 097, 1982.
- 37 M. Tramontini, *Synthesis* (1973) 703 - 775.
- 38 A.F. Mac Lean, B.G. Frenz (Celanese), US 2 848 499, 1956.
- 39 W. Bernhagen et al. (Ruhrchemie), DE 2 855 504, 1978.
- 40 Mitsubishi Chemical Ind., JP-Kokai 138 499, 1977.
- 41 H. Rauch-Puntigam, T. Volker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer Verlag, Berlin, 1967.
- 42 M. Salkind, E.H. Riddle, R.W. Keefer, *Ind. Eng. Chem.*, **51** (1959) 1232 - 1238.
- 43 M. Otake, T. Onoda in T. Seiyama, K. Tanabe (Eds.) „Studies in Surface Science and Catalysts“, Proceedings 7th International Congress on Catalysis, Tokyo, 30 June - 4 July, 1980, Elsevier, New York, 1981, 780 - 791.
- 44 W. Gruber, G. Schröder (Röhm), US 4 370 490, 1983.
- 45 F. Merger et al. (BASF), US 4 408 079, 1983.
- 46 G. Dümbgen, G. Fouguet, R. Krabetz, E. Lukas, F. Merger, F. Nees (BASF), US 4 496 770, 1985.
- 47 G.A. Tsigdinos, *Topics Curr. Chem.*, **76** (1978) 1 - 64.
- 48 M.T. Pope, Heteropoly and Isopoly Oxometallates, Springer, Berlin, 1983.
- 49 U. Müller, Anorganische Strukturchemie, Teubner Verlag, Stuttgart, 1991.
- 50 L.M. Deußner, *Dissertation* (1996) TH Darmstadt.
- 51 M. Misono, *Catal. Rev.-Sci.*, **29 (2&3)** (1987) 269 - 321.
- 52 H.T. Evans Jr. in J.D. Dunitz, J.A. Ibers (Eds.) „Perspect. Struct. Chem.“, John Wiley & Sons, **IV**, 1971, 1 - 59.
- 53 S. Berndt, D. Herein, F. Zemlin, E. Beckmann, G. Weinberg, J. Schütze, G. Mestl, R. Schlögl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **102 (5)** (1998) 763 - 774.
- 54 Y. Konishi, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, *J. Catal.*, **77** (1982) 169 - 179.
- 55 H. Niiyama, Y. Saito, S. Yoshida, E. Echigoya, *Nippon Kagaku Kaishi*, **4** (1982) 569 - 573.
- 56 T. Baba, H. Watanabe, Y. Ono, *J. Phys. Chem.*, **87** (1983) 2406 - 2411.

- 57 Y. Ono, T. Baba, Proceedings 8th International Congress on Catalysis, Berlin, 1984, Vol 5, Verlag Chemie, 1984, 405 - 416.
- 58 J.G. Highfield, J.B. Moffat, *J. Catal.*, **88** (1984) 177 - 186.
- 59 M. Misono, K. Sakata, Y. Yoneda, W.Y. Lee in T Seiyama, K. Tanabe (Eds.) „Studies in Surface Science and Catalysts“, Proceedings 7th International Congress on Catalysis, Tokyo, 30 June - 4 July, 1980, Elsevier, New York, 1981, 1047 - 1059.
- 60 K. Katamura, T. Nakamura, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, *Chem. Lett.* (1981) 89 - 92.
- 61 S. Yoshida, H. Niiyama, E. Echigoya, *J. Phys. Chem.*, **86** (1982) 3150 - 3154.
- 62 B.K. Hodnett, J.B. Moffat, *J. Catal.*, **91** (1985) 93 - 103.
- 63 M. Akimoto, H. Ikeda, A. Okabe, E. Echigoya, *J. Catal.*, **89** (1984) 196 - 208.
- 64 M. Akimoto, Y. Tsuchida, K. Sato, E. Echigoya, *J. Catal.*, **72** (1981) 83 - 94.
- 65 K. Eguchi, Y. Toyozawa, N. Yamazoe, T. Seiyama, *J. Catal.*, **83** (1983) 32 - 41.
- 66 K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, *Chem. Lett.* (1980) 151 - 154.
- 67 M. Misono in Guzzi L. et al. (Eds.) „New Frontiers in Catalysis“, Proceedings 10th International Congress on Catalysis, 19 - 24 July, 1992, Elsevier, New York, 1993, 69 - 101.
- 68 L.T. Weng, P. Ruiz, B. Delmon in P. Ruiz, B. Delmon (Eds.) „New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis“, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 72, Elsevier, New York, 1992, 339 - 413.
- 69 A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, de Gruyter-Verlag, Berlin, 1985.
- 70 A. Magnéli, B.M. Oughton, *Acta Chem. Scand.*, **5** (1951) 581 - 584.
- 71 P.L. Gai-Boyes, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **34 (1&2)** (1992) 1 - 54.
- 72 A. Magnéli, B. Blomberg, *Acta Chem. Scand.*, **5** (1951) 585 - 589.
- 73 V.L. Volkov, G.Sh. Tynkacheva, A.A. Fotiev, E.V. Tkachenko, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **17 (10)** (1972) 1469 - 1470.
- 74 J. Machek, J. Švachula, J. Tichý in (Eds.) V Cortés, S. Vic Bellón, „New Developments in Selective Oxidation II“, Elsevier, New York, 1994, 845 - 852.
- 75 T.V. Andrushkevich, L.M. Plyasova, T.G. Kuznetsova, V.M. Bondareva, T.P. Gorshkova, I.P. Olenkova, N.I. Lebedeva, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **12 (4)** (1979) 463 - 467.
- 76 T.G. Kuznetsova, G.K. Boreskov, T.V. Andrushkevich, Yu.A. Grigorkina, N.G. Maksimov, I.P. Olenkova, L.M. Plyasova, T.P. Gorshkova, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **19 (3)** (1982) 405 - 409.
- 77 T.G. Kuznetsova, T.V. Andrushkevich, T.P. Gorshkova, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **30 (1)** (1986) 149 - 156.
- 78 T.V. Andrushkevich, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **35 (2)** (1993) 213 - 259.
- 79 G. Mestl, *Persönliche Mitteilung*, Fritz-Haber-Institut, Berlin, 1999.
- 80 H. Werner, O. Timpe, D. Herein, Y. Uchida, N. Pfänder, U. Wild, R. Schlögl, *Catal. Lett.*, **44** (1997) 153 - 163.
- 81 T. Ekström, E. Salje, R.J.D. Tilley, *J. Solid State Chem.*, **40** (1981) 75 - 84.

- 82 Y. Moro-Oka, W. Ueda, *Advances in Catalysis*, **40** (1994) 233 - 271.
- 83 A. Bielański, J. Haber, *Oxygen in Catalysis*, Marcel Dekker INC, New York, 1991.
- 84 W. Ueda, K. Asakawa, C.-L. Chen, Y. Moro-Oka, *J. Catal.*, **101** (1986) 360 - 368.
- 85 V.D. Sokolovskii, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **32 (1)** (1986) 159 - 163.
- 86 V.D. Sokolovskii, O.Yu. Ovsitser, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **46 (2)** (1992) 415 - 419.
- 87 R. Böhling, A. Drochner, M. Fehlings, D. König, H. Vogel, *Chem. Ing. Tech.*, **71 (3)** (1999) 226 - 230.
- 88 H. Hibst, BMBF Statusseminar „Katalyse“, Berlin (1996) 35.
- 89 B. Delmon, P. Ruiz, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **35 (1-2)** (1987) 303 - 314.
- 90 L.T. Weng, P. Ruiz, B. Delmon, *J. Molecular Catal.*, **52** (1989) 349 - 360.
- 91 Y. Moro-Oka, *Catalysis Today*, **45** (1998) 3 - 12.
- 92 G. Busca, E. Finocchio, G. Ramis, G. Ricchiardi, *Catalysis Today*, **32** (1996) 133 - 143.
- 93 E. Fritzer, W. Fritz, *Technische Chemie*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- 94 J. Petzoldt, *Dissertation* (1999) TU Darmstadt.
- 95 P.B. Weisz, *Z. Phys. Chem.*, Neue Folge, **11** (1957) 1 - 15.
- 96 M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987.
- 97 P. Mars, D.W. van Krevelen, *Spec. Supple. Chem. Eng. Sci.*, **3** (1954) 41 - 59.
- 98 C.E. Senseman, *Ind. Eng. Chem.*, **15** (1923) 521 - 524.
- 99 E.B. Maxted, *J. Soc. Chem. Ind.*, **47** (1928) 101 - 105.
- 100 E.M. Serwicka, J.B. Black, J.B. Goodenough, *J. Catal.*, **106** (1987) 23 - 37.
- 101 N. Mizuno, T. Watanabe, M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64** (1991) 243 - 247.
- 102 T.V. Andrushkevich, *Kinet. and Catal.*, **38 (2)** (1997) 266 - 276.
- 103 G.Ya. Popova, A.A. Davydov, I.I. Zakharov, T.V. Andrushkevich, *Kinet. Katal.*, **23 (3)** (1982) 692 - 699.
- 104 W.S. Milman, W.K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **83** (1979) 427 - 428.
- 105 T.V. Andrushkevich, G.Ya. Popova, *Russ. Chem. Rev.*, **60 (9)** (1991) 1023 - 1034.
- 106 J. Tichý, A.A. Davydov, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **41** (1976) 834 - 838.
- 107 J. Tichý, S. Švachula, J. Machek, N.Ch. Allachverdova, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **31 (1)** (1986) 159 - 166.
- 108 B. Stein, C. Weimer, J. Gaube, in R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney, J.E. Lyons (Eds.) „Studies in Surface Science and Catalysts“, Proceedings 3rd World Congress on Oxidation Catalysis, San Diego (CA), 21 - 26 September, 1997, Elsevier, Amsterdam, 1997, 393 - 402.
- 109 H. Vogel, R. Böhling, H. Hibst, *Catal. Lett.*, **62** (1999) 71 - 78.
- 110 I.N. Staroverova, B.V. Rozentuller, M.Yu. Kutyrev, *Kinet. Katal.*, **27 (3)** (1986) 698 - 702.
- 111 V.M. Bondareva, T.V. Andrushkevich, E.A. Paukshits, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **32 (1)** (1986) 71 - 76.

- 112 V.M. Bondareva, T.V. Andrushkevich, Yu.D. Pankratiev, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **32 (2)** (1986) 371 - 376.
- 113 V.M. Bondareva, T.V. Andrushkevich, *Kinet. Katal.*, **32 (6)** (1991) 1385 - 1391.
- 114 V.M. Bondareva, T.V. Andrushkevich, Yu.D. Pankratiev, V.M. Turkov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **32 (2)** (1986) 387 - 392.
- 115 J. Tichý, J. Machek, *Catal. Lett.*, **15** (1992) 401 - 404.
- 116 R. Recknagel, L. Rieckert, *Chemische Technik*, **46** (1994) 324 - 331.
- 117 E.M. Erenburg, T.V. Andrushkevich, V.N. Bibin, *Kinet. Katal.*, **20 (3)** (1979) 680 - 685.
- 118 E.M. Erenburg, T.V. Andrushkevich, G.Ya. Popova, A.A. Davydov, V.M. Bondareva, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **12 (1)** (1979) 5 - 11.
- 119 B. Stein, *Dissertation* (1997) TH Darmstadt.
- 120 C. Weimer, *Dissertation* (1997) TH Darmstadt.
- 121 H. Böhnke, *Dissertation* (2000) TU Darmstadt.
- 122 J.A. Schwarz, J.L. Falconer, *Catalysis Today*, **7** (1990) 1 - 92.
- 123 C.O. Bennett, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **13** (1976) 121 - ?.
- 124 F.M. Dautzenberg, J.N. Helle, R.A. van Santen, H. Verbeek, *J. Catal.*, **50** (1979) 8 - 14.
- 125 J.L. Falconer, J.A. Schwarz, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **25 (2)** (1983) 141 - 227.
- 126 J.R.H. Ross, *Catalysis Today*, **7** (1990) 309 - 438.
- 127 C.A. Querini, S.C. Fung, *Appl. Catal. A: General*, **117** (1994) 53 - 74.
- 128 E. Müller, *Dissertation* (1983) Universität Erlangen-Nürnberg.
- 129 S. Schulze, *Dissertation* (1998) TU Darmstadt.
- 130 F. Rosowski, *Persönliche Mitteilungen*, BASF AG, Ludwigshafen, 1997-1999.
- 131 K. Ehrhardt, M. Richter, U. Roost, G. Öhlmann, *Appl. Catal.*, **17** (1985) 23 - 45.
- 132 J. Pastré, *Diplomarbeit* (1997) TH Darmstadt.
- 133 J. Kunert, *Diplomarbeit* (1998) TU Darmstadt.
- 134 *Landolt Börnstein*, **II (1)** (1971) 28.
- 135 R. Krabetz, W. Ferrmann, H. Engelbach, P. Palm, K. Sommer, H. Spahn (BASF), *EP 17 000 A1*, 1980.
- 136 H. Hibst, F. Rosowski (BASF), *DE 198 15 279 A1*, 1999.
- 137 K. Krauß, *Dissertation* (2000) TU Darmstadt.
- 138 E.M. Al`kaeva, T.V. Andrushkevich, O.Yu. Ovsitser, V.D. Sokolovskii, *Catalysis Today*, **24** (1995) 357 - 359.
- 139 K. Kürzinger, *Dissertation* (1983) Universität Erlangen-Nürnberg.