

# **Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure an Cäsium- und Phosphor-dotierten Mo/V/W-Mischoxiden**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte  
DISSERTATION

von  
M. Sc. Maximilian Sennerich  
aus Wiesbaden

Referentin: Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki  
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Peter Pfeifer  
Tag der mündlichen Prüfung: 17. Februar 2023



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -  
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):  
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemische Verfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) vom Januar 2017 bis September 2020. Hiermit möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Ganz besonders möchte ich Frau Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki für die Ermöglichung dieser Arbeit und das entgegengebrachte Vertrauen danken. Sie stand mir stets mit Ihrer fachlichen Kompetenz bei, ließ mir Freiräume zur Verwirklichung eigener Ideen und unterstützte mich bei der Publikation der Ergebnisse. Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Pfeifer vom Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) am KIT danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats. Zudem möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Hans-Günther Lintz für die kritische Durchsicht dieses Manuskripts bedanken.

Der BASF SE danke ich für die Finanzierung des Projektes und den wertvollen wissenschaftlichen Austausch.

Herrn Dr. Peter Weidler und Herrn Stefan Heißler danke ich für die tatkräftige Unterstützung zur Röntgendiffraktometrie und IR-Spektroskopie sowie die stets angenehmen und unterhaltsamen fachlichen Diskussionen.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik danke ich für das freundliche Umfeld und die stets konstruktive Zusammenarbeit. Auch danke ich allen meinen Studenten, die mich im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten bei dem Projekt unterstützt haben.

Zuletzt danke ich meiner Familie für die Geduld und die liebevolle Unterstützung während meiner Promotionszeit.



*It's a beautiful life!*



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Motivation und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Partialoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure . . . . .	5
2.2	Industrielle Darstellung von Methacrylsäure und Methylmethacrylat . . . . .	6
2.3	Katalysatoren für die Partialoxidation von Methacrolein . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>33</b>
3.1	Katalysatoren . . . . .	33
3.2	Charakterisierungsmethoden . . . . .	37
3.3	Versuchsaufbau . . . . .	40
3.4	Versuchsdurchführung . . . . .	49
3.5	Versuchsauswertung . . . . .	50
<b>4</b>	<b>Ergebnisse I: Charakterisierung der nicht modifizierten Katalysatoren</b>	<b>55</b>
4.1	Elementanalyse . . . . .	55
4.2	Röntgendiffraktometrie . . . . .	56
4.3	IR-Spektroskopie . . . . .	59
4.4	Spezifische Oberfläche und Porenstruktur . . . . .	60
<b>5</b>	<b>Ergebnisse II: Reaktionstechnische Messungen - Nicht modifizierte Katalysatoren</b>	<b>63</b>
5.1	Heteropolysäuren . . . . .	63
5.2	Mischoxide . . . . .	65
5.3	Zwischenfazit: nicht modifizierte Katalysatoren . . . . .	66
<b>6</b>	<b>Ergebnisse III: Charakterisierung der modifizierten Mischoxide</b>	<b>69</b>
6.1	Elementanalyse . . . . .	69
6.2	Röntgendiffraktometrie . . . . .	71
6.3	IR-Spektroskopie . . . . .	80

6.4	Spezifische Oberfläche und Porenstruktur . . . . .	88
6.5	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	90
6.6	Zwischenfazit: Charakterisierung der modifizierten Mischoxide . . . . .	92
<b>7</b>	<b>Ergebnisse IV: Reaktionstechnische Messungen - Modifizierte Mischoxide</b>	<b>93</b>
7.1	Einfluss des Dotierungsverfahrens ohne Zugabe von Cs und P . . . . .	95
7.2	Schrittweise gesteigerte Zugabemenge von Cs und P im äquimolaren Verhältnis	97
7.3	Zugabe von Cs und P unter Variation des molaren Cs/P-Verhältnisses . . . . .	101
7.4	Zwischenfazit: Leistungsfähigkeit der dotierten Mischoxide . . . . .	104
<b>8</b>	<b>Ergebnisse V: Thermische Stabilität der durch Dotierung entstandenen HPA-Phase</b>	<b>107</b>
8.1	Heteropolysäure . . . . .	108
8.2	Dotierter A-Katalysator . . . . .	112
8.3	Abschließende Bewertung . . . . .	116
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>117</b>
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>125</b>
<b>11</b>	<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>137</b>
<b>12</b>	<b>Anhang</b>	<b>143</b>
12.1	Weitere Abbildungen . . . . .	143
12.2	Bragg-Gleichung . . . . .	147
12.3	Ergänzende Charakterisierungsergebnisse . . . . .	148
12.4	Ergänzende Ergebnisse reaktionstechnischer Messungen . . . . .	152
12.5	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	157
12.6	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	164
12.7	Formierungsverhalten der Katalysatoren . . . . .	165
12.8	Gasanalyse . . . . .	171
12.9	Verwendete Gase und Chemikalien . . . . .	179
12.10	Volumenänderung des Gasstromes . . . . .	181
12.11	Berechnung der unteren Explosionsgrenze von Gasgemischen . . . . .	182
12.12	Theoretische Betrachtungen . . . . .	183

# 1 Motivation und Zielsetzung

Kunststoffe sind in der heutigen Zeit unentbehrlich. Unter ihnen ist Polymethylmethacrylat (PMMA) einer der bedeutendsten Vertreter und hat aufgrund seiner Vielseitigkeit ein großes Einsatzgebiet. Wegen seiner hochtransparenten, kratz- und witterungsbeständigen Eigenschaften wird PMMA vor allem zur Verglasung eingesetzt. Weitere große Anwendungsgebiete sind die IT-Branche, die Optik und die Medizintechnik [1]. PMMA ist ein Polymer aus dem Monomer Methylmethacrylat (MMA). Es existieren eine Reihe unterschiedlicher Syntheserouten für MMA bzw. PMMA. Neben dem etablierten Acetoncyanhydrinverfahren (ACH-Verfahren) finden sich zunehmend Herstellungsrouten ausgehend von C<sub>2</sub>- und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen. Dabei beinhalten beide Verfahren die Oxidation von Methacrolein (MAC) zu Methacrylsäure als einen der wichtigsten Zwischenschritte. Die Nachfrage nach Methacrolein und Methacrylsäure steigt stetig, wodurch die Produktionskapazitäten kontinuierlich angehoben werden. [1] Die Produktionsmengen von MAA in den vergangenen Jahren in Deutschland sind in Abbildung 1.1 dargestellt.

Die Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure ist eine heterogen katalysierte Gasphasenreaktion. Dabei werden Heteropolysäuren (HPA) der Keggin-Struktur als Reaktionsbeschleuniger genutzt [3–5]. Heteropolysäuren zeigen bislang die beste katalytische Wirksamkeit (Aktivität, MAA-Selektivität) und sind die Basis für die Rentabilität des Herstellungsprozesses [3, 6]. Ein wesentliches Problem ist die relativ geringe Standzeit der Heteropolysäuren von unter einem Jahr, welche durch die kontinuierliche Deaktivierung des Katalysators bedingt ist. Ohne katalytische Reaktion sind Heteropolysäuren bis ca. 420 °C thermisch stabil. Sind sie hingegen an der Oxidation von MAC unter typischen Prozessbedingungen bei bis zu 320 °C beteiligt, durchlaufen sie eine Strukturwandlung bis hin zu einer Zersetzung in unreaktives Molybdän(VI)-Oxid [5, 7, 8]. Der Austausch des Katalysators ist mit hohem Aufwand und Kosten verbunden, wodurch der kontinuierliche Betrieb der Anlage stark eingeschränkt und die Rentabilität des Prozesses verringert wird. Weiterhin muss die Reaktortemperatur in der großtechnischen Anwendung mit fortschreitender Deaktivierung der HPA schrittweise angehoben werden, um den Aktivitätsverlust auszugleichen. Trotz

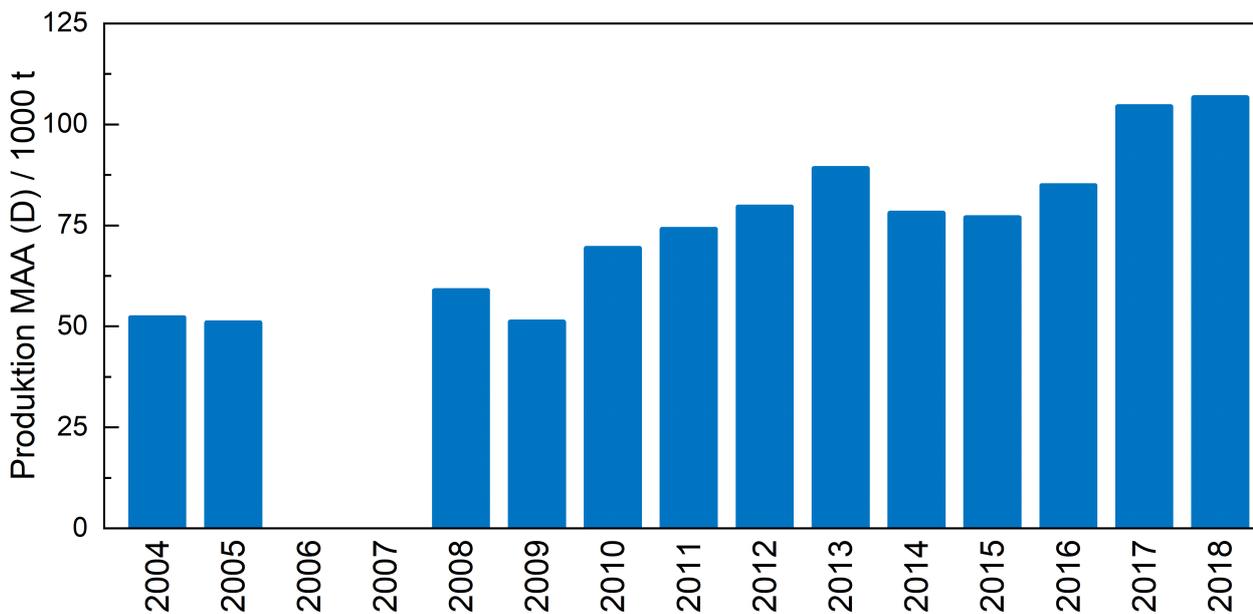


Abbildung 1.1: Deutschlandweite jährliche MAA-Produktion in 1000 Tonnen [2].

einiger Erfolge in der Verbesserung der Stabilität ist die Lebensdauer von Heteropolysäuren noch immer unzureichend. Die Identifizierung alternativer Katalysatoren, die über eine höhere Langzeitstabilität verfügen, ist für die Großindustrie von großem Interesse.

Eine mögliche Alternative stellen Mo/V/W-Mischoxid Katalysatoren dar, welche mit großem Erfolg in der Umsetzung von Acrolein zu Acrylsäure eingesetzt werden. Dabei erzielen sie Ausbeuten von über 90 % bei Standzeiten von mehreren Jahren [9, 10]. Bei der Partialoxidation von Methacrolein hingegen erreichen die Mischoxide bislang eine deutlich niedrigere Aktivität und Selektivität zu Methacrylsäure und weisen Ausbeuten kleiner als 30 % auf [11–13]. Durch die Dotierung von Mo/V/W-Mischoxiden mit den Elementen Cäsium und Phosphor konnte deren MAA-Selektivität für die Oxidation von Methacrolein signifikant gesteigert werden. Gleichzeitig beobachteten einige Autoren die Bildung einer Heteropolysäure und vermuteten einen Zusammenhang zwischen gesteigerter Katalysatorwirksamkeit und gebildeter HPA. [14–19]

In der vorliegenden Arbeit wird der zentralen Fragestellung nachgegangen, ob dotierte Mischoxid-Katalysatoren als Alternative zu den Heteropolysäuren eine industrielle Anwendung finden und die dafür erforderliche katalytische Wirksamkeit in der Oxidation von MAC zu MAA liefern können. Über ein Katalysatorscreening soll ein dotiertes Mischoxid gefunden werden, das eine MAA-Ausbeute größer als 45 % bei einer MAA-Selektivität

---

höher als 75 % und einem MAC-Umsatz höher als 60 % erreicht. Dabei finden die Versuche unter technischen Bedingungen in einem idealen Reaktorsystem statt, um die gewonnenen Erkenntnisse direkt auf den industriellen Prozess übertragen zu können. Gleichzeitig soll eine Aussage zur Rolle der beobachteten Heteropolysäure-Phase getroffen werden. Die Vermutung liegt nahe, dass eine entstehende Heteropolysäure die berichtete Verbesserung der MAA-Selektivität verursacht. In welchem Ausmaß die HPA dafür verantwortlich ist, konnte bislang nicht geklärt werden. Darüber hinaus stellt sich die Frage, ob die aus dem Mischoxid entstandene HPA-Phase thermisch stabiler als eine reine HPA ist und so gegebenenfalls eine höhere Standzeit unter industriellen Bedingungen aufweisen könnte.

Ausgangskatalysatoren dieser Arbeit waren drei Mo/V/W-Mischoxide mit unterschiedlichen Anteilen der literaturbekannten M1-Phase [20] sowie einer hexagonalen  $(\text{Mo},\text{V},\text{W})\text{O}_3$ -Phase. Die Katalysatoren wurden unter systematischer Variation mit unterschiedlichen Metall/Phosphor- sowie Cäsium/Phosphor-Verhältnissen dotiert. Dabei reichen die zugegebenen Cs- und P-Mengen von null bis zu einem molaren Cs- und P-Anteil einer reinen HPA. Zusätzlich wurde ein industrieller HPA-Kontakt des Kooperationspartners BASF sowie ein eigens präparierter HPA-Katalysator als Referenz verwendet. Alle Katalysatoren wurden umfangreich physikalisch-chemisch charakterisiert und deren katalytische Wirksamkeit über reaktionstechnische Messungen unter industrienahen Prozessbedingungen bestimmt.

Die Versuche fanden in einer Versuchsanlage mit zwei rohrförmigen integralbetriebenen Durchflussreaktoren statt, welche dank einer ausgeklügelten Anlagensteuerung selbstständig messen konnte. Die Versuchsanlage sowie die Anlagensteuerung wurden im Rahmen der Industriekooperation mit der BASF SE am Institut für Chemische Verfahrenstechnik (CVT) ausgelegt und aufgebaut. Zu Vergleichszwecken wurden die reinen Mischoxide sowie die Heteropolysäuren charakterisiert und deren katalytische Wirksamkeit im ersten Abschnitt dieser Arbeit bestimmt. Im zweiten Teil wurden die dotierten Mischoxide untersucht und dabei die Einflüsse der zugegebenen Cs- und P-Menge auf die physikalisch-chemischen sowie katalytischen Eigenschaften untersucht. Der dritte Abschnitt dieser Arbeit vergleicht die thermische Stabilität eines ausgewählten dotierten Mischoxids mit einem HPA-Katalysator.



## 2 Grundlagen

### 2.1 Partialoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure

Methacrolein (*MAC*:  $C_4H_6O$ , *IUPAC*: *2-methylprop-2-enal*) ist ein einfach ungesättigtes Aldehyd. Es ist leicht entzündlich, giftig und ätzend [21]. Methacrolein muss bei längerer Lagerung stabilisiert werden, da es zur Polymerisation neigt [22, 23]. Als Reinsubstanz hat Methacrolein keine große Bedeutung. Es dient als Zwischenstufe während der Herstellung verschiedener wichtiger Acrylate. Zudem wird es in geringem Umfang für Geschmacks- und Duftstoffe sowie bei der Herstellung von Pflanzenschutzmitteln verwendet. [24] Abbildung 2.1 stellt die Reaktionsgleichung der Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure dar.

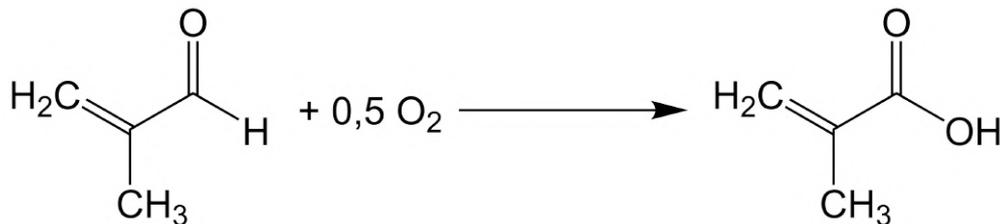


Abbildung 2.1: Reaktionsgleichung der Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure.

Methacrylsäure (*MAA*:  $C_4H_6O_2$ , *IUPAC*: *2-Methylpropensäure*) ist eine einfach ungesättigte Monocarbonsäure. Sie ist ätzend und gesundheitsschädlich [25]. Methacrylsäure neigt zu einer stark exothermen Polymerisation und muss ebenso wie Methacrolein zur Lagerung stabilisiert werden [23, 26]. Methacrylsäure und der Methacrylsäuremethylester (MMA) sind wichtige Monomere für industrielle Polymere. Das Polymer Polymethylmethacrylat (PMMA) wird im Fahrzeugbau, für Displays von Elektronikgeräten, in der Medizintechnik sowie für transparente Baustoffe wie z.B. Autobahnschallmauern verwendet. Höhere Derivate der Methacrylsäure werden für Schmiermittel und lösungsmittelfreie Lacke genutzt. Sie wird darüber hinaus als Co-Polymerisat zur Erhöhung der Beständigkeit von Lacken und Beschichtungen verwendet [26].

## 2.2 Industrielle Darstellung von Methacrylsäure und Methylmethacrylat

Heutzutage existieren eine Reihe unterschiedlicher Syntheserouten für die Herstellung von Methacrylsäure und Methylmethacrylat, die je nach Rahmenbedingungen wirtschaftlich konkurrieren können. Dabei ist die Wahl der Syntheseroute durch die Verfügbarkeit der Edukte, deren Kosten und der Weiterverarbeitung von Prozess-Intermediaten bedingt [26]. Methacrylsäure wurde erstmals 1933 im industriellen Maßstab über das sogenannte Acetoncyanhydrin-Verfahren (ACH-Verfahren) hergestellt. Dieses Verfahren ist bis heute gegenüber neueren Verfahren konkurrenzfähig - allerdings ist der Anteil des Verfahrens in Europa und Japan rückläufig. [27] Besonders in Japan werden neue Verfahren etabliert, die C<sub>4</sub>-Kohlenstoffverbindungen wie Isobuten oder tert. Butanol als Edukte nutzen. Diese werden durch eine zweistufige partielle Oxidation zu Methacrylsäure umgesetzt und MAA anschließend mit Methanol zu Methylmethacrylat verestert. Die BASF nutzt seit 1989 eine Syntheseroute über Ethylen. Dies ist vor allem dadurch begründet, dass die verwendeten Edukte bereits am Standort Ludwigshafen zur Verfügung stehen.

### 2.2.1 C<sub>3</sub>-Route

#### Acetoncyanhydrin-Prozess

Bereits in den 1930er Jahren wurden von Röhm & Haas und Imperial Chemical Industries die Grundlagen für den heute noch wichtigen Acetoncyanhydrin-Prozess gelegt. Der ACH-Prozess findet vor allem in den USA und Westeuropa Anwendung und ist auch heute noch die gängigste Syntheseroute für MAA bzw. MMA [28]. Bei dem ACH-Prozess wird zunächst Aceton mit Cyanwasserstoff zu Acetoncyanhydrin basenkatalysiert umgesetzt. Danach erfolgt die Reaktion zu Methacrylsäureamidsulfat mit konz. Schwefelsäure (1,4-1,8 M) bei einer Temperatur  $\vartheta = 80-110$  °C. Die Schwefelsäure nimmt dabei sowohl die Rolle des Reaktanten als auch die Rolle des Lösemittels ein. Während der Reaktion entsteht das unerwünschte Nebenprodukt  $\alpha$ -Hydroxyisobutylamid, welches über kurzzeitiges thermisches Cracking bei  $\vartheta = 125-160$  °C fast vollständig zu Methacrylsäureamidsulfat konvertiert werden kann. Methacrylsäureamidsulfat kann anschließend mit Wasser zur Methacrylsäure hydrolysiert werden oder direkt mit Methanol zu Methylmethacrylat reagieren ( $\vartheta = 80-150$  °C). Dabei entsteht das Abfallprodukt Ammoniumhydrogensulfat. Die Gesamtausbeute an Methylmethacrylat aus Aceton liegt bei ca. 80 %. Wesentliche Nachteile des ACH-Prozesses sind das

anfallende Ammoniumhydrogensulfat, die Verwendung des gefährlichen Cyanwasserstoffes sowie die großen Mengen benötigter Schwefelsäure [26, 28].

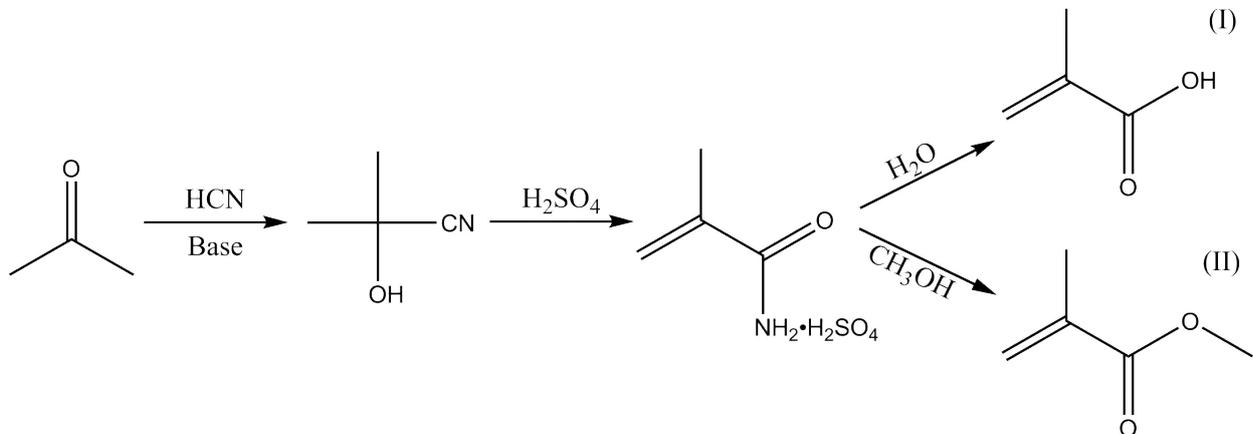


Abbildung 2.2: Syntheseroute des ACH-Prozesses zur Herstellung von Methacrylsäure (I) bzw. Methylmethacrylat (II) aus Aceton.

### Neuer Acetoncyanhydrin-Prozess

Mitsubishi Gas Chemicals Co. Inc. kommerzialisierte ab 1997 ein weiterentwickeltes ACH-Verfahren, welches die Probleme des ursprünglichen ACH-Prozesses umgeht. Acetoncyanhydrin wird an Manganoxid zu  $\alpha$ -Hydroxyisobutyramid hydrolysiert, wobei keine Schwefelsäure mehr benötigt wird. Im Anschluss wird es mit Methylformiat zum Methylester und Formamid umgesetzt. Bei der Dehydratisierung des Formamids entsteht Cyanwasserstoff, der für die Acetoncyanhydrinsynthese recycelt wird. Dadurch wird die Versorgungskette und die Lagerung des toxischen HCN obsolet. Zudem wird kein Ammoniumhydrogensulfat mehr gebildet. In der letzten Dehydratisierungsreaktion wird MMA hergestellt. Nachteile des neuen ACH-Prozesses sind die große Anzahl an nötigen Reaktionsschritten sowie ein hoher Energiebedarf aufgrund diverser Aufreinigungsschritte zwischen den Prozessstufen [1].

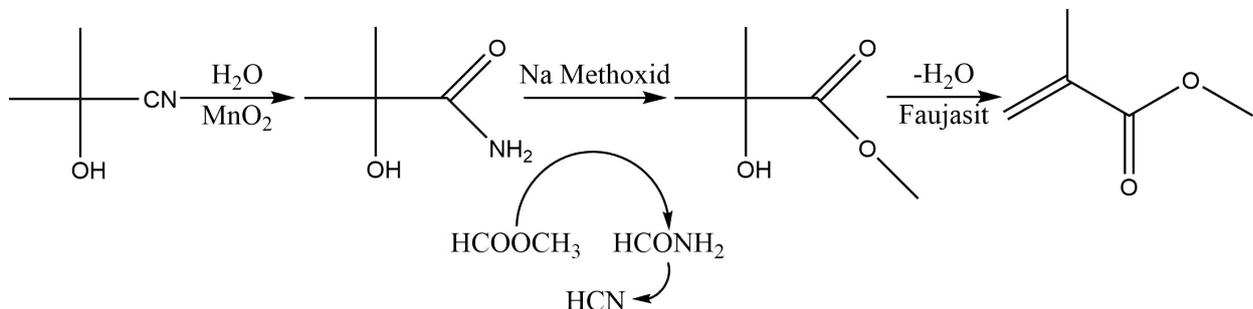


Abbildung 2.3: Syntheseroute des neuen ACH-Prozesses von Mitsubishi Gas Chemicals zur Herstellung von Methylmethacrylat.

## 2.2.2 C<sub>4</sub>-Route

### C<sub>4</sub>-Direktoxidation

Die C<sub>4</sub>-Direktoxidation-Syntheseroute wurde in Japan entwickelt und erstmals 1982 von Mitsubishi Rayon und Sumitomo/Nippon betrieben. Während Mitsubishi Rayon auf tert. Butanol als Edukt setzen, nutzen Sumitomo/Nippon Isobuten als Ausgangsstoff. Der Prozess gestaltet sich durch eine zweistufige Oxidation des Eduktes, wobei im ersten Schritt Methacrolein entsteht, welches anschließend partiell zu Methacrylsäure oxidiert wird [1, 29]. Die erste Stufe wird bei ca. 420 °C bei einem Druck von 1-3 bar betrieben [30–32]. Dabei wird Isobuten nahezu vollständig umgesetzt, da es eine inhibierende Wirkung auf die Reaktion in der zweiten Stufe ausübt. Als Katalysatoren für die erste Prozessstufe werden vorwiegend Metalloxide aus Molybdän, Bismut, Eisen und Nickel verwendet. In der zweiten Stufe werden Heteropolysäuren eingesetzt. Zur Verbesserung der Langzeitstabilität sowie der Selektivität werden moderate Umsätze bei 300 °C und Drücken von 1-3 bar gefahren [33]. Unverbrauchtes Methacrolein wird aus dem Produktstrom ausgewaschen und rückgeführt. Der Prozess liefert Methacrylsäure-Ausbeuten von 65-70 % [26]. Methacrylsäure wird anschließend mit Methanol zu MMA verestert.

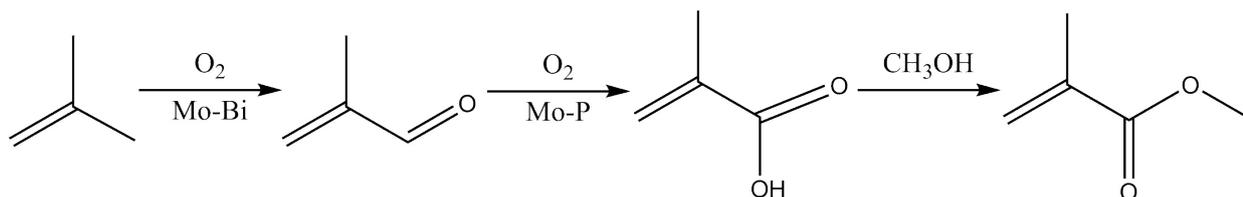


Abbildung 2.4: Syntheseroute der C<sub>4</sub>-Direktoxidation zur Herstellung von Methylmethacrylat aus Isobuten.

Isobuten lässt sich zu einem Großteil aus der C<sub>4</sub>-Fraktion von Ethenanlagen oder durch Cracking an Erdöl-Raffinerien (Fluid Catalytic Cracking) gewinnen. Da die Siedepunkte von 1-Buten und Isobuten praktisch identisch sind, werden katalytische Prozesse anstelle von Destillation zur Auftrennung der C<sub>4</sub>-Fraktion genutzt [1].

### MAN-Prozess

Der MAN-Prozess wurde von Asahi Chemical entwickelt und Anfang der 1980er kommerzialisiert. Dabei wird Isobuten mit Ammoniak und Sauerstoff zu Methacrylonitril (MAN) katalysiert. Die darauffolgenden Prozessschritte sind vergleichbar mit dem ACH-Prozess, weswegen der MAN-Prozess in den ACH-Anlagen von Asahi mit geringen Investitionskosten realisiert werden konnte. Verglichen mit dem ACH-Prozess können ähnlich hohe Ausbeuten an Methylmethacrylat von knapp 80 % erzielt werden [34]. Ein Vorteil gegenüber dem

ACH-Prozess ist das Wegfallen von Cyanwasserstoff. Wie beim ACH-Prozess stellen der hohe Bedarf an konzentrierter Schwefelsäure sowie das Anfallen von Ammoniumhydrogensulfat als Nebenprodukt Probleme dar. Ende der 1990er wurde das Verfahren von der direkt oxidativen Veresterung abgelöst, da dieses wieder als konkurrenzfähig angesehen wurde [1, 29].

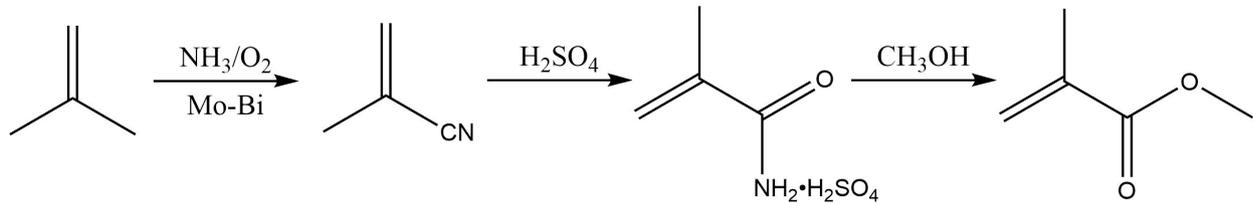


Abbildung 2.5: Syntheseroute des MAN-Prozesses zur Herstellung von Methylmethacrylat aus Isobuten.

### Direkt oxidative Veresterung

Asahi-Kasei entwickelte die direkt oxidative Veresterung bereits in den 1970er Jahren [35]. Sie wurde jedoch erst ab den 1990ern kommerziell eingesetzt, da das MAN-Verfahren bis zu diesem Zeitpunkt kostengünstiger war. Der Prozess stellt ebenfalls ein zweistufiges Verfahren dar. Analog zur  $\text{C}_4$ -Direktoxidation werden Isobuten oder tert. Butanol an einem Mo-Bi-Fe-Katalysator heterogen katalysiert und zu Methacrolein oxidiert. Die Reaktionsbedingungen für beide Edukte sind dabei identisch [1, 27, 29]. Im zweiten Oxidationsschritt wird Methacrolein in der Flüssigphase mit Sauerstoff und Methanol an einem Pd-Pb-Katalysator oxidativ zu Methylmethacrylat verestert [36]. Die Reaktionstemperatur beträgt 50 - 100 °C. Die direkt oxidative Veresterung ist der  $\text{C}_4$ -Direktoxidation überlegen, da Methylmethacrylat unmittelbar aus Methacrolein gewonnen werden kann und keine weiteren Aufbereitungsschritte benötigt werden [35].

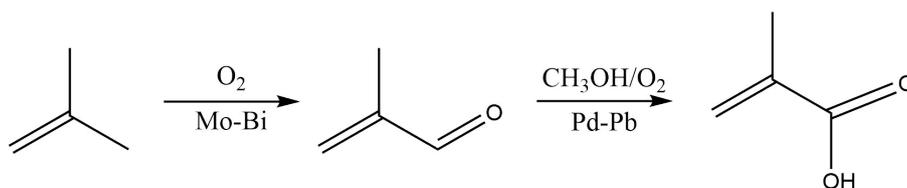


Abbildung 2.6: Syntheseroute der direkten oxidativen Veresterung von Isobuten zu Methacrylsäure.

### 2.2.3 $\text{C}_2$ -Route

#### BASF-Route

Seit 1989 wird MMA von der BASF auf der Basis von Ethen hergestellt. Die BASF nutzt das Verfahren über Ethen, da dieses bereits im Werk in Ludwigshafen verfügbar ist. In der

ersten Prozessstufe reagiert Ethen mit Synthesegas zu Propionaldehyd. Darauf folgt eine Aldolkondensation mit Formaldehyd zu Methacrolein. Diese Reaktion kann sowohl sauer als auch alkalisch katalysiert werden. Bei Temperaturen von 160 – 210 °C und drücken von 40 – 80 bar werden homogene Katalysatoren wie sekundäre Amine oder Essigsäure genutzt. [29, 37, 38] Die anschließenden Prozessschritte zu MMA sind identisch zur C<sub>4</sub>-Direktoxidation. Methacrolein wird partiell mit Luftsauerstoff zu Methacrylsäure oxidiert. Dabei kommen Heteropolysäuren in einem Rohrbündelreaktor zum Einsatz. Methacrylsäure wird anschließend sauer katalysiert mit Methanol zu MMA umgesetzt.

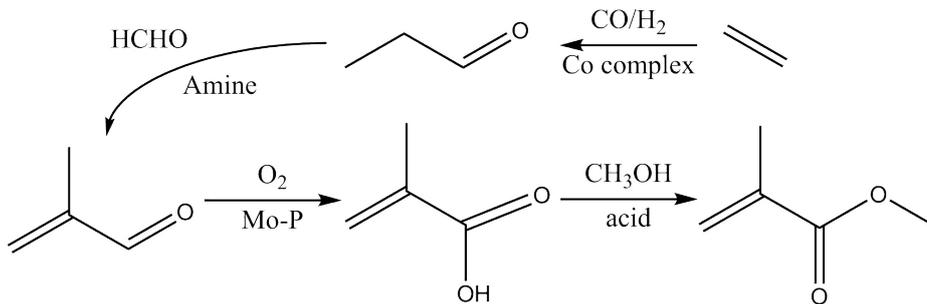


Abbildung 2.7: BASF-Route zur Synthese von Methlmethacrylat, ausgehend von Ethen.

### Alpha-Prozess

Seit 2008 wird von Lucite International eine kommerzielle Anlage zur MMA-Herstellung betrieben. Beim Alpha-Prozess wird auf Methacrolein als Zwischenstufe verzichtet. Dabei wird Ethen direkt mit Kohlenmonoxid und Methanol zu Propionsäuremethylester umgesetzt. MMA wird im zweiten Schritt über Gasphasenkondensation von Propionsäuremethylester und Formaldehyd hergestellt. Der verwendete Cs-Katalysator erreicht eine MMA-Selektivität von bis zu 93 %. Bedingt durch die allmähliche Verkokung des Katalysators ist die Nutzung von zwei Reaktoren für den permanenten Anlagenbetrieb unabdingbar. Die Verkokungen im einen Reaktor werden durch Regenerationsfahrten beseitigt, während der andere Reaktor die Produktion aufrecht erhält. [1, 39]

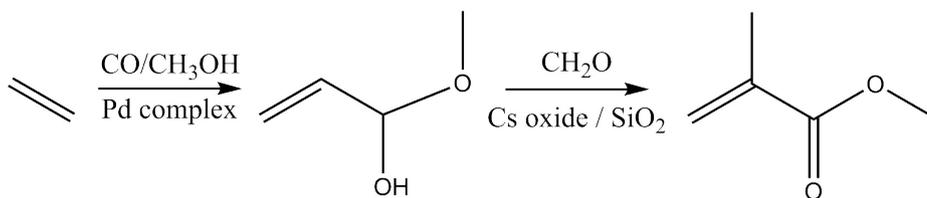


Abbildung 2.8: Alpha-Prozess zur Synthese von Methlmethacrylat, ausgehend von Ethen.

## 2.3 Katalysatoren für die Partialoxidation von Methacrolein

Bei der Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure handelt es sich um einen bedeutenden Zwischenschritt in der C<sub>2</sub>- sowie der C<sub>4</sub>-Syntheseroute, der ein hohes Optimierungspotenzial für den gesamten Prozess darstellt. In dieser Arbeit werden zwei verschiedene Katalysator-Typen für die Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure betrachtet: Heteropolysäuren und Mo/V/W-Mischoxide.

### 2.3.1 Heteropolysäuren

#### 2.3.1.1 Allgemeines

Heteropolysäuren sind als starke Brønsted-Säuren sowie für ihre guten Redoxeeigenschaften bekannt. Je nach chemischer Zusammensetzung lassen sich diese Eigenschaften verändern, weshalb HPAs sowohl für sauer katalysierte Reaktionen, als auch für partielle Oxidationsreaktionen geeignet sind und entsprechend eingesetzt werden [4, 8, 40–43]. Bei Heteropolysäuren - auch Polyoxometallate genannt - handelt es sich um Metalloxidverbindungen. Diese bestehen aus einem anionischen Cluster, welcher aus einem Heteroatom X (beispielsweise P<sup>5+</sup> oder Si<sup>4+</sup>), Addenda-Atomen M (vorwiegend W<sup>6+</sup> oder Mo<sup>6+</sup>), ladungsausgleichenden Gegenionen A und Sauerstoff O zusammengesetzt ist. Die Formale Zusammensetzung einer HPA lautet:



Heteropolyanionen können in diversen Strukturen vorliegen. Die bekannteste unter ihnen ist die Keggin-Struktur  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ , welche für die meisten industriellen Anwendungen zum Einsatz kommt [44]. Der Wells-Dawson-Typ  $[(X^{n+})M_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$  findet ebenfalls vereinzelt Anwendung in der Katalyse. Weitere HPA-Typen sind der Anderson-Typ  $[XM_6O_{24}]^{n-}$ , der Dawson-Typ  $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ , Silverton-Typ  $[XM_{12}O_{42}]^{n-}$  und der Standberg-Typ  $[X_2M_5O_{23}]^{n-}$ , die jedoch keine bedeutende Rolle in der Katalyse einnehmen. [42, 45–47] Für diese Arbeit ist einzig die in Abbildung 2.9 dargestellte Keggin-Struktur von Relevanz, da Heteropolysäuren der Keggin-Struktur aktuell als die am besten geeigneten Katalysatoren für die Umsetzung von Methacrolein zu Methacrylsäure bekannt sind und dabei Ausbeuten von bis zu 80 % erzielen [13, 48].

Der Aufbau einer Heteropolysäure gliedert sich in drei hierarchische Ebenen von Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur. Die Primärstruktur der HPA beschreibt die Struktur ei-

nes einzelnen Metalloxid-Clusters, dem sogenannten Heteropolyanion. Die Sekundärstruktur definiert die dreidimensionale Anordnung der Heteropolyanionen mit zugehörigen Kationen bzw. gebundenem Kristallwasser. Die Morphologie des Katalysators (Partikelgröße, Oberflächen- und Porenstruktur) wird von der Tertiärstruktur bestimmt. [49] Liegen als Gegenionen nur Protonen vor, so wird die HPA als *freie Heteropolysäure* bezeichnet. (Teil-)versalzte Heteropolysäuren werden auch als *Heteropolysäuresalze* bezeichnet, welche in Gruppe A und Gruppe B unterteilt werden. Dabei erfolgt die Einteilung nach dem Ionenradius der Kationen. Kleine Radien wie z.B. bei Natrium oder Magnesium werden Gruppe A zugeteilt. Gruppe B werden größere Kationen wie z.B. Ammonium oder Cäsium zugeteilt. Die Salze der Gruppe A sind in ihren Eigenschaften sehr ähnlich zur reinen Säure und werden daher meist mit dieser zusammengefasst. Salze der Gruppe B weisen eine höhere spezifische Oberfläche auf und sind im Gegensatz zu den Salzen der Gruppe A weitaus schlechter wasserlöslich. [42, 50].

### 2.3.1.2 Keggin-Struktur

Die **Primärstruktur** des Keggin-Anions, das Heteropolyanion, ist aus zwölf  $\text{MO}_6$ -Oktaedern zusammengesetzt, von denen jeweils drei Oktaeder ein kantenverknüpftes  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ -Triplet bilden (Abbildung 2.9 gelb, grün und blau). In den  $\text{MO}_6$ -Oktaedern ist ein zentrales Metallatom von sechs Sauerstoffatomen umgeben, die deren Ecken darstellen. Die vier  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ -Triplets sind über ihre  $\text{MO}_6$ -Oktaeder untereinander eckenverknüpft. Durch diese Anordnung bildet sich im Zentrum des Heteropolyanions ein zentraler  $\text{XO}_4$ -Tetraeder (Abbildung 2.9 rot), welcher über je ein Sauerstoff-Atom an die vier  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ -Triplets knüpft. Dieser beinhaltet das zentrale Heteroatom.

Die insgesamt 40 Sauerstoffatome der Kegginstruktur können in vier Gruppen unterteilt werden [45]:

- Vier zentrale Sauerstoffatome ( $\text{O}_z$ ), die in Form eines Tetraeders um das Heteroatom geordnet sind und über eine X-O-Bindung mit den  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ -Triplets verbunden sind.
- Zwölf eckenverknüpfte Sauerstoffatome ( $\text{O}_e$ ), welche die  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ -Triplets untereinander über eine M-O-M-Bindung verbinden.
- Zwölf kantenverknüpfte Sauerstoffatome ( $\text{O}_k$ ), welche je zwei  $\text{MO}_6$ -Oktaeder innerhalb eines  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ -Triplets zusammenhalten.
- Zwölf terminale Sauerstoffatome ( $\text{O}_t$ ), welche lediglich an einem M-Atom über eine M-O-Doppelbindung gebunden sind.

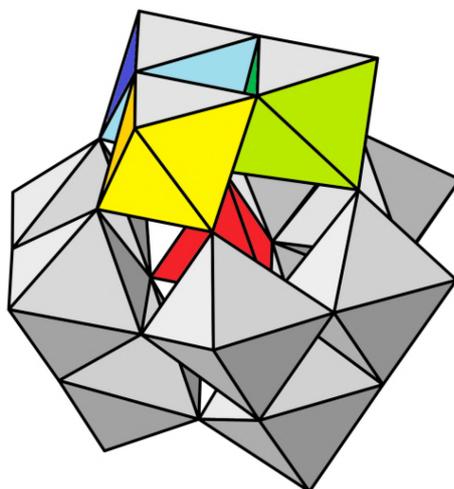


Abbildung 2.9: Primärstruktur eines  $\alpha$ -Keggin-Anions einer Heteropolysäure mit Zentralatom X im  $XO_4$ -Tetraeder (rot) und 12  $MO_6$ -Oktaedern. Drei Oktaedern, die eine Triade bilden, sind gelbgrün-blau hervorgehoben [51].

Die **Sekundärstruktur**, dargestellt in Abbildung 2.10, beschreibt die räumliche Anordnung der Primärstrukturen (Heteropolyanionen) inklusive Gegenionen, Struktur- und Kristallwasser [45, 52]. Als Strukturwasser wird Wasser zur Protonierung der Heteropolyanionen bezeichnet. Dabei handelt es sich um  $[H_5O_2]^+$ -Kationen, welche die Heteropolyanionen an ihren  $O_t$ -Sauerstoffatomen über Wasserstoffbrücken verbinden. Ein  $[H_5O_2]^+$ -Kation nimmt mit je vier Heteropolyanionen eine nahezu planare Struktur ein. Diese Konfiguration ist in Abbildung 2.10 rechts dargestellt. Kristallwasser ist ebenfalls über Wasserstoffbrücken mit dem Heteropolyanion verbunden [53, 54], verfügt jedoch über eine geringere Bindungsstärke, da es keine strukturerhaltende Funktion einnimmt [45, 55]. Neben  $[H_5O_2]^+$ -Kationen können weitere Kationen wie  $Cs^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $K^+$  oder  $NH_4^+$  als Gegenionen fungieren [56]. Die Art und Anzahl der Gegenionen hat unmittelbaren Einfluss auf die katalytischen und strukturellen Eigenschaften der Heteropolysäure [42].

Die **Tertiärstruktur** beschreibt die Eigenschaften der Heteropolysäure auf der Makroebene bzw. die Zusammensetzung der Sekundärstrukturen zu Partikeln. Sie hat einen maßgeblichen Einfluss auf die katalytisch wichtigen Kenngrößen Porosität und Porenradienverteilung sowie auf die spezifische Oberfläche [42, 46, 49, 57].

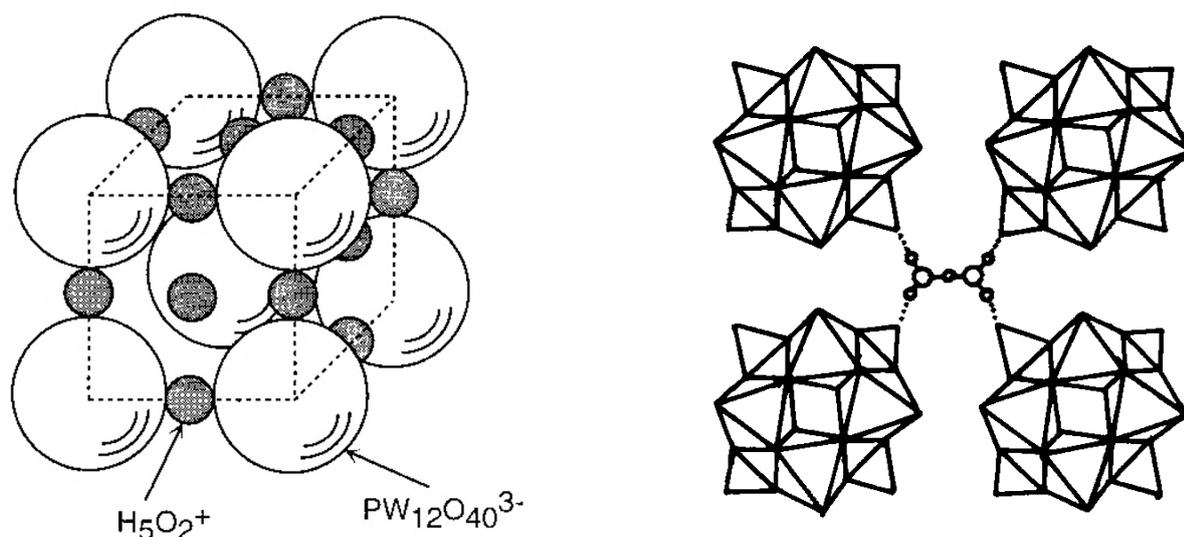


Abbildung 2.10: Links: Sekundärstruktur einer Keggin-Heteropolysäure mit den Gegenionen  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$  und Heteropolyanionen  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  [42]. Rechts:  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ -Verknüpfung von vier Keggin-Heteropolyanionen [41].

### 2.3.1.3 Acidität

Die sauren Eigenschaften der Heteropolysäure müssen auf die gewünschte Zielreaktion abgestimmt werden, um optimale Produktausbeuten zu erzielen. Dabei hängt die Acidität von der Anzahl der Kationen und der Zusammensetzung des Heteropolyanions, der Struktur, der thermischen Vorbehandlung sowie dem Grad der Hydratisierung ab [42]. Für die Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure ist eine moderate Brønsted-Acidität wünschenswert, da eine Protonierung der  $\text{C}_2$ -Doppelbindung von Methacrolein vermieden werden sollte. Die Brønsted-Acidität richtet sich dabei in Zusammenhang mit der Zusammensetzung nach folgendem Trend:

- Heteroatom:  $\text{P}^{5+} > \text{Si}^{4+}$
- Addenda-Atom:  $\text{W}^{6+} > \text{Mo}^{6+}$

Durch Dotierung der HPA mit  $\text{V}^{5+}$  kann die Brønsted-Säurestärke erhöht werden [41]. Eine Versalzung der Heteropolysäure reduziert die Brønsted-Säurestärke, da die Gegenionen strukturelles  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$  ersetzen. Gleichzeitig steigt jedoch wegen der eingebrachten Kationen die Lewis-Acidität [45, 58]. Heteropolyanionen sind zudem schwache Basen. Diese Eigenschaft scheint eine wichtige Rolle in Bezug auf die Komplexbildung zwischen Polyanion und Reaktant einzunehmen [45].

### 2.3.1.4 Redox-Eigenschaften

Für das Oxidationsvermögen der HPA gilt bezüglich der Addenda-Atome die Reihenfolge [59]:



Je größer die negative Ladung des Heteropolyanions, desto geringer ist dessen Reduzierbarkeit [60]. Sie können bis zu einem gewissen Reduktionsgrad unbeschadet reoxidiert werden. Über diesen Grad hinaus zerfallen Sie irreversibel in Addenda-Metalloxide [42].

Heteropolysäuren können auf unterschiedliche Weisen katalytisch wirksam werden. Dabei lassen sich drei Reaktionstypen unterscheiden [46, 49]. Diese sind in Abbildung 2.13 dargestellt:

- *Surface*-Typ: Die Reaktion findet auf der Oberfläche der Heteropolysäure statt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei direkt proportional zur aktiven Oberfläche.
- *Bulk*-Typ (I): Bei diesem Reaktionstyp werden die Reaktanten bei moderaten Temperaturen von der Heteropolysäure absorbiert und reagieren direkt in den Zwischenräumen der Heteropolyanionen. Dabei ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zum Volumen der HPA.
- *Bulk*-Typ (II): Eine Mischung aus *Surface*- und *Bulk*-Typ (I). Hierbei findet die eigentliche Reaktion an der Oberfläche statt. Der Bulk ist jedoch permeabel für Protonen und Elektronen. Diese wandern durch das Volumen und können an der Oberfläche an der Reaktion teilnehmen.

Die Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure an Heteropolysäuren verläuft weitgehend nach dem *Surface*-Typ. Demnach adsorbiert MAC an der Katalysatoroberfläche und wird dort zu MAA umgesetzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit sollte also proportional zur aktiven Oberfläche sein [61, 62]. Dabei werden heutzutage Molybdän-basierte Heteropolysäuren für die katalytische Umsetzung von Methacrolein eingesetzt [8, 63]. Wolframbasierte Heteropolysäuren sind für diese Reaktion weniger geeignet [64]. Durch die Anpassung der Acidität und des Redoxverhaltens über eine gezielte Dotierung mit V und W sowie durch die teilweise Versalzung mit Cs lassen sich die Eigenschaften der HPA auf die Zielreaktion anpassen. Dabei hat vor allem die Dotierung mit Vanadium einen großen Einfluss auf die katalytische Wirksamkeit.

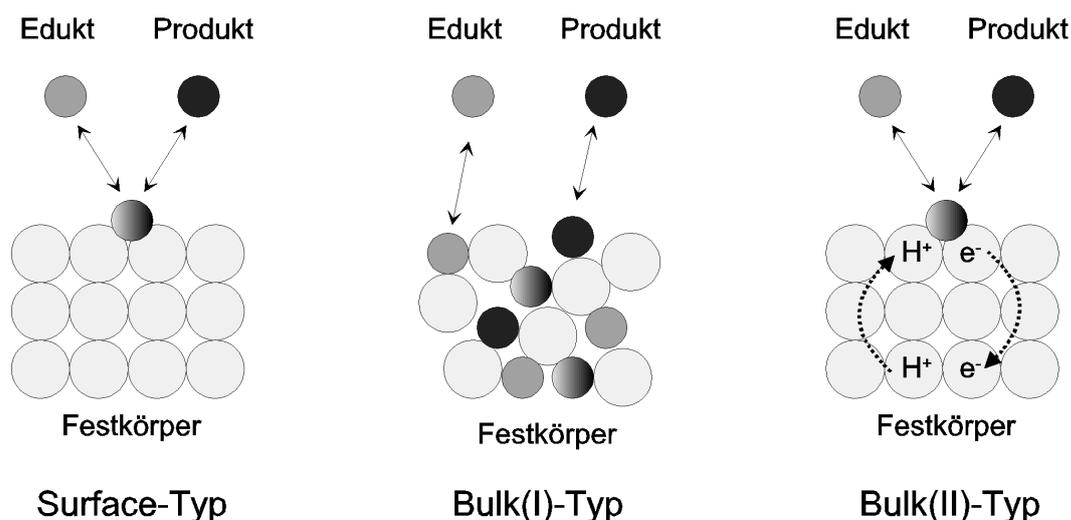


Abbildung 2.11: Grundtypen der katalytischen Reaktionen an Heteropolyverbindungen. Surface-Typ, Bulk-Typ (I) und Bulk-Typ (II) [15].

### 2.3.1.5 Modifizierte Molybdophosphor-Heteropolysäuren

Bei der Dotierung der Mo-HPA mit **Vanadium** wird Molybdän durch Vanadium substituiert. Deuffer et al. berichten von einem Rückgang der Oxidationsgeschwindigkeit von Methacrolein. Zudem reduzierte sich bei einer zu starken Dotierung die Reoxidationsgeschwindigkeit des Katalysators. Dies bedingt eine Verringerung der Katalysatoraktivität. Gleichzeitig wird jedoch die Abreaktion von Methacrylsäure zu  $CO$ ,  $CO_2$  und Essigsäure verringert, was eine höhere Selektivität zu Methacrylsäure zur Folge hat. [65] Vanadium wird eine wichtige Rolle bei der Ausbildung der aktiven Spezies der HPA zugeschrieben, wobei Vanadium aus der Primärstruktur ausgebaut wird und eine katalytisch aktive Defektstelle hinterlässt [52, 66–68].

Eine Dotierung der Mo-HPA mit **Wolfram** steigert deren Langzeitstabilität, verschlechtert jedoch ihre katalytischen Eigenschaften in der partiellen Oxidation von MAC. Einerseits ist das Oxidationsvermögen einer W-HPA geringer [59] - andererseits ist sie unselektiver für MAA und katalysiert wegen ihrer höheren Säurestärke vermehrt die Totaloxidation zu  $CO$  und  $CO_2$  [45]. Auch wenn Molybdän nur partiell mit Wolfram substituiert wird, verschlechtert Wolfram die Selektivität zu MAA. So erzielte Dürr mit einer  $Mo_{11}W_1$ -HPA eine MAA-Selektivität von 80 % bei einem Umsatz von 20 %, während eine  $Mo_{10}W_2$ -HPA lediglich eine MAA-Selektivität von 60 % bei gleichem Umsatz erzielte. Zudem wurde die katalytische Aktivität durch die W-Substitution herabgesetzt. [68]

Die **Cäsium-Salze** der HPA sind Salze der Gruppe B und gelten als besonders gute Katalysatoren für die Oxidation von MAC zu MAA. Dabei erhöht die Cäsium-Versalzung sowohl die Oberfläche des Katalysators, als auch dessen thermische Stabilität. Darüber hinaus wird die Selektivität zu Methacrylsäure durch die Cs-Versalzung verbessert [65, 69]. Zu viel Cs verschlechtert jedoch deren katalytische Eigenschaften, da bei einer vollständig versalzten HPA keine C-H-Bindung mehr aktiviert werden kann [65].

Für die Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure werden Cs-haltige Molybdovanado-Keggin-HPAs verwendet. Diese können durch die Formel  $Cs_xH_{3+y-x}PV_yMo_{12-y}O_{40}$  ( $x = 1-4$ ,  $y = 1-3$ ) beschrieben werden [70]. Dabei wird meist ein Mo:V-Verhältnis von 11:1 als ideal befunden [63, 65, 68].

### 2.3.1.6 Strukturwandlung: Aktive Phase & Deaktivierung

Die aktiven Zentren von Heteropolysäuren sind kontrovers diskutiert. Es wird vermutet, dass nicht die Keggin-Struktur, sondern eine partiell defekte sogenannte lakunäre Spezies die katalytisch aktiven Zentren darstellt. Diese bildet sich unter Reaktionsbedingungen aus und ist Folge einer Restrukturierung des Keggin-Anions. Die Restrukturierung führt zu reduzierten HPA-Anionen, welche die letzte Spezies in einer Reihe von katalytisch aktiven und thermisch stabilen Verbindungen darstellt. Nach weiterer Reduktion folgt die Zersetzung zu inaktivem  $MoO_3$  und Phosphoroxiden, was die Deaktivierung der HPA bedingt. [40, 52, 71] Der Zerfall der Keggin-Einheit wird von einem Verlust an Strukturwasser begleitet. Dies konnte über Temperaturgravimetrie und Infrarotspektroskopie nachgewiesen werden. Dabei erfolgt die Abgabe des Strukturwassers unmittelbar vor der Zersetzung der Keggin-Einheit in die Übergangsmetall- und Phosphoroxide. [40, 52, 72–74] Zudem wurde eine Aufweitung des Kristallgitters der HPA während des Deaktivierungsprozesses beobachtet. So nahm die Gitterkonstante einer HPA bei der partiellen Oxidation von MAC mit zunehmender Time on Steam von 1,171 nm auf 1.189 nm zu. Diese Beobachtungen konnten sowohl für *freie* Säuren als auch für Cs-Salze der HPA gemacht werden, wobei die Cs-Salze eine deutlich längere Lebensdauer aufwiesen. [8]

Speziell Vanadium [67], aber auch in geringem Maße Molybdän, können unter Reaktionsbedingungen aus der Keggin-Struktur ausgebaut werden. Diverse Autoren halten diesen metastabilen Zustand - ein Vanadylsalz in defekten Keggin-Anionenclustern - für die aktive Spezies der Mo/V-Heteropolysäuren [52, 58, 71]. Diese defekten Domänen oligomerisieren und bilden dabei die eigentliche aktive Phase der HPA [58]. Bei Cs-versalzten HPAs liegt die

aktive Phase auf einem stabilisierten Cs-Salz vor, wobei sich auf der Oberfläche eine *freie* Säure bildet. Die lakunäre Spezies wird wiederum von Cs stabilisiert, was die Steigerung der Lebensdauer durch Cs-Dotierung erklären würde [71].

### 2.3.1.7 Charakterisierung von Heteropolysäuren

#### Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren wurden über XRD charakterisiert, um unterschiedliche Kristallphasen, wie z.B. die Kristallstruktur einer Keggin-HPA, identifizieren zu können. Damit erweist sich die XRD als ein sehr nützliches Werkzeug, um eine durch die Dotierung der Mischoxide mit Cs und P entstehende HPA nachweisen zu können. Abbildung 2.12 zeigt die XRD-Peaklagen (Strahlungsquelle  $\text{Cu } k\alpha$ ) und Intensitätsverhältnisse von zwei typischen Keggin-Heteropolysäuren. Dabei ist die HPA in ihrer molybdophosphorischen Reinform als  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (PDF 70-0129) dargestellt (grün) sowie eine Cäsium-versalzene und mit Vanadium substituierte  $\text{Cs}_4\text{PMo}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}$ -HPA (PDF 46-0481) gezeigt (blau). Die Diffraktogramme der beiden HPAs erscheinen auf den ersten Blick sehr ähnlich - bei genauerem Betrachten können jedoch signifikante Unterschiede ausgemacht werden. Die Cs-haltige HPA zeigt im Vergleich zur Cs-freien HPA zu kleineren  $\theta$ -Winkeln verschobene Reflexe. Diese entsprechen nach der Bragg-Gleichung (siehe Abschnitt 12.2) einer Aufweitung der HPA-Einheitszelle, welche durch den großen Atomradius der eingebauten Cs-Ionen verursacht wird. Während die Cäsium-freie HPA zwei ausgeprägte Peaks bei  $2\theta \approx 15^\circ$  und  $2\theta \approx 21,5^\circ$  aufweist, zeigt die  $\text{Cs}_4$ -HPA keine Peaks an dieser Stelle. Im Gegenzug hat die  $\text{Cs}_4$ -HPA einen Peak bei  $2\theta \approx 37,5^\circ$ , welcher nicht bei der Cs-freien HPA auftritt. Auch Dürr machte diese Beobachtung in ihren Forschungsarbeiten, wobei die Peaks bei  $2\theta \approx 15^\circ$  und  $2\theta \approx 21,5^\circ$  mit stärkerer Cs-Dotierung abnehmen und der Peak bei  $2\theta \approx 37^\circ$  zunimmt [68].

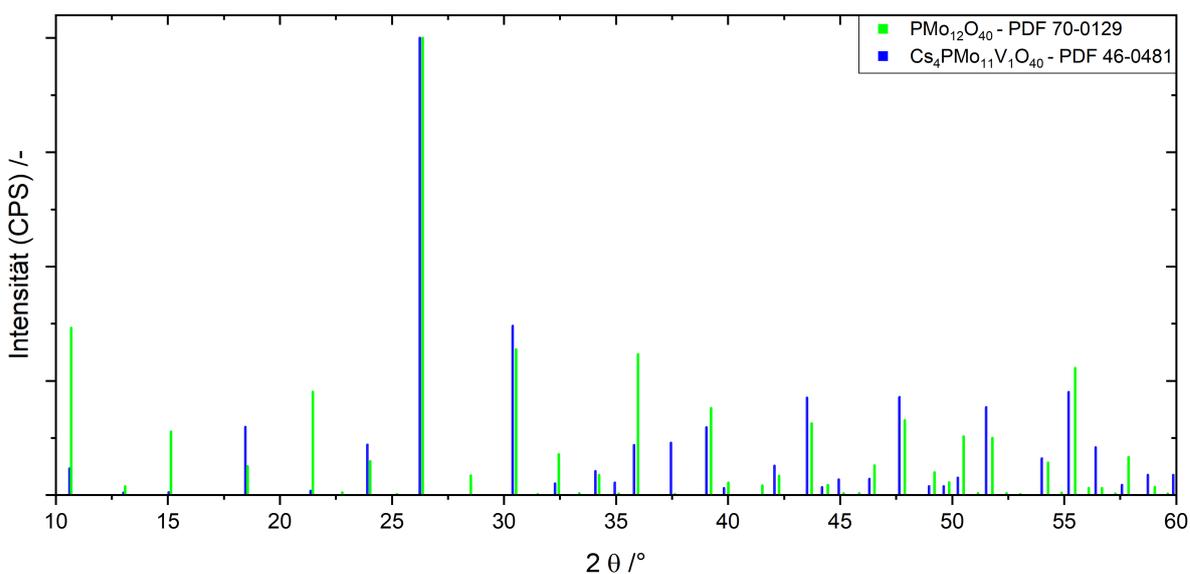


Abbildung 2.12: Darstellung der Peaklagen der XRD-Diffraktogramme zweier Heteropolysäuren:  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (PDF 70-0129) und  $\text{Cs}_4\text{PMo}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}$  (PDF 46-0481). Einheitslose Intensität über dem zweifachen Beugungswinkel  $2\theta$  ( $\text{Cu } k\alpha$ ) aufgetragen.

### Infrarot-Schwingungsbanden der Keggin-Struktur

Keggin-HPAs können anhand ihrer IR-Schwingungsbanden (IR-Banden) auch über Infrarot-Spektroskopie identifiziert werden. Zudem kann die IR-Spektroskopie Hinweise auf die Intaktheit der Kegginstruktur liefern, da das im Keggin-Cluster gebundene Strukturwasser ebenfalls charakteristische Schwingungsbanden aufweist. In Tabelle 2.1 sind die charakteristischen Infrarot-Schwingungsbanden des Keggin-Heteropolyanions von ausgewählten Heteropolysäure-Verbindungen mit unterschiedlichem Mo/W-Verhältnissen dargestellt. Die Zuordnungen diverser Autoren stehen dabei mit leichten Abweichungen im Konsens. Dabei ist auffällig, dass sich sämtliche IR-Banden mit zunehmendem Wolframanteil zu größeren Wellenzahlen verschieben. Alle Autoren identifizieren die  $\text{P-O}_z$ -Valenzschwingung des zentralen Sauerstoffatoms bei Wellenzahlen zwischen  $1064\text{-}1081\text{ cm}^{-1}$ . Die  $\text{M=O}_t$ -Valenzschwingung eines terminalen Sauerstoffatoms wird bei  $960\text{-}985\text{ cm}^{-1}$  eingeordnet. Zwei weitere Valenzschwingungen der eckenverknüpften Sauerstoffatome  $\text{M-O}_e\text{-M}$  und kantenverknüpften Sauerstoffatome  $\text{M-O}_k\text{-M}$  finden sich bei  $870\text{-}892\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $785\text{-}795\text{ cm}^{-1}$ . Die Verschiebung der Wellenzahlen zu größeren Werten wird dabei direkt mit der Substitution von Wolfram und Molybdän auf den Metall-Gitterplätzen des Keggin-Clusters in Verbindung gebracht [75]. Neben den Keggin-Banden können weitere charakteristische Wellenzahlen zugewiesen werden, welche jedoch mit weniger ausgeprägtem Konsens von verschiedenen Quellen berichtet werden. Eine tabellarische Übersicht findet sich in Tabelle 2.2.

Dabei handelt es sich jeweils um Valenzschwingungen von Kristallwasser und Strukturwasser der HPA bei Wellenzahlen von 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$  sowie um Deformationsschwingungen von gebundenem Kristall- und Strukturwasser bei 1610-1630  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 1414  $\text{cm}^{-1}$ . Darüber hinaus identifizierte Krauß eine Schwingungsbande von  $\text{VO}^{2+}$ -Kationen bei 1031  $\text{cm}^{-1}$ , welche aus dem Keggin-Cluster ausgetreten sind. Diese sogenannte Vanadylbande wird, wie bereits in Unterabschnitt 2.3.1.5 diskutiert, mit der katalytischen Aktivität der HPA in Verbindung gebracht [68, 76, 77].

Tabelle 2.1: Charakteristische Valenzschwingungs-IR-Banden ( $\nu$ -Schwingung) der Keggin-Einheiten von ausgewählten Heteropolysäuren. Zentrales Sauerstoffatom  $\text{O}_z$ , terminales Sauerstoffatom  $\text{O}_t$ , eckenverknüpftes Sauerstoffatom  $\text{O}_e$ , kantenverknüpftes Sauerstoffatom  $\text{O}_k$ , Übergangsmetallatom (Mo, W) M.

<b>Katalysator</b> <b><math>\text{H}_3\text{P-}</math></b>	$(\nu)$ <b><math>\text{P-O}_z</math></b> $/\text{cm}^{-1}$	$(\nu)$ <b><math>\text{M=O}_t</math></b> $/\text{cm}^{-1}$	$(\nu)$ <b>M-</b> <b><math>\text{O}_e\text{-M}</math></b> $/\text{cm}^{-1}$	$(\nu)$ <b>M-</b> <b><math>\text{O}_k\text{-M}</math></b> $/\text{cm}^{-1}$	<b>Quelle</b>
$\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}$	1064	963	872	788	[78]
$\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}$	1062- 1068	954- 975	869-880	785-810	[45]
$\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}$	1065	960	870	790	[79]
$\text{Mo}_8\text{W}_4\text{O}_{40}$	1068	974	874	784	[80]
$\text{Mo}_4\text{W}_8\text{O}_{40}$	1077	979	882	787	[80]
$\text{Mo}_{1,2}\text{W}_{10,6}\text{O}_{40}$	1079	983	890	798	[78]
$\text{W}_{12}\text{O}_{40}$	1081	984	892	794	[81]

Tabelle 2.2: Tabellarische Übersicht der Wellenzahlen von Valenzschwingungs-IR-Banden ( $\nu$ -Schwingung) und Deformationsschwingungs-IR-Banden ( $\delta$ -Schwingung) des HPA-Kristall- und -Strukturwassers sowie von der V=O-Schwingung der aus dem Heteropolyanion ausgetretenen  $\text{VO}^{2+}$ -Kationen.

Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$	Beschreibung
3200-3600	$\nu(\text{O-H})$ -Schwingung von Kristallwasser [74, 76, 82, 83]
3229	$\nu(\text{O-H})$ -Schwingung von Strukturwasser [76]
1610-1630	$\delta(\text{O-H})$ -Schwingung von Kristallwasser [45, 83]
1414	$\delta(\text{O-H})$ -Deformationsschwingung von Strukturwasser [76, 84]
1031	V=O-Schwingung von aus dem Heteropolyanion ausgetretenen $\text{VO}^{2+}$ -Kationen [76, 77]

### 2.3.1.8 Reaktionsnetz

Diverse kinetische Studien beschreiben die Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure als Reaktionsnetz aus Parallel- und Folgereaktionen [3, 17, 48, 69]. Dabei reagiert Methacrolein über eine Vielzahl an Parallelreaktionen zu Methacrylsäure sowie weiteren Nebenprodukten. Dabei liegt Methacrylsäure als Intermediat vor und wird über Folgereaktionen zu den Nebenprodukten oxidiert. Die Nebenkomponenten stellen größtenteils  $\text{CO}_x$  und Essigsäure dar. Darüber hinaus wird von der Bildung von Aceton, Acrolein, Acrylsäure und weiteren Aldehyden berichtet, welche aufgrund ihrer geringen Selektivität jedoch meist vernachlässigt werden. Der Reaktionspfad der Nebenprodukte ist weitgehend unbekannt. Allgemeiner Konsens besteht jedoch darin, dass die Kohlenstoffoxide hauptsächlich aus Methacrolein und Methacrylsäure gebildet werden, wobei die Nebenkomponenten einen geringeren Beitrag zur Bildung von  $\text{CO}_x$  leisten. Abbildung 2.13 stellt ein von Illies et al. postuliertes Reaktionsnetz für die partielle Oxidation von Methacrolein an Heteropolysäuren unter Berücksichtigung des Nebenprodukts Essigsäure dar.

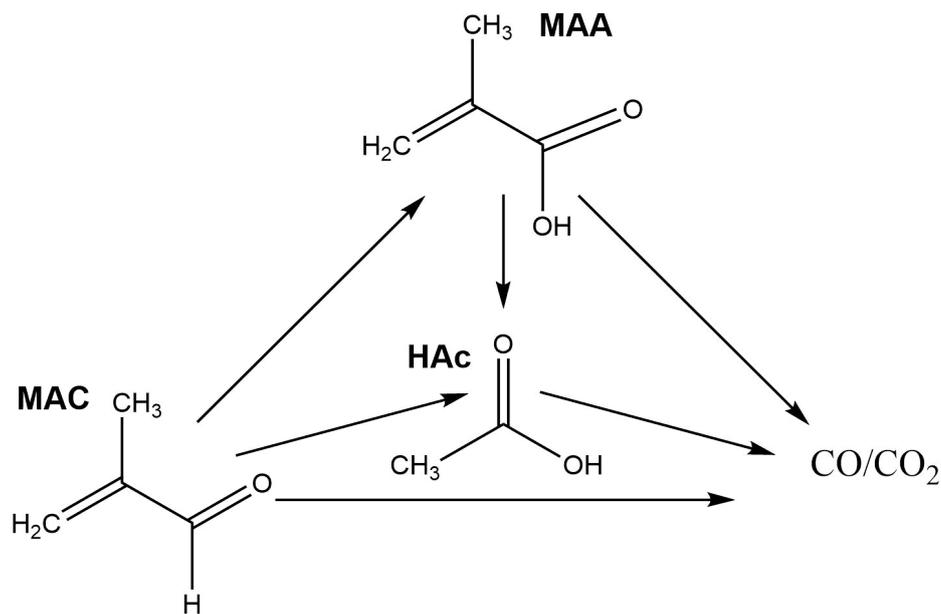


Abbildung 2.13: Vorgeschlagenes Reaktionsnetz für die partielle Oxidation von Methacrolein an einer Heteropolysäure von Illies et al. [48].

### 2.3.1.9 Wassereinfluss

Der Wassereinfluss auf die HPA-Katalyse wird lebhaft diskutiert, wobei sowohl positive als auch negative Einflüsse von beigefügtem Wasserdampf identifiziert wurden. Dabei wirkt sich der Wasserdampfanteil sowohl auf die Katalyse als auch auf die Stabilität der HPA aus. Im allgemeinen Konsens steht, dass beigefügter Wasserdampf sowohl den Umsatz an MAC als auch die MAA-Selektivität steigert [7]. Dabei scheint ein Wassergehalt von mehr als 10 Vol.-% als ideal, wobei ab höheren Wassergehalten die MAA-Selektivität wieder stagniert [68, 85]. Adsorbiertes Wasser ist in der Lage, die Primärstruktur der HPA zu stabilisieren. Dabei wurde ein erhöhter Sauerstofftransport innerhalb des Kristallgitters als Ursache identifiziert, wonach das Reoxidationsvermögen des Katalysators gesteigert wird [83]. Darüber hinaus können durch Reoxidation in Anwesenheit von Wasser entstandene Defektstrukturen wiederhergestellt werden. Wasser hat also nicht nur einen strukturerhaltenden, sondern darüber hinaus auch einen reparierenden Effekt auf zerfallene HPA-Strukturen [58, 86].

## 2.3.2 Mo-Mischoxide

Mo-Mischoxide werden bereits erfolgreich in der Acrylsäure-Synthese eingesetzt und erzielen dabei sehr hohe Acrylsäure-Ausbeuten von über 90 % [9, 10]. Für die Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure sind nur vereinzelte Studien in der Literatur zu finden, wobei die typischen Mo-Mischoxide unter industriellen Bedingungen eine unzureichende katalytische Wirksamkeit mit Ausbeuten zu Methacrylsäure  $< 30$  % aufweisen [12, 13]. Die aktiven Metalle bei der Partialoxidation von Acrolein sind Molybdän und Vanadium. Molybdänoxide sind in ihrer Reinform inaktiv. Vanadiumoxide zeigen eine sehr hohe Aktivität, verfügen jedoch über eine geringe Selektivität zum Zielprodukt Acrylsäure. Die Mischoxide beider Metalle hingegen bieten einen guten Kompromiss aus Aktivität und Selektivität, sodass die hohen Acrylsäure-Ausbeuten realisiert werden können. Das optimale Verhältnis für die Acrylsäureproduktion von Molybdän zu Vanadium liegt zwischen 4:1 und 3:1 [9, 87]. Auch für die Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure zeigt sich dasselbe Optimum bei Mo:V von 4:1 bis 3:1 [15, 88]. Im Folgenden werden die katalytischen Eigenschaften von Mo-Mischoxiden für die partielle Oxidation von ACR und MAC genauer erläutert.

### 2.3.2.1 Aktive Phasen

#### Mo/V-Oxide

Ueda et al. berichten von diversen kristallinen und (teil)amorphen  $\text{MoVO}_x$ -Phasen, die Acrolein sehr selektiv mit Ausbeuten  $> 95$  % zu Acrylsäure oxidieren können [10]. Neuste Studien zeigen außerdem, dass selbige Kristallphasen auch in der Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure eingesetzt werden können, wenngleich mit einer deutlich verringerten katalytischen Wirksamkeit [13]. In den Studien wurde sogenanntes tri- und tetragonales-, orthorhombisches- und amorphes  $\text{Mo}_3\text{VO}_x$  hergestellt. [10, 13, 89–92] XRD-Analysen verdeutlichten, dass die trigonale, tetragonale und amorphe  $\text{Mo}_3\text{VO}_x$ -Phase zur gleichen Strukturklasse wie die Niob- und Tellur-haltige M1-Phase gehören, welche aus der Popenoxidation bekannt ist [20, 93]. Daher werden diese  $\text{Mo}_3\text{V}$ -Oxide im Folgenden als M1-Phase bezeichnet. Eine Darstellung des Kristallgitters der M1-Phase findet sich in Abbildung 2.14. Die sogenannte amorphe M1-Phase ist nicht völlig röntgenamorph. Diese trägt die Bezeichnung „*amorph*“, da sie in a-b-Richtung der Einheitszelle keine Fernordnung aufweist, jedoch über eine kristalline Struktur in c-Richtung verfügt. Dadurch sind neben zwei charakteristischen Peaks bei  $2\theta = 22,2^\circ$  und  $45,3^\circ$ , welche die (001)- und (002)-Ebene in c-Richtung repräsentieren, keine ausgeprägten XRD-Reflexe zu identifizieren [94]. Von den unterschiedlichen M1-Typen zeigt das trigonale, gefolgt von dem orthorhombischen

Mischoxid die höchste Aktivität sowohl in der partiellen Oxidation von Acrolein als auch in der partiellen Oxidation von Methacrolein. Die amorphe M1-Phase, welche die geringste Aktivität unter den drei genannten aufweist, verfügt über die höchste Selektivität zu Acrylsäure bzw. Methacrylsäure, dicht gefolgt von der trigonalen M1-Phase. Das tetragonale  $\text{Mo}_3\text{V}$ -Oxid hingegen ist für die partielle Oxidation von Acrolein und Methacrolein ungeeignet, da es weder aktiv noch selektiv ist. [10, 13, 94] Die Autoren führen die katalytische Aktivität der Katalysatoren auf hexagonale und heptagonale Kanalstrukturen im Mischoxid-Kristallgitter zurück, über welche das tetragonale  $\text{Mo}_3\text{V}$ -Oxid nicht verfügt [10, 90, 94].

Weitere für die Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure bekannte Katalysatorphasen sind die zu  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  und  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  isotypen Verbindungen  $\text{Mo}_3\text{VO}_{11}$  sowie  $\text{Mo}_4\text{VO}_{14}$ . Abbildung 2.14 stellt die Kristallstruktur der beiden Phasen dar. In den 90ern postulierten Andrushkevich et al.  $\text{Mo}_3\text{VO}_{11}$  als katalytisch aktive Phase in der partiellen Oxidation von Acrolein. Die beste Acrylsäure-Selektivität wird mit einem Katalysator erreicht, bei dem 90 % des vorhandenen Vanadiums als  $\text{V}(+\text{IV})$  vorlagen. [9] Schlögl et al. hingegen befinden  $\text{Mo}_4\text{VO}_{14}$  als aktive und selektive Phase. Diese Arbeitsgruppe geht jedoch nicht von einem geordneten Kristallgitter aus. Bei  $\text{Mo}_4\text{VO}_{14}$  handele es sich um eine Defektstruktur im nanokristallinen Zustand, welche in eine amorphe Matrix eingebettet und teilweise reduziert vorliegt [95].

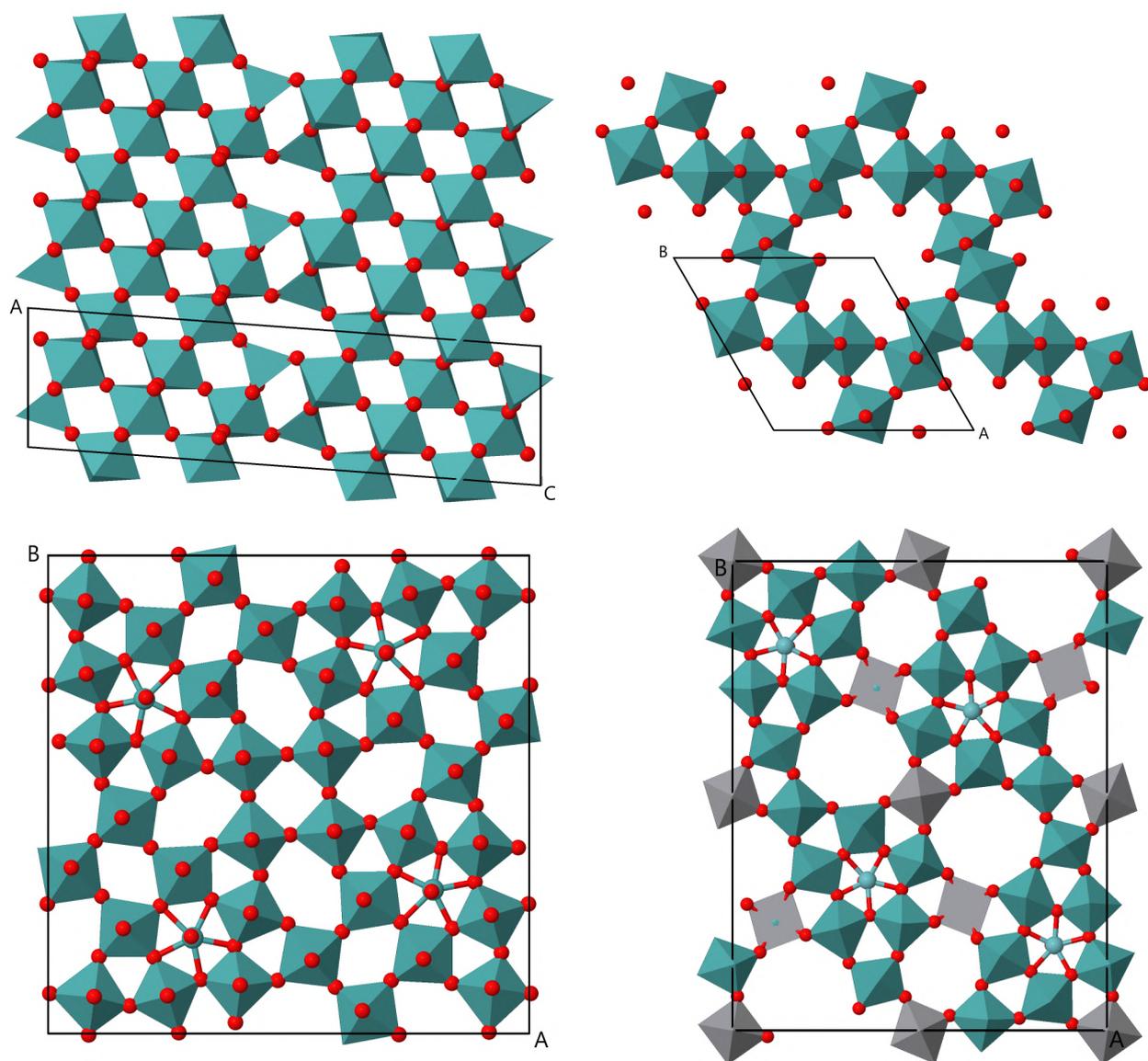


Abbildung 2.14: Diskutierte aktive Mischoxidphasen. Oben links:  $Mo_4O_{11}$ -Phase [96]. Oben rechts: h-Phase [97]. Unten links:  $Mo_5O_{14}$ -Phase [98]. Unten rechts: M1-Phase [20]. Je nach Übergangsmetallzusammensetzung können sich Mo, V und W die selben Gitterplätze teilen. Sauerstoffatome sind rot dargestellt. Die Übergangsmetallatome sind grün bzw. grau dargestellt und befinden sich im Zentrum der gefärbten Oktaeder.

### Mo/V/W-Oxide

Durch die Dotierung mit Wolfram kann die katalytische Aktivität der Mo/V-Mischoxide in der partiellen Oxidation von Acrolein gesteigert werden. Vergleichende Studien zur Einbringung von Wolfram für die partielle Oxidation von Methacrolein existieren bislang nicht. Forschungsarbeiten an Mo/V/W-Oxiden berichten über die Bildung einer  $(MoVW)_5O_{14}$ -

Phase, wobei eine Änderung der Gitterkonstanten verglichen mit reinem  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  beobachtet wurde [99–101]. Schimanke et al. stellten fest, dass sich die Oxidationsstufe von Wolfram während der Katalyse nicht verändert. Daher soll es zwar nicht direkt an den Redoxprozessen beteiligt sein [102], die Redoxaktivität der  $(\text{MoVW})_5\text{O}_{14}$ -Phase jedoch über stabilisierende Effekte verbessern [95]. Kampe et al. schlussfolgerten, dass die Dotierung mit Wolfram die Aktivierungsenergie für die Totaloxidation erhöht und die Resorptionsrate von Acrylsäure verringert. Beide Effekte führen zu einer deutlichen Steigerung der Acrylsäure-Selektivität. Allerdings führt ein zu hoher Wolfram-Anteil zu einer vermehrten Bildung der inaktiven  $\text{WO}_3$ -Phase [87].

Arbeiten von Kunert et al. konnten eine weitere Modifikation der Mo/V/W-Mischoxide als aktive und selektive Phase für die Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure identifizieren [103, 104]. Dabei handelt es sich um eine metastabile hexagonale  $(\text{Mo,V,W})\text{O}_3$ -Phase (h-Phase), welche ab Temperaturen  $> 400\text{ °C}$  in der Oxidation von Acrolein zu inaktivem monoklinischen und orthorhombischen  $\text{MoO}_3$ -Modifikationen zerfallen kann [87, 105, 106]. Die h-Phase ist ebenfalls in Abbildung 2.14 gezeigt. Auch bei der h-Phase übt Wolfram einen strukturstabilisierenden Effekt aus. Zudem verbessert eine leichte W-Dotierung die katalytischen Eigenschaften, wohingegen die Aktivität bei erhöhtem Wolframanteil stark abfällt [107].

Die katalytischen Eigenschaften der M1-Phase können ebenfalls durch die Dotierung mit Wolfram beeinflusst werden. Qui et al. konnten durch eine Dotierung von etwa 5 mol-% Wolfram für die trigonale und die amorphe M1-Phase eine gesteigerte AA-Selektivität, bei jedoch verringerter Katalysatoraktivität beobachten. Die orthorhombische M1-Phase zeigte durch die W-Dotierung einen entgegengesetzten Effekt mit gesteigerter Aktivität und verringerter Selektivität zu Acrylsäure. [10, 92]

Eine ideale Zusammensetzung der Mo/V/W-Mischoxide für die partielle Oxidation ungesättigter Aldehyde wird in der Literatur nicht einstimmig genannt. Am häufigsten werden Mischoxide der Zusammensetzung  $\text{Mo}_{7-8}\text{V}_2\text{W}_{0,5-1,5}$  diskutiert [12, 14, 19, 108, 109].

### 2.3.2.2 Einfluss der Präparation

Neben der elementaren Zusammensetzung der Aktivkomponente bestimmt auch die Präparationsmethode die katalytischen Eigenschaften der Mo-Mischoxide. Durch die Präparation wird die Morphologie und Kristallstruktur des Katalysators maßgeblich beeinflusst. Nassche-

mische Methoden eignen sich am Besten für die Herstellung der Mo/V/W-Mischoxide, wobei sich neben kristallinen Phasen auch röntgenamorphe Domänen bilden. Letztere zeichnen sich durch eine höhere katalytische Aktivität und Selektivität aus, welche auf die Anwesenheit von fehlgeordneten Strukturen und Defekten zurückzuführen ist [103, 104, 110]. In der Literatur finden sich drei unterschiedliche nasschemische Herstellungsmethoden für Mo/V/W-Mischoxide. Die Einfachste unter ihnen ist die Verdampfungskristallisation einer wässrigen Precursorlösung der Metallsalze von Mo, V und W. Hierbei entstehen Mo/V/W-Mischoxide mit spezifischen Oberflächen von ca.  $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , die einen hohen Grad an Kristallinität aufweisen [103, 104]. Durch Sprühtrocknung der selbigen Precursorlösung entstehen Mischoxide mit einem deutlich höheren röntgenamorphen Anteil und spezifischen Oberflächen von ca.  $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [103, 104, 110]. Über die hydrothermale Behandlung einer wässrigen Metallsalzlösung in einem Autoklaven bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck werden weitgehend röntgenamorphe Verbindungen mit spezifischen Oberflächen von etwa  $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  erhalten [111]. Wegen ihrer hohen spezifischen Oberfläche sowie dem größten Amorphanteil werden den hydrothermal synthetisierten Katalysatoren die besten katalytischen Eigenschaften zugeschrieben [108, 112].

### 2.3.2.3 Einfluss von Wasser

Wasser übt einen positiven Einfluss auf die partielle Oxidation von Acrolein aus. Dabei führt die Gegenwart von Wasserdampf im Feedstrom zu einer Zunahme der katalytischen Aktivität und Selektivität. Auch für die partielle Oxidation von Methacrolein begünstigt Wasser die katalytische Wirksamkeit. Der begünstigende Effekt ist jedoch weitaus geringer ausgeprägt als bei der Partialoxidation von Acrolein [88]. Dabei werden verschiedene Ursachen für den positiven Wassereinfluss diskutiert.

#### Physikalische Ursachen

Wasserdampf fungiert aufgrund seiner hohen spezifischen Wärmekapazität als thermischer Ballast. Dadurch wird die Entstehung von Hotspots im Katalysator sowie übergeordnet im Reaktor vermindert und folglich die Selektivität zu Methacryl- bzw. Acrylsäure erhöht. Hohe Temperaturen begünstigen vor allem die Totaloxidation. Zudem kann eine Koksbildung und eine damit einhergehende Verminderung der katalytischen Aktivität durch hohe Wasserdampfgehalte verhindert werden [27, 113].

#### Reoxidation des Katalysators

Die Reoxidationsgeschwindigkeit des Katalysators ist in hohem Maße geschwindigkeitsbestimmend. Inwiefern der Wassergehalt diese beeinflusst ist noch nicht entschieden. Nach Böhnke

muss Wasser die Reoxidationsgeschwindigkeit des Katalysators beschleunigen, da die Umsetzung von Acrolein an Mo/V/W-Oxiden in einem Temperaturbereich erfolgt, bei dem die Reoxidation des Katalysators geschwindigkeitsbestimmend ist. Zudem wurde eine Abhängigkeit der Wasseradsorption vom Reduktionsgrad der Katalysatoroberfläche beobachtet. [109] Endres schließt basierend auf temperaturprogrammierter Reduktion/Oxidation nicht aus, dass die Reduktion des Katalysators durch Wasser geringfügig beeinflusst wird. Allerdings geht sie nicht davon aus, dass diese maßgeblich für die gesteigerte katalytische Wirksamkeit verantwortlich ist. [114] Im Gegensatz dazu kommt Tichy zu der Schlussfolgerung, dass Wasser die Reoxidation von Mo/V-Oxiden sogar verlangsamt [115].

### **Oberflächen-Morphologie**

Andere Ansätze begründen den positiven Einfluss von Wasser mit einer Modifikation der Katalysatoroberfläche. Dabei werden durch die Anwesenheit von Wasser vermehrt Hydroxylgruppen auf dem Katalysator gebildet, welche die Reaktion von adsorbierter Acrylatspezies zur Säure erleichtert [116]. Weiterhin wird postuliert, dass durch Wasser gebildete OH- und H<sub>2</sub>O-Oberflächengruppen die umgebenden Metall-Sauerstoff-Bindungen abschwächen und so den Ausbau von Sauerstoff aus dem Kristallgitter und damit die Gasphasen-Oxidation begünstigen [117].

#### **2.3.2.4 IR-Schwingungsbanden von Mo/V/W-Mischoxiden**

Um anhand der IR-Spektren der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren zwischen Heteropolysäuren und Mischoxiden differenzieren zu können, werden folglich charakteristische IR-Banden von Mo/V/W-Mischoxiden aufgezeigt. Tabelle 2.3 stellt eine tabellarische Übersicht der literaturbekannten IR-Banden von Übergangsmetall-Mischoxiden dar. Anders als bei der Keggin-Struktur der HPA können bei Mo/V/W-Mischoxiden keine scharfen charakteristischen Banden von metalloxidischen Strukturen identifiziert werden. Wie bei Heteropolysäuren sind auch bei Mo/V/W-Mischoxiden charakteristische Wasser-Banden bei 3249 cm<sup>-1</sup> und 1414 cm<sup>-1</sup> eindeutig zu identifizieren, welche von Mestl et al. und Krauß einer Molybdänhydrat-Schwingung zugewiesen wurden. Unterhalb von 1100 cm<sup>-1</sup> gestaltet sich die Identifikation der Banden jedoch als schwierig. Zwar können V=O-Schwingungen zwischen 1035-1000 cm<sup>-1</sup>, W=O-Schwingungen bei etwa 1000 cm<sup>-1</sup> sowie Mo=O-Schwingungen zwischen 1000-910 cm<sup>-1</sup> identifiziert werden, jedoch ist bei Mo/V/W-Mischoxiden keine exakte Zuordnung möglich, da sich die Übergangsmetalloxid-Banden gegenseitig überlagern. Daher liegt im IR-Spektrum nur ein breiter Bereich vor, der unter 900 /cm<sup>-1</sup> weitere unidentifizierbare Schwingungen von Sauerstoff-verbrückten Übergangsmetallatomen aufweist.

Tabelle 2.3: Tabellarische Übersicht der Wellenzahlen von Valenzschwingungs-IR-Banden ( $\nu$ -Schwingung) und Deformationsschwingungs-IR-Banden ( $\delta$ -Schwingung) von Mo/V/W-Mischoxiden.

Wellenzahl /cm <sup>-1</sup>	Beschreibung
3249	$\nu$ (O-H)-Schwingung von Kristallwasser [76]
1613	$\delta$ (O-H)-Deformationsschwingung von Kristallwasser [84, 118]
1414	$\delta$ (O-H)-Deformationsschwingung von Strukturwasser oder Molybdänhydrat [76, 84, 118]
1035-1000	V=O-Schwingungen [119]
1000	W=O-Schwingungen [120]
1000-910	Mo=O-Schwingungen [121]

### 2.3.2.5 Reaktionsmechanismus - Acrolein vs. Methacrolein

Inwieweit die Erkenntnisse zur Partialoxidation von Acrolein auf die partielle Oxidation von Methacrolein übertragbar sind, ist fraglich. Die für die Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure entwickelten Katalysatoren zeigen eine Selektivität von Methacrolein zu Methacrylsäure, wenngleich in stark vermindertem Ausmaß [12]. Verglichen mit der partiellen Oxidation von Acrolein ist die Mechanistik der partiellen Oxidation von Methacrolein an Mo/V/W-Mischoxiden in deutlich geringerem Umfang erforscht. So finden sich nur vereinzelte Quellen, die sich mit der Oxidation von Methacrolein an Mo/V/W-Katalysatoren auseinandergesetzt haben [12, 14, 15, 17–19, 88]. Bei der Methacrolein-Oxidation ist die Katalysatoraktivität um etwa Faktor 5,5 niedriger als bei der Partialoxidation von Acrolein [88]. Es wird vermutet, dass die Konzentration der aktiven Zentren für die Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure weitaus geringer ist als für die selektive Oxidation von Acrolein [14, 109]. Versuche mit einem Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>-Mischoxid konnten in der Acroleinoxidation eine Selektivität zu Acrylsäure von 84 % bei einem Umsatz von 99 % erzielen. Für die Methacroleinoxidation hingegen wurde eine Selektivität zu Methacrylsäure von 35 % bei einem Umsatz von 40 % berichtet. [12, 88]

Drochner et al. sind der Ansicht, dass Methacrolein an Mo/V/W-Mischoxiden prinzipiell mit demselben Mechanismus reagiert wie Acrolein. Jedoch sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Pfade so verschoben, dass sich diese ungünstig auf die Bildung von Methacrylsäure auswirken. So konnte auch der positive Effekt von Wasser bei der Oxidation von

Methacrolein beobachtet werden, wenngleich mit verminderter Ausprägung [12]. In Abbildung 2.15 ist ein von Heid postuliertes Reaktionsnetz für die Oxidation von Acrolein bzw. Methacrolein an Mo/V/W-Mischoxiden dargestellt [122]. Dabei reagieren die ungesättigten Aldehyde Acrolein und Methacrolein jeweils zu ihren Carbonsäuren. Die ungesättigten Aldehyde und die Carbonsäuren können zu Essigsäure und  $\text{CO}_x$  reagieren, wobei auch die Essigsäure in der Lage ist, zu  $\text{CO}_x$  zu zerfallen. Die Reaktion von Acrolein zu Essigsäure bzw. zu  $\text{CO}_x$  findet dabei jedoch erst ab Temperaturen über  $330\text{ }^\circ\text{C}$  statt. Das Reaktionsnetz für Methacrolein an Mo/V/W-Mischoxiden ist damit identisch zu dem von Illies aufgestellten Reaktionsnetz an HPA-Katalysatoren (vgl. Abbildung 2.13).

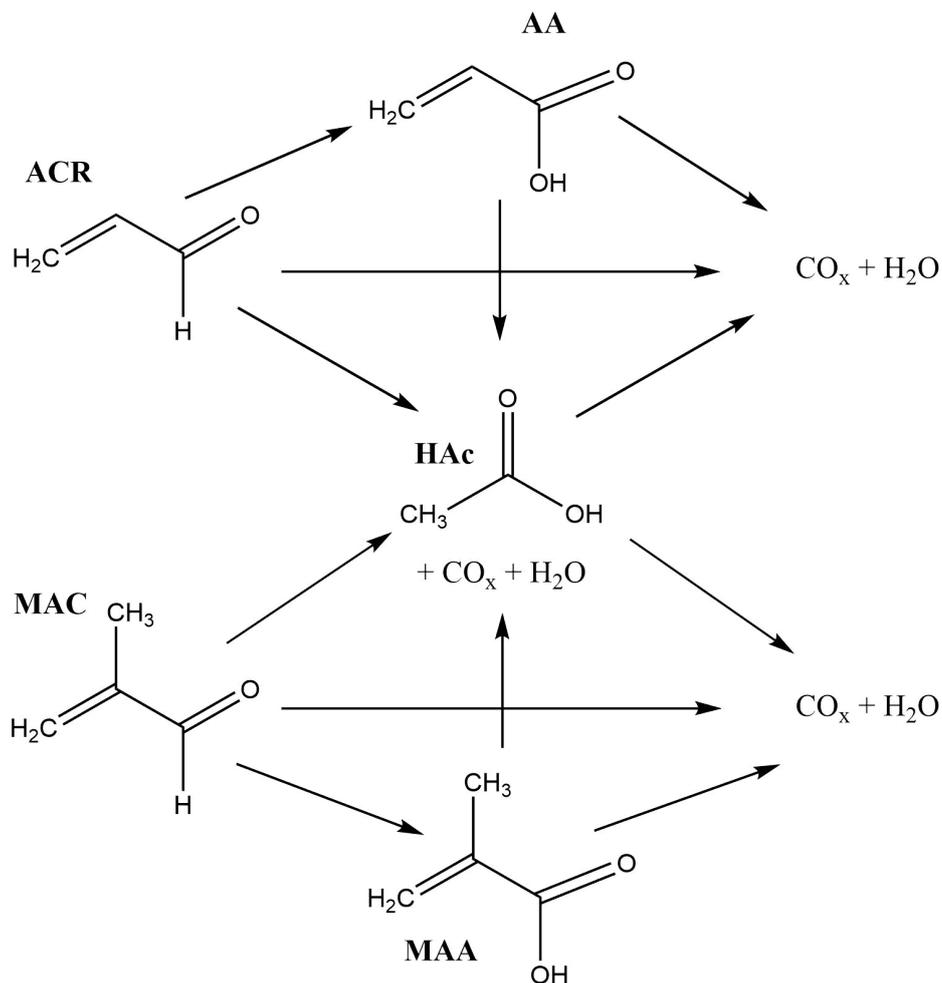


Abbildung 2.15: Reaktionsnetz für die partielle Oxidation von Acrolein und Methacrolein an einem Mo/V/W-Mischoxid [122].

### 2.3.2.6 Modifizierte Mischoxide

#### Dotieren mit Cäsium und Phosphor

Arbeitsgruppen von Böhnke et al. sowie Schunk et al. dotierten Mo/V/W-Oxide mit den Elementen Cäsium und Phosphor, um deren Selektivität von Methacrolein zu Methacrylsäure zu steigern. Die letzten veröffentlichten Forschungsergebnisse von Cs/P-dotierten Mischoxiden liegen jedoch über zehn Jahre zurück. Der Ansatzpunkt dabei war eine gezielte Änderung der Acidität, welche sich positiv auf die katalytischen Eigenschaften der Mischoxide auswirken könnte. Durch die Dotierung konnte die Selektivität in der Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure gesteigert werden. Die Aktivität des Katalysators hingegen verringerte sich. Böhnke et al. erreichten eine Selektivität zu Methacrylsäure von 73 % bei einem Umsatz an Methacrolein von 10 % ( $p_{ges} = 2$  bar; MAC/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 1,5/7,25/12 Vol.-%;  $\vartheta_R = 300$  °C). Weiterhin wurde eine deutliche Reduktion der Katalysatoraktivität beobachtet [15, 18]. Schunk et al. erzielten besonders vielversprechende Resultate und berichteten von 70 % Selektivität bei einem Umsatz von 64 % (MAC/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 5/9/40 Vol.-%;  $\vartheta_R = 310$  °C) [19]. Es wird vermutet, dass sich durch die Dotierung der Mischoxide mit Cs und P eine Heteropolysäure auf dem Mischoxid bildet. So wird eine Mischoxid-geträgerte Heteropolysäure suggeriert, welche die MAA-Selektivität durch Herabsetzung der Totaloxidation zu den Kohlenstoffoxiden erhöht. [14, 15, 18, 19, 109] Hierfür existieren jedoch keine eindeutigen Belege. Wagner et al. zeigen zwar ein XRD-Pattern, welches einen Katalysator bestehend aus h-Phase, M1-Phase und HPA charakterisiert - allerdings fehlt dabei die Probenbeschreibung sowie deren chemische Zusammensetzung. Zudem wurde die Heteropolysäure nicht von den Autoren identifiziert. [16]

#### Hydrothermale Nachbehandlung

Eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der katalytischen Wirksamkeit ist die hydrothermale Nachbehandlung der Mo-Mischoxide. Dabei wird der Katalysator als bereits kalzinierter Feststoff in einem Autoklaven in eine wässrige Suspension gebracht. Unter Rühren bei erhöhter Temperatur und Druck wird für eine festgelegte Dauer auf den Feststoff eingewirkt. Jekewitz et al. führten Versuche mit hydrothermal nachbehandelten Katalysatoren für die Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure durch. Durch die hydrothermale Behandlung beobachteten sie einen Anstieg der spezifischen Oberfläche mit gleichzeitigem Anstieg der Katalysatoraktivität. Die Selektivität zu Acrylsäure wurde durch die hydrothermale Nachbehandlung jedoch nicht nennenswert beeinflusst. [108]



# 3 Experimentelles

## 3.1 Katalysatoren

### 3.1.1 Katalysator A

Zur Herstellung der h-Phase (Katalysator A) wurde ein Rezept in Anlehnung an die Katalysatorpräparation von Kunert [87] verwendet. In 1500 mL demineralisiertem Wasser wurden bei 50 °C 44,632 g Ammoniumheptamolybdat (Alfa Aesar, 99 m.-%) 7,393 g Ammoniummetavanadat (Merck, 99 m.-%) und 7,974 g Ammoniummetawolframat (Honeywell, 99 m.-%) gelöst. Die eingewogene molare Übergangsmetallzusammensetzung beträgt  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1$ . Der pH-Wert der Lösung wurde mit Salpetersäure (VWR Chemicals, 99 m.-%) auf pH 5 reguliert. Anschließend wurde die Temperatur auf 85 °C erhöht und die Lösung für 90 min unter Rückfluss gerührt. Danach wurde die Temperatur auf 60 °C reduziert und die Lösung auf ca. 500 mL eingedampft. Die restlichen 500 mL Flüssigkeit wurden in einer Kristallisationsschale bei 60 °C vollständig verdampft. Der Kristallkuchen wurde anschließend in einem Mörser kleingemahlen und in einem Quarzglas-Drehreaktor-Rohröfen (Carbolite HTR 11/150) unter Stickstoffatmosphäre nach Abbildung 3.1 kalziniert.

### 3.1.2 Katalysator B

Der B-Katalysator, bestehend zu gleichen Teilen aus h-Phase und M1-Phase, wurde von der Firma BASF SE in Ludwigshafen zur Verfügung gestellt. Dabei wurde entsprechend der Patentvorschrift EP0017000A1 vorgegangen [123]. Es wurde eine wässrige Lösung aus Ammoniumheptamolybdat, -metavanadat, und -metawolframat sowie diverse pH-Regulierer bei 110 °C sprühgetrocknet. Das so erhaltene Pulver wurde zunächst in Anlehnung an die Patentschrift DE19542755A1 mit Wasser verknetet und vor dem Kalzinieren erneut getrocknet [124]. Dabei wurde ebenfalls in Stickstoffatmosphäre kalziniert. Die eingewogene Übergangsmetallzusammensetzung des B-Katalysators entspricht dem molaren Verhältnis  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}$ .

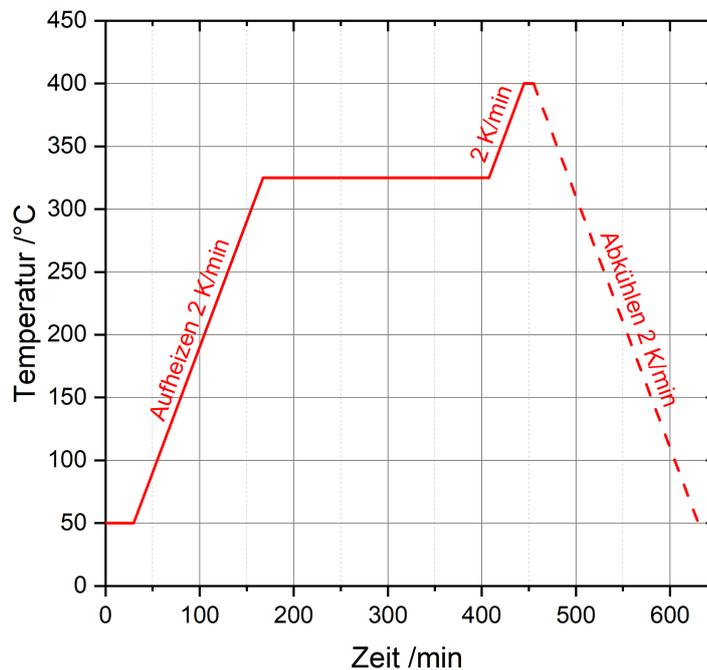


Abbildung 3.1: Darstellung der Temperaturrampe für die Kalzinierung des A-Katalysators, der dotierten A-, B-, und C-Katalysatoren sowie der reinen HPA. Auftragung der Ofentemperatur über der Zeit. Die Abkühlung ist gestrichelt eingezeichnet.

### 3.1.3 Katalysator C

Die Katalysatorsynthese der M1-Phase (C-Katalysator) erfolgte ebenfalls durch die BASF SE, wobei nach der Patentschrift DE102012207811A1 verfahren wurde [125]. Dabei wurden Ammoniumheptamolybdat und Ammoniummetawolframat (Lösung A) sowie Vanadylsulfat-Hydrat (Lösung B) für 30 Minuten unter Rühren in Wasser gelöst. Die Einwaage der Übergangsmetalle entsprach dabei der molaren Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}$ . Anschließend wurde Lösung B langsam zu Lösung A hinzugegossen und für weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Der pH-Wert der Lösung (A+B) wurde mit verdünnter Schwefelsäure auf 2,0 eingestellt. Die Mischung wurde danach in einen Autoklaven überführt, dieser auf 175 °C aufgeheizt und für 24 h unter Rühren auf Temperatur gehalten. Nach Abkühlen wurde die Lösung abzentrifugiert und der Überstand vom Feststoff getrennt. Anschließend wurde der Feststoff mit Wasser gewaschen und nochmals abzentrifugiert. Der daraufhin getrocknete Feststoff wurde gemörsert und in Stickstoff kalziniert.

### 3.1.4 Dotierung

Es wurden der A-, B-, sowie der C-Katalysator dotiert. Bei der Dotierung wurden 10 g Katalysator pro 100 mL in einer wässrigen Lösung aus Cäsiumacetat (Alfa Aesar, 99 m.-%) und Phosphorsäure (VWR Chemicals, 99 m.-%) in demineralisiertem Wasser mit unterschiedlichen molaren Cs- und P-Anteilen imprägniert. In Anlehnung an die Versuche von Petzoldt et al. wurde dabei auf pH-Regulatoren verzichtet [14]. Der pH-Wert der Suspension lag je nach Dotierungsstärke und Cs/P-Verhältnis bei pH 2,3 bis pH 2,1. Die angesetzte Suspension wurde bei 60 °C vollständig eingedampft. Anschließend wurde der Katalysator gemörsert und nach Abbildung 3.1 nachkalziniert.

Im Folgenden werden die dotierten Mischoxide entsprechend der molaren Anteile der für die Dotierung eigenwogenen Stoffmenge an Cs und P bezeichnet. Dabei beginnt die Katalysatorbezeichnung der dotierten Katalysatoren A (Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1$ ), B (Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}$ ) oder C (Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}$ ) jeweils mit A<sub>-</sub>, B<sub>-</sub> bzw. C<sub>-</sub>, gefolgt von  $\text{Cs}_x\text{P}_y$ . x und y geben das bei der Dotierung eingewogene molare Verhältnis der Elemente Cs und P bezogen auf 8 Molybdänatome der Katalysatoren A, B bzw. C an. Dadurch ergeben sich die Bezeichnungen:

- A<sub>-</sub>Cs<sub>x</sub>P<sub>y</sub>
- B<sub>-</sub>Cs<sub>x</sub>P<sub>y</sub>
- C<sub>-</sub>Cs<sub>x</sub>P<sub>y</sub>

Um den Einfluss des Dotierungsverfahrens (Imprägnierung der Mischoxide in einer wässrigen Lösung und erneute Kalzinierung) zu untersuchen, wurden der A- und der B-Katalysator ohne die Zugabe von Cäsiumacetat und Phosphorsäure in demineralisiertem Wasser eingedampft und anschließend ebenfalls nach Abbildung 3.1 kalziniert. Diese Katalysatoren werden im Folgenden mit A<sub>-</sub>Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub> bzw. B<sub>-</sub>Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub> bezeichnet.

### 3.1.5 Heteropolysäure

Da die Bildung einer HPA durch das Dotieren der Mischoxide bereits in der Literatur bestätigt wurde [18, 19] und auch im Verlauf dieser Arbeit beim Dotieren die Entstehung einer HPA aus dem Mischoxid zu beobachten war, wurde ein Mo/V/W-HPA-Katalysator als Referenz synthetisiert. Dieser diente als Vergleich für die katalytische Wirksamkeit sowie als Grundlage zur Beurteilung der thermischen Stabilität der dotierten Mischoxide. Die

HPA wurde erst nach dem Charakterisieren der dotierten Mischoxide hergestellt. Dabei wurde die Zusammensetzung der HPA gezielt gewählt, um der entstandenen HPA-Phase des dotierten Katalysators mit der höchsten katalytischen Wirksamkeit zu entsprechen.

Für die Herstellung der HPA wurden 60 mL demineralisiertes Wasser auf 50 °C erhitzt und unter Rühren 40,069 g Ammoniumheptamolybdat (Alfa Aesar, 99 m.-%) 3,954 g Ammoniummetavanadat (Merck, 99 m.-%) und 7,311 g Ammoniummetawolframat (Honeywell, 99 m.-%). Die Lösung rührte für 90 min bei 50 °C. Anschließend wurden 2,784 g 85 %-ige Phosphorsäure (VWR Chemicals, 99 m.-%) sowie 5,882 g Cäsiumnitrat (Alfa Aesar, 99,8 m.-%) zugegeben. Die angestrebte Zusammensetzung lautete  $\text{Mo}_{9,4}\text{V}_{1,4}\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{1,25}\text{P}_1$ . Der pH-Wert wurde mit Salpetersäure (VWR Chemicals, 99 m.-%m.-%) auf pH 1 eingestellt, wodurch ein gelblicher Feststoff ausfiel. Die entstandene Suspension rührte für weitere 150 min bei 50 °C und dampfte anschließend bei 85 °C vollständig ein. Der kristallisierte Feststoff wurde mit einem Mörser kleingemahlen und danach in einem Quarzglas-Drehreaktor-Rohröfen (Carbolite HTR 11/150) unter Stickstoffatmosphäre kalziniert, wie in Abbildung 3.1 dargestellt. Dabei wurde der Quarzglas-Drehreaktor zunächst 30 Minuten bei 50 °C mit Stickstoff gespült, anschließend wurde mit einer Heizrate von 2 K/min auf 325 °C aufgeheizt und für 240 Minuten gehalten. Danach wurde erneut mit 2 K/min auf 400 °C geheizt und 10 Minuten gehalten, bis der Ofen durch Ausschalten der Heizungen wieder auf 50 °C abkühlte. Die selbst präparierte Heteropolysäure wurde im Folgenden mit dem Kürzel  $\text{HPA}_{\text{eig}}$  gekennzeichnet.

Darüber hinaus stellte die BASF SE stellte einen Cs-teilverzalzten Heteropolysäure-Kontakt der Gruppe B bereit, um einen Vergleich der dotierten Mischoxide zur industriellen katalytischen Wirksamkeit zu ermöglichen. Dieser wurde nach der Patentschrift EP0467144A1 präpariert [126]. Die industrielle HPA trägt die Bezeichnung  $\text{HPA}_{\text{ind}}$ . Der Vollkontakt wurde in Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser von 7 mm, einer Länge von 7 mm und einem Hohlkreisdurchmesser von 3 mm geformt. Dabei diente Graphit als Bindemittel. Die genaue Zusammensetzung dieses Katalysators wurde nicht mitgeteilt. Bekannt ist lediglich, dass die Heteropolysäure:

- eine Keggin-Struktur aufweist
- ein Heteropolyanion mit der Zusammensetzung  $[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$  besitzt
- reich an Cäsium ist und darüber hinaus Sb und Cu enthält

### 3.1.6 Formgebung

Alle Katalysatoren wurden mit einem Mörser in Pulverform überführt. Anschließend wurde das nach dem Mörsern erhaltene Katalysatorpulver mit einer Tablettenpresse (Beckmann 00-25) bei einem Druck von 25 bar in zylindrische Formkörper mit einer Länge von ca. 15 mm und einem Durchmesser von 11 mm gepresst. Die Formkörper wurden daraufhin auf einem Sieb zerkleinert und eine Partikelgrößenfraktion zwischen 0,71 mm und 1,25 mm ausgesiebt. Durch die Wahl dieser Partikelgröße konnten Stofftransportlimitierungen ausgeschlossen werden (vgl. Abschnitt 12.12).

## 3.2 Charakterisierungsmethoden

### Elementanalyse

Die elementare Zusammensetzung der Feststoffe wurde über Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (WD-RFA) mit einem PIONEER S4 (Bruker AXS) bestimmt. Die Proben wurden mit Lithiumtetraborat A1000 in einem Schmelzofen aufgeschmolzen und anschließend als Schmelztablette in eine Matrize abgegossen. Ebenso wurden Schmelztabletten mit mindestens vier verschiedenen Standardkonzentrationen für jedes Element hergestellt. Die Konzentration der Elemente in den Schmelztabletten der Proben wurden gegen die Schmelztabletten der Kalibration gemessen und ausgewertet. Die elementare Zusammensetzung von Flüssigkeiten wurde über Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) mit einem iCAP DUO 7600 (Thermo-Fisher Scientific) gemessen.

### Tieftemperatur-Stickstoff-Adsorption

Über Tieftemperatur-Stickstoff-Adsorption wurde die massenbezogene spezifische Oberfläche  $A_{BET}$  aller Katalysatoren vor und nach den Versuchen nach Brunauer Emmet und Teller (BET-Methode) bestimmt. Über die spezifische Oberfläche der Katalysatoren kann die Aktivität verschiedener Katalysatoren untereinander verglichen werden.

### Quecksilberporosimetrie

Die hydrodynamische Porosität  $\epsilon$  sowie der mittlere Porendurchmesser  $d_m$  wurden mittels Quecksilberporosimetrie ermittelt. Des Weiteren konnte die Dichte  $\rho$  der Katalysatoren über Hg-Poro berechnet werden. Der Porendurchmesser diente vorrangig zur Abschätzung von Stofftransportlimitierungen.

#### Röntgendiffraktometrie

Zur Identifikation und quantitativer Bestimmung unterschiedlicher Katalysatorphasen wurde Röntgendiffraktometrie angewandt. Die Röntgendiffraktometrie wurde mit einem D8 Advance Diffraktometer von Bruker durchgeführt. Das Gerät ist mit einem LynxEye XD Detektor ausgestattet. Die Messparameter sind in Tabelle 3.1 dargestellt. Zur Auswertung wurde die Software DIFFRAC.SUITE EVA (Version 5.1) von Bruker verwendet. Zum Ausgleich von sogenannten Höhenfehlern wurde den Proben Corund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) als Referenz beigemischt.

Tabelle 3.1: Verwendete Messparameter für die Röntgendiffraktometrie.

Parameter	Wert
Messbereich /°	5-95
Schrittweite /°	0,015
Verweilzeit pro Schritt /s	5
Probenrotation /min <sup>-1</sup>	15
Strahlung /-	Cu $k\alpha$

Unter Annahme einer konstanten Elektronendichte aller auftretenden Kristallphasen kann die Phasenzusammensetzung der Katalysatoren durch Integration und Zuordnung der jeweiligen Peaks grob abgeschätzt werden. Der jeweilige Phasenanteil in m.-% entspricht dabei dem Flächen-Verhältnis der entsprechenden Kristallphase zur kristallinen Gesamtfläche. Aus dem amorphen Untergrund kann außerdem der Amorphanteil der Proben berechnet werden. In den Ergebnissen dieser Arbeit werden die Kristallphasen jeweils getrennt vom Amorphanteil angegeben und Kristallphasenanteile immer auf den kristallinen Katalysatoranteil bezogen. Diese Darstellung beruht auf der Überlegung, dass der amorphe Untergrund eine Unbekannte ist, die keine Rückschlüsse auf katalytische Eigenschaften zulässt.

#### Rasterelektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der Beschaffenheit der Katalysatoroberflächen wurde Rasterelektronenmikroskopie genutzt. Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (REM) wurden mit einem LEO1530 (Zeiss) mit verbauter Gemini-Säule durchgeführt, um Oberflächen-Nahaufnahmen der Katalysatorproben zu erhalten. Das Gerät verfügt über einen Sekundärelektronen- und einen Inlens-Detektor. Die Proben wurden mit 5nm Kohlenstoff beschichtet, um deren elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen.

### **Transmissionselektronenmikroskopie**

Um nicht nur Oberflächen-, sondern auch Querschnittsaufnahmen der Katalysatoren zu erhalten, wurde Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) angewendet. Bei der TEM wurde ein high angle annular dark field Verfahren (HAADF) verwendet. Zusätzlich konnte die elementare Zusammensetzung der Proben über energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmt werden. Bei dem Gerät handelte es sich um ein FEI OSIRIS Mikroskop (ChemisTEM), welches bei 200 kV Beschleunigungsspannung betrieben wurde. Die Proben wurden mit einem Gatan G1-Epoxy vermischt. Nach dem Aushärten wurde eine TEM-Lamelle über einen Ionenstrahl (focused ion-beam: FIB) aus der Probe geschnitten. Abbildung 12.2 im Anhang veranschaulicht dieses Präparationsverfahren.

### **ATR FT-IR-Spektroskopie**

Die abgeschwächte Totalreflexion Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie (ATR FT-IR) wurde mit einem TENSOR 27 (Bruker), welches über eine Diamant-ATR-Einheit verfügte (PLATINUM ATR), durchgeführt. Die Basislinienkorrektur der IR-Spektren erfolgte mit der Software OPUS der Firma Bruker. Zur besseren qualitativen Vergleichbarkeit der IR-Spektren untereinander wurde jede Probe mehrfach gemessen und ein Mittelwert gebildet. IR-Spektroskopie bietet eine zusätzliche Möglichkeit, um Heteropolysäuren zu identifizieren. Zudem kann die Auslagerung von Strukturwasser aus dem Keggin-Cluster über IR-Spektroskopie beobachtet werden.

### 3.3 Versuchsaufbau

Für die reaktionstechnischen Messungen wurde eine Versuchsanlage neu entworfen und aufgebaut. Der Aufbau der Anlage lässt sich in die Abschnitte Dosierung, Verdampfer, Reaktoren, Nachverbrennung und Analytik einteilen. In Abbildung 3.2 ist ein vereinfachtes Fließbild der Versuchsanlage dargestellt. Abbildung 12.4 im Anhang zeigt ein detailliertes Fließschema.

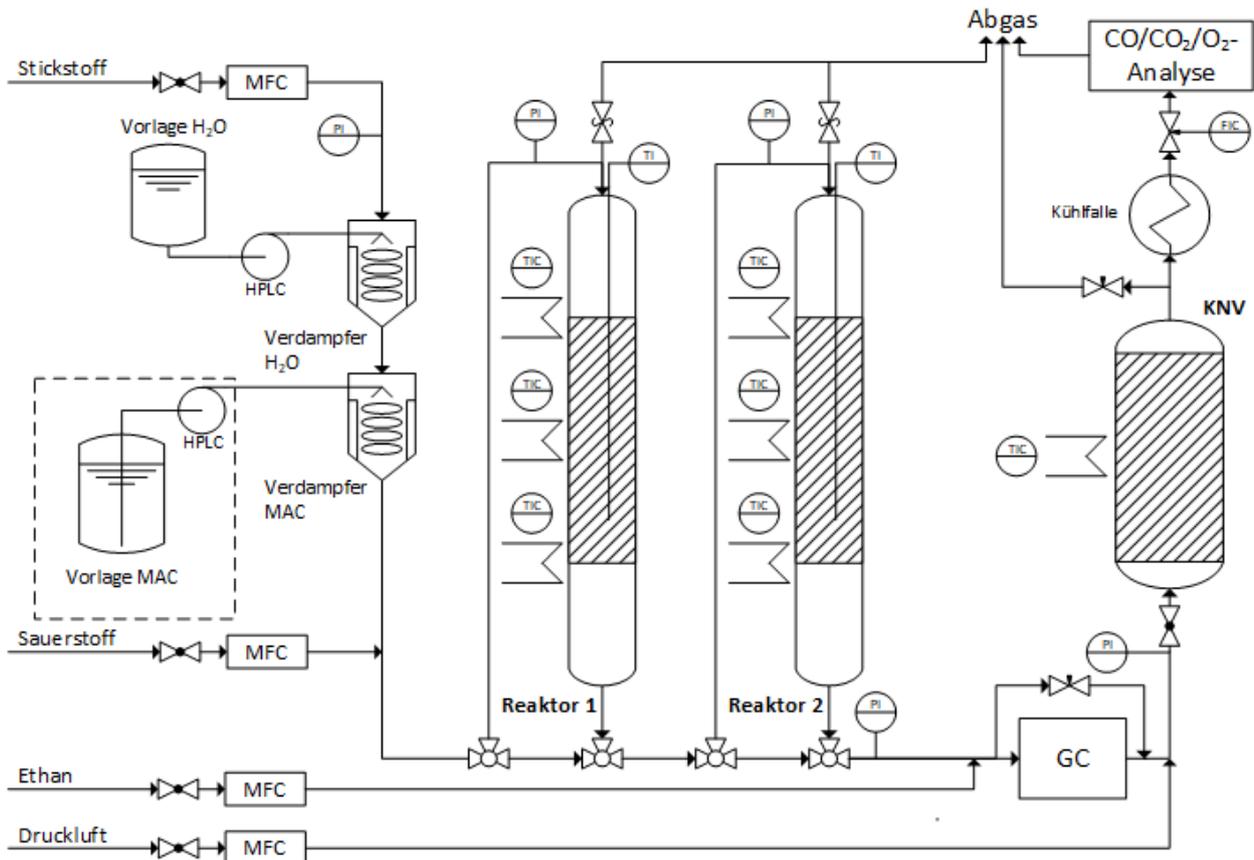


Abbildung 3.2: Vereinfachtes Fließbild der Versuchsanlage mit zwei kontinuierlich betriebenen Integralreaktoren. Massendurchflussregler, MFC; HPLC-Pumpen, HPLC; Gaschromatograph, GC; Katalytischer Nachverbrenner, KNV.

#### 3.3.1 Dosierung der Edukte

Die Dosierung der verwendeten Gase erfolgte über thermische Massendurchflussregler (MFC, Brooks). Zunächst wurde Stickstoff (>99,996 %, Air Liquide) dosiert. Demineralisiertes Wasser wurde über eine HPLC-Pumpe (Bischoff 3350) in den Wasser-Verdampfer gepumpt. Das flüssige Methacrolein (BASF SE, >95 %) wurde auf ca. 0 °C temperiert in einem gekühlten

Vorlagebehälter gelagert, um dessen Polymerisation im flüssigen Aggregatzustand zu verhindern. MAC wurde über eine zweite HPLC-Pumpe (Bischoff 3350) durch eine 6 Meter lange Edelstahlkapillare (Außendurchmesser 1/16", Innendurchmesser 0,57 mm), welche ebenfalls auf ca. 0 °C temperiert war, in den Methacroleinverdampfer gefördert. Die MAC-Zuleitung konnte optional mit Aceton gespült werden. Dabei wurde der geringe Durchmesser der Zuleitung bewusst gewählt, um die Totzeit beim Wechsel zwischen MAC und Aceton möglichst gering zu halten. Sauerstoff (>99,999 %, Air Liquide) wurde erst nach Methacrolein zugegeben, da Methacrolein beim Anfahren mit dem Sauerstoff im Verdampfer ein zündfähiges Gemisch bilden könnte. Der Gesamtvolumenstrom wurde je nach Betriebspunkt und Katalysator(menge) zwischen 250-1500 mL<sub>N</sub>·min<sup>-1</sup> variiert. Sämtliche Rohrleitungen hinter dem Methacrolein-Verdampfer waren auf mindestens 200 °C temperiert, um eine Polymerisation des Methacroleins und der Reaktionsprodukte zu verhindern bzw. möglichst einzudämmen.

### 3.3.2 Verdampfer

Zur Verdampfung von Methacrolein und Wasser wurden zwei in Reihe geschaltete baugleiche Verdampfer eingesetzt, die in Abbildung 3.3 schematisch gezeigt werden. Die Verdampfer wurden aus einer 6 Meter langen Wendel (Ø 90 mm) Edelstahlrohr (3/4") gefertigt. Die Beheizung erfolgte über eine analog geregelte Heizschnur, die zwischen die Rohrwendeln gewickelt wurde. Eine gleichmäßige Wasserverdampfung ist wegen der hohen Wärmekapazität und hohen Verdampfungsenthalpie des Wassers relativ anspruchsvoll zu realisieren. So neigen Wasserverdampfer oft zu pulsierendem Verhalten. Für eine bestmögliche Verdampfung des Wassers wurde dieses über eine Edelstahlkapillare (Außendurchmesser 1/16", Innendurchmesser 0,1 mm), welche an die Rohrwand des Verdampfers gedrückt wurde, dosiert. Dadurch bildet sich ein Film auf der Innenoberfläche des Verdampfers, der über die Wendeln gleichmäßig nach unten glitt und dabei pulsationsfrei verdampfte. Um eine gleichmäßige Verdampfung des Methacroleins zu ermöglichen, wurde die Methacrolein-Zuleitung über einen Back-Pressure-Regulator (Vici JR-BPR2) auf über 30 bar Druck gehalten. Dadurch wurden durch den hohen Dampfdruck von Methacrolein gebildete Gasblasen so weit komprimiert, dass der Flüssigkeitsstrom mit konstanter Flussrate in den Verdampfer gefördert werden konnte. Die Beaufschlagung mit flüssigen MAC erfolgte durch eine 1/16-Zoll-Edelstahlleitung (Innendurchmesser 0,57 mm).

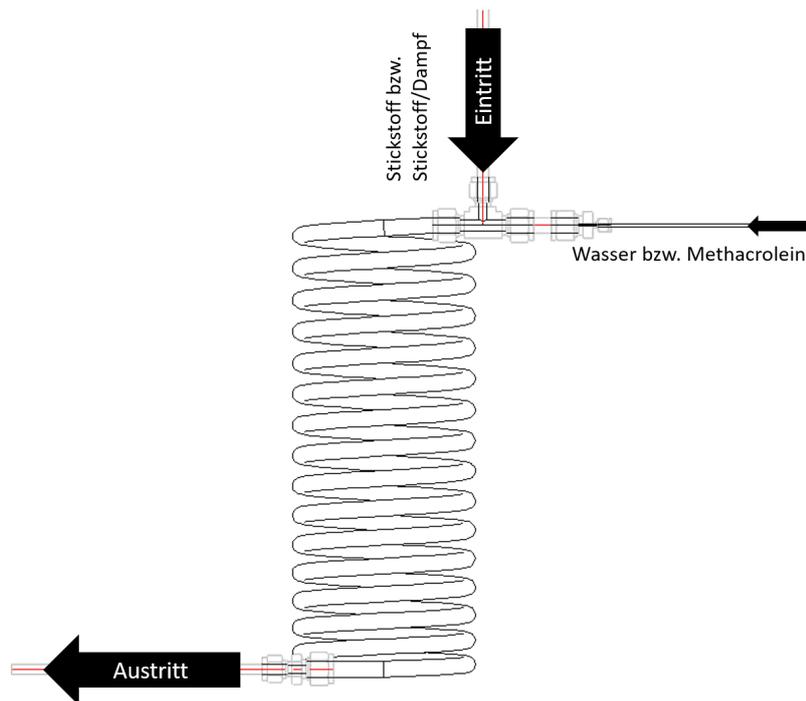


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung eines Verdampfers für Wasser bzw. Methacrolein. Eintritt der Gasphase oben (Stickstoff bzw. Stickstoff und Dampf), Eintritt der Flüssigphase rechts (Wasser bzw. Methacrolein) sowie Austritt unten.

### 3.3.3 Reaktoren

Die Versuchsanlage verfügte über zwei integralbetriebene Durchflussreaktoren (PFR) aus Edelstahl (Innendurchmesser 16 mm, Länge 350 mm), die über eine Bypass-Schaltung jeweils einzeln oder im Serienbetrieb gefahren werden konnten. Abbildung 3.4 zeigt eine schematische Darstellung eines Laborreaktors. Die Reaktoren wurden über drei individuell anpassbare Heizzonen temperiert. Über die obere und untere Heizzone konnte ein der Reaktionswärme entgegenwirkendes Temperaturprofil auf die Reaktorwand beaufschlagt werden, um ein isothermes Temperaturprofil in der Katalysatorschüttung zu realisieren. Die Isothermie der Reaktionszone wurde über ein axial verschiebbares Thermoelement (Typ K) sichergestellt. Am Einlauf der Reaktoren befand sich eine kleine Schicht Glaswolle, gefolgt von einer Zone aus inerten Siliciumcarbid-Partikeln ( $d_{Partikel} = 1$  mm, Länge = 10-13 cm). Das SiC diente als hydrodynamische - und thermische Einlaufzone für das Reaktionsgemisch. Die Einlaufzone wurde mit einer weiteren Schicht Glaswolle fixiert. Im Anschluss folgte die Katalysatorschüttung (Länge = 8 - 12 cm). Diese bestand im Massenverhältnis 1:1,5 aus Katalysatorpartikeln ( $d_{Partikel} = 0,71$  mm - 1,25 mm) und feinen Siliciumcarbid-Partikeln ( $d_{Partikel} = 0,2$  mm). Beim Befüllen der Reaktoren wurde abwechselnd Katalysator und SiC in den Reaktor ge-

füllt, sodass das SiC in die Hohlräume der Katalysatorschüttung rieseln konnte. Das feine SiC verbessert die Wärmeleitfähigkeit der Katalysatorschüttung und erleichterte das Einstellen eines isothermen Temperaturprofils. Danach folgte eine weitere Glaswollschicht, eine weitere Schüttung aus SiC ( $d_{\text{Partikel}} = 1 \text{ mm}$ , Länge = 10-13 cm) und eine abschließende Schicht Glaswolle. Zur Druckregelung diente ein Nadelventil, wobei der Reaktordruck auf 1,5 bar (absolut) eingestellt wurde.

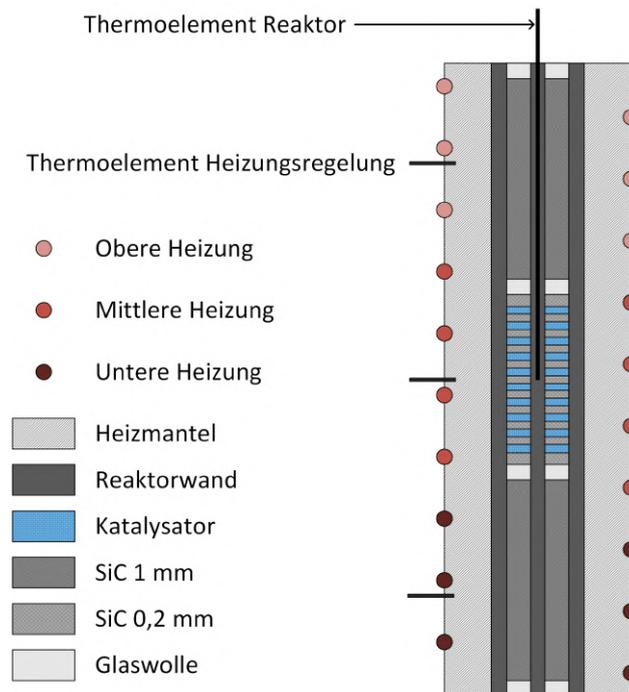


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung eines mit Katalysator gefüllten Laborreaktors inkl. axial verschiebbarem Thermoelement. Schichtweise aufgebautes Festbett aus Katalysator in blau sowie feinem Siliciumcarbid (0,2 mm) in hellgrau. Mit Glaswolle (weiß) separierte Einlauf- und Auslaufzone aus grobem Siliciumcarbid (1 mm) in dunkelgrau. Heizmantel hellgrau schraffiert inkl. drei strukturiert gewickelter Heizkreise in Brauntönen.

### 3.3.4 Analytik

Nach den Reaktoren wurde dem Produktstrom der interne Standard Ethan zudosiert und ein Teil des Gasstroms durch die Probenschleifen des Gaschromatographen (GC) geleitet. Der GC verfügte über einen Flammionisationsdetektor (FID) zur Messung der organischen Gaskomponenten sowie einen WLD zur Detektion von  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und Wasser. Abschnitt 12.8 beschreibt die GC-Analytik im Detail. Im Anschluss wurde der Gasstrom durch den katalytischen Nachverbrenner (KNV) geleitet und totaloxidiert. Ein Teil des Abgasstroms passierte danach eine Kühlfalle, wobei durch die Totaloxidation entstandener Wasser-

dampf auskondensierte. Der wasserfreie Gasstrom wurde durch ein nichtdispersives Infrarot-Spektrometer (Uras 26, AO2020, ABB) zum Nachweis von CO und CO<sub>2</sub> sowie einen Paramagnetischen Sensor (Magnos 206, AO2020, ABB) zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts geführt. Durch die Erfassung von CO, CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> konnte die vollständige Umsetzung aller Reaktionsgase sichergestellt und damit die Kohlenstoffbilanz der Versuchsanlage geschlossen werden. Ferner konnten Undichten detektiert sowie die Stationarität des Prozesses überwacht werden.

#### 3.3.5 Katalytischer Nachverbrenner

Im katalytischen Nachverbrenner wurden alle im Produktgasstrom enthaltenen organischen Verbindungen unter Zugabe von Druckluft (15000 mL<sub>N</sub>/min) bei 480 °C vollständig zu CO<sub>2</sub> umgesetzt. Er besteht aus einem Edelstahlrohr und ist mit einem kugelförmigen ( $d_{Kugel} = 2 - 4$  mm) Katalysator (PuriStar R 0-20/13, 0,13 m.-% Pd, BASF SE) gefüllt. Ein Teil des Abgasstromes wurde zu dem Infrarot-Spektrometer geleitet. Der Großteil entwich in die Umgebung.

#### 3.3.6 Anlagensteuerung

Die Steuerung der Versuchsanlage erfolgte über ein BUS-System der Firma Beckhoff, welches mit der dazugehörigen Software TwinCAT 3 durch einen Anlagen-PC angesteuert wurde. Auf dem Anlagenrechner wurde die Software Labview 2016 genutzt, um die Regelung und Prozessüberwachung der Anlage zu realisieren. Wegen der teilweise mehrtägigen Formierungsdauer der Katalysatoren sowie mehrtägiger Versuchsdauer musste die Anlage über Nacht und zusätzlich am Wochenende laufen. Diese Betriebsweise erforderte aufwändige Sicherheitsvorkehrungen sowie eine intelligente Anlagensteuerung. Neben einer umfangreichen Sicherheitsprogrammierung verfügte die Anlagensteuerung auch über automatisierte, arbeitserleichternde Abläufe. Dazu zählten z.B. eine automatische Hochheiz- und Abkühlsteuerung der Heizzonen, eine automatische Temperaturregelung für die Reaktoren sowie eine automatisierte Anfahr- und Abfahroutine für den Methacrolein- und Wasser-Verdampfer. Die Anlage wurde mit einem GSM-Modul ausgerüstet, über welches sie per SMS Befehle entgegennehmen und bei Störungen alarmieren konnte. So war es beispielsweise möglich, die Anlage aus der Ferne notzuspülen, Versuche abzufahren, Reaktoren an- und auszuschalten, Reaktoren zu bypassen und deren Temperatur anzupassen sowie sämtliche Überwachungsvorkehrungen individuell zu aktivieren und zu deaktivieren. Die Authentifizierung erfolgte dabei über die Mobilfunknummer. Darüber hinaus konnte die

Anlagensteuerung die Explosionsgrenze des dosierten Gasgemisches in Luft berechnen (vgl. Abschnitt 12.11) und somit erkennen, ob eine Nutzereingabe ein zündfähiges Gasgemisch im KNV erzeugen würde. Hierbei verweigerte sie unter Angabe eines zulässigen Grenzwertes die Eingabe.

Um eine permanente Kommunikation zwischen dem Schaltschrank und dem Anlagenrechner sicherzustellen, wurde ein Watchdog-Modul in den Schaltschrank integriert. Dieses empfing fortlaufend ein on/off-Toggle-Signal von der Anlagensteuerung und sendete ebenso eine on/off-Toggle-Antwort zurück. Sofern eines der beiden Enden einen Verbindungsabbruch feststellte, wurde die Anlage notabgeschaltet. Dabei wurde eine Stickstoff-Notspülung von  $1500 \text{ mL}_N \cdot \text{min}^{-1}$  aktiviert, alle anderen Gaszufuhren geschlossen und die Heizungen abgeschaltet. Dadurch konnten ernste Schäden, wie z.B. das unkontrollierte Aufheizen der Anlage oder eine Polymerisation von MAC/MAA in den Rohrleitungen der Anlage verhindert werden. Für einen sicheren Anlagenbetrieb wurde neben dem Watchdog eine automatisierte Fehlererkennung zur Überwachung der Anlage programmiert. Die Fehlererkennung differenzierte zwischen kritischen Störungen und allgemeinen Betriebsstörungen. Kritische Störungen bedingten einen sofortigen Versuchsabbruch oder gar eine Notabschaltung der Versuchsanlage. Allgemeine Betriebsstörungen verhinderten die Fortführung des Versuches, gestatteten jedoch ein langsames Abfahren der Anlage. Sämtliche Störungen wurden dem Anlagenfahrer über das GSM-Modul per SMS auf sein Mobiltelefon gemeldet. Eine Übersicht der detektierbaren Störungen findet sich in Tabelle 3.2.

Abbildung 3.5 zeigt eine schematische Abbildung der Anlagenüberwachung. Die Überwachung konnte dabei in zwei Modi ausgeführt werden: dem *Anwesend*-Modus, bei dem die Anlage von einem Nutzer vor Ort bedient wurde, sowie dem *Abwesend*-Modus, in dem die Anlage selbstständig fuhr, ohne dass ein Nutzer vor Ort war. Zudem konnte die Anlagenüberwachung zu Test- und Wartungszwecken vollständig deaktiviert werden. Beim Auftreten einer Störung wurde zunächst unterschieden, ob eine kritische oder allgemeine Störung aufgetreten ist.

Trat eine kritische Störung auf, erfolgte zunächst eine Abfrage, ob die Anlage im *Anwesend*-Modus oder im *Abwesend*-Modus fuhr. Sofern sie im *Anwesend*-Modus betrieben wurde, wurde zunächst die zulässige Maximaldauer eines kritischen Alarmes  $t_{A,Krit}$  abgewartet, um dem Nutzer die Möglichkeit zur Reaktion einzuräumen. War die auf 60 Sekunden gesetzte Alarmdauer überschritten, erfolgte ein kritischer Shutdown. Befand sich die

Anlage bei Auftreten der Störung im selbstständigen *Abwesend*-Betrieb, erfolgte sofort ein kritischer Shutdown. Beim kritischen Shutdown wurden die MAC- und Wasser-Pumpe sofort abgeschaltet und ein Kugelhahn zwischen MAC-Vorlage und Anlage pneumatisch geschlossen. Alle Gasströme außer Druckluft und Stickstoff wurden auf Null gesetzt und der Stickstoffstrom um den Betrag der restlichen Feed-Gase ergänzt, sodass die Anlage samt Reaktoren ohne Druckstoß mit Stickstoff gespült wurde.

Handelte es sich um einen unkritischen Alarm, wurde ein konfigurierbarer Timer gestartet, der bei Erreichen der zulässigen Maximaldauer eines regulären Alarmes  $t_{A,Reg}$  einen erweiterten Shutdown triggerte. Auch wenn sich die Anlage im *Abwesend*-Modus befand, wurde zunächst der auf 180 Sekunden gesetzte Timer gestartet, damit der über SMS informierte Anlagenfahrer eventuell eingreifen konnte. Die erweiterte Shutdown-Routine ist in Abbildung 12.3 im Anhang dargestellt. Der erweiterte Shutdown der Anlage ermöglichte ein behutsames Herunterfahren der Verdampfer und gleichzeitig ein Spülen des MAC-Pumpenkopfes sowie der MAC-Zuleitung, um eine Beschädigung durch Polymerisation zu verhindern. Während der automatisierten Abfahr-Routine lief die Alarmerkennung weiter und leitete bei Auftreten einer kritischen Störung dennoch einen sofortigen Shutdown ein.

Tabelle 3.2: Detektierte Anlagenereignisse der automatisierten Anlagensteuerung. Einteilung in kritische Störungen und allgemeine Betriebsstörungen.

<b>Kritische Störung</b>
Ausfall N <sub>2</sub> /Druckluft-Versorgung
Ausfall Thermoelement zur Heizungssteuerung
Ausfall Watchdog
Fehlfunktion MAC-Pumpe
Kritischer Anlagen-Überdruck
Kritischer Druckabfall Druckluftversorgung
Kurzschluss elektrische Heizung
Undichte: MAC-Austritt
Temperaturabfall GC-Ventilbox
Temperaturabfall Heizzone
Thermischer Runaway in einem Reaktor
Übertemperatur Heizzone
Verbindungsabbruch MAC/H <sub>2</sub> O-Pumpe
<b>Allgemeine Betriebsstörung</b>
Ausfall O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> /C <sub>4</sub> -Versorgung
Druckabfall Anlagendruck
Druckabfall Druckluftversorgung
Druckanstieg Anlagendruck
Druckanstieg MAC-Pumpe
Fehlfunktion H <sub>2</sub> O-Pumpe
MAC-Kühlung ausgefallen

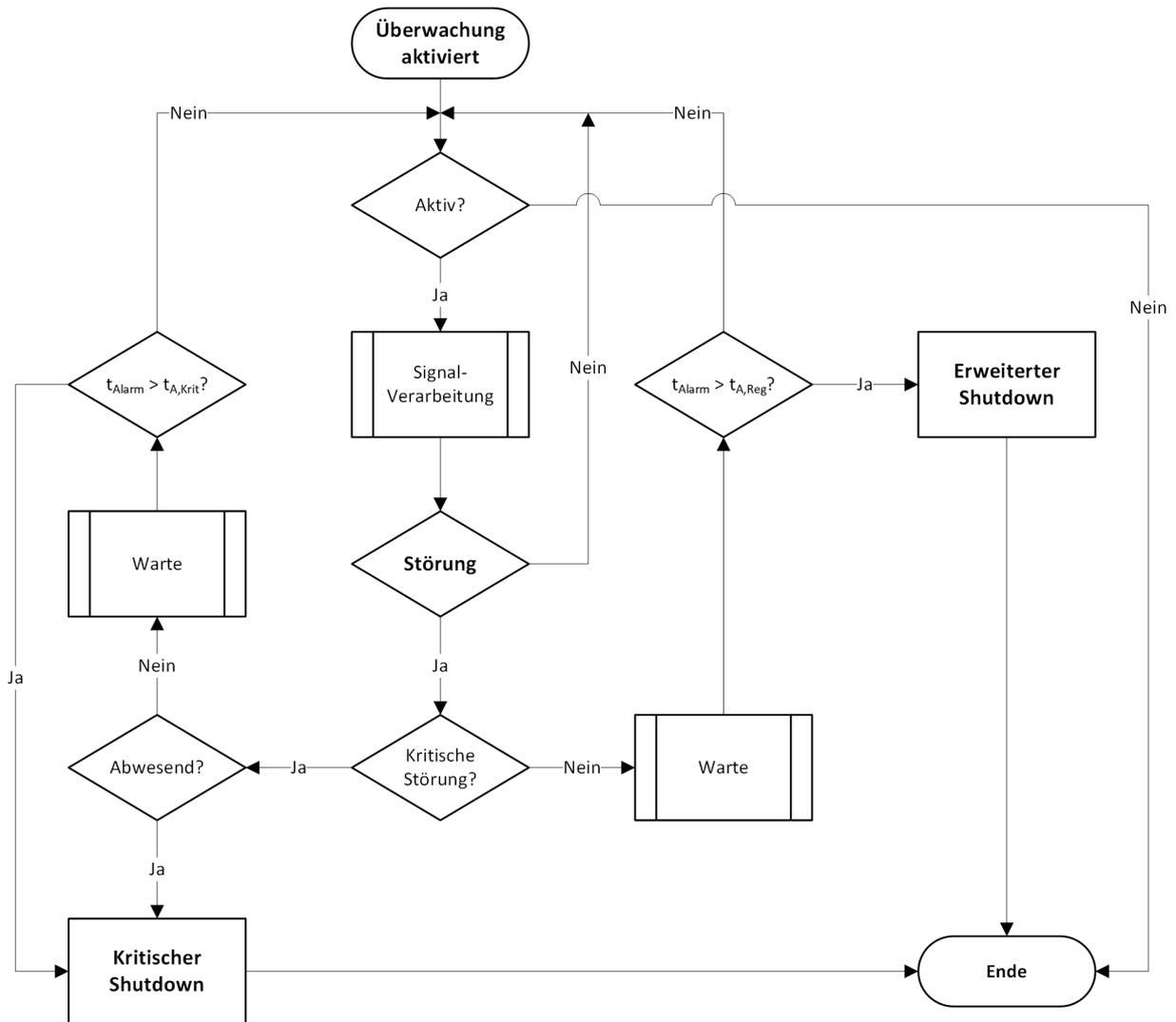


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Anlagenüberwachung. Fließschema der Erkennung und Differenzierung von Betriebsstörung inkl. Einleitung eines Shutdowns. Dauer seit Eintreten einer Störung bzw. eines Alarmes,  $t_{Alarm}$ ; Wartezeit zur Auslösung eines regulären Alarmes,  $t_{A,Reg}$ ; Wartezeit zur Auslösung eines kritischen Alarmes,  $t_{A,Krit}$ .

## 3.4 Versuchsdurchführung

Der Stickstoffstrom wurde entsprechend der angestrebten modifizierten Verweilzeit und Gaszusammensetzung eingestellt. Zunächst wurde Wasser verdampft. Sobald sich die Temperatur des Wasserverdampfers stabilisiert hatte, wurde Sauerstoff zugeführt und gleichzeitig Methacrolein verdampft. Der Anlagendruck vor den Verdampfern wurde mit dem Nadelventil hinter den Reaktoren auf 1,5 bar(a) eingestellt. Sobald sich das CO<sub>2</sub>-Signal nach dem Nachverbrenner im IR-Spektrometer stabilisiert hatte, wurde die Bypass-Messung im GC gestartet, um den Inlet-Strom der Reaktoren zu bestimmen. Wurden stationäre Werte aller Komponenten über den Gaschromatographen nachgewiesen, konnte auf die Reaktoren geschaltet werden. Diese wurden im Vorfeld auf 220 °C vorgeheizt und je nach modifizierter Verweilzeit einzeln oder in Serie geschaltet. Der mittlere Druck in den Katalysatorschüttungen wurde nach Hineinschalten der Reaktoren über das Nadelventil auf 1,5 bar(a) nachgestellt, da sich dieser bei Durchströmen der Reaktoren erhöht hatte. Anschließend wurden die Reaktoren auf Versuchstemperatur hochgeheizt. Dabei wurde über das axial verschiebbare Thermoelement sichergestellt, dass ein axialer Temperatur-Gradient im Katalysatorbett mit  $\Delta T \leq 2$  K vorlag. Falls erforderlich, wurden die obere und untere Heizzone der Reaktoren angepasst und der Druck bei Änderung auf 1,5 bar(a) nachjustiert. Sobald der Prozess stationär und die Reaktoren isotherm waren, wurde die GC-Messung zur Bestimmung der Produktstromzusammensetzung gestartet.

Die verwendeten Versuchsparameter sind in Tabelle 3.3 dargestellt. Dabei handelt es sich um industriennahe Versuchsbedingungen [48], um eine gute Vergleichbarkeit der katalytischen Wirksamkeit zum industriellen Maßstab zu gewährleisten. Da das Ziel dieser Arbeit ein Katalysatorscreening und keine Prozessstudie ist, wurde von einer Variation der Prozessparameter abgesehen. Trotzdem wurde die Temperatur sowie der Wasserhalt für vereinzelte Katalysatoren variiert, um eventuell auftretende Hotspots abzudecken. Die entsprechenden Ergebnisse sind im Anhang in Abschnitt 12.4 zu finden. Alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Katalysatoren zeigten ein Einlaufverhalten, wobei sich die Katalysatoraktivität innerhalb der ersten 100 h Time on Stream (TOS) bis zu einem (quasi)stationären Zustand verringerte. Lediglich die HPA<sub>eig</sub> benötigte knapp 300 h für diesen Prozess. Das Einlaufverhalten wird im Folgenden als *Formierung* und der erreichte stationäre Zustand als *formiert* bezeichnet.

Tabelle 3.3: Versuchsparameter für die durchgeführten reaktionstechnischen Messungen zur Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure.

Parameter	Bereich	Einheit
Temperatur	300-340	°C
Reaktordruck	1,5	bar
mod. Verweilzeit	500-4000	kg·s·m <sub>N</sub> <sup>-3</sup>
Katalysatormasse	10-20	g
MAC-Konzentration	3,4	Vol.-%
O <sub>2</sub> -Konzentration	6,8	Vol.-%
Wasser-Konzentration	21/40	Vol.-%
N <sub>2</sub> -Konzentration	Rest	Vol.-%

## 3.5 Versuchsauswertung

### Quantitative Auswertung

Die quantitative Analyse der im Gasstrom enthaltenen Stoffe erfolgte im Gaschromatographen (GC). Dadurch werden die Stoffströme  $\dot{n}_i$  zur Berechnung der nachfolgend erläuterten Größen erhalten. Eine genaue Beschreibung der Gasanalytik findet sich in Abschnitt 12.8.

### Modifizierte Verweilzeit

Für heterogen katalysierte Reaktionen ist es sinnvoll, eine auf die Katalysatormasse bezogene Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Reaktor zu nutzen. Die modifizierte Verweilzeit  $\tau_{mod}$  ist der Quotient aus verwendeter Katalysatormasse  $m_{Kat}$  und dem Volumenstrom des Reaktionsgemisches  $\dot{V}_N$  auf Normbedingungen (0 °C, 1,01325 bar) bezogen.

$$\tau_{mod} = \frac{m_{Kat}}{\dot{V}_N} \quad (3.1)$$

### Umsatz und Selektivität

Der Umsatz an Methacrolein  $X_{MAC}$  definiert sich wie folgt:

$$X_{MAC} = \frac{\dot{n}_{MAC,ein} - \dot{n}_{MAC,aus}}{\dot{n}_{MAC,ein}} \quad (3.2)$$

Hierbei ist  $\dot{n}_{MAC,ein}$  der Stoffmengenstrom an Methacrolein am Reaktoreintritt. Entsprechend ist der Austrittsstoffstrom aus dem Reaktor als  $\dot{n}_{MAC,aus}$  bezeichnet.

Die Reaktorselektivität  ${}^R S_{i,MAC}$  beschreibt das Verhältnis der entstandenen Komponente  $i$ , bezogen auf die abreagierte Menge Methacrolein. Bei organischen Verbindungen wird die Reaktorselektivität in der Regel auf die Menge des umgesetzten Kohlenstoffs normiert. Hierfür wird die Kohlenstoffzahl  $\gamma_i$  des entstandenen Produktes  $i$  auf die des Eduktes MAC  $\gamma_{MAC}$  bezogen.

$${}^R S_{i,MAC} = \frac{\gamma_i}{\gamma_{MAC}} \cdot \frac{\dot{n}_{i,aus} - \dot{n}_{i,ein}}{\dot{n}_{MAC,ein} - \dot{n}_{MAC,aus}} \quad (3.3)$$

Wegen der Massenerhaltung muss die Summe aller Einzelselektivitäten eins ergeben.

$$\sum_i {}^R S_{i,MAC} = \sum_i \frac{\gamma_i}{\gamma_{MAC}} \cdot \frac{\dot{n}_{i,aus} - \dot{n}_{i,ein}}{\dot{n}_{MAC,ein} - \dot{n}_{MAC,aus}} \stackrel{!}{=} 1 \quad (3.4)$$

Bei der Auswertung der Experimente hat sich jedoch gezeigt, dass die Summe aller Reaktorselektivitäten in der Regel bei 95 % lag. Andere Arbeiten machten ähnliche Feststellungen und begründeten diese Beobachtung durch unberücksichtigte Kohlenwasserstoffabbaufragmente von Methacrolein, die nicht vom Gaschromatographen detektiert werden können sowie durch die Entstehung von Koks [88]. Für eine bessere Vergleichbarkeit werden die Reaktorselektivitäten auf eins normiert. Dazu muss jede Reaktorselektivität der Komponente  $i$  durch die Summenselektivität geteilt werden.

$${}^R S_{i,MAC}^{norm} = \frac{{}^R S_{i,MAC}}{\sum {}^R S_{i,MAC}} \quad (3.5)$$

Diese Korrektur entspricht der Annahme, dass die beobachtete Abweichung sich nicht auf ein Produkt, sondern gleichermaßen gewichtet auf alle Produkte verteilt. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass in den im Folgenden gezeigten Ergebnissen immer die normierte Selektivität nach Gleichung 3.5 aufgetragen ist.

Die Ausbeute des Produktes  $i$ , bezogen auf Methacrolein ist das Produkt aus Umsatz von Methacrolein und Selektivität von Methacrolein zum Produkt  $i$ :

$$Y_{i,MAC} = {}^R S_{i,MAC} \cdot X_{MAC} = \frac{\gamma_i}{\gamma_{MAC}} \cdot \frac{\dot{n}_{i,aus} - \dot{n}_{i,ein}}{\dot{n}_{MAC,ein}} \quad (3.6)$$

#### Bestimmung des katalytischen Aktivitätskoeffizienten

Um die katalytische Aktivität der untersuchten Katalysatoren untereinander vergleichen zu können, wird der katalytische Aktivitätskoeffizient abgeschätzt.

Die Reaktoren der Versuchsanlage können als ideale stationäre Pfropfstromreaktoren betrachtet werden. Diese Annahme wurde ausführlich in Abschnitt 12.12 überprüft. Die Reaktorbilanz für das Edukt Methacrolein kann in der allgemeinen Form wie folgt dargestellt werden:

$$C_{MAC,0} \cdot \int_0^{X_{MAC}} \frac{dX_{MAC}}{-r_{m,MAC}} = \tau_{mod} \quad (3.7)$$

Darin stellt  $r_{m,MAC}$  die katalysatormassenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit von Methacrolein dar. Die relative Volumenänderung  $\epsilon$  des Gasstromes durch die chemische Reaktion muss dabei nicht berücksichtigt werden, was in Abschnitt 12.10 erläutert wird.

$$r_{m,MAC} = \frac{1}{m_{Kat}} \cdot \frac{dn_{MAC}}{dt} \quad (3.8)$$

Für einen Ansatz 1. Ordnung der Reaktionsgeschwindigkeit von MAC

$$r_{m,MAC} = k_m \cdot C_{MAC}^1 \quad (3.9)$$

ergibt sich nach Integration von Gleichung 3.7 eine Bestimmungsgleichung zur Ermittlung des massenbezogenen Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_m$ :

$$-\ln(1 - X_{MAC}) = k_m \cdot \tau_{mod} \quad (3.10)$$

Wird  $-\ln(1 - X_{MAC})$  über der modifizierten Verweilzeit  $\tau_{mod}$  aufgetragen, kann der massenbezogene Geschwindigkeitskoeffizient  $k_m$  aus der Steigung der Ausgleichsgeraden abgelesen werden, sofern die experimentellen Daten einem linearen Zusammenhang nach Gleichung 3.10 folgen. Im weiteren Verlauf wird die Größe  $k_m$  zum Vergleich von Katalysatoraktivitäten sowie für Abschätzungen/Berechnungen verwendet.

Darüber hinaus kann durch Division des massenbezogenen Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_m$  durch die spezifische Katalysatoroberfläche  $A_{BET}$  der flächenbezogene Geschwindigkeitskoeffizient bestimmt werden:

$$k_F = \frac{k_m}{A_{BET}} \quad (3.11)$$



## 4 Ergebnisse I: Charakterisierung der nicht modifizierten Katalysatoren

Der folgende Abschnitt thematisiert die physikalisch-chemische Charakterisierung der nicht modifizierten Katalysatoren. Dabei soll ein grundlegendes Verständnis erlangt werden, wie sich die drei Mischoxide untereinander sowie verglichen zu den HPAs unterscheiden, um später Rückschlüsse auf die ablaufenden Prozesse beim Dotieren ziehen zu können. Eine Charakterisierung der dotierten bzw. modifizierten Mischoxide folgt in Kapitel 6.

### 4.1 Elementanalyse

Die elementare Zusammensetzung der nicht modifizierten Mischoxide ist in Tabelle 4.1 dargestellt. Da sich die elementare Zusammensetzung der Katalysatoren durch die reaktionstechnischen Messungen nicht änderte, wird dabei auf eine Differenzierung zwischen frischem Zustand und Ausbauzustand verzichtet. Es wird deutlich, dass die Zusammensetzung der Katalysatoren über Verdampfungskristallisation (A-Katalysator und HPA) und Sprühtrocknung (B-Katalysator) präzise eingestellt werden kann. Die hydrothermal synthetisierte Katalysator (C-Katalysator) hingegen zeigt eine deutliche Abweichung zwischen der gemessenen und der eingewogenen Zusammensetzung. Dabei fallen sowohl der Vanadium- als auch Wolframanteil höher aus als angestrebt.

Tabelle 4.1: Elementare Zusammensetzung der nicht modifizierten Katalysatoren. Einwaage für die Präparation sowie die tatsächlich gemessene Zusammensetzung. Relative Stoffmengenanteile der Metalle und Phosphor im Katalysatorvolumen. Die Stoffmengenanteile der Mischoxide wurden zur besseren Vergleichbarkeit auf 8 Molybdän-Atome normiert.

Kat.	Einwaage	Gemessen
A	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1$	$\text{Mo}_8\text{V}_{1,94}\text{W}_{0,95}$
B	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}$	$\text{Mo}_8\text{V}_{2,02}\text{W}_{0,48}$
C	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}$	$\text{Mo}_8\text{V}_{2,34}\text{W}_{0,77}$
HPA <sub>eig</sub>	$\text{Mo}_{9,4}\text{V}_{1,4}\text{W}_{1,2}\text{Cs}_{1,25}\text{P}_1$	$\text{Mo}_{9,4}\text{V}_{1,43}\text{W}_{1,23}\text{Cs}_{1,22}\text{P}_{1,05}$

## 4.2 Röntgendiffraktometrie

Zur Charakterisierung der Kristallstruktur wurden die nicht modifizierten Katalysatoren über Röntgendiffraktometrie untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass sich die Kristallstruktur und Phasenanteile der Katalysatoren während der reaktionstechnischen Messungen nicht verändern. Es ist also davon auszugehen, dass die nicht modifizierten Katalysatoren über die Messdauer von bis zu 300 h TOS stabil vorliegen. Daher werden im Folgenden nur die Diffraktogramme der frischen Katalysatoren vor Einbau in die Versuchsanlage dargestellt. Tabelle 4.2 am Ende dieses Abschnitts zeigt eine Zusammenfassung der Kristallinität und Phasenanteile der untersuchten Katalysatoren.

### 4.2.1 Mischoxide

Abbildung 4.1 zeigt die Röntgendiffraktogramme des A-, B- und C-Katalysators. Bei dem A-Katalysator handelt es sich um eine weitgehend kristalline Struktur, die zum Großteil aus einer hexagonalen  $(\text{MoVW})\text{O}_3$ -Phase (h-Phase) besteht. Der verbreiterte Peak bei  $2\theta \approx 25,7^\circ$  resultiert aus der Überlagerung zweier kleinerer h-Phasen-Peaks. Etwa 21 m.-% der Probe sind röntgenamorph. Die kristalline Phase besteht neben der h-Phase (ca. 95 m.-%) in geringen Mengen aus orthorhombischem  $\text{MoO}_3$ . Dieses zeigt einen charakteristischen Reflex bei  $2\theta \approx 27,3^\circ$ . Der B-Katalysator weist einen höheren röntgenamorphen Anteil auf als der A-Katalysator. So beträgt der Amorphanteil des B-Katalysators ca. 32 m.-%. Der B-Katalysator besteht zu ungefähr gleichen Anteilen aus h-Phase (55 m.-%) und M1-Phase (45 m.-%), wobei die M1-Phase zum Großteil in ihrer amorphen Form aufzufinden ist. Der Anteil an trigonaler M1-Phase beträgt beim B-Katalysator weniger als 5 m.-%.

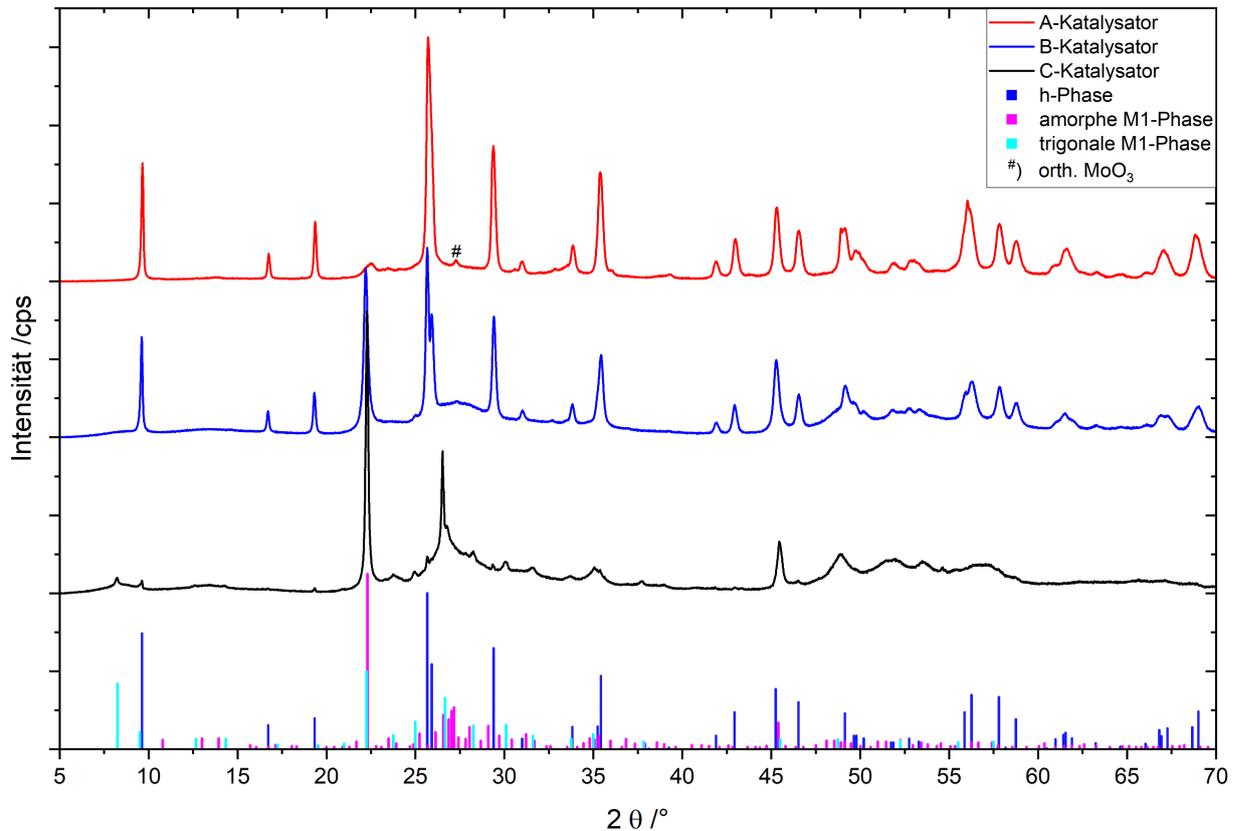


Abbildung 4.1: Diffraktogramme des A-, B- und C-Katalysators. Einheitslose Intensität in cps über dem zweifachen Beugungswinkel  $2\theta$  ( $\text{Cu } \alpha$ ) aufgetragen. Charakteristische XRD-Reflexe der h-Phase (blaue Balken), der amorphen M1-Phase (magentafarbene Balken) sowie der trigonalen M1-Phase (cyanfarbene Balken). Ein charakteristischer Peak von orthorhombischem  $\text{MoO}_3$  ist mit # markiert.

Der C-Katalysator weist mit etwa 42 m.-% den höchsten Amorphanteil unter den drei Mischoxiden auf. Dennoch sind ausgeprägte scharfe Peaks im Diffraktogramm zu erkennen. Bei dem C-Katalysator handelt es sich um eine Mischphase aus der amorphen M1-Phase und der trigonalen M1-Phase. Das Diffraktogramm des C-Katalysators stimmt größtenteils mit Diffraktogrammen der Arbeiten von Chen et al. überein, welche verschiedene Modifikationen der M1-Phase untersuchten [94]. Insgesamt ist der Anteil der amorphen- und trigonalen M1-Phase auf  $> 95$  m.-% des kristallinen Katalysatoranteils zu gewichten. Da keine Powder-Diffraction-Files (PDF) der M1-Phase gefunden wurden, kann keine Aussage darüber getroffen werden, in welchem Verhältnis die amorphe- und trigonale M1-Phase vorliegen. Entsprechend werden beide Phasen in Tabelle 4.2 als M1-Phase zusammengefasst. Darüber hinaus sind charakteristische Peaks der h-Phase in leichter Ausprägung zu erkennen. Die

h-Phase ist lediglich mit einem Massenanteil von  $< 5$  m.-% im kristallinen Katalysatoranteil vertreten.

### 4.2.2 Heteropolysäure

Das XRD-Diffraktogramm der selbst hergestellten  $\text{HPA}_{\text{eig}}$  ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die selbst präparierte Heteropolysäure  $\text{HPA}_{\text{eig}}$  weist eine sehr hohe Kristallinität auf, wobei der kristalline Katalysatoranteil zu annähernd 100 m.-% aus einer typischen Keggin-HPA-Phase (PDF 70-0129, Pn-3m - Raumgruppe 224) besteht. Die Kristallinität der HPA beträgt ungefähr 85 m.-%. Sämtliche Peaks des Diffraktogrammes werden durch das charakteristische HPA-Pattern abgedeckt (vgl. Unterabschnitt 2.3.1.7). Neben den scharfen HPA-Peaks lassen sich keine weiteren Kristallphasen im Diffraktogramm identifizieren.

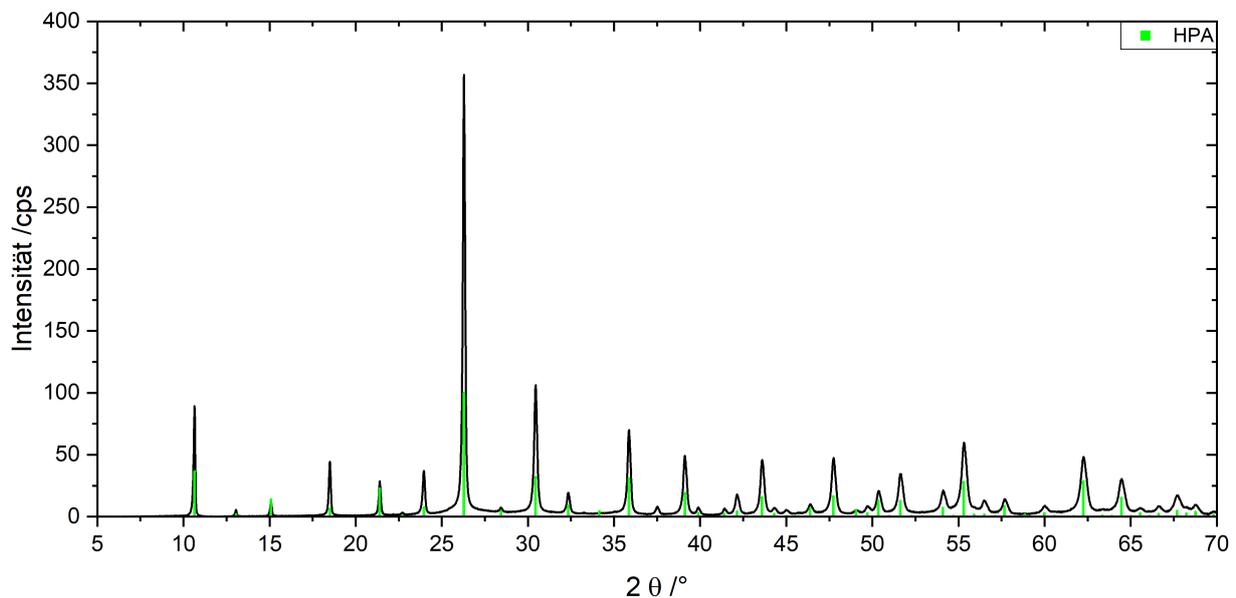


Abbildung 4.2: Diffraktogramm der selbst synthetisierten  $\text{HPA}_{\text{eig}}$ . Einheitslose Intensität in cps über dem zweifachen Beugungswinkel  $2\theta$  ( $\text{Cu } \alpha$ ) aufgetragen. Charakteristische XRD-Reflexe einer Keggin-HPA (grüne Balken).

Tabelle 4.2: Tabellarische Zusammenfassung der Kristallinität und der massenbezogenen Kristallphasenanteile des A-, B- und C-Katalysators sowie der selbst hergestellten HPA<sub>eig</sub>. Die massenbezogenen Kristallphasenanteile beziehen sich auf den kristallinen Katalysatoranteil.

<b>Kat</b>	<b>Kris.</b> /m.-%	<b>HPA</b> /m.-%	<b>h-Phase</b> /m.-%	<b>M1-Phase</b> /m.-%
A	78	0	>95	0
B	68	0	55	45
C	58	0	<5	>95
HPA <sub>eig</sub>	85	100	0	0

### 4.3 IR-Spektroskopie

Abbildung 4.3 zeigt das IR-Spektrum der selbst hergestellten HPA<sub>eig</sub> im frischen Zustand und im Ausbausezustand. In der Auftragung wurde die Absorbanz auf die charakteristische P-O-Bande bei  $1062\text{ cm}^{-1}$  normiert. Die IR-Spektren der HPA<sub>eig</sub> korrelieren mit den berichteten charakteristischen IR-Banden aus der Literatur (vgl. Unterabschnitt 2.3.1.7). Die Valenzschwingungs-IR-Banden der Keggin-Einheit sind jedoch teilweise zu kleineren Wellenzahlen verschoben als in der Literatur berichtet. Dennoch sind die einzelnen Schwingungen gut zu identifizieren:

- eine zentrale  $\nu$ -P-O<sub>z</sub>-Schwingung bei  $1062\text{ cm}^{-1}$
- eine terminale  $\nu$ -M=O<sub>t</sub>-Schwingung bei  $959\text{ cm}^{-1}$
- eine eckenverknüpfte  $\nu$ -M-O<sub>e</sub>-M-Schwingung bei  $860\text{ cm}^{-1}$
- eine kantenverknüpfte  $\nu$ -M-O<sub>k</sub>-M-Schwingung bei  $756\text{ cm}^{-1}$

Ergänzend zu den Ergebnissen der XRD lässt sich die Keggin-Struktur somit auch über IR bestätigen. Neben den Keggin-Banden findet sich außerdem die charakteristische Deformationsschwingungsbande von Strukturwasser bei ca.  $1414\text{ cm}^{-1}$ .

Das IR-Spektrum des Ausbausekatalysators in Abbildung 4.3 zeigt keine signifikanten Unterschiede zum frischen Zustand. Dieser wurde knapp 300 h TOS in der Versuchsanlage formiert und untersucht. Dabei ist zu erkennen, wie sich beim Ausbausekatalysator bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  die literaturbekannte Vanadylbande ausgeprägt hat (vgl. Unterabschnitt 2.3.1.7), welche durch austretendes Vanadium aus dem Keggin-Cluster entsteht und als eine aktive Spezies in der Oxidation von MAC zu MAA postuliert wird [71]. Die charakteristischen Keggin-Banden

sowie die Strukturwasser-Bande bei  $1414\text{ cm}^{-1}$  liegen im frischen und formierten Katalysatorzustand praktisch unverändert vor. Dies bestätigt die Stabilität der Keggin-Struktur über einen Versuchszeitraum von 300 h TOS, wobei kein Verlust von Strukturwasser stattgefunden hat.

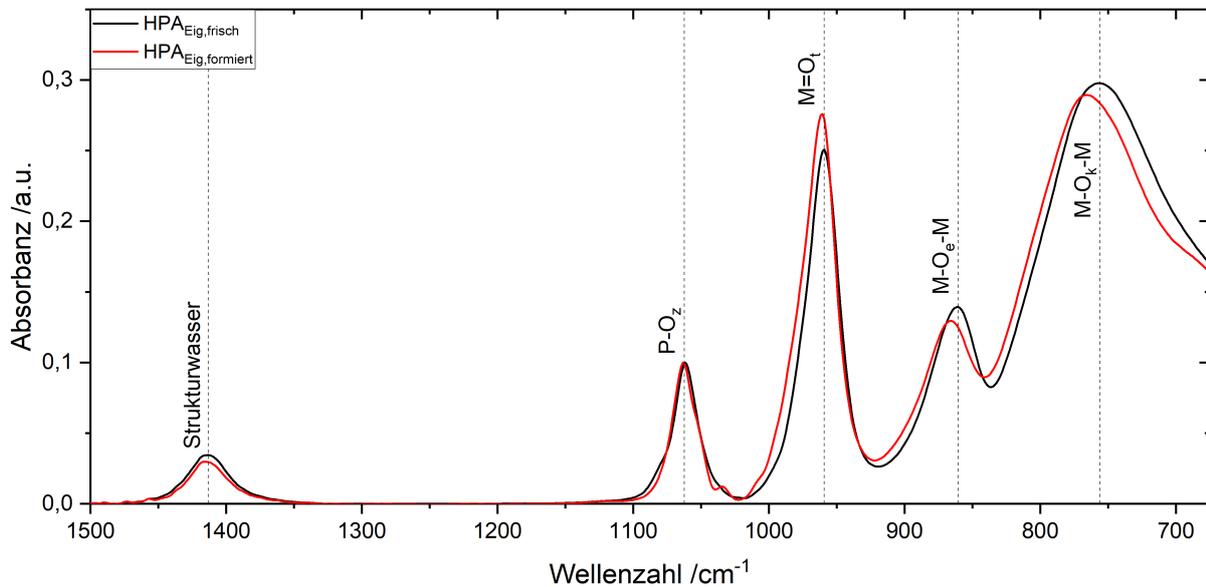


Abbildung 4.3: IR-Spektrum der selbst hergestellten  $\text{HPA}_{\text{eig}}$  im frischen - und Ausbauzustand. Absorbanz über der Wellenzahl aufgetragen. Phosphoratom P, Übergangsmetallatom M, Zentrales Sauerstoffatom  $\text{O}_z$ , terminales Sauerstoffatom  $\text{O}_t$ , eckenverknüpftes Sauerstoffatom  $\text{O}_e$ , kantenverknüpftes Sauerstoffatom  $\text{O}_k$ . Die Auftragung ist auf die Höhe der Keggin-P-O-Bande bei  $1062\text{ cm}^{-1}$  normiert.

Auch die reinen Mischoxid-Katalysatoren wurden über IR-Spektroskopie charakterisiert (siehe Abbildung 12.6 im Anhang). Wie jedoch bereits von Krauß beobachtet, überlappen sämtliche Metall-Sauerstoff-Schwingungsbanden im Bereich unter  $1000\text{ cm}^{-1}$  [76], weswegen eine Auswertung der Daten nicht zweckmäßig ist.

## 4.4 Spezifische Oberfläche und Porenstruktur

Tabelle 6.6 zeigt die spezifische Oberfläche, die Porosität und die Porenradien der nicht modifizierten Katalysatoren im frischen und gebrauchten Zustand. Dabei lässt sich beobachten, dass sich bei allen Katalysatoren sowohl die spezifische Oberfläche als auch der mittlere Porendurchmesser zwischen frischem und gebrauchtem Zustand reduzieren. Besonders signifikant ist der Effekt bei  $\text{HPA}_{\text{eig}}$ , wobei sich die spezifische Oberfläche knapp um den Faktor 20 reduzierte. Die BET-Messung der frischen  $\text{HPA}_{\text{eig}}$  deutet auf einen großen Anteil an Mi-

kroporen hin, was die hohe spezifische Oberfläche erklärt. Der Ausbaukatalysator der  $\text{HPA}_{\text{eig}}$  hingegen weist keine Mikroporen auf. Der C-Katalysator weist mit ca.  $26 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  nach Reaktion die höchste spezifische Oberfläche unter den Mischoxiden auf, gefolgt von Katalysator B mit ca.  $21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und Katalysator A mit ca.  $12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Tabelle 4.3: Spezifische Oberflächen, mediale Porenradien sowie die Porosität der Katalysatoren im frischen Zustand und im Ausbaurzustand.

<b>Kat</b>	$\mathbf{A}_{BET,ein}$ / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\mathbf{A}_{BET,aus}$ / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\mathbf{d}_{p,ein}$ /nm	$\mathbf{d}_{p,aus}$ /nm	$\epsilon_{Kat,ein}$ /%	$\epsilon_{Kat,aus}$ /%
<b>A</b>	12,0	11,6	349,9	202,3	43,3	44,1
<b>B</b>	20,8	20,6	161,0	110,2	50,1	48,9
<b>C</b>	32,1	25,8	53,1	43,6	25,6	33,7
<b>HPA<sub>ind</sub></b>	5,1	3,3	406,7	199,5	32,7	32,1
<b>HPA<sub>eig</sub></b>	107,5	5,5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.



# 5 Ergebnisse II: Reaktionstechnische Messungen - Nicht modifizierte Katalysatoren

In diesem Kapitel wird die katalytische Wirksamkeit der Mischoxide in Abhängigkeit ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften untersucht sowie die katalytische Wirksamkeit der Heteropolysäure mit den Mischoxiden verglichen. Alle folgenden Versuche dieses Kapitels wurden bei einer Temperatur von 300 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-% O<sub>2</sub> und einer Wasserkonzentration von 21 Vol.-% durchgeführt. Es zeigte sich, dass alle Katalysatoren zu Beginn der Versuche eine Einlaufphase (Formierung) durchliefen, bei der sich die Katalysatoraktivität leicht reduzierte. Die dargestellten Ergebnisse zeigen die katalytische Wirksamkeit nach abgeschlossener Formierung. Das Formierungsverhalten der unterschiedlichen Katalysatoren ist im Anhang in Abschnitt 12.7 dokumentiert.

## 5.1 Heteropolysäuren

Abbildung 5.1 zeigt den Umsatz an Methacrolein über der modifizierten Verweilzeit (links) sowie die Selektivität zu MAA, CO<sub>x</sub> und Essigsäure über dem Umsatz an Methacrolein (rechts) für die industrielle HPA<sub>ind</sub> und die eigens präparierte HPA<sub>eig</sub>. Dabei dient die HPA<sub>ind</sub> als Referenz für die katalytische Wirksamkeit aktueller technischer Katalysatoren in der Oxidation von MAC zu MAA, während die HPA<sub>eig</sub> als MoVW-HPA einen direkteren Vergleich zu den Mischoxid-Katalysatoren ermöglichen soll. Beim Vergleichen der beiden HPAs wird sofort ersichtlich, dass die HPA<sub>ind</sub> deutlich aktiver und MAA-selektiver als die eigens präparierte HPA ist. So beträgt abgeschätzte massenspezifische Geschwindigkeitskoeffizient  $k_m$  der HPA<sub>ind</sub> in etwa das Vierfache des  $k_m$ -Wertes von HPA<sub>eig</sub> (vgl. Tabelle 5.1). Die MAA-Selektivität der HPA<sub>ind</sub> liegt bis zu einem MAC-Umsatz von 80 % stets über 80 %. Bei höheren Umsätzen werden die unerwünschten Nebenprodukte Essigsäure und Kohlen-

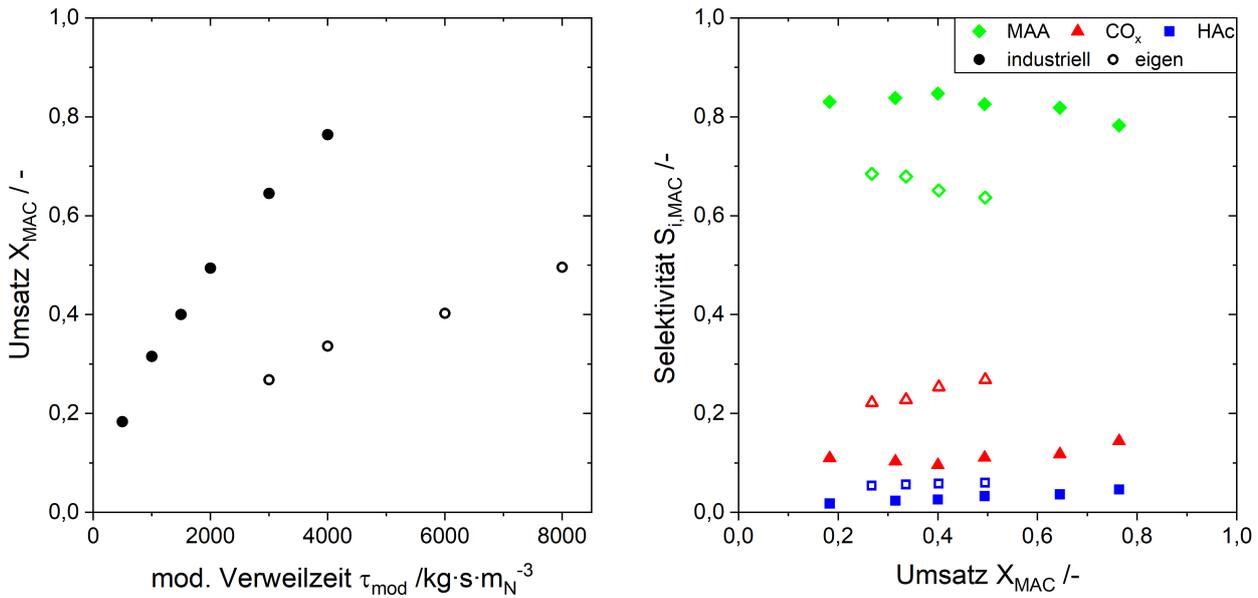


Abbildung 5.1: Katalytische Wirksamkeit der industriellen  $\text{HPA}_{ind}$  (ausgefüllte Symbole) und der eigens hergestellten  $\text{HPA}_{eig}$  (umrahmte Symbole) bei 300 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-%  $\text{O}_2$  und 21 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ . Links: Umsatz an Methacrolein über der normbezogenen modifizierten Verweilzeit. Rechts: Selektivität zu MAA,  $\text{CO}_x$  und Essigsäure über dem Umsatz an Methacrolein.

stoffoxide in geringfügig höherem Maße gebildet. Etwaige Umsatz-Selektivitäts-Verläufe sind typisch für eine industriell eingesetzte Heteropolysäure und werden auch in anderen Arbeiten berichtet [3, 12, 48].  $\text{HPA}_{eig}$  erreicht eine weitaus geringere MAA-Selektivität. Gleichzeitig bildet die  $\text{HPA}_{eig}$  deutlich mehr unerwünschte Nebenprodukte als  $\text{HPA}_{ind}$ , wobei sich die Selektivitäten zu  $\text{CO}_x$  und Essigsäure verglichen mit der  $\text{HPA}_{ind}$  in etwa verdoppelt haben.

Die schlechteren katalytischen Eigenschaften der  $\text{HPA}_{eig}$  lassen sich durch ihre Übergangsmetall-Zusammensetzung erklären. Es ist bekannt, dass wolframhaltige Heteropolysäuren eine niedrigere MAA-Selektivität aufweisen als MoV-HPAs. Zudem entspricht das Mo:V-Verhältnis der eigenen HPA mit 9,4:1,4 nicht dem optimalen Verhältnis 11:1 der  $\text{HPA}_{ind}$ , was sich ebenfalls negativ auf die MAA-Selektivität auswirkt. [65, 68] Die niedrige Aktivität der  $\text{HPA}_{eig}$  ist ebenfalls auf Wolfram zurückzuführen. Dürr stellte in ihrer Dissertation eine drastische Aktivitätsabnahme in der partiellen Oxidation von Methacrolein an Heteropolysäuren mit zunehmendem Wolframgehalt fest [68].

## 5.2 Mischoxide

In Abbildung 5.2 ist die katalytische Wirksamkeit des A-, B- und C-Katalysators dargestellt. Wie auch bei der Heteropolysäure bilden die drei Mischoxid-Katalysatoren hauptsächlich MAA,  $\text{CO}_x$  und Essigsäure. Darüber hinaus werden weitere Nebenprodukte - vor allem Aceton und Acrylsäure - in geringen Mengen gebildet. Die summierte Selektivität aller weiteren Nebenprodukte ist mit  $< 5\%$  jedoch zu vernachlässigen.

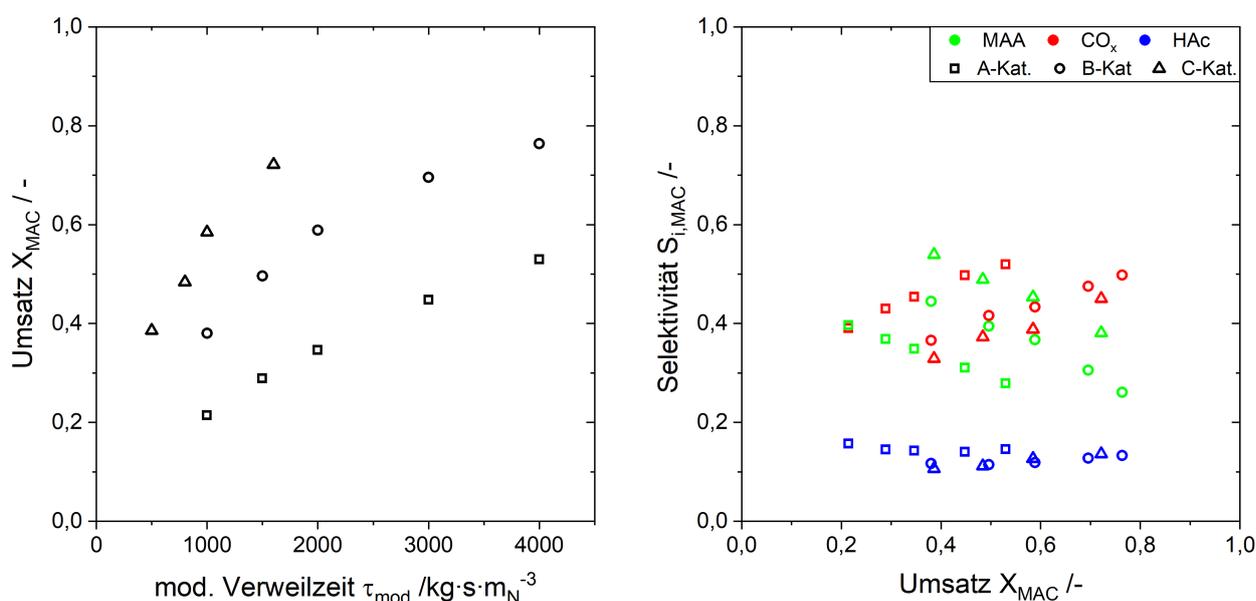


Abbildung 5.2: Katalytische Wirksamkeit des A- (Vierecke), B- (Kreise) und C-Katalysators (Dreiecke) bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-%  $\text{O}_2$  und 21 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ . Links: Umsatz an Methacrolein über der normbezogenen modifizierten Verweilzeit. Rechts: Selektivität zu MAA,  $\text{CO}_x$  und Essigsäure über dem Umsatz an Methacrolein.

Mit Katalysator A wird erstmals ein Mo/V/W-Mischoxid, das vollständig aus h-Phase besteht, in der Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure getestet. Verglichen mit Katalysator B und C weist Katalysator A die geringste Aktivität und Selektivität zu MAA auf, während Katalysator C über die höchste Aktivität und MAA-Selektivität der drei Mischoxide verfügt. Unter Anbetracht der Phasenkomposition der drei Katalysatoren kann abgeleitet werden, dass die h-Phase (Katalysator A) eine schlechtere katalytische Wirksamkeit in der Oxidation von MAC zu MAA aufweist als die M1-Phase (Katalysator C). Diese Schlussfolgerung wird durch Katalysator B gestützt, welcher zu jeweils ca. 50 m.-% aus h-Phase und M1-Phase besteht und sowohl in Aktivität als auch MAA-Selektivität genau zwischen Katalysator A und C liegt. Für die Nebenprodukte zeichnet sich dasselbe Bild

ab: Die reine M1-Phase (Katalysator C) bildet am wenigsten unerwünschte Nebenprodukte unter den drei Mischoxiden, während Katalysator A mit Abstand am meisten  $\text{CO}_x$  und Essigsäure bildet.

Die gesteigerte Aktivität der M1-Phase lässt sich nur bedingt mit ihrer höheren spezifischen Oberfläche erklären (vgl. Tabelle 5.1). So beträgt der massenspezifische Geschwindigkeitskoeffizient  $k_m$  von Katalysator C in etwa das Vierfache von Katalysator A, die spezifische Oberfläche hingegen ist zweimal so groß. Unter der Annahme, dass die gesamte Katalysatoroberfläche als Aktivoberfläche betrachtet wird, verfügt die M1-Phase über einen um etwa 80 % höheren flächenspezifischen Geschwindigkeitskoeffizienten als die h-Phase.

Tabelle 5.1: Spezifische Oberfläche im formierten Zustand  $A_{BET,form}$ , massenbezogener katalytischer Aktivitätskoeffizient  $k_m$  sowie flächenbezogener katalytischer Aktivitätskoeffizient  $k_F$  der nicht modifizierten Katalysatoren bei 300 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-%  $\text{O}_2$  und 21 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Katalysator</b>	$A_{BET,form}$ /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	$k_m \cdot 10^{-4}$ /m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	$k_F \cdot 10^{-8}$ /m·s <sup>-1</sup>
<b>A</b>	11,6	2,82	2,44
<b>B</b>	20,6	5,55	2,69
<b>C</b>	25,8	11,7	4,52
<b>HPA<sub>eig</sub></b>	5,5	1,26	2,29
<b>HPA<sub>ind</sub></b>	3,3	5,01	15,19

### 5.3 Zwischenfazit: nicht modifizierte Katalysatoren

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass alle Mischoxide eine ausgeprägte Aktivität in der Oxidation von Methacrolein und Selektivität zu Methacrylsäure aufweisen, jedoch nicht die Selektivität der eigens synthetisierten HPA<sub>eig</sub> und bei weitem nicht der industriellen HPA<sub>ind</sub> erreichen. Abbildung 5.3 vergleicht die Aktivität und MAA-Selektivität von HPA<sub>eig</sub>, HPA<sub>ind</sub> sowie Katalysator A-, B- und C. Interessanterweise hat die HPA<sub>eig</sub> mit Abstand die geringste Aktivität unter den fünf untersuchten Katalysatoren. Die Aktivität von Katalysator B ist mit jener von der industriellen HPA<sub>ind</sub> vergleichbar, während Katalysator C sogar deutlich aktiver als HPA<sub>ind</sub> ist.

So kommen die drei Mischoxide in ihrer Reinform nicht als alternative Katalysatoren für eine technische Anwendung in der partiellen Oxidation von Methacrolein in Frage, da ihre MAA-Selektivität schlicht zu gering ist. In den folgenden Kapiteln wird sich zeigen, inwiefern die katalytischen Eigenschaften der Mischoxide durch die Dotierung verbessert werden können.

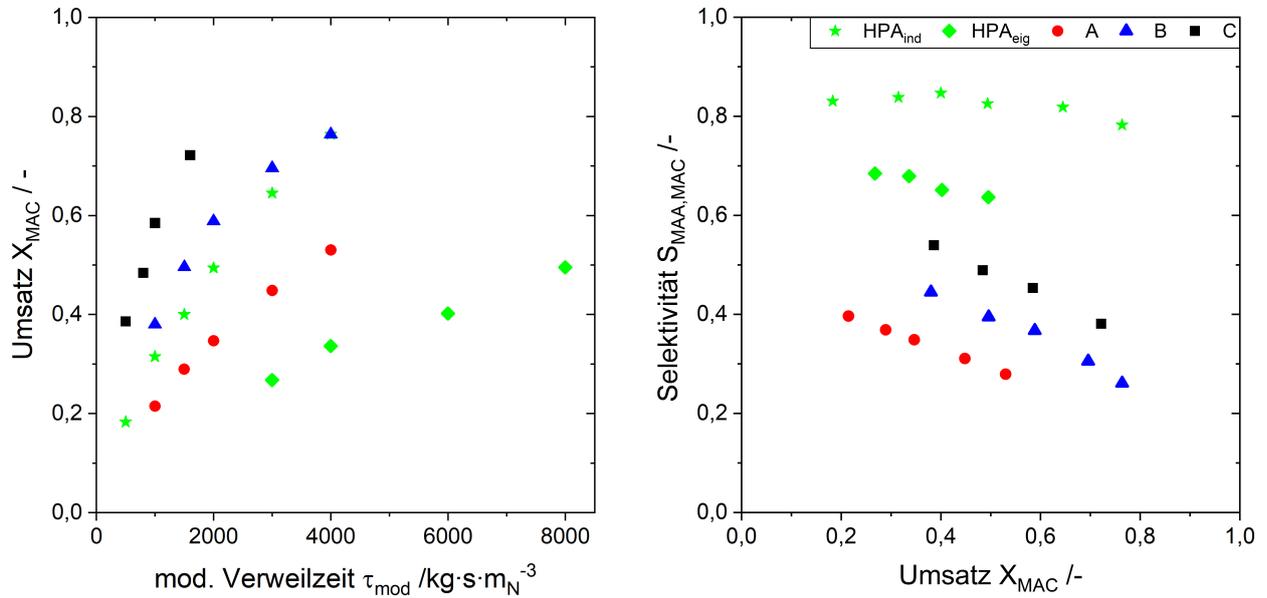


Abbildung 5.3: Katalytische Wirksamkeit der industriellen HPA<sub>ind</sub>, der eigens hergestellten HPA<sub>eig</sub> sowie des A-, B- und C-Katalysators bei 300 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-% O<sub>2</sub> und 21 Vol.-% H<sub>2</sub>O. Links: Umsatz an Methacrolein über der normbezogenen modifizierten Verweilzeit. Rechts: Selektivität zu MAA über dem Umsatz an Methacrolein.



## 6 Ergebnisse III: Charakterisierung der modifizierten Mischoxide

Im diesem Kapitel werden die dotierten Mischoxide ausführlich charakterisiert, um die Auswirkungen der Dotierung von Cäsium und Phosphor auf deren physikalisch-chemische Eigenschaften sowie insbesondere die in der Literatur beschriebene Entstehung der Heteopolysäure-Phase besser zu verstehen [17, 19]. Dabei wurden die Mischoxide mit unterschiedlichen molaren Cs/P- und Übergangsmetall/P-Verhältnissen dotiert und hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen sowie morphologischen Eigenschaften untersucht. Basierend auf Berichten von Schunk et al. wurden molare Cs/P-Verhältnisse im Bereich von 0-2 gewählt [19]. Das Übergangsmetall/P-Verhältnis wurde ebenfalls variiert, jedoch nicht wesentlich kleiner als das Übergangsmetall/P-Verhältnis einer Keggin-Heteropolysäure von 12/1 gewählt. Nachfolgend werden der A-, B-, und C-Katalysator untereinander verglichen.

### 6.1 Elementanalyse

In Tabelle 6.1 sind die Ergebnisse der Elementanalysen aller modifizierten Katalysatoren aufgeführt, wobei sämtliche Zusammensetzungen auf  $\text{Mo}_8$  normiert sind. Wie zu erwarten war, ist die Übergangsmetall-Zusammensetzung sämtlicher dotierter Katalysatoren sowie des  $\text{A-Cs}_0\text{P}_0$ - und  $\text{B-Cs}_0\text{P}_0$ -Katalysators identisch zu den reinen Mischoxiden. Der Phosphorgehalt der dotierten Katalysatoren entspricht weitgehend der Einwaage, hingegen treten beim Cäsiumgehalt größere Abweichungen zur Einwaage auf. Analog zu den nicht modifizierten Katalysatoren in Abschnitt 4.1, zeigen auch die dotierten Katalysatoren keine Abweichung in der elementaren Zusammensetzung vor und nach den reaktionstechnischen Messungen bis zu 300 h TOS.

Tabelle 6.1: Elementare Zusammensetzung der modifizierten Katalysatoren. Einwaage für die Präparation sowie die tatsächlich gemessene Zusammensetzung. Relative Stoffmengenanteile der Metalle und Phosphor im Katalysatorvolumen. Die Stoffmengenanteile wurden zur besseren Vergleichbarkeit auf 8 Molybdän-Atome normiert.

Katalysator	Elementare Zusammensetzung	
	Einwaage	Gemessen
<b>A</b>	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1$	$\text{Mo}_8\text{V}_{1,95}\text{W}_{1,02}$
<b>A_Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub></b>	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1$	$\text{Mo}_8\text{V}_{2,02}\text{W}_{1,02}$
<b>A_Cs<sub>0,5</sub></b>	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{Cs}_{0,5}$	$\text{Mo}_8\text{V}_{1,96}\text{W}_{1,01}\text{Cs}_{0,43}$
<b>A_P<sub>0,3</sub></b>	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{P}_{0,3}$	$\text{Mo}_8\text{V}_{1,96}\text{W}_{1,03}\text{P}_{0,33}$
<b>A_Cs<sub>0,3</sub>P<sub>0,3</sub></b>	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{Cs}_{0,3}\text{P}_{0,3}$	$\text{Mo}_8\text{V}_{1,95}\text{W}_{0,93}\text{Cs}_{0,26}\text{P}_{0,21}$
<b>A_Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,3</sub></b>	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{Cs}_{0,6}\text{P}_{0,3}$	$\text{Mo}_8\text{V}_{1,95}\text{W}_{0,92}\text{Cs}_{0,67}\text{P}_{0,25}$
<b>A_Cs<sub>0,4</sub>P<sub>0,4</sub></b>	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{Cs}_{0,4}\text{P}_{0,4}$	$\text{Mo}_8\text{V}_{2,00}\text{W}_{1,00}\text{Cs}_{0,36}\text{P}_{0,38}$
<b>A_P<sub>0,5</sub></b>	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{P}_{0,5}$	$\text{Mo}_8\text{V}_{2,04}\text{W}_{1,04}\text{P}_{0,56}$
<b>A_Cs<sub>0,5</sub>P<sub>0,5</sub></b>	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{Cs}_{0,5}\text{P}_{0,5}$	$\text{Mo}_8\text{V}_{2,01}\text{W}_{0,95}\text{Cs}_{0,47}\text{P}_{0,49}$
<b>A_Cs<sub>1,0</sub>P<sub>0,5</sub></b>	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{Cs}_{1,0}\text{P}_{0,5}$	$\text{Mo}_8\text{V}_{2,01}\text{W}_{1,00}\text{Cs}_{0,85}\text{P}_{0,46}$
<b>A_Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub></b>	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{Cs}_{0,6}\text{P}_{0,6}$	$\text{Mo}_8\text{V}_{1,99}\text{W}_{0,94}\text{Cs}_{0,55}\text{P}_{0,63}$
<b>A_Cs<sub>0,7</sub>P<sub>0,7</sub></b>	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{Cs}_{0,7}\text{P}_{0,7}$	$\text{Mo}_8\text{V}_{2,03}\text{W}_{0,94}\text{Cs}_{0,72}\text{P}_{0,71}$
<b>B</b>	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}$	$\text{Mo}_8\text{V}_{2,01}\text{W}_{0,48}$
<b>B_Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub></b>	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}$	$\text{Mo}_8\text{V}_{2,02}\text{W}_{0,48}$
<b>B_P<sub>0,3</sub></b>	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,3}$	$\text{Mo}_8\text{V}_{2,02}\text{W}_{0,48}\text{P}_{0,27}$
<b>B_Cs<sub>0,3</sub>P<sub>0,3</sub></b>	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{Cs}_{0,3}\text{P}_{0,3}$	$\text{Mo}_8\text{V}_{2,05}\text{W}_{0,48}\text{Cs}_{0,21}\text{P}_{0,33}$
<b>B_Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,3</sub></b>	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{Cs}_{0,6}\text{P}_{0,3}$	$\text{Mo}_8\text{V}_{2,05}\text{W}_{0,48}\text{Cs}_{0,53}\text{P}_{0,32}$
<b>B_P<sub>0,6</sub></b>	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,6}$	$\text{Mo}_8\text{V}_{2,05}\text{W}_{0,49}\text{P}_{0,61}$
<b>B_Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub></b>	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{Cs}_{0,6}\text{P}_{0,6}$	$\text{Mo}_8\text{V}_{2,05}\text{W}_{0,48}\text{Cs}_{0,48}\text{P}_{0,64}$
<b>B_Cs<sub>1,2</sub>P<sub>0,6</sub></b>	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{Cs}_{1,2}\text{P}_{0,6}$	$\text{Mo}_8\text{V}_{2,08}\text{W}_{0,47}\text{Cs}_{1,12}\text{P}_{0,61}$
<b>B_Cs<sub>0,9</sub>P<sub>0,9</sub></b>	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{Cs}_{0,9}\text{P}_{0,9}$	$\text{Mo}_8\text{V}_{2,07}\text{W}_{0,48}\text{Cs}_{0,57}\text{P}_{0,90}$
<b>C</b>	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}$	$\text{Mo}_8\text{V}_{2,34}\text{W}_{0,77}$
<b>C_Cs<sub>0,3</sub>P<sub>0,3</sub></b>	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{Cs}_{0,3}\text{P}_{0,3}$	$\text{Mo}_8\text{V}_{2,38}\text{W}_{0,77}\text{Cs}_{0,27}\text{P}_{0,27}$
<b>C_P<sub>0,6</sub></b>	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{P}_{0,6}$	$\text{Mo}_8\text{V}_{2,38}\text{W}_{0,76}\text{P}_{0,72}$
<b>C_Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub></b>	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{Cs}_{0,6}\text{P}_{0,6}$	$\text{Mo}_8\text{V}_{2,38}\text{W}_{0,76}\text{Cs}_{0,54}\text{P}_{0,54}$
<b>C_Cs<sub>1,2</sub>P<sub>0,6</sub></b>	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{Cs}_{1,2}\text{P}_{0,6}$	$\text{Mo}_8\text{V}_{2,38}\text{W}_{0,76}\text{Cs}_{1,00}\text{P}_{0,58}$

## 6.2 Röntgendiffraktometrie

Auch bei den modifizierten Katalysatoren konnte keine Änderung der Kristallstruktur oder Phasenanteile der untersuchten Katalysatoren zwischen dem frischen und gebrauchten Zustand bis zu 300 h TOS festgestellt werden. Folglich werden wieder ausschließlich die Diffraktogramme der frischen Katalysatoren aufgeführt.

### 6.2.1 Schrittweise gesteigerte Zugabemenge von Cs und P im äquimolaren Verhältnis

Zunächst wurden die drei Mischoxide mit einem äquivalenten molaren Verhältnis an Cs und P von 1/1 dotiert und schrittweise die Zugabemenge an Cs und P erhöht. Dabei kann in allen Fällen die Entstehung einer Keggin-Hereropolysäure nach Zugabe von Cs und P beobachtet werden, was die Aussagen von Petzoldt et al. und Schunk et al. bestätigt [14, 19]. Tabelle 6.2 zeigt die aus den Diffraktogrammen der Katalysatoren abgeleitete Kristallinität, die Phasenanteile von HPA, h- und M1-Phase sowie die Gitterkonstante der entstandenen HPA-Phase. Darüber hinaus ist die Fläche eines repräsentativen HPA-Peaks bei  $2\theta \approx 26,3^\circ$  aufgeführt, anhand derer die Menge an gebildeter HPA-Phase zwischen den dotierten Mischoxiden semi-quantitativ verglichen werden kann. Bei Betrachten der Daten wird deutlich, dass die h- und die M1-Phase unterschiedlich auf die Zugabe von Cs und P reagieren.

Bei der dotierten h-Phase (Katalysator A) lässt sich eine annähernd lineare Zunahme der Intensität der HPA-Peaks sowie eine entgegengesetzt verlaufende lineare Abnahme der h-Phasen-Peaks mit zunehmendem P-Anteil beobachten (siehe Abbildung 6.1). Bei ausreichender Menge zugeführtem Cs und P kann die h-Phase vollständig in eine HPA überführt werden, wie anhand  $A_{Cs_{0,7}P_{0,7}}$  zu erkennen ist. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass das Übergangsmetall/P-Verhältnis bei  $A_{Cs_{0,7}P_{0,7}}$  mit 15,7/1 noch nicht dem Verhältnis 12/1 einer reinen Keggin-HPA entspricht. Eine bemerkenswerte Beobachtung ist das vollständige Verschwinden des orthorhombischen  $MoO_3$ -Peaks bei  $2\theta \approx 27,3^\circ$ , welcher nur bei dem nicht dotierten A-Katalysator zu identifizieren ist. Dies legt nahe, dass Cäsiumacetat und Phosphorsäure auch Molybdäntrioxid zu einer HPA transformieren können.

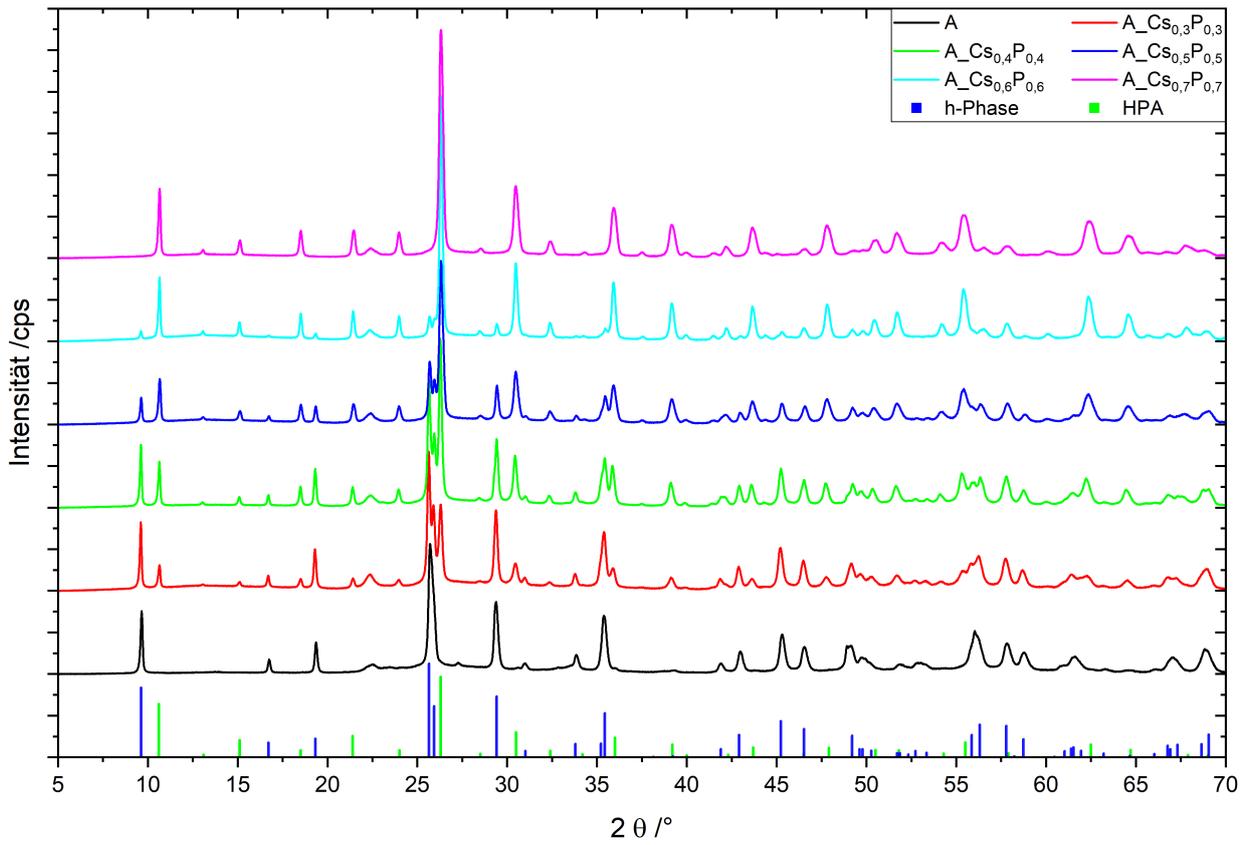


Abbildung 6.1: XRD-Diffraktogramme von A-Katalysatoren in reiner und dotierter Form unter schrittweiser Steigerung der Zugabemenge von Cs und P bei konstantem molarem Cs/P-Verhältnis von 1/1. Einheitslose Intensität in cps über dem zweifachen Beugungswinkel  $2\theta$  ( $\text{Cu } k\alpha$ ) aufgetragen. Charakteristische XRD-Reflexe der h-Phase (blaue Balken) sowie der HPA (grüne Balken).

Auch bei dem B-Katalysator reduzieren sich parallel zur Entstehung der HPA die h-Phasen-Reflexe mit zunehmendem P-Anteil (vgl. Abbildung 6.2). Darüber hinaus verringert sich die Intensität der M1-Phase sowie der amorphe Untergrund, was auf eine simultane Umwandlung von h- und M1-Phase in HPA hindeutet. Dabei ist die h-Phase jedoch schon bei  $\text{B}_{\text{Cs}_{0,3}\text{P}_{0,3}}$  beinahe aufgebraucht, während große Mengen an M1-Phase bestehen bleiben. Die h-Phasen-Peaks unterliegen einer stärkeren Abnahme als die M1-Peaks, sodass die h-Phase bei dem  $\text{B}_{\text{Cs}_{0,6}\text{P}_{0,6}}$ -Katalysator bereits gänzlich in HPA transformiert wurde. Zudem ist auffällig, dass die gebildete Menge an Heteropolysäure bei gleicher molarer Zugabemenge von Cs und P deutlich niedriger ausfällt als für die A-Katalysatoren (vgl. Tabelle 6.2). Selbst bei  $\text{B}_{\text{Cs}_{0,9}\text{P}_{0,9}}$  entspricht die Fläche des dominanten HPA-Peaks bei  $2\theta \approx 26,3^\circ$  nur in etwa der Peakfläche des  $\text{A}_{\text{Cs}_{0,4}\text{P}_{0,4}}$ -Katalysators. Bei einer Dotierung von  $\text{Cs}_{0,9}\text{P}_{0,9}$  liegt das Übergangsmetall/P-Verhältnis der Katalysatoren mit 11,6 sogar unterhalb dem einer reinen Keggin-HPA. Daher sollte eigentlich genug Phosphor für eine vollständige Umsetzung des Mischoxides in HPA

zur Verfügung stehen. Eine restlose Transformation des Mischoxids in HPA ist jedoch nicht zu beobachten. Dies lässt vermuten, dass die HPA bevorzugt aus der h-Phase gebildet wird und nur in geringem Maße aus der M1-Phase entsteht.

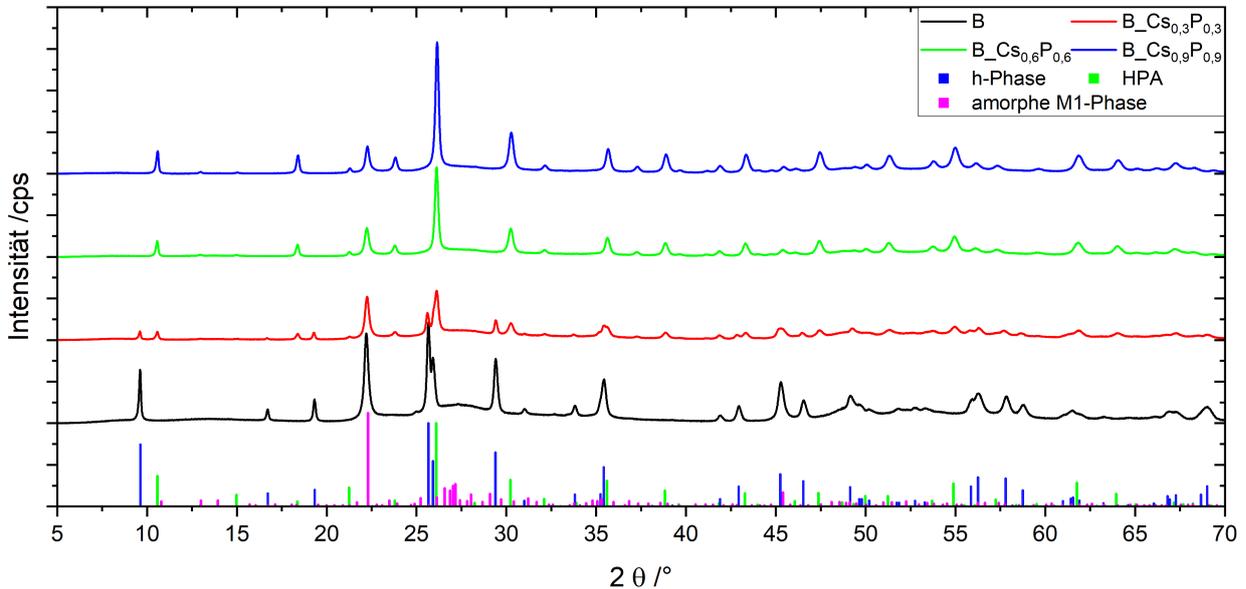


Abbildung 6.2: XRD-Diffraktogramme von B-Katalysatoren in reiner und dotierter Form unter schrittweiser Steigerung der Zugabemenge von Cs und P bei konstantem molarem Cs/P-Verhältnis von 1/1. Einheitslose Intensität in cps über dem zweifachen Beugungswinkel  $2\theta$  ( $\text{Cu } \kappa\alpha$ ) aufgetragen. Charakteristische XRD-Reflexe der h-Phase (blaue Balken), der HPA (grüne Balken) sowie der amorphen M1-Phase (magentafarbene Balken).

Diese Vermutung wird durch die Röntgendiffraktogramme der dotierten M1-Phase (C-Katalysator) in Abbildung 6.3 bekräftigt. Hier fällt die gebildete Menge an HPA verglichen mit dem A- und B-Katalysator, mit Abstand am geringsten aus. So misst die Peakfläche des dominanten HPA-Peaks bei  $2\theta \approx 26,3^\circ$  für den  $\text{C-Cs}_{0,6}\text{P}_{0,6}$ -Katalysator nur etwa 23 % eines ähnlich stark dotierten  $\text{A-Cs}_{0,6}\text{P}_{0,6}$ -Katalysators. Des Weiteren ist auffällig, dass die schwach ausgeprägten h-Phasen-Peaks bereits bei  $\text{C-Cs}_{0,3}\text{P}_{0,3}$  nicht mehr zu identifizieren sind, während die Reflexe der amorphen- und der trigonalen M1-Phase kaum abgenommen haben. Auch sind die HPA-Peakflächen des  $\text{C-Cs}_{0,6}\text{P}_{0,6}$ -Katalysators lediglich um ca. 35 % größer als bei  $\text{C-Cs}_{0,3}\text{P}_{0,3}$ , obwohl die doppelte Menge an Cs und P dotiert wurde. Hierbei hat der HPA-Anteil trotz zweifacher Dotierungsstärke lediglich von 30 m.-% auf 40 m.-% zugenommen hat.

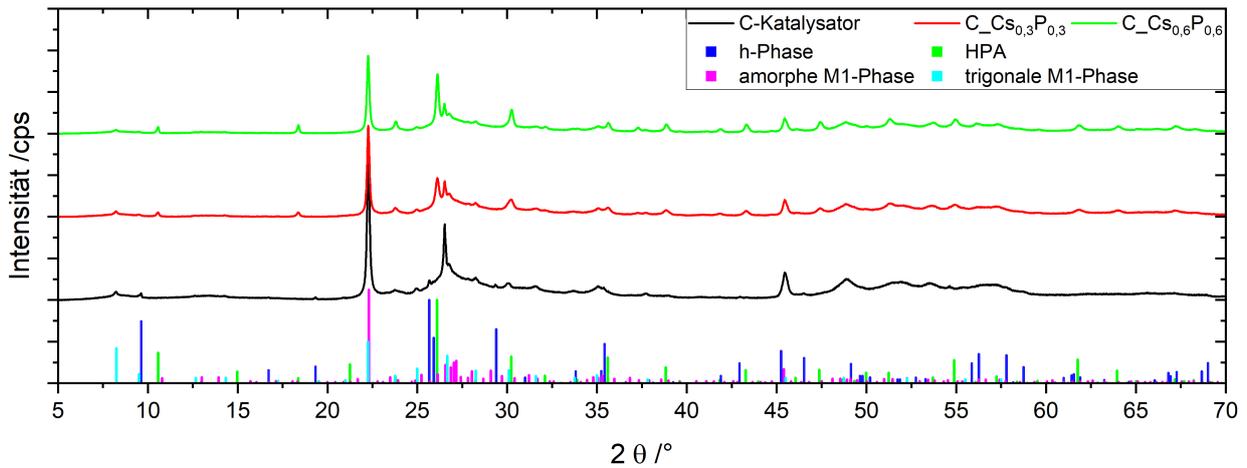


Abbildung 6.3: XRD-Diffraktogramme von A-Katalysatoren in reiner und dotierter Form unter schrittweiser Steigerung der Zugabemenge von Cs und P bei konstantem molarem Cs/P-Verhältnis von 1/1. Einheitslose Intensität in cps über dem zweifachen Beugungswinkel  $2\theta$  ( $\text{Cu } \alpha$ ) aufgetragen. Charakteristische XRD-Reflexe der h-Phase (blaue Balken), der HPA (grüne Balken) der amorphen M1-Phase (magentafarbene Balken) sowie der trigonalen M1-Phase (cyanfarbene Balken).

Weiterhin erwähnenswert ist, dass sowohl B- als auch C-Katalysator eine um ca. 70-80 Å vergrößerte HPA-Einheitszelle im Vergleich zum dotieren A-Katalysator aufweisen. Die gebildeten Heteropolysäuren des A-Katalysators weisen typische Gitterkonstanten zwischen 11,72-11,74 Å auf, während B- und C-Katalysator HPA-Phasen mit ca 11,80-11,82 Å bilden. Die Ursache für diese Beobachtung klärt sich im nächsten Abschnitt.

Tabelle 6.2: Tabellarische Zusammenfassung der kristallographischen Eigenschaften für den A-, B- und C-Katalysator in Reinform sowie im dotierten Zustand unter Variation des Übergangsmetall/P-Verhältnisses für Cs/P = 1. Kristallinität, massenspezifische Phasenanteile, HPA-Gitterkonstante  $d_{HPA}$  sowie Fläche des HPA-Peaks bei  $2\theta \approx 26,3^\circ$  (Cu  $k\alpha$ )  $F_{HPA}$ . Die Phasenanteile beziehen sich auf den kristallinen Katalysatoranteil.

<b>Kat</b>	<b>Kris.</b> /m.-%	<b>HPA</b> /m.-%	<b>h-Phase</b> /m.-%	<b>M1-Phase</b> /m.-%	<b><math>d_{HPA}</math></b> /Å	<b><math>F_{HPA}</math></b> /-
<b>A</b>	78	0	>95	0	-	-
<b>A_Cs<sub>0,3</sub>P<sub>0,3</sub></b>	72	45	55	0	11,729	24,1
<b>A_Cs<sub>0,4</sub>P<sub>0,4</sub></b>	75	60	40	0	11,737	44,9
<b>A_Cs<sub>0,5</sub>P<sub>0,5</sub></b>	72	75	25	0	11,721	56,8
<b>A_Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub></b>	71	95	5	0	11,719	68,1
<b>A_Cs<sub>0,7</sub>P<sub>0,7</sub></b>	75	100	0	0	11,734	80,1
<b>B</b>	68	0	55	45	-	-
<b>B_Cs<sub>0,3</sub>P<sub>0,3</sub></b>	65	30	30	40	11,804	17,8
<b>B_Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub></b>	65	75	0	25	11,807	30,8
<b>B_Cs<sub>0,9</sub>P<sub>0,9</sub></b>	69	95	0	5	11,797	45,9
<b>C</b>	58	0	<5	>95	-	-
<b>C_Cs<sub>0,3</sub>P<sub>0,3</sub></b>	54	30	0	70	11,815	11,1
<b>C_Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub></b>	61	40	0	60	11,809	15,5

### 6.2.2 Zugabe von Cs und P unter Variation des molaren Cs/P-Verhältnisses

Bei reinen Heteropolysäuren hat das Cs/P-Verhältnis einen starken Einfluss auf die physikalisch-chemischen sowie auf die die katalytischen Eigenschaften. Nachdem gezeigt wurde, dass durch Dotierung von Cs und P eine Heteropolysäure aus den Mischoxiden entsteht, soll im Folgenden der Einfluss des molaren Verhältnisses von Cs zu P bei der Dotierung der h-Phase und der M1-Phase untersucht werden. Dabei werden molare Cs/P-Verhältnisse von 0, 1 und 2 dotiert. Abbildung 6.4, Abbildung 6.5 und Abbildung 6.6 zeigen die Diffraktogramme der A-, B- und C-Katalysatoren unter Variation des molaren Cs/P-Verhältnisses. Die aus den Diffraktogrammen abgeleiteten kristallographischen Eigenschaften sind in Tabelle 6.3 aufgeführt.

Tabelle 6.3: Tabellarische Zusammenfassung der kristallographischen Eigenschaften für den A-, B- und C-Katalysator in Reinform sowie im dotierten Zustand für unterschiedliche Übergangsmetall/P-Verhältnisse und Cs/P = 0, 1 und 2. Kristallinität, massenspezifische Phasenanteile, HPA-Gitterkonstante  $d_{HPA}$  sowie Fläche des HPA-Peaks bei  $2\theta \approx 26,3^\circ$  (Cu  $k\alpha$ )  $F_{HPA}$ . Die Phasenanteile beziehen sich auf den kristallinen Katalysatoranteil.

<b>Kat</b>	<b>Kris.</b> /m.-%	<b>HPA</b> /m.-%	<b>h-Phase</b> /m.-%	<b>M1-Phase</b> /m.-%	<b><math>d_{HPA}</math></b> /Å	<b><math>F_{HPA}</math></b> /-
<b>A</b>	78	0	>95	0	-	-
<b>A_P<sub>0,3</sub></b>	77	40	60	0	11,682	15,2
<b>A_Cs<sub>0,3</sub>P<sub>0,3</sub></b>	72	45	55	0	11,729	24,1
<b>A_Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,3</sub></b>	73	60	40	0	11,785	37,5
<b>A_P<sub>0,5</sub></b>	73	60	40	0	11,696	24,3
<b>A_Cs<sub>0,5</sub>P<sub>0,5</sub></b>	72	75	25	0	11,721	56,8
<b>A_Cs<sub>1,0</sub>P<sub>0,5</sub></b>	79	80	20	0	11,779	62,6
<b>B</b>	68	0	55	45	-	-
<b>B_P<sub>0,3</sub></b>	65	0	40	60	-	-
<b>B_Cs<sub>0,3</sub>P<sub>0,3</sub></b>	65	30	30	40	11,804	17,8
<b>B_Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,3</sub></b>	65	40	20	40	11,809	37,4
<b>B_P<sub>0,6</sub></b>	57	25	0	75	11,707	6,7
<b>B_Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub></b>	65	75	0	25	11,809	30,8
<b>B_Cs<sub>1,2</sub>P<sub>0,6</sub></b>	72	>95	0	<5	11,808	50,2
<b>C</b>	58	0	<5	>95	-	-
<b>C_P<sub>0,6</sub></b>	56	0	0	100	-	-
<b>C_Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub></b>	62	40	0	60	11,809	15,5
<b>C_Cs<sub>1,2</sub>P<sub>0,6</sub></b>	56	45	0	55	11,800	16,3

Bei Betrachten von Tabelle 6.3 sowie den Diffraktogrammen fällt eine Gemeinsamkeit zwischen den drei Katalysatoren auf: Der Menge an entstandener HPA-Phase kann durch eine Erhöhung des Cs/P-Verhältnisses auch bei gleichem Übergangsmetall/P-Verhältnis signifikant gesteigert werden. Auf den zweiten Blick werden jedoch bedeutende Unterschiede zwischen h-Phase und M1-Phase deutlich. Während die h-Phase auch ohne die Zugabe von Cs in eine HPA transformiert wird, kann die M1-Phase nicht einmal bei höheren P-Anteilen im Falle des C<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub>-Katalysators in eine HPA überführt werden. Somit lässt sich schlussfolgern, dass die M1-Phase zwingend Cäsium zur Bildung einer HPA benötigt. Auch bei B<sub>0,3</sub>P<sub>0,3</sub> kann keine Heteropolysäure identifiziert werden, obwohl dieser über 50 m.-% h-Phase enthält. Für B<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub> hat sich deutlich weniger HPA gebildet als bei B<sub>0,6</sub>Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub>, während der B<sub>0,6</sub>Cs<sub>1,2</sub>P<sub>0,6</sub>-Katalysator einen höheren HPA-Anteil als der stärker P-dotierte B<sub>0,9</sub>Cs<sub>0,9</sub>P<sub>0,9</sub>-Katalysator aufweist (vgl. Tabelle 6.2).

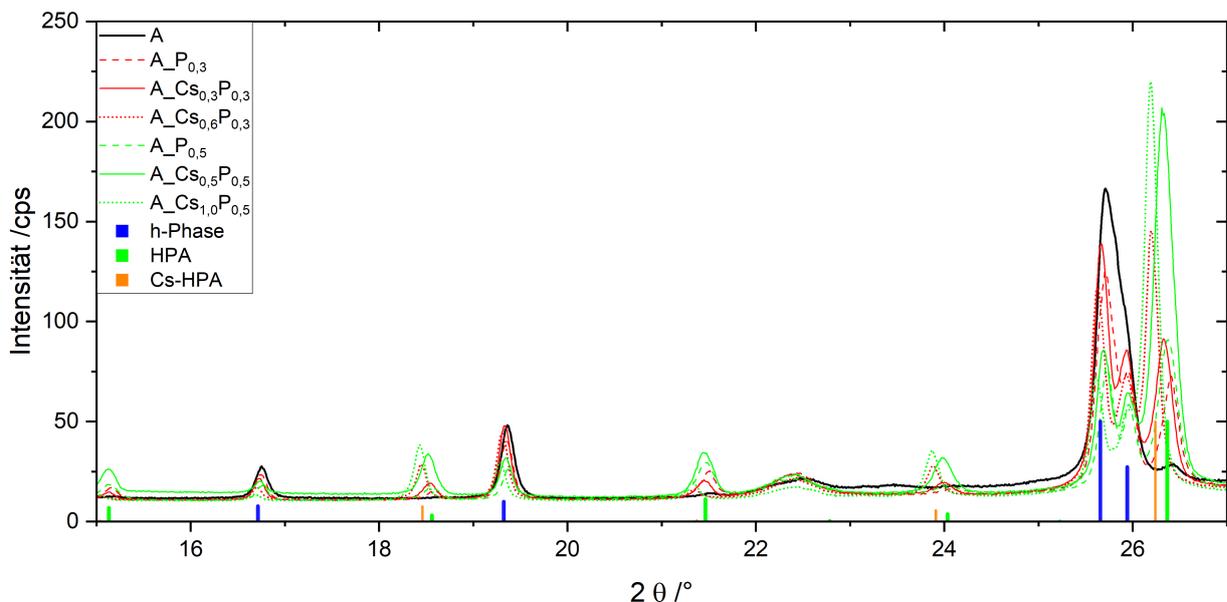


Abbildung 6.4: XRD-Diffraktogramme von A-Katalysatoren in reiner und dotierter Form. Cs/P = 0, 1 und 2 für zwei Übergangsmetall/P-Verhältnisse. Intensität in cps über dem zweifachen Beugungswinkel  $2\theta$  ( $\text{Cu } \alpha$ ) aufgetragen. Charakteristische XRD-Reflexe der h-Phase (blaue Balken), der HPA (grüne Balken) sowie der Cs-versalzene HPA (orangefarbene Balken).

Die Gitterkonstante der aus dotierter h-Phase (Katalysator A) entstandenen HPA steht in direktem Zusammenhang zum Cs/P-Verhältnis. Mit zunehmendem Cs/P-Verhältnis verschieben sich die HPA-Peaks in Abbildung 6.4 nach links. Die HPA-Einheitszelle wird somit umso größer, je höher das Cs/P-Verhältnis ist und weist die kleinste Gitterkonstante bei der alleinigen Dotierung von P auf. Diese Beobachtung wurde bereits von Kaba et al. bei

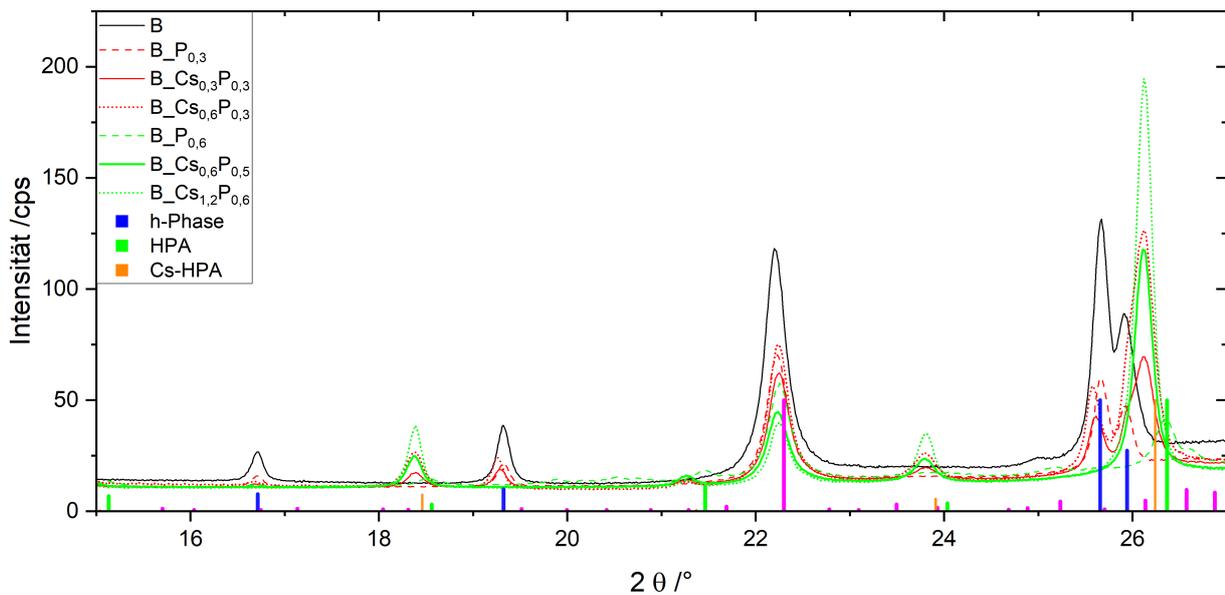


Abbildung 6.5: XRD-Diffraktogramme von B-Katalysatoren in reiner und dotierter Form. Cs/P = 0, 1 und 2 für zwei Übergangsmetall/P-Verhältnisse. Intensität in cps über dem zweifachen Beugungswinkel  $2\theta$  (Cu  $\kappa\alpha$ ) aufgetragen. Charakteristische XRD-Reflexe der h-Phase (blaue Balken), der HPA (grüne Balken) der amorphen M1-Phase (magentafarbene Balken) sowie der trigonalen M1-Phase (cyanfarbene Balken).

einer Cs-Dotierung reiner HPAs gemacht, wenngleich der Effekt der Cs-Dotierung bei Kaba et al. einen stärkeren Einfluss auf die HPA-Gitterkonstante hatte als in der hier vorliegenden Arbeit [127]. Das Verhältnis von Übergangsmetall/P hingegen zeigt fast keinen Einfluss auf das HPA-Gitter, was bereits in Unterabschnitt 6.2.1 festgestellt wurde. Zusätzlich ist die verstärkte Ausprägung von charakteristischen Peaks einer Cs-versalzene HPA (orange-farbene Balken) sowie die Abschwächung von Peaks einer Cs-freien HPA (grüne Balken) mit Zunahme des Cs/P-Verhältnisses zu beobachten (vgl. Unterabschnitt 2.3.1.7). So sind die Reflexe bei  $2\theta \approx 15^\circ$  bzw.  $2\theta \approx 21,5^\circ$  für Cs/P = 2 stark abgeschwächt. Gleichzeitig steigt die Intensität der charakteristischen Peaks der Cs-versalzene HPA bei  $2\theta \approx 37,5^\circ$  mit zunehmendem Cs/P-Verhältnis. Ein vergrößerter Ausschnitt des Diffraktogrammes für den Peak bei  $2\theta \approx 37,5^\circ$  findet sich in Abbildung 12.8 im Anhang.

Die Gitterkonstanten der B- und C-Katalysatoren werden durch das Cs/P-Verhältnis praktisch nicht beeinflusst. Lediglich der B\_P<sub>0,6</sub>-Katalysator weist eine geringere Gitterkonstante auf, während die HPA-Einheitszellen der restlichen dotierten B- und C-Katalysatoren für Cs/P  $\geq 1$  mit 11,800-11,809 Å deutlich größer als bei den dotierten A-Katalysatoren sind. Auch fällt auf, dass die dotierten B-Katalysatoren für  $2\theta \approx 15^\circ$  bzw.  $2\theta \approx 21,5^\circ$  nur

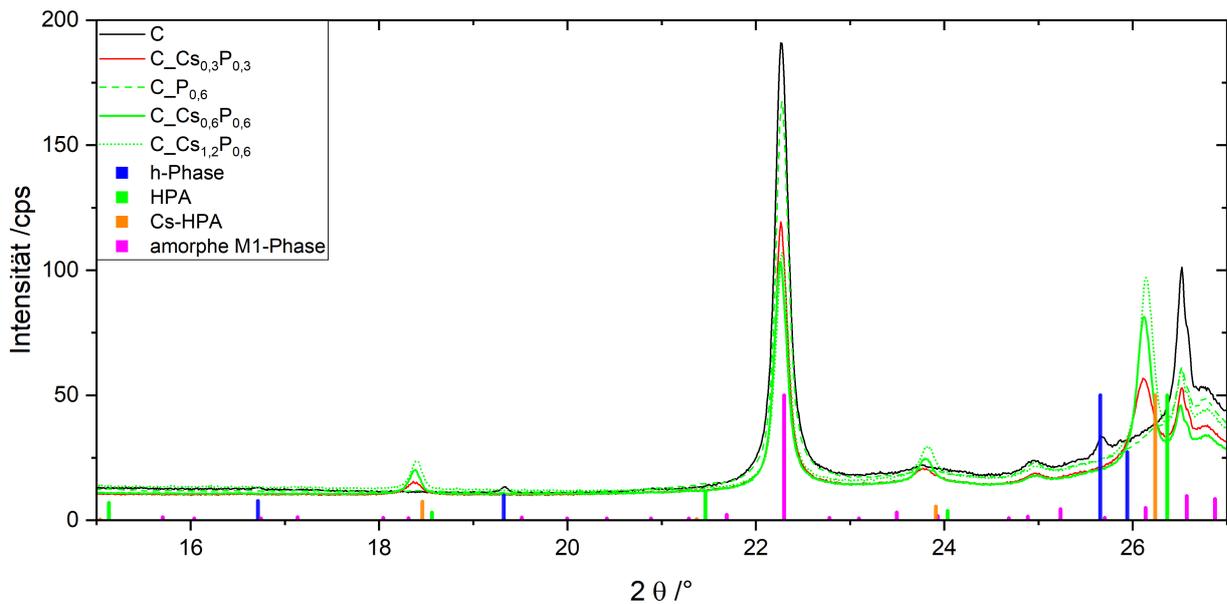


Abbildung 6.6: XRD-Diffraktogramme von C-Katalysatoren in reiner und dotierter Form. Cs/P = 0, 1 und 2 für zwei Übergangsmetall/P-Verhältnisse. Intensität in cps über dem zweifachen Beugungswinkel  $2\theta$  ( $\text{Cu } \alpha$ ) aufgetragen. Charakteristische XRD-Reflexe der h-Phase (blaue Balken), der HPA (grüne Balken) der amorphen M1-Phase (magentafarbene Balken) sowie der trigonalen M1-Phase (cyanfarbene Balken).

sehr schwache Reflexe zeigen, während die charakteristischen Peaks der Cs-versalzenen HPA bei  $2\theta \approx 37,5^\circ$  stark ausgeprägt sind, sofern Cs und P simultan dotiert werden. Bei der M1-Phase (Katalysator C) hingegen können keine charakteristischen Peaks der freien HPA bei  $2\theta \approx 15^\circ$  bzw.  $2\theta \approx 21,5^\circ$  identifiziert werden, sondern nur charakteristische Reflexe der Cs-versalzenen HPA bei  $2\theta \approx 37,5^\circ$ . Abbildung 12.10 sowie Abbildung 12.11 im Anhang zeigen je einen vergrößerten Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme zur besseren Veranschaulichung des Peaks bei  $2\theta \approx 37,5^\circ$ .

Tabelle 6.4 stellt die Verhältnisse des charakteristischen Peaks der Cs-versalzenen HPA bei  $2\theta \approx 37,5^\circ$  zu dem dominanten HPA-Peak bei  $2\theta \approx 26,3^\circ$  für ausgewählte A-, B- und C-Katalysatoren dar. Anhand der Daten kann ein semiquantitativer Vergleich über die vorliegende Menge an Cs-versalzener HPA getroffen werden. Der  $\text{C}_{\text{Cs}_{1,2}\text{P}_{0,6}}$ -Katalysator zeigt mit 1:8,9 das größte Verhältnis des charakteristischen Cs-HPA-Peaks zum dominanten HPA-Peak bei  $2\theta \approx 26,3^\circ$ . Dabei ist das Verhältnis  $F_{\text{Cs}}:F_{\text{HPA}}$  deutlich größer als für dotierte B-Katalysatoren und um ein Vielfaches größer als bei dotierten A-Katalysatoren. Somit kann vermutet werden, dass die M1-Phase ausschließlich eine Cs-versalzene HPA bildet, während die h-Phase je nach Cs/P-Verhältnis auch eine freie HPA formen kann.

Tabelle 6.4: Vergleich der Flächen des charakteristischen Cs-HPA-Peaks  $F_{Cs-HPA}$  bei  $2\theta \approx 37,5^\circ$  mit dem dominanten HPA-Peak bei  $2\theta \approx 26,3^\circ$   $F_{HPA}$ , sowie der Quotient aus  $F_{Cs-HPA}$  und  $F_{HPA}$ .

Katalysator	$F_{Cs-HPA}$	$F_{HPA}$	$F_{Cs}:F_{HPA}$
<b>A_P<sub>0,5</sub></b>	0	11,6	-
<b>A_Cs<sub>0,5</sub>P<sub>0,5</sub></b>	1,0	56,8	1:55,7
<b>A_Cs<sub>1,0</sub>P<sub>0,5</sub></b>	2,9	62,3	1:20,9
<b>B_P<sub>0,6</sub></b>	0	6,7	-
<b>B_Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub></b>	1,4	30,8	1:22,9
<b>B_Cs<sub>1,2</sub>P<sub>0,6</sub></b>	2,9	50,2	1:17,4
<b>C_P<sub>0,6</sub></b>	0	0	-
<b>C_Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub></b>	1,5	15,5	1:10,2
<b>C_Cs<sub>1,2</sub>P<sub>0,6</sub></b>	0,9	16,3	1:8,9

### 6.2.3 Einfluss des Dotierungsverfahrens ohne Zugabe von Cs und P

Um sicherzustellen, dass allein das Dotierungsverfahren (Imprägnierung der Mischoxide in Wasser mit anschließend erneuter Kalzinierung) ohne die Zugabe von Cs und P die kristallographischen Eigenschaften der Mischoxide nicht signifikant beeinflusst, wurden der A\_Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub> und B\_Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysator ebenfalls über XRD charakterisiert. Es können keine neu gebildeten Phasen oder Gitterverzerrungen bei dem A\_Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>- und B\_Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysator beobachtet werden. Bei dem B\_Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysator ist eine geringfügige Reduktion des amorphen Untergrundes zu beobachten, wobei die Kristallität des B-Katalysators von etwa 68 m.-% auf einen Wert von 73 m.-% ansteigt. Abbildung 12.7 sowie Abbildung 12.9 im Anhang zeigen die Diffraktogramme des A-, A\_Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>, B- und B\_Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysators. Insgesamt sind die Auswirkungen des Dotierungsverfahrens auf die kristallographischen Eigenschaften minimal und können vernachlässigt werden.

## 6.3 IR-Spektroskopie

Eine Keggin-HPA kann auch über IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Darüber hinaus können mittels IR-Spektroskopie im Gegensatz zur XRD genauere Rückschlüsse auf Strukturwasser-Gehalt und Versalzungsgrad der entstandenen HPA-Phase gezogen werden. Im Folgenden werden ausschließlich die IR-Spektren der frischen Katalysatoren diskutiert, da keine merklichen Unterschiede zwischen dem frischen und gebrauchten Katalysatorzustand ausgemacht werden konnten - auch nicht beim Strukturwassergehalt.

### 6.3.1 Schrittweise gesteigerte Zugabemenge von Cs und P im äquimolaren Verhältnis

Abbildung 6.7, Abbildung 6.8 und Abbildung 6.9 zeigen die IR-Spektren der A-, B- und C-Katalysatoren für unterschiedliche molare Übergangsmetall/P-Verhältnisse bei konstantem molarem Cs/P-Verhältnis von 1/1. Wie zu erwarten war, sind bei allen dotierten Katalysatoren charakteristische Keggin-HPA IR-Banden zu identifizieren, was die Bildung einer HPA aus h- und M1-Phase erneut bestätigt. Die Keggin-Banden sind mit zunehmender Dotierungsstärke deutlicher ausgeprägt, wobei deren Ausprägung für die M1-Phase (Katalysator C) mit Abstand am geringsten ausfällt. Ferner kann beobachtet werden, dass sich die Keggin-Banden der dotierten Katalysatoren mit zunehmender Dotierungsstärke zu geringfügig kleineren Wellenzahlen verschieben. Tabelle 6.5 fasst die Wellenzahlen der Keggin-Banden der dotierten A-, B- und C-Katalysatoren zusammen. Vermutlich ist die Verringerung der Wellenzahlen mit zunehmender Dotierungsstärke durch abweichende Übergangsmetall-Zusammensetzungen der gebildeten HPA-Phase verursacht (vgl. Unterabschnitt 2.3.1.7).

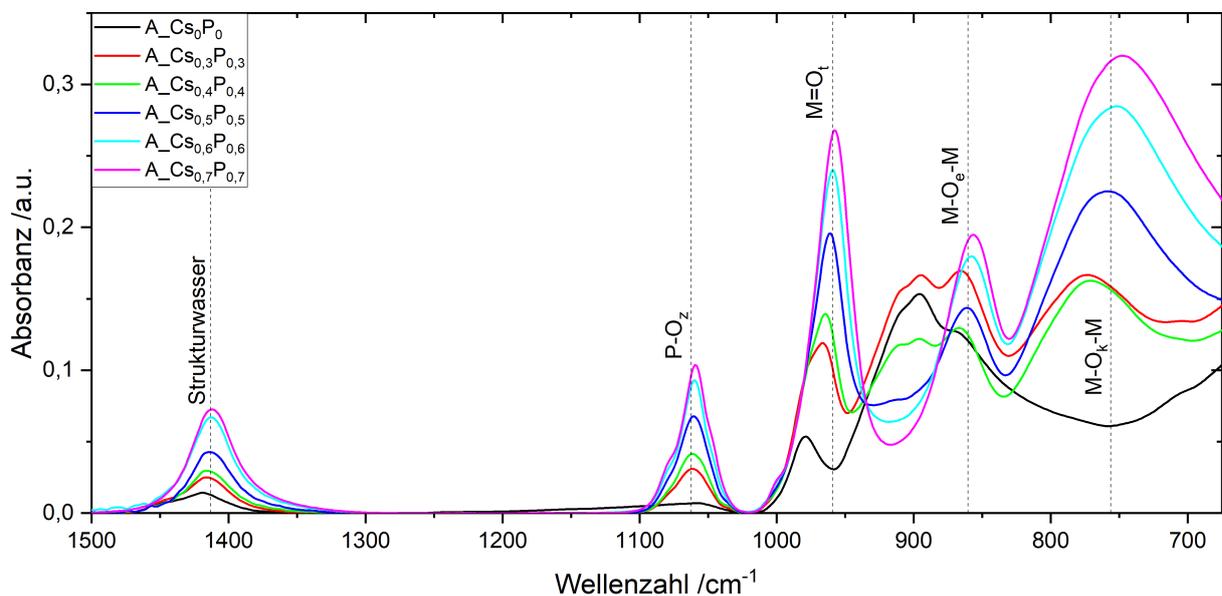


Abbildung 6.7: IR-Spektren dotierter A-Katalysatoren unter schrittweiser Steigerung der Zugabemenge von Cs und P bei konstantem molarem Cs/P-Verhältnis von 1/1. IR-Absorbanz über der Wellenzahl aufgetragen. Charakteristische Valenzschwingungs-IR-Banden der Keggin-Einheiten. Phosphoratom P, Übergangsmetallatom M, Zentrales Sauerstoffatom O<sub>z</sub>, terminales Sauerstoffatom O<sub>t</sub>, eckenverknüpftes Sauerstoffatom O<sub>e</sub>, kantenverknüpftes Sauerstoffatom O<sub>k</sub>.

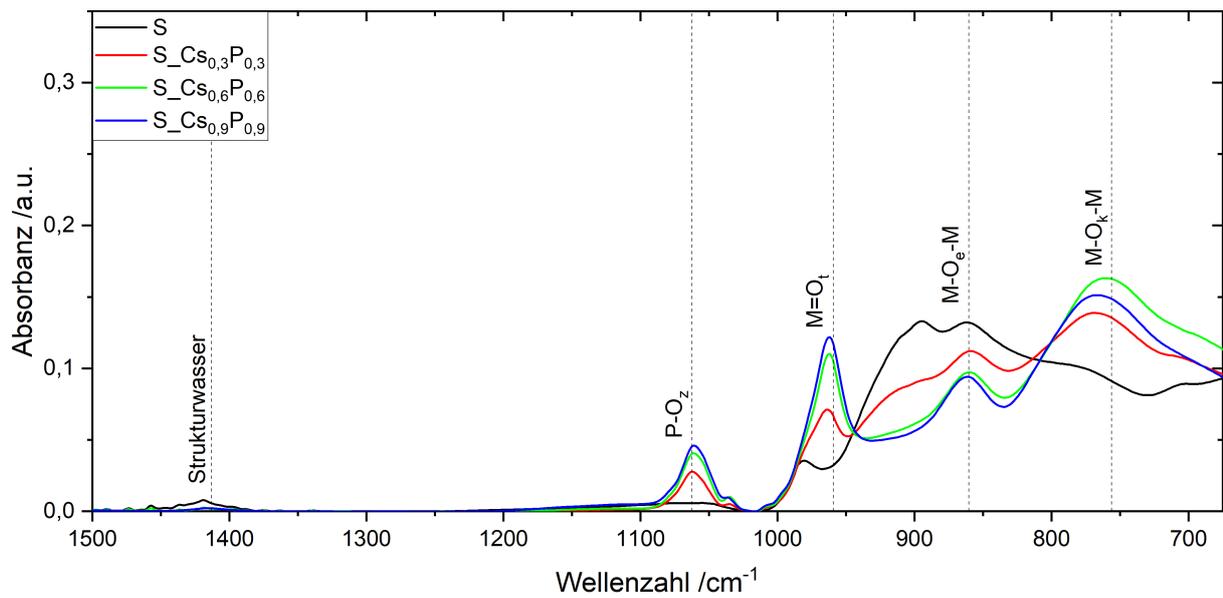


Abbildung 6.8: IR-Spektren dotierter B-Katalysatoren unter schrittweiser Steigerung der Zugabemenge von Cs und P bei konstantem molarem Cs/P-Verhältnis von 1/1. IR-Absorbanz über der Wellenzahl aufgetragen. Charakteristische Valenzschwingungs-IR-Banden der Keggin-Einheiten. Phosphoratom P, Übergangsmetallatom M, Zentrales Sauerstoffatom  $O_z$ , terminales Sauerstoffatom  $O_t$ , eckenverknüpftes Sauerstoffatom  $O_e$ , kantenverknüpftes Sauerstoffatom  $O_k$ .

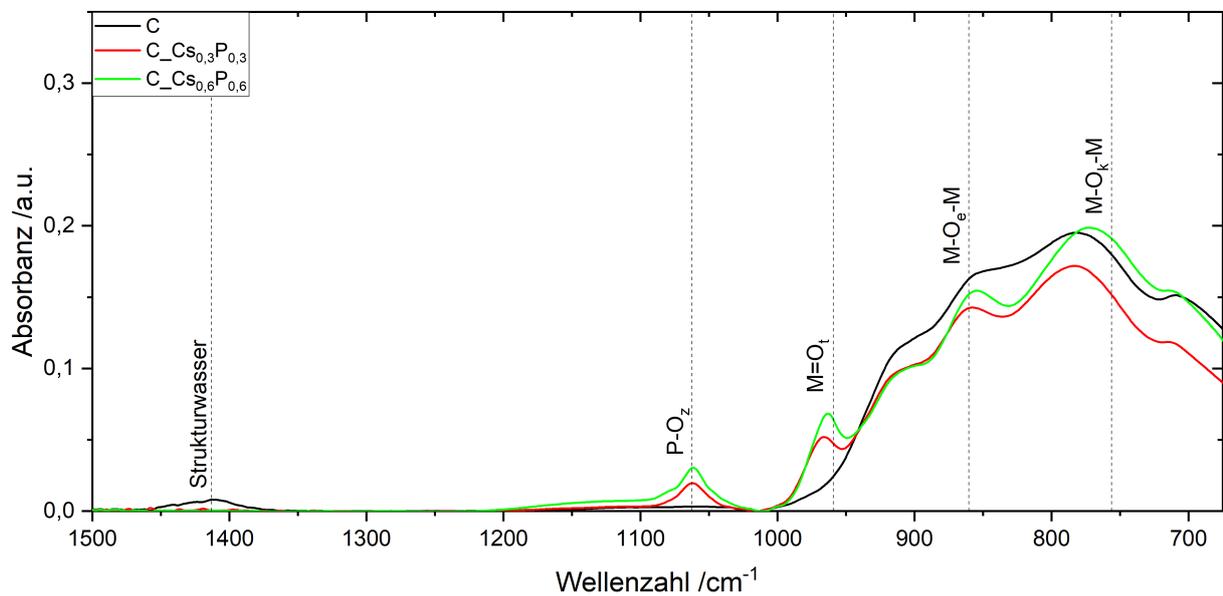


Abbildung 6.9: IR-Spektren dotierter C-Katalysatoren unter schrittweiser Steigerung der Zugabemenge von Cs und P bei konstantem molarem Cs/P-Verhältnis von 1/1. IR-Absorbanz über der Wellenzahl aufgetragen. Charakteristische Valenzschwingungs-IR-Banden der Keggin-Einheiten. Phosphoratom P, Übergangsmetallatom M, Zentrales Sauerstoffatom  $O_z$ , terminales Sauerstoffatom  $O_t$ , eckenverknüpftes Sauerstoffatom  $O_e$ , kantenverknüpftes Sauerstoffatom  $O_k$ .

Ein bemerkenswerter Unterschied zwischen den drei Katalysatoren liegt in der Ausprägung der Strukturwasser-Banden. Die Strukturwasser-Banden der dotierten A-Katalysatoren verlaufen in ihrer Ausprägung bzw. Fläche annähernd proportional zur P-O-Bande. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass die aus der h-Phase entstandene HPA auch mit zunehmender Dotierungsstärke und konstantem Cs/P-Verhältnis einen ähnlichen Strukturwasseranteil aufweist. Die IR-Spektren der dotierten B-Katalysatoren hingegen zeigen deutlich reduzierte Strukturwasser-Banden, während die IR-Spektren der C-Katalysatoren gar keine Strukturwasser-Banden bei  $1414\text{ cm}^{-1}$  aufweisen. Dies kann mit einem deutlich verringerten Strukturwasser-Anteil der HPA-Phase interpretiert werden und deutet im Umkehrschluss auf eine stärker Cs-versalzene HPA hin. Cäsium ist das einzige verfügbare Gegenion anstelle von  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ , welches die Keggin-Struktur stabilisieren kann. Um diesen Zusammenhang genauer zu ergründen, wird die Variation des Cs/P-Verhältnisses im nächsten Kapitel diskutiert.

### 6.3.2 Zugabe von Cs und P unter Variation des molaren Cs/P-Verhältnisses

Die IR-Spektren für die Katalysatoren A, B und C unter Variation des molaren Cs/P-Verhältnisses sind in Abbildung 6.10, Abbildung 6.11 sowie Abbildung 6.12 dargestellt. Die Auftragungen für die A- und B-Katalysatoren sind dabei zur besseren Vergleichbarkeit auf die Höhe der charakteristischen P-O-Bande bei  $1062\text{ cm}^{-1}$  normiert. Für die dotierten C-Katalysatoren ist dies nicht möglich, da die P-O-Banden schlicht zu schwach ausgeprägt sind.

Anhand Abbildung 6.10 wird veranschaulicht, dass sich das Verhältnis der Strukturwasser-Bande bei  $1414\text{ cm}^{-1}$  bezogen auf die P-O-Bande bei  $1062\text{ cm}^{-1}$  mit zunehmendem Cs/P-Verhältnis verringert. Die Übergangsmetall-Sauerstoff-Banden ( $\text{M}=\text{O}_t$ ,  $\text{M}-\text{O}_e-\text{M}$  und  $\text{M}-\text{O}_k-\text{M}$ ) liegen in den auf die P-O-Bande normierten IR-Spektren für geringere Dotierungsstärken auf höheren Absorbanzen, da sie von den IR-Banden der nicht zu HPA transformierten h-Phase im Bereich unter  $1000\text{ cm}^{-1}$  überlagert werden. Für ein molares Cs/P-Verhältnis von 2 sind die Strukturwasser-Banden am schwächsten ausgeprägt, obwohl sich (vgl. Tabelle 6.3) mehr HPA als den bei niedrigeren Cs/P-Verhältnissen 1 und 0 gebildet hat. Unter Abwesenheit von Strukturwasser kann eine Keggin-HPA nur vorliegen, wenn ihre Sekundärstruktur durch andere Counter-Kationen stabilisiert wird. Dabei kommt in der vorliegenden Arbeit nur  $\text{Cs}^+$  in Frage. Über das Verhältnis zwischen Strukturwasser-Bande zu P-O-Bande bei  $1062\text{ cm}^{-1}$  lässt sich der Cs-Versalzungsgrad der HPA-Phase somit qualitativ erfassen. Höhere Cs/P-Verhältnisse führen logischerweise zu

einem höheren Cs-Versalzungsgrad der HPA-Phase. Dürr machte ähnliche Beobachtungen an reinen Heteropolysäuren mit unterschiedlichem Cs-Gehalt. Sie begründete eine abfallende Strukturwasser-Bande ebenfalls mit einem gestiegenen Versalzungsgrad der HPA. [68] Auch bei den dotierten B-Katalysatoren kann beobachtet werden, dass sich die Strukturwasser-Bande bei  $1414\text{ cm}^{-1}$ , bezogen auf die P-O-Bande bei  $1062\text{ cm}^{-1}$ , mit zunehmendem Cs/P-Verhältnis verringert. Insgesamt ist das Verhältnis von Strukturwasser-Bande zu P-O-Bande bei den dotierten B-Katalysatoren jedoch weitaus niedriger als bei den dotierten A-Katalysatoren. Bei den C-Katalysatoren kann unabhängig vom Cs/P-Verhältnis praktisch keine Strukturwasser-Bande identifiziert werden.

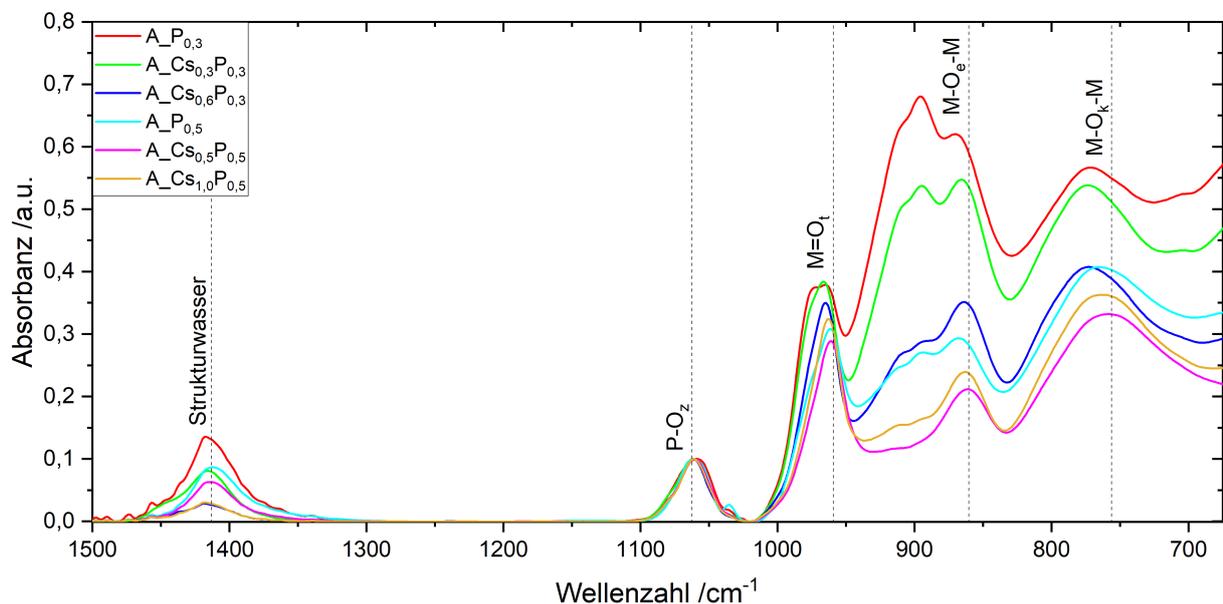


Abbildung 6.10: IR-Spektren dotierter A-Katalysatoren unter Variation des Cs/P-Verhältnisses. IR-Absorbanz über der Wellenzahl aufgetragen. Charakteristische Valenzschwingungs-IR-Banden der Keggin-Einheiten. Phosphoratom P, Übergangsmetallatom M, Zentrales Sauerstoffatom  $O_z$ , terminales Sauerstoffatom  $O_t$ , eckenverknüpftes Sauerstoffatom  $O_e$ , kantenverknüpftes Sauerstoffatom  $O_k$ . Die Auftragung ist auf die Höhe der Keggin-P-O-Bande bei  $1062\text{ cm}^{-1}$  normiert.

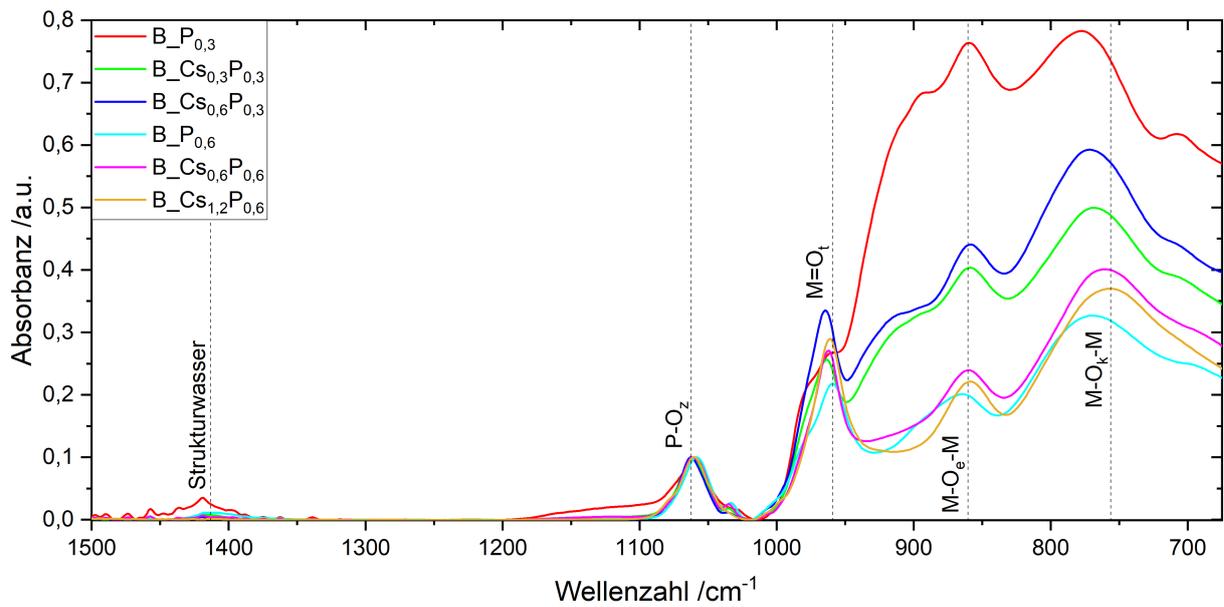


Abbildung 6.11: IR-Spektren dotierter B-Katalysatoren unter Variation des Cs/P-Verhältnisses. IR-Absorbanz über der Wellenzahl aufgetragen. Charakteristische Valenzschwingungs-IR-Banden der Keggin-Einheiten. Phosphoratom P, Übergangsmetallatom M, Zentrales Sauerstoffatom  $O_z$ , terminales Sauerstoffatom  $O_t$ , eckenverknüpftes Sauerstoffatom  $O_e$ , kantenverknüpftes Sauerstoffatom  $O_k$ . Die Auftragung ist auf die Höhe der Keggin-P-O-Bande bei  $1062\text{ cm}^{-1}$  normiert.

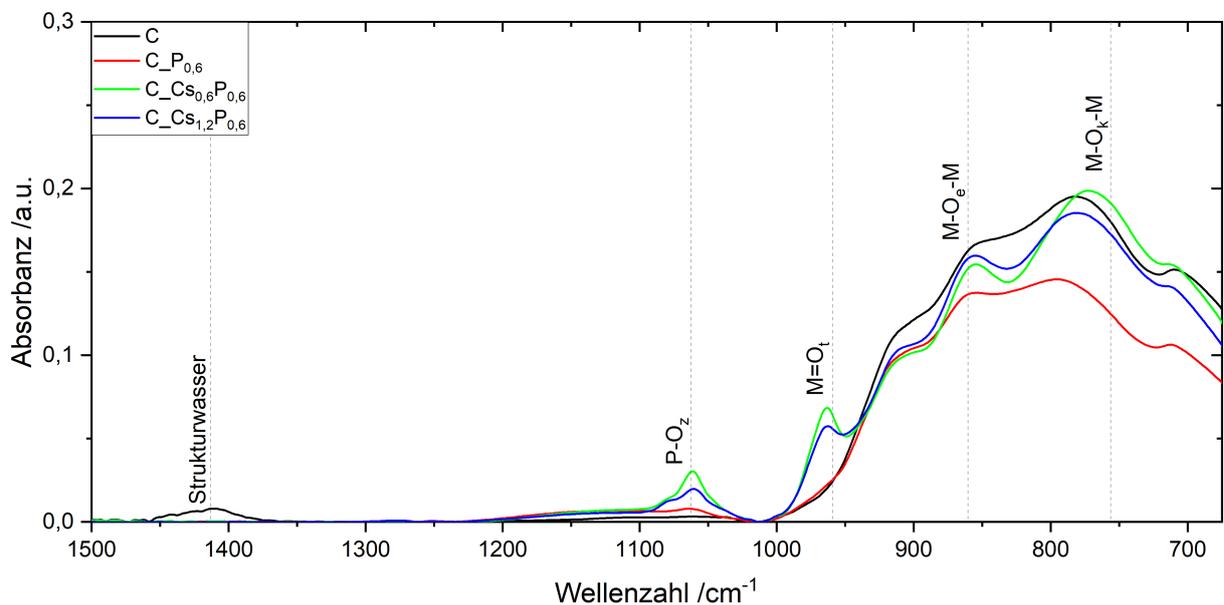


Abbildung 6.12: IR-Spektren dotierter C-Katalysatoren unter Variation des Cs/P-Verhältnisses. IR-Absorbanz über der Wellenzahl aufgetragen. Charakteristische Valenzschwingungs-IR-Banden der Keggin-Einheiten. Phosphoratom P, Übergangsmetallatom M, Zentrales Sauerstoffatom  $O_z$ , terminales Sauerstoffatom  $O_t$ , eckenverknüpftes Sauerstoffatom  $O_e$ , kantenverknüpftes Sauerstoffatom  $O_k$ .

Es kann also geschlussfolgert werden, dass die aus den B- und C-Katalysatoren gebildete HPA stärker Cs-versalzen ist als die aus dem A-Katalysator geformte HPA ist. Unter Einbezug der Ergebnisse der XRD (vgl. Unterabschnitt 6.2.2) kann somit bestätigt werden, dass die M1-Phase nur eine Cs-versalzene HPA bilden kann. Die reine M1-Phase (Katalysator C) kann ohne Zugabe von Cs nicht in eine HPA überführt werden. Die h-Phase hingegen (Katalysator A) bildet abhängig vom Cs/P-Verhältnis eine freie oder Cs-Versalzene HPA.

Interessant ist die Tatsache, dass die charakteristischen Keggin-Banden für den B<sub>P<sub>0,3</sub></sub>-Katalysator in schwächerer Ausprägung erkennbar sind, obwohl über XRD (vgl. Unterabschnitt 6.2.2) keine HPA nachweisbar ist. Gleiches gilt für den C<sub>P<sub>0,6</sub></sub>-Katalysator, obwohl sich die Keggin-Banden bei diesem nur sehr schwach abzeichnen. Somit ist davon auszugehen, dass sich beim B<sub>P<sub>0,3</sub></sub>-Katalysator und C<sub>P<sub>0,6</sub></sub>-Katalysator dennoch HPA gebildet hat, wenngleich nur in sehr geringem Ausmaß. Weiterhin kann beobachtet werden, dass sich die Wellenzahlen der Keggin-Banden nicht mit dem Cs/P-Verhältnis, sondern lediglich mit dem Übergangsmetall/P-Verhältnis verschieben. Tabelle 6.5 zeigt auch die Wellenzahlen der dotierten A-Katalysatoren mit unterschiedlichem Cs/P-Verhältnis. Es ist durchaus plausibel, dass Cs keinen Einfluss auf die Bandenlagen hat, da dieses keine kovalente, sondern eine ionische Bindung innerhalb der HPA ausbildet. Somit ist es nicht IR-aktiv.

Tabelle 6.5: Tabellarische Zusammenfassung der IR-Bandenlagen dotierter A-, B- und C-Katalysatoren für unterschiedliche molare Übergangsmetall/P- und molare Cs/P-Verhältnisse. Charakteristische Valenzschwingungs-IR-Banden der Keggin-Einheiten. Phosphoratom P, Übergangsmetallatom M, Zentrales Sauerstoffatom  $O_z$ , terminales Sauerstoffatom  $O_t$ , eckenverknüpftes Sauerstoffatom  $O_e$ , kantenverknüpftes Sauerstoffatom  $O_k$ . Die Auftragung ist auf die Höhe der Keggin-P-O-Bande bei  $1062\text{ cm}^{-1}$  normiert.

Katalysator	$(\nu)$ P-O <sub>z</sub> /cm <sup>-1</sup>	$(\nu)$ M=O <sub>t</sub> /cm <sup>-1</sup>	$(\nu)$ M-O <sub>e</sub> -M /cm <sup>-1</sup>	$(\nu)$ M-O <sub>k</sub> -M /cm <sup>-1</sup>
<i>A</i> -P <sub>0,3</sub>	1059,9	963,5	867,6	762,8
<i>A</i> -Cs <sub>0,3</sub> P <sub>0,3</sub>	1061,8	965,7	864,1	768,5
<i>A</i> -Cs <sub>0,6</sub> P <sub>0,3</sub>	1061,4	964,5	862,7	768,7
<i>A</i> -Cs <sub>0,4</sub> P <sub>0,4</sub>	1061,4	964,1	865,7	767,7
<i>A</i> -P <sub>0,5</sub>	1060,8	960,9	865,6	758,5
<i>A</i> -Cs <sub>0,5</sub> P <sub>0,5</sub>	1060,8	960,7	860	754,1
<i>A</i> -Cs <sub>1,0</sub> P <sub>0,5</sub>	1060,8	962,5	862,2	759,4
<i>A</i> -Cs <sub>0,6</sub> P <sub>0,6</sub>	1059,9	959,3	857,5	750,4
<i>A</i> -Cs <sub>0,7</sub> P <sub>0,7</sub>	1059,3	957,7	855,8	745,6
<i>B</i> -P <sub>0,3</sub>	1060	960,4	857,6	767,2
<i>B</i> -Cs <sub>0,3</sub> P <sub>0,3</sub>	1062,1	963,1	857	764,9
<i>B</i> -Cs <sub>0,6</sub> P <sub>0,3</sub>	1062,2	964,5	857,2	769,7
<i>B</i> -P <sub>0,6</sub>	1058,3	958,7	862	764,2
<i>B</i> -Cs <sub>0,6</sub> P <sub>0,6</sub>	1060,9	961,8	858,1	756,1
<i>B</i> -Cs <sub>1,2</sub> P <sub>0,6</sub>	1060,6	960,9	857,8	754,6
<i>B</i> -Cs <sub>0,9</sub> P <sub>0,9</sub>	1060,8	961,8	858,6	758,7
<i>C</i> -Cs <sub>0,3</sub> P <sub>0,3</sub>	1062,1	966,3	857,7	783,1
<i>C</i> -P <sub>0,6</sub>	-	-	-	-
<i>C</i> -Cs <sub>0,6</sub> P <sub>0,6</sub>	1061,4	963,1	854,7	772,6
<i>C</i> -Cs <sub>1,2</sub> P <sub>0,6</sub>	1060,3	963,0	855,0	780,8

### 6.3.3 Einfluss des Dotierungsverfahrens ohne Zugabe von Cs und P

Über IR-Spektroskopie können, wie bereits mittels XRD, nur subtile Unterschiede zwischen A- und A-Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysator festgestellt werden. Abbildung 12.12 im Anhang zeigt die IR-Spektren beider Katalysatoren. Die Molybdänhydrat-Bande bei  $1417\text{ cm}^{-1}$  ist beim A-Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysator im Vergleich zum A-Katalysator leicht abgeschwächt. Somit liegt nahe,

dass der A-Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysator einen etwas geringeren Molybdänhydrat-Anteil aufweist als der A-Katalysator. Der B- und B-Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysator sind nach IR-Spektroskopie weitgehend identisch. Zwischen B-Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysator und B-Katalysator kann keine Abnahme des Molybdänhydrats festgestellt werden. Abbildung 12.13 im Anhang zeigt die IR-Spektren des B- und B-Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysators.

## 6.4 Spezifische Oberfläche und Porenstruktur

Tabelle 6.6 zeigt die spezifische Oberfläche, die Porosität und die Porengrößen der modifizierten Katalysatoren im frischen und gebrauchten Zustand. Dabei wurden nur vereinzelte Katalysatoren mit Hg-Poro charakterisiert, da sich herausstellte, dass die Poren der Katalysatoren hinreichend groß sind, um keinen limitierenden Einfluss auf Stofftransport während der Reaktion auszuüben (vgl. Abschnitt 12.12). Wie bereits bei den nicht modifizierten Katalysatoren zeigen die modifizierten C-Katalysatoren die höchste spezifische Oberfläche, gefolgt von den B- und A-Katalysatoren. Das Dotierungsverfahren ohne Zugabe von Cs und P steigert die spezifische Oberfläche des A- und B-Katalysators im frischen Zustand. Im Verlauf der reaktionstechnischen Messungen reduzieren sich die spezifische Oberfläche und die Porendurchmesser von A-Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub> und B-Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>, liegen jedoch noch immer ca. 15 % über den nicht modifizierten A- und B-Katalysatoren. Somit hat bereits das Dotierungsverfahren ohne Zugabe von Cs und P einen oberflächevergrößernden Effekt auf die Katalysatoren, ähnlich einer hydrothermalen Nachbehandlung [108]. Es zeigt sich kein sichtbarer Einfluss des Übergangsmetall/P-Verhältnisses auf die spezifische Oberfläche. Hingegen fällt die spezifische Oberfläche für eine Dotierung mit Cs/P = 2 sowohl im frischen- als auch gebrauchten Zustand höher aus, als für Cs/P = 1. Wird nur Phosphor dotiert, ist die Oberfläche drastisch reduziert. Den oberflächevergrößernden Effekt einer Cs-Dotierung berichten bereits Deußer et al. und Essayem et al. an Heteropolysäure-Katalysatoren [50, 65].

Tabelle 6.6: Spezifische Oberflächen  $A_{BET}$ , mittlere Porenradien  $d_p$  sowie die Porosität  $\epsilon_{Kat}$  für die frischen Katalysatoren (*ein*) und die Ausbaukatalysatoren (*aus*).

<b>Kat</b>	$A_{BET, ein}$ /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	$A_{BET, aus}$ /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	$d_{p, ein}$ /nm	$d_{p, aus}$ /nm	$\epsilon_{Kat, ein}$ /%	$\epsilon_{Kat, aus}$ /%
<b>A</b>	12,0	11,6	349,9	202,3	43,3	44,1
<b>A_Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub></b>	21,2	13,9	284,0	195,9	45,8	44,5
<b>A_Cs<sub>0,5</sub></b>	17,2	12,8	-	-	-	-
<b>A_P<sub>0,3</sub></b>	16,5	6,7	-	-	-	-
<b>A_Cs<sub>0,3</sub>P<sub>0,3</sub></b>	17,8	9,4	-	-	-	-
<b>A_Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,3</sub></b>	23,3	10,8	-	-	-	-
<b>A_Cs<sub>0,4</sub>P<sub>0,4</sub></b>	18,9	7,4	-	-	-	-
<b>A_P<sub>0,5</sub></b>	7,8	5,2	-	353,3	-	37,2
<b>A_Cs<sub>0,5</sub>P<sub>0,5</sub></b>	24,5	9,0	240,7	174,2	37,5	36,5
<b>A_Cs<sub>1,0</sub>P<sub>0,5</sub></b>	24,1	11,4	-	152,7	-	40,5
<b>A_Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub></b>	15,8	8,8	-	-	-	-
<b>A_Cs<sub>0,7</sub>P<sub>0,7</sub></b>	20,0	9,5	-	-	-	-
<b>B</b>	20,8	20,6	161,0	110,2	50,1	48,9
<b>B_Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub></b>	29,7	23,4	-	-	-	-
<b>B_P<sub>0,3</sub></b>	15,2	14,0	-	-	-	-
<b>B_Cs<sub>0,3</sub>P<sub>0,3</sub></b>	19,2	15,9	-	-	-	-
<b>B_Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,3</sub></b>	28,7	-	-	-	-	-
<b>B_P<sub>0,6</sub></b>	8,9	4,2	-	432,2	-	25,7
<b>B_Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub></b>	18,8	15,3	-	111,8	-	34,2
<b>B_Cs<sub>1,2</sub>P<sub>0,6</sub></b>	36,4	17,3	-	108,4	-	41,8
<b>B_Cs<sub>0,9</sub>P<sub>0,9</sub></b>	24,1	16,8	-	-	-	-
<b>C</b>	32,1	25,8	53,1	43,6	25,6	33,7
<b>C_Cs<sub>0,3</sub>P<sub>0,3</sub></b>	39,8	29,0	-	-	-	-
<b>C_P<sub>0,6</sub></b>	24,7	-	-	-	-	-
<b>C_Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub></b>	31,9	24,9	-	-	-	-
<b>C_Cs<sub>1,2</sub>P<sub>0,6</sub></b>	26,7	-	-	-	-	-

## 6.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Um die Oberflächen-Morphologie der gebildeten HPA besser zu verstehen, wurde der  $A_{-}Cs_{0,6}P_{0,6}$ -Katalysator über Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Dieser wurde bewusst für die TEM-EDX ausgewählt, da er die höchste beobachtete MAA-Selektivität aller getesteten Katalysatoren aufweist und fast vollständig von h-Phase zu HPA transformiert wurde. Abbildung 6.13 zeigt zwei TEM-EDX-Aufnahmen des  $A_{-}Cs_{0,6}P_{0,6}$ -Katalysators. Da die Probe über einen *focused ion beam* präpariert wurde, ist ein Querschnitt eines Katalysatorpartikels dargestellt (vgl. Abbildung 12.2). Anhand der Aufnahmen wird deutlich, dass sich aus Katalysator A zwei vollständig separierte Phasen nach der Dotierung gebildet haben. In Abbildung 6.13 ist die HPA-Phase blau eingefärbt, wobei es sich um hexagonale bis sphärische Partikeln handelt. Die h-Phase ist magenta eingefärbt. Die TEM-EDX-Analyse verdeutlicht, dass sich das Cäsium fast ausschließlich in der HPA wiederfindet, während in der h-Phase kaum Cs detektiert wurde. Aus diesem Grund wurde der Cäsiumgehalt als farblicher Indikator für die HPA-Phase gewählt, während Wolfram sich gut zur farblichen Darstellung der h-Phase eignet. Die elementare Zusammensetzung der HPA-Phase ist in Tabelle 6.7 aufgeführt. Dabei ist bemerkenswert, dass die Summe der Übergangsmetalle im Verhältnis zu Phosphor genau 12:1 beträgt, was exakt dem Verhältnis der Keggin-Einheit entspricht [44]. Die in Tabelle 6.7 dargestellte elementare Zusammensetzung wurde als Ausgangsbasis für die direkt synthetisierte HPA gewählt (vgl. Unterabschnitt 3.1.5).

Tabelle 6.7: Elementare Zusammensetzung der aus dem Mischoxid gebildeten HPA-Phase des  $A_{-}Cs_{0,6}P_{0,6}$ -Katalysators. Dargestellt sind die molaren Verhältnisse der Elemente, die mittels TEM-EDX berechnet wurden.

Element	Anteil
<b>Mo</b>	9,4
<b>V</b>	1,4
<b>W</b>	1,2
<b>Cs</b>	1,25
<b>P</b>	1

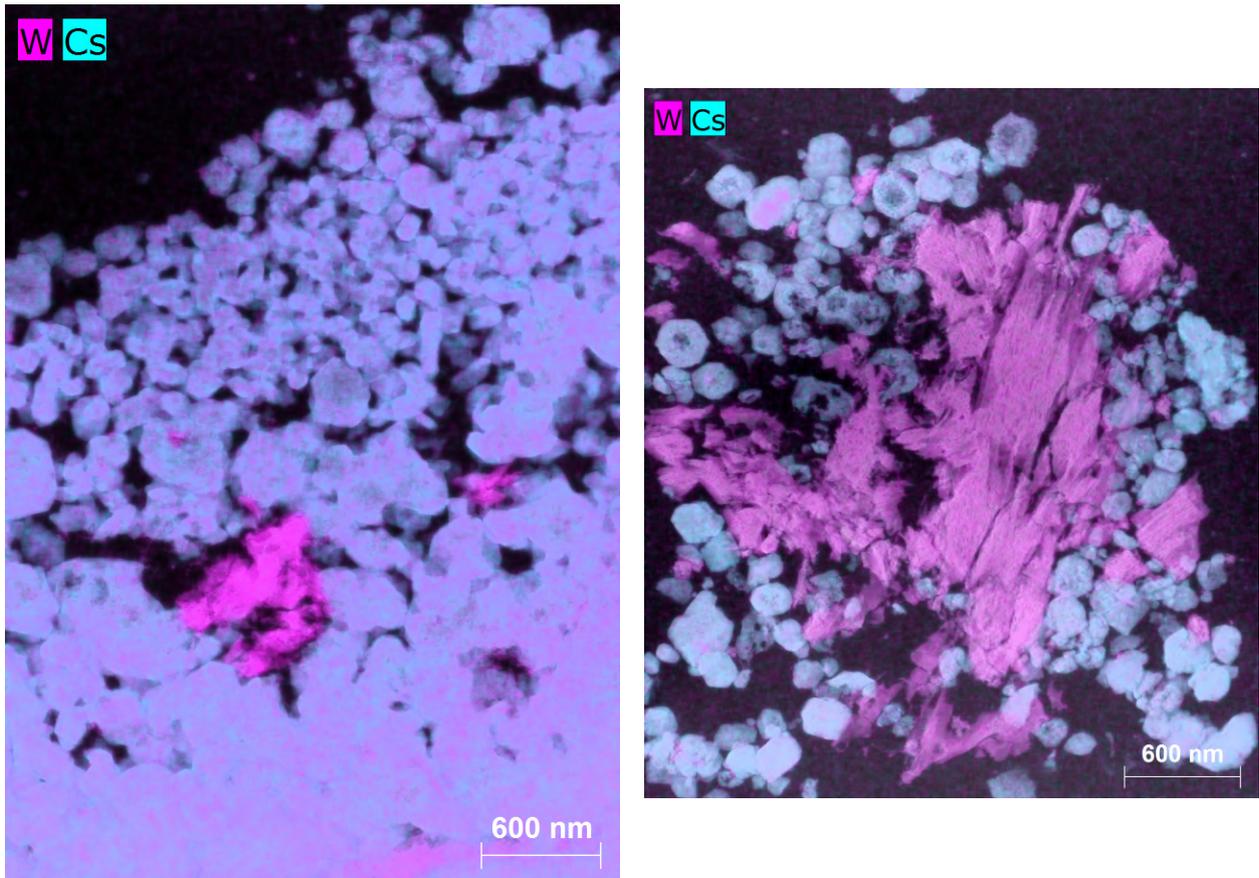


Abbildung 6.13: TEM-EDX-Aufnahmen des  $A_{Cs_{0,6}P_{0,6}}$ -Katalysators. Blau: Cs bzw. HPA-Phase. Magenta: W bzw. Mischoxid.

## 6.6 Zwischenfazit: Charakterisierung der modifizierten Mischoxide

In diesem Kapitel konnte eindeutig bestätigt werden, dass sich durch das sogenannte Dotieren der Mischoxide mit Cs und P sowohl aus der h-Phase als auch der M1-Phase eine Heteropolysäure bildet. Auch konnte gezeigt werden, dass die h- und M1-Phase sowie die gebildete Heteropolysäure über eine Versuchsdauer von bis zu 300 h TOS unter Reaktionsbedingungen stabil vorliegen. Weder über XRD noch anhand von IR-Spektren waren signifikante Unterschiede zwischen frischem und gebrauchtem Katalysatorzustand auszumachen.

Die h-Phase kann bei ausreichenden Mengen an zugegebenem Cs und P vollständig in eine HPA-Phase überführt werden. Es konnte anhand von XRD, IR-Spektroskopie und TEM-EDX gezeigt werden, dass das zugegebene Cs die gebildete HPA-Phase (teil)versalzen kann. Ferner zeigte sich, dass die M1-Phase nur eine stark Cs-versalzte HPA bilden kann, während die h-Phase abhängig vom dotierten Cs/P-Verhältnis eine schwach bis stark Cs-(teil)versalzte HPA-Phase formt. Die Cäsiumversalzung der HPA-Phase bedingt eine Aufweitung der HPA-Einheitszelle sowie die Ausprägung von charakteristischen Cs-HPA-Peaks (vgl. Abschnitt 6.2). Die M1-Phase benötigt eine deutlich höhere Menge Cs für eine vollständige Umsetzung des dotierten P zu HPA, weswegen die M1-Katalysatoren einen geringeren HPA-Anteil durch die Dotierung bilden.

Da die Zugabe von Cs und P zu den Mo/V/W-Mischoxiden eine Phasenumwandlung in eine HPA nach sich zieht, kann das Vorgehen eigentlich nicht als eine *Dotierung* bezeichnet werden. Vielmehr ermöglichen Cs und P die Transformation des Mischoxids in eine HPA-Phase. Hierfür ist P zwingend erforderlich, während Cs einen höheren Transformationsgrad erlaubt.

# 7 Ergebnisse IV: Reaktionstechnische Messungen - Modifizierte Mischoxide

Kapitel 7 befasst sich mit den Auswirkungen der Zugabe von Cs und/oder P sowie der Bildung einer HPA-Phase auf die katalytische Wirksamkeit der h- und M1-Phase. Zudem ist die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren sowohl im Vergleich untereinander als auch im Vergleich zu der reinen  $\text{HPA}_{\text{eig}}$  und  $\text{HPA}_{\text{ind}}$  von Interesse. Die folgenden Versuche wurden bei einer Temperatur von 300 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-%  $\text{O}_2$  und einer Wasserkonzentration von 21 Vol.-% durchgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit der katalytischen Eigenschaften aller in diesem Kapitel untersuchten Katalysatoren findet sich eine tabellarische Zusammenfassung in Tabelle 7.1. Die Einflüsse der Prozessparameter Temperatur, MAC-Konzentration sowie das MAC: $\text{O}_2$ -Verhältnis wurden nicht betrachtet, da diese Effekte für HPAs bereits umfangreich untersucht wurden [48, 128]. Wie die nicht modifizierten Katalysatoren durchliefen auch die dotierten Mischoxide eine Einlaufphase, während der sich die Katalysatoraktivität reduzierte. Die gezeigten katalytischen Eigenschaften stellen einen stationären Zustand nach ausreichender Einlaufzeit dar. Das Formierungsverhalten der modifizierten Mischoxide ist im Anhang in Abschnitt 12.7 dokumentiert.

Tabelle 7.1: Tabellarische Zusammenstellung der katalytischen Eigenschaften aller in Kapitel 7 diskutierten Katalysatoren bei 300 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-% O<sub>2</sub> und 21 Vol.-% H<sub>2</sub>O. Spezifische Oberfläche der formierten Katalysatoren  $A_{BET,form}$ , massenspezifischer Geschwindigkeitskoeffizient  $k_m$ , flächenspezifischer Geschwindigkeitskoeffizient  $k_f$ , über XRD bestimmter Massenanteil an HPA im kristallinen Katalysatoranteil %-HPA, abgeschätzte MAA-Selektivität bei einem MAC-Umsatz von 60%  $S_{MAA,X=0,6}$  sowie im Rahmen dieser Arbeit maximal erreichte MAA-Ausbeute  $Y_{MAA,max}$ .

<b>Kat</b>	$A_{BET,form}$ /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	$k_m \cdot 10^{-4}$ /m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	$k_f \cdot 10^{-8}$ /m·s <sup>-1</sup>	<b>%-HPA</b> m.-%	$S_{MAA,X=0,6}$ /%	$Y_{MAA,max}$ /%
<b>A</b>	11,6	2,82	2,44	0	25,4	14,8
<b>A_Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub></b>	13,9	5,17	3,71	0	41,3	25,2
<b>A_Cs<sub>0,5</sub></b>	12,9	4,8	3,74	0	40,4	26,2
<b>A_P<sub>0,3</sub></b>	6,7	2,25	3,36	40	48,4	23,9
<b>A_Cs<sub>0,3</sub>P<sub>0,3</sub></b>	9,4	2,82	3	45	45,2	25
<b>A_Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,3</sub></b>	10,8	3,67	3,4	60	41,1	24,9
<b>A_Cs<sub>0,4</sub>P<sub>0,4</sub></b>	7,4	2,11	2,86	60	50,4	23,7
<b>A_P<sub>0,5</sub></b>	5,2	0,92	1,77	60	50,8	19,5
<b>A_Cs<sub>0,5</sub>P<sub>0,5</sub></b>	9	2,91	3,23	75	51,2	28,7
<b>A_Cs<sub>1,0</sub>P<sub>0,5</sub></b>	10,8	2,93	2,71	80	46,7	26,6
<b>A_Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub></b>	8,8	2,48	2,8	95	57,6	29,9
<b>A_Cs<sub>0,7</sub>P<sub>0,7</sub></b>	9,5	3,4	3,58	100	56,6	34,4
<b>B</b>	20,6	5,55	2,69	0	34,8	21,6
<b>B_Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub></b>	23,4	6,4	2,74	0	37,1	23,1
<b>B_P<sub>0,3</sub></b>	14	5,3	3,78	0	38,3	23,8
<b>B_Cs<sub>0,3</sub>P<sub>0,3</sub></b>	15,9	6,95	4,37	30	45,9	29,5
<b>B_P<sub>0,6</sub></b>	4,2	2,17	5,12	25	51,7	25,5
<b>B_Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub></b>	15,3	6,8	4,45	75	52	34
<b>B_Cs<sub>1,2</sub>P<sub>0,6</sub></b>	17,3	6,46	3,75	100	49,5	32
<b>B_Cs<sub>0,9</sub>P<sub>0,9</sub></b>	16,8	7,17	4,26	95	53,7	36,3
<b>C</b>	25,8	11,7	4,52	0	44	27,5
<b>C_Cs<sub>0,3</sub>P<sub>0,3</sub></b>	29	8,56	2,95	0	49,8	31,1
<b>C_Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub></b>	24,9	6,04	2,42	40	39,5	24,7
<b>HPA<sub>eig</sub></b>	5,5	1,26	2,29	100	61,2	31,5
<b>HPA<sub>ind</sub></b>	3,3	5,01	15,19	100	82,2	59,7

## 7.1 Einfluss des Dotierungsverfahrens ohne Zugabe von Cs und P

Um einen Effekt des Dotierungsverfahrens (Imprägnierung der Mischoxide in Wasser mit anschließend erneuter Kalzinierung) ohne die Zugabe von Cs und P auf die katalytische Wirksamkeit der Mischoxide berücksichtigen zu können, wurden zunächst der A-Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysator und B-Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysator über reaktionstechnische Messungen untersucht. Obwohl die kristallographischen Eigenschaften des A-Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysators im Vergleich zum A-Katalysator unverändert sind (vgl. Kapitel 6), zeigt sich ein signifikanter Einfluss auf dessen katalytische Eigenschaften.

Abbildung 7.1 vergleicht die katalytische Wirksamkeit des A-Katalysators sowie des A-Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysators. A-Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub> zeigt eine deutlich höhere katalytische Wirksamkeit als der nicht modifizierte A-Katalysator. Der A-Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysator verfügt über eine größere spezifische Oberfläche, was eine Erhöhung der katalytischen Aktivität teilweise erklären kann. Die oberflächenspezifische Aktivität  $k_F$  ist trotzdem vergrößert (vgl. Tabelle 7.1). Viel bedeutender ist hingegen der positive Einfluss des Dotierungsverfahrens auf die Selektivität zu Methacrylsäure. Verglichen mit dem A-Katalysator ist ein starker Abfall der CO<sub>x</sub>-Selektivität beobachten, während die Selektivität zu Essigsäure nur moderat abnimmt. Die erhöhte MAA-Selektivität ist beim modifizierten Katalysator also vorrangig durch die reduzierte Selektivität zu CO<sub>x</sub> bedingt. Eine Ursache für diese Beobachtung konnte nicht gefunden werden. Somit sollte der A-Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysator dem nicht modifizierten A-Katalysator als Ausgangsbasis für einen Vergleich der katalytischen Wirksamkeit vorgezogen werden. Letztlich ist die h-Phase in Form des A-Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysators genau so selektiv wie die reine M1-Phase (Katalysator C).

Abbildung 7.2 stellt die katalytischen Eigenschaften des B- und des B-Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysators gegenüber. Auch bei dem B-Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysator erhöhen sich sowohl die Aktivität als auch die Selektivität zu Methacrylsäure. Dabei ist die Verbesserung jedoch deutlich geringer ausgeprägt als bei dem A-Katalysator. Die höhere MAA-Selektivität wird von einem Abfall der Selektivität zu CO<sub>x</sub> begleitet, während die Selektivität zu Essigsäure nahezu konstant bleibt. Die gestiegene Aktivität kann wie bei dem A-Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysator mit einer erhöhten spezifischen Oberfläche in Verbindung gebracht werden.

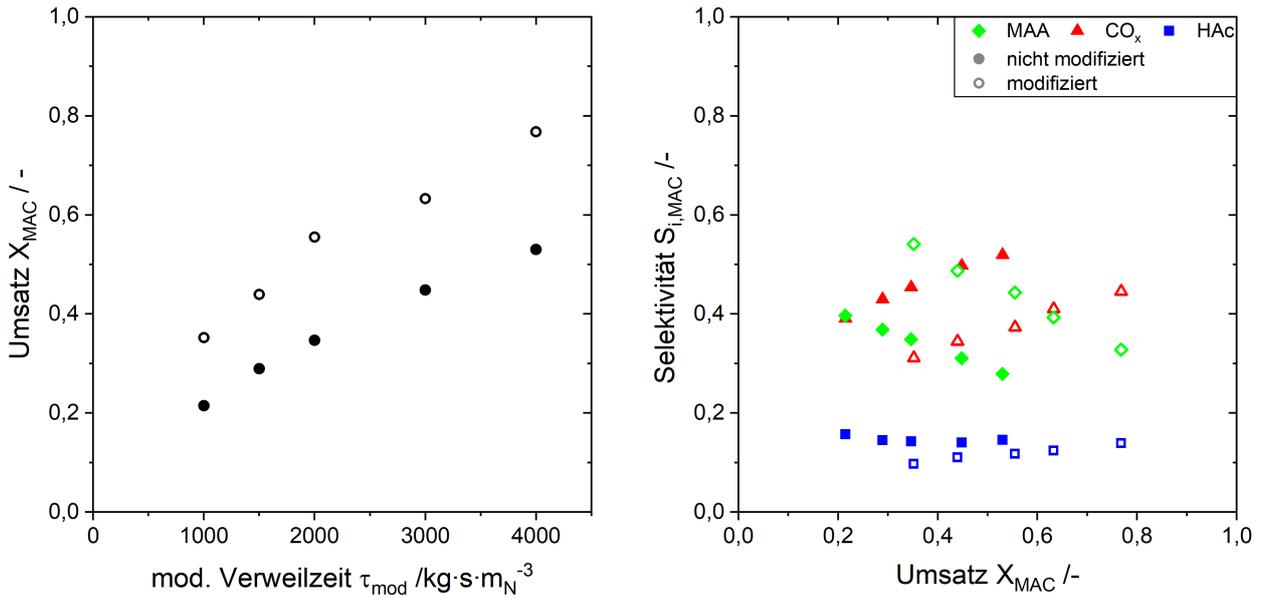


Abbildung 7.1: Katalytische Wirksamkeit des A-Katalysators (ausgefüllte Symbole) sowie des modifizierten A\_Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysators (umrahmte Symbole) bei 300 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-% O<sub>2</sub> und 21 Vol.-% H<sub>2</sub>O. Links: Umsatz an Methacrolein über der normbezogenen modifizierten Verweilzeit. Rechts: Selektivität zu MAA, CO<sub>x</sub> und Essigsäure über dem Umsatz an Methacrolein.

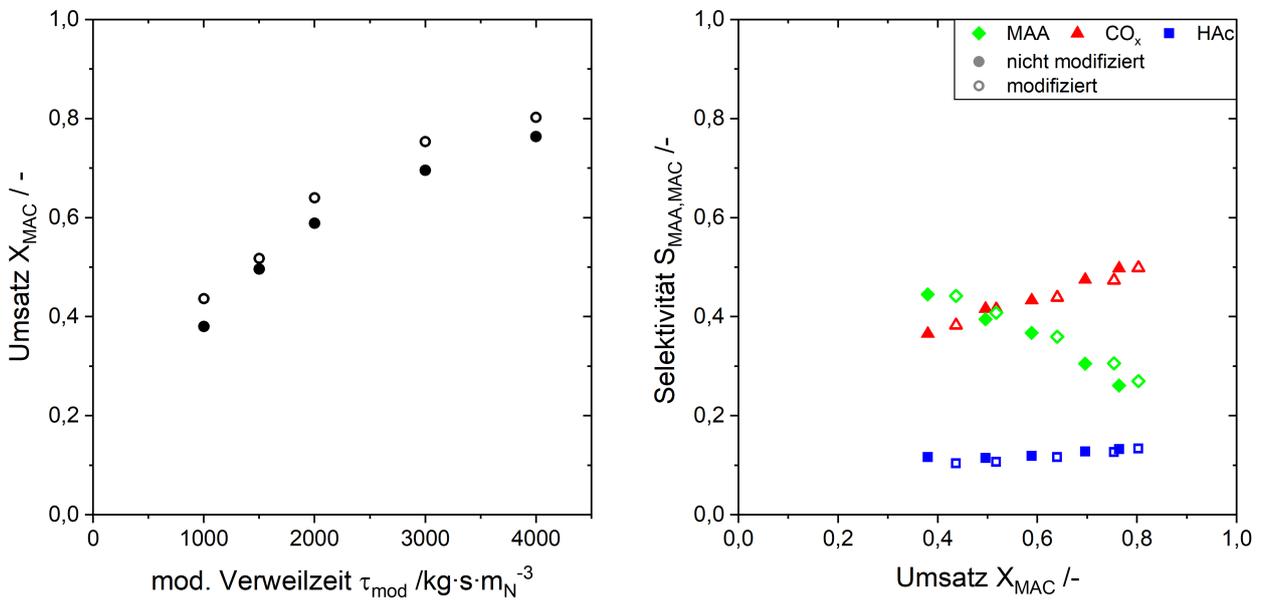


Abbildung 7.2: Katalytische Wirksamkeit des B-Katalysators (ausgefüllte Symbole) sowie des modifizierten B\_Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysators (umrahmte Symbole) bei 300 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-% O<sub>2</sub> und 21 Vol.-% H<sub>2</sub>O. Links: Umsatz an Methacrolein über der normbezogenen modifizierten Verweilzeit. Rechts: Selektivität zu MAA, CO<sub>x</sub> und Essigsäure über dem Umsatz an Methacrolein.

## 7.2 Schrittweise gesteigerte Zugabemenge von Cs und P im äquimolaren Verhältnis

Da die direkt synthetisierte  $\text{HPA}_{\text{eig}}$  eine weitaus höhere MAA-Selektivität als die Mischoxidphasen aufweist, liegt nahe, dass sich die Selektivität der dotierten Mischoxide durch die Entstehung einer HPA verbessert. Abbildung 7.3 zeigt die Aktivität und die MAA-Selektivität dotierter A-Katalysatoren mit unterschiedlichen Übergangsmetall/P-Verhältnissen für ein konstantes Cs/P-Verhältnis von 1/1. Außerdem sind der A- und der  $\text{A}_{\text{Cs}_0\text{P}_0}$ -Katalysator aufgetragen. Die MAA-Selektivität der dotierten Katalysatoren steigt mit zunehmendem Cs/P- bzw. HPA-Anteil und findet ihren Ursprung knapp oberhalb des  $\text{A}_{\text{Cs}_0\text{P}_0}$ -Katalysators. Dabei steigt sie fortlaufend bis zum  $\text{A}_{\text{Cs}_{0,6}\text{P}_{0,6}}$ -Katalysator und stagniert bei dem  $\text{A}_{\text{Cs}_{0,7}\text{P}_{0,7}}$ -Katalysator. Den XRD-Ergebnissen zufolge handelt es sich bei dem  $\text{A}_{\text{Cs}_{0,7}\text{P}_{0,7}}$ -Katalysator um eine reine Heteropolysäure. Bereits bei  $\text{A}_{\text{Cs}_{0,6}\text{P}_{0,6}}$  verblieben lediglich ca. 5 m.-% h-Phase im kristallinen Katalysatoranteil (vgl. Tabelle 6.2). Entsprechend kann die Selektivität nicht weiter ansteigen, da kaum h-Phase mehr zur Bildung zusätzlicher HPA zur Verfügung steht. Außerdem ist anzunehmen, dass bei  $\text{A}_{\text{Cs}_{0,7}\text{P}_{0,7}}$  Phosphor im leichten Überschuss dotiert wurde. Somit könnte ebenfalls überschüssiges Cs die gebildete HPA-Phase stärker versalzen und sich dabei negativ auf die MAA-Selektivität auswirken [65].

Auffällig ist, dass der  $\text{A}_{\text{Cs}_0\text{P}_0}$ -Katalysator eine ähnlich gute MAA-Selektivität wie der  $\text{A}_{\text{Cs}_{0,3}\text{P}_{0,3}}$ -Katalysator zeigt. Bereits Petzoldt et al. stellten Vermutungen einer Überlagerung der katalytischen Wirksamkeit von Mischoxid und Heteropolysäure an und kamen dabei zu dem Schluss, dass die resultierende katalytische Wirksamkeit nicht durch eine reine Überlagerung beider Katalysortypen zu erreichen ist [14, 17]. Auch in der hier vorliegenden Arbeit kann die beobachtete katalytische Wirksamkeit nicht durch simple Überlagerung von Mischoxid und Heteropolysäure dargestellt werden. Dafür ist die Selektivität des  $\text{A}_{\text{Cs}_0\text{P}_0}$ -Katalysators schlicht zu hoch.

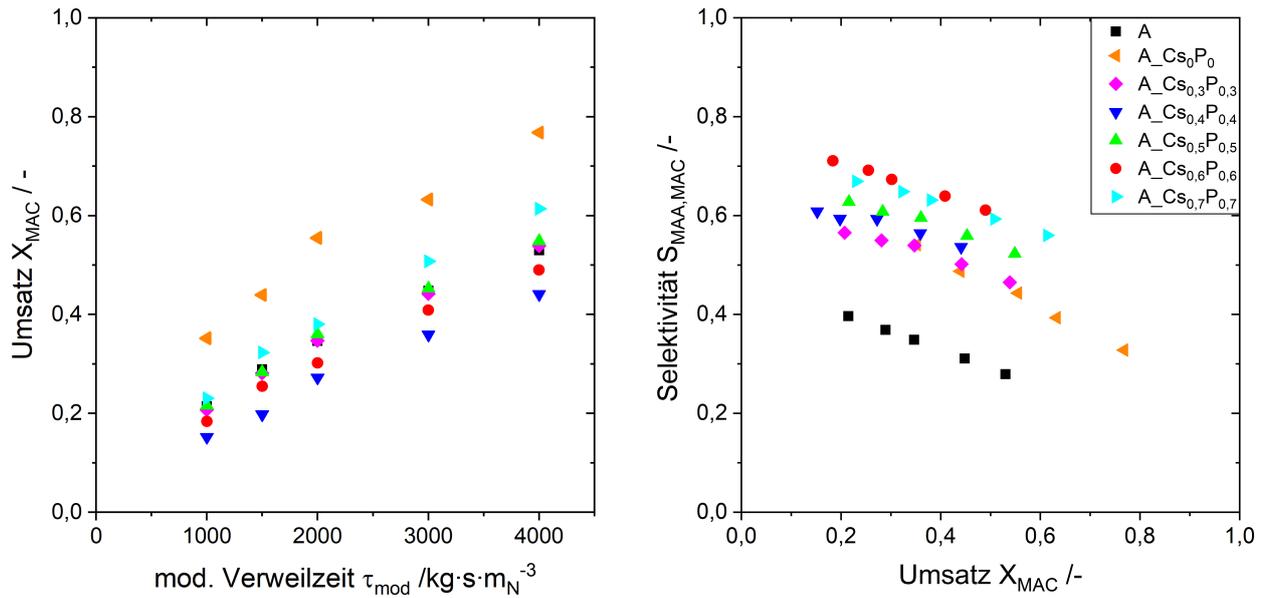


Abbildung 7.3: Katalytische Wirksamkeit dotierter A-Katalysatoren bei 300 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-% O<sub>2</sub> und 21 Vol.-% H<sub>2</sub>O. Links: Umsatz an Methacrolein über der normbezogenen modifizierten Verweilzeit. Rechts: Selektivität zu MAA über dem Umsatz an Methacrolein. Systematische Steigerung des Phosphoranteils bei äquimolarem Cs/P-Verhältnis.

Alle dotierten A-Katalysatoren mit  $Cs/P \approx 1$  weisen eine ähnliche Aktivität auf. Dabei kann kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Dotierungsstärke und Katalysatoraktivität hergestellt werden. Leichte Abweichungen der Katalysatoraktivität ergeben sich vermutlich aus geringfügigen Schwankungen ihrer spezifischen Oberflächen, die nicht im Zusammenhang zur Dotierungsstärke stehen. Wird die spezifische Oberfläche ins Verhältnis zum massenspezifischen Aktivitätskoeffizienten gesetzt, so weisen die dotierten A-Katalysatoren mit  $Cs/P \approx 1$  eine vergleichbare oberflächenspezifische Aktivität  $k_F$  auf, wie Tabelle 7.1 entnommen werden kann. Einzig der A\_Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysator weist eine deutlich höhere Aktivität auf, wobei sowohl dessen spezifische Oberfläche als auch die flächenspezifische Aktivität im Vergleich zum A-Katalysator zugenommen hat.

Abbildung 7.4 stellt die katalytische Wirksamkeit dotierter B-Katalysatoren dar. Wie bereits für den A-Katalysator lässt sich die MAA-Selektivität durch die vermehrte Zugabe von Cs und P bzw. die verstärkte Bildung einer HPA erhöhen. Hierbei wird deutlich, dass die selektivitätssteigernde Wirkung von Cs und P mit zunehmender Dotierungsstärke stagniert. So kann sich die MAA-Selektivität des B\_Cs<sub>0,9</sub>P<sub>0,9</sub>-Katalysators nur minimal vom B\_Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub>-Katalysator abheben. Wie auch bei dem dotierten A-Katalysator kann die MAA-Selektivität dotierter B-Katalysatoren letztlich nicht höher als die MAA-Selektivität einer reinen HPA liegen. Dennoch erscheint es merkwürdig, dass die MAA-Selektivität des

B-Cs<sub>0,9</sub>P<sub>0,9</sub>-Katalysators kaum höher als die MAA-Selektivität des B-Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub>-Katalysators ist, obwohl ein signifikant größerer HPA-Anteil gebildet wurde. Bereits bei dem B-Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub>-Katalysator ist sämtliche h-Phase zu HPA transformiert. Dies lässt vermuten, dass aus M1-Phase entstandene HPA-Phase eine geringere MAA-Selektivität aufweist als die aus h-Phase gebildete HPA. Da die M1-Phase lediglich stark Cs-versalzene HPA bildet, welche über eine geringere MAA-Selektivität verfügt, ist dies eine zu erwartende Beobachtung (vgl. Kapitel 6) [65].

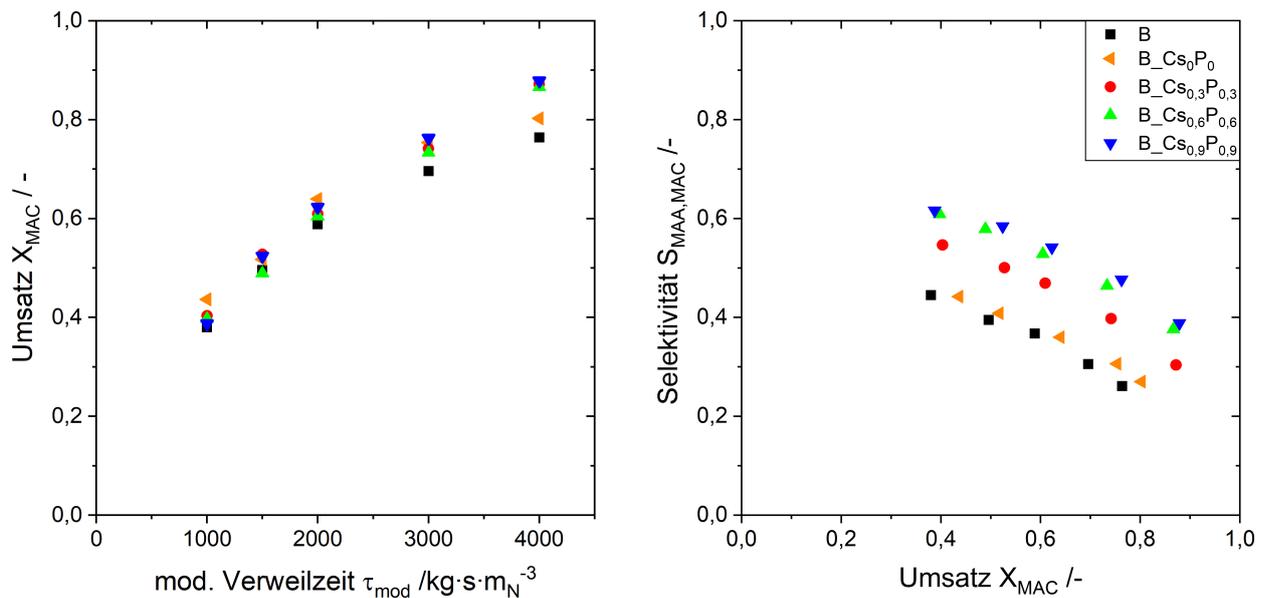


Abbildung 7.4: Katalytische Wirksamkeit dotierter B-Katalysatoren bei 300 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-% O<sub>2</sub> und 21 Vol.-% H<sub>2</sub>O. Links: Umsatz an Methacrolein über der normbezogenen modifizierten Verweilzeit. Rechts: Selektivität zu MAA über dem Umsatz an Methacrolein. Systematische Steigerung des Phosphoranteils bei äquimolarem Cs/P-Verhältnis.

Die Dotierung des B-Katalysators hat eine geringfügig aktivitätssteigernde Wirkung, die nicht mit dem Übergangsmetall/P-Verhältnis korreliert. Dabei ist besonders hervorzuheben, dass die Aktivitätssteigerung trotz einer Reduzierung der spezifischen Oberfläche erreicht wurde (vgl. Tabelle 7.1). Es ist anzunehmen, dass dies ein allgemeiner Effekt des Dotierungsverfahrens ist, der unabhängig vom Übergangsmetall/P-Verhältnis auftritt.

In Abbildung 7.5 ist die katalytische Wirksamkeit dotierter C-Katalysatoren dargestellt. Verglichen mit dem dotierten A- und B-Katalysator liefert der dotierte C-Katalysator eine weitaus geringere MAA-Selektivität. Dabei wird deutlich, dass eine zu starke Dotierung sogar einen negativen Effekt auf die katalytische Wirksamkeit haben kann. Wie bereits

in Kapitel 6 diskutiert, kann die h-Phase deutlich leichter durch Dotierung in eine HPA überführt werden. Die Dotierung mit Cs und P kann die MAA-Selektivität nur signifikant steigern, sofern ausreichend h-Phase zur Verfügung steht. Die M1-Phase kann zwar ebenfalls zu HPA umgesetzt werden, jedoch in weitaus geringerem Maße. Dabei bildet sich eine stark Cs-versalzene HPA. Da der C-Katalysator fast ausschließlich M1-Phase und nur einen sehr kleinen Anteil an h-Phase aufweist, bildet sich im Umkehrschluss auch nur eine kleine Menge Heteropolysäure, die darüber hinaus stark Cs-versalzen ist (vgl. Kapitel 6). So weist der  $C_{-}Cs_{0,6}P_{0,6}$ -Katalysator eine schlechtere MAA-Selektivität als der nicht dotierte Katalysator auf. Wegen dieser negativen Resultate wurden keine weiteren reaktionstechnischen Versuche am C-Katalysator durchgeführt.

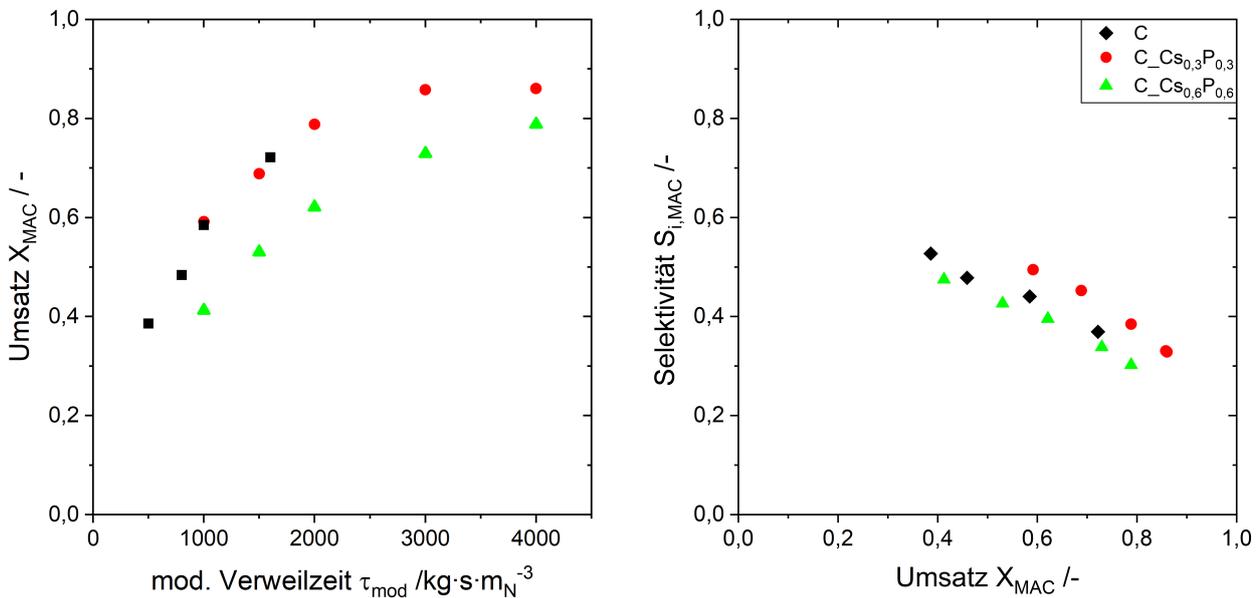


Abbildung 7.5: Katalytische Wirksamkeit dotierter C-Katalysatoren bei 300 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-% O<sub>2</sub> und 21 Vol.-% H<sub>2</sub>O. Links: Umsatz an Methacrolein über der normbezogenen modifizierten Verweilzeit. Rechts: Selektivität zu MAA über dem Umsatz an Methacrolein. Systematische Steigerung des Phosphoranteils bei äquimolarem Cs/P-Verhältnis.

## 7.3 Zugabe von Cs und P unter Variation des molaren Cs/P-Verhältnisses

Abbildung 7.6 stellt den Einfluss unterschiedlicher Cs/P-Verhältnisse auf die Katalysatoraktivität und die MAA-Selektivität dotierter A-Katalysatoren für zwei Übergangsmetall/P-Verhältnisse dar. Es ist zu erkennen, dass über das Cs/P-Verhältnis von 1 eine höhere MAA-Selektivität erzielt wird als für Cs/P = 2. Für den stärker dotierten Katalysator mit der Phosphor-Dotierungsstärke  $P_{0,5}$  wird die beste Selektivität bei Cs/P = 1 beobachtet. Hingegen zeigt der mit  $P_{0,3}$  dotierte Katalysator für Cs/P = 0 die höchste MAA-Selektivität zu Methacrylsäure. Auch bei reinen Heteropolysäuren steigt die MAA-Selektivität mit einer leichten Cs-Dotierung, verringert sich jedoch bei einer zu starken Dotierung bzw. einer (partiellen) Versalzung des Heteropolyanions mit Cs. [65, 69] Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass für die A-Katalysatoren ohne Cs-Dotierung der XRD-Analyse zufolge (vgl. Unterabschnitt 6.2.2) weniger HPA entstanden ist.

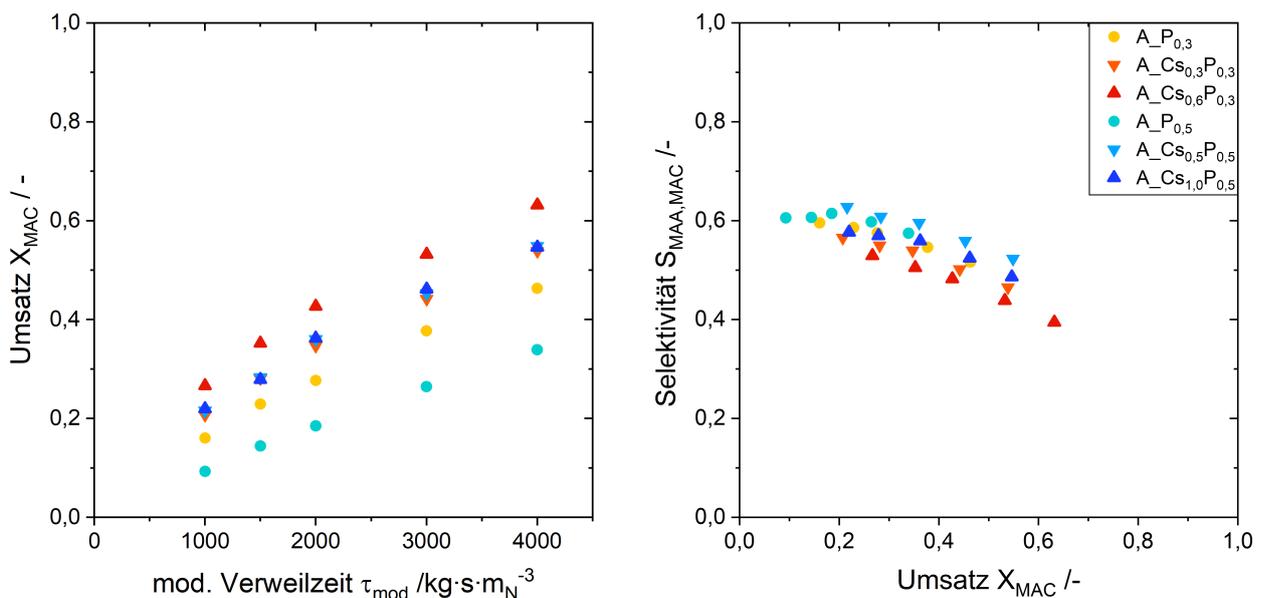


Abbildung 7.6: Katalytische Wirksamkeit dotierter A-Katalysatoren bei 300 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-%  $O_2$  und 21 Vol.-%  $H_2O$ . Links: Umsatz an Methacrolein über der normbezogenen modifizierten Verweilzeit. Rechts: Selektivität zu MAA über dem Umsatz an Methacrolein. Variation des molaren Cs/P-Verhältnisses für zwei unterschiedliche molare Übergangsmetall/P-Verhältnisse.

Demnach kann die geringere Selektivität des  $P_{0,5}$ -Katalysators auch durch die reduzierte Menge gebildeter HPA bedingt sein. Für Cs/P = 2 trifft der literaturbekannte Cs-Effekt jedoch definitiv zu, da trotz höherem HPA-Anteil eine geringere MAA-Selektivität im

Vergleich zu  $Cs/P = 1$  erzielt wird. Neben dem Einfluss auf die Selektivität wirkt sich das  $Cs/P$ -Verhältnis auf die Katalysatoraktivität aus. Dabei steigt die Katalysatoraktivität mit zunehmendem  $Cs/P$ -Verhältnis, wobei auch die Katalysatoroberfläche zunimmt (vgl. Abschnitt 6.4).

Zwar kann ohne die Anwesenheit von P keine HPA gebildet werden, da Phosphor das zentrale Atom innerhalb des Keggin-Clusters ist - dennoch soll der Einfluss einer reinen Cs-Dotierung auf die katalytische Wirksamkeit der Katalysatoren untersucht werden. Abbildung 7.7 zeigt einen Vergleich der katalytischen Wirksamkeit des A-,  $A_{Cs_0}P_0$ - und  $A_{Cs_{0,5}}$ -Katalysators. Aus der Auftragung wird erkenntlich, dass der Cäsium-dotierte Katalysator eine mit dem  $A_{Cs_0}P_0$ -Katalysator vergleichbare MAA-Selektivität aufweist. Es lässt sich kein signifikanter Effekt einer reinen Cs-Dotierung auf die katalytische Wirksamkeit des Mischoxids beobachten. Die Verbesserung der MAA-Selektivität wird somit einzig durch P-Dotierung und die dadurch gebildete HPA-Phase ermöglicht.

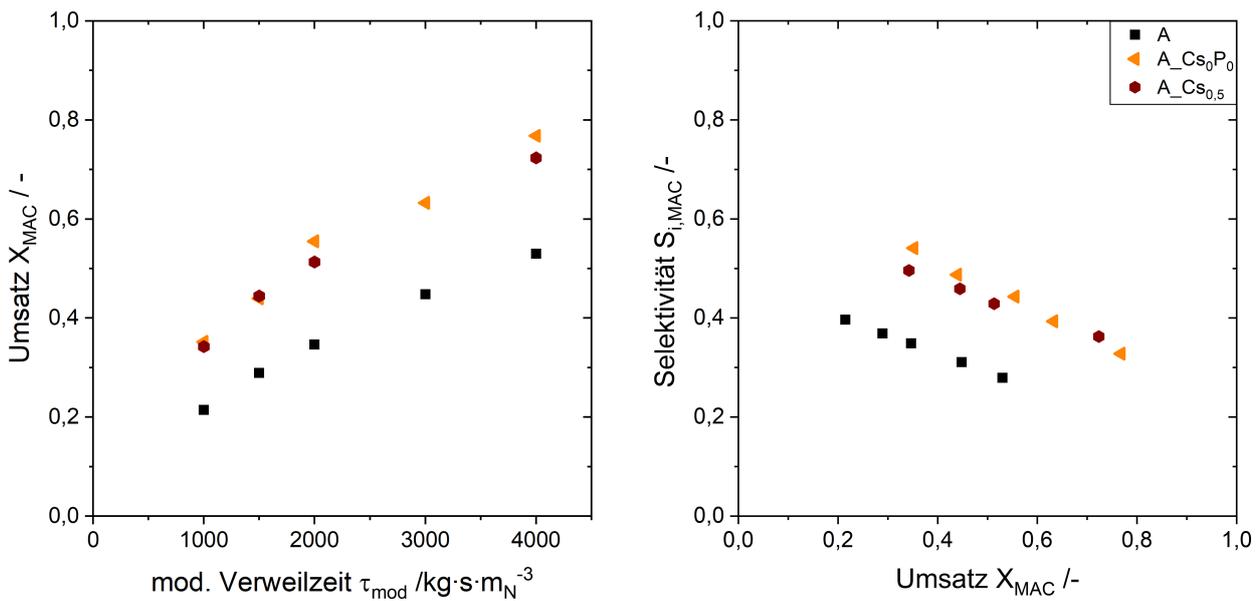


Abbildung 7.7: Katalytische Wirksamkeit des A-,  $A_{Cs_0}P_0$ - und  $A_{Cs_{0,5}}$ -Katalysators bei 300 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-%  $O_2$  und 21 Vol.-%  $H_2O$ . Links: Umsatz an Methacrolein über der norm-bezogenen modifizierten Verweilzeit. Rechts: Selektivität zu MAA über dem Umsatz an Methacrolein.

Auch bei den B-Katalysatoren führt ein höheres  $Cs/P$ -Verhältnis zu einer niedrigeren MAA-Selektivität. So sinkt die MAA-Selektivität vom  $B_{Cs_{0,6}}P_{0,6}$ - zum  $B_{Cs_{1,2}}P_{0,6}$ -Katalysator. Wie bei dem A-Katalysator ist die MAA-Selektivität für  $Cs/P = 2$  niedriger, obwohl sich

deutlich mehr HPA gebildet hat. Die dabei entstandene HPA ist stärker Cs-versalzen und somit weniger MAA-selektiv. Da der B-P<sub>0,3</sub>-Katalysator fast keine HPA gebildet hat, liegt die MAA-Selektivität des B-P<sub>0,3</sub>-Katalysators somit auf dem Niveau des B-Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysators. Dabei ist die Katalysatoraktivität etwas reduziert, da die spezifische Oberfläche des P<sub>0,3</sub>-Katalysators niedriger ausfällt. Wegen der geringen spezifischen Oberfläche des B-P<sub>0,6</sub>-Katalysators von 4,2 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> (nach Formierung) fällt dessen katalytische Aktivität weit hinter den anderen Katalysatoren ab (vgl. Tabelle 7.1).

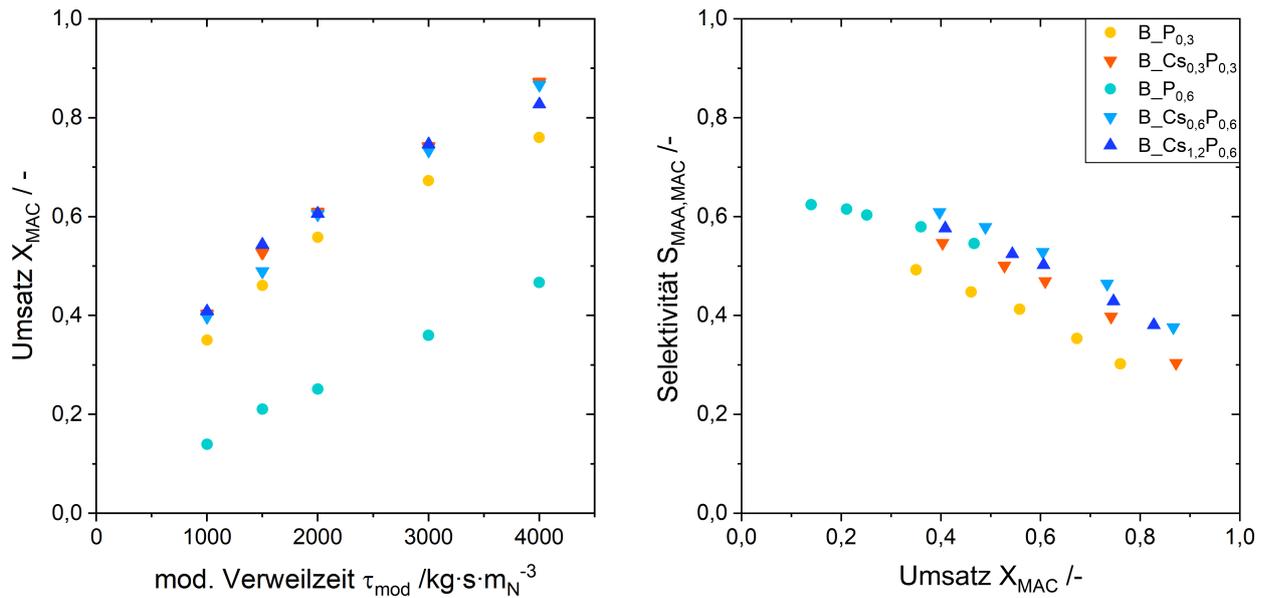


Abbildung 7.8: Katalytische Wirksamkeit dotierter B-Katalysatoren bei 300 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-% O<sub>2</sub> und 21 Vol.-% H<sub>2</sub>O. Links: Umsatz an Methacrolein über der normbezogenen modifizierten Verweilzeit. Rechts: Selektivität zu MAA über dem Umsatz an Methacrolein. Variation des molaren Cs/P-Verhältnisses für zwei unterschiedliche molare Übergangsmetall/P-Verhältnisse.

## 7.4 Zwischenfazit: Leistungsfähigkeit der dotierten Mischoxide

Durch die simultane Dotierung der Mischoxid-Katalysatoren mit Cs und P kann die MAA-Selektivität signifikant gesteigert werden, wobei in jedem Fall die Entstehung einer Heteropolysäure aus den Mischoxiden für die Selektivitätssteigerung verantwortlich ist. Auch zeigt sich, dass die h-Phase nach Durchlaufen des Dotierungsverfahrens ohne Zugabe von Cs und P eine gleichwertige MAA-Selektivität wie die M1-Phase aufweist. Abbildung 7.9 stellt die dotierten A-, B- und C-Katalysatoren mit der jeweils besten erzielten katalytischen Wirksamkeit gegenüber und vergleicht diese mit der  $HPA_{eig}$  sowie mit der  $HPA_{ind}$ . Auch wenn die MAA-Selektivität durch die Dotierung der Mischoxide deutlich gesteigert werden konnte, erreicht keiner der untersuchten Katalysatoren die zum Ziel dieser Arbeit gesetzte MAA-Selektivität  $> 75 \%$  bei einem MAC-Umsatz  $> 60 \%$ . Der dotierte Mischoxid-Katalysator mit der höchsten beobachteten katalytischen Wirksamkeit ist so stark mit Cs und P versetzt, dass er sich praktisch vollständig in eine Heteropolysäure umgewandelt hat. Dadurch wird im Falle des  $A_{Cs_{0,6}P_{0,6}}$ -Katalysators eine ähnliche MAA-Selektivität wie bei der reinen  $HPA_{eig}$  erreicht. Zwar ist die massenspezifische Aktivität der  $HPA_{eig}$  niedriger als beim  $A_{Cs_{0,6}P_{0,6}}$ -Katalysator, allerdings ist die oberflächenspezifische Aktivität beider Katalysatoren vergleichbar (vgl. Tabelle 7.1). Die beobachtete katalytische Wirksamkeit in Verbindung mit den Charakterisierungsergebnissen aus Kapitel 6 bestätigen, dass die physikalisch-chemischen sowie die reaktionstechnischen Eigenschaften der aus dem Mischoxid gebildeten HPA-Phase jenen einer reinen Heteropolysäure mit identischer elementarer Zusammensetzung gleichen. Somit ist fraglich, ob die Dotierung der Mischoxide eine interessante Alternative zu bisher eingesetzten HPA-Katalysatoren darstellen kann, wenn sich das vollständig transformierte Mischoxid und die direkt synthetisierte HPA in ihren katalytischen Eigenschaften kaum unterscheiden. Faktisch unterliegen die  $HPA_{eig}$  sowie die dotierten Mischoxide der industriellen  $HPA_{ind}$ , da sie nicht über die ideale Übergangsmetall-Zusammensetzung zur MAA-Synthese verfügen (vgl. Unterabschnitt 2.3.1.5). Vermutlich könnte die MAA-Selektivität der transformierten Mischoxide weiter gesteigert werden, indem die stöchiometrische Übergangsmetall-Zusammensetzung des Mischoxids der Zusammensetzung der industriellen  $HPA_{ind}$  angeglichen wird. Somit wäre letztlich durch Transformation dieses Mischoxids eine HPA-Phase mit der idealen Zusammensetzung  $Mo:V = 11:1$  zu erhalten [65, 68]. Als Voraussetzung dafür müsste allerdings überprüft werden, ob ein  $Mo_{11}V_1$ -Mischoxid ebenfalls zu einer HPA transformiert werden kann.

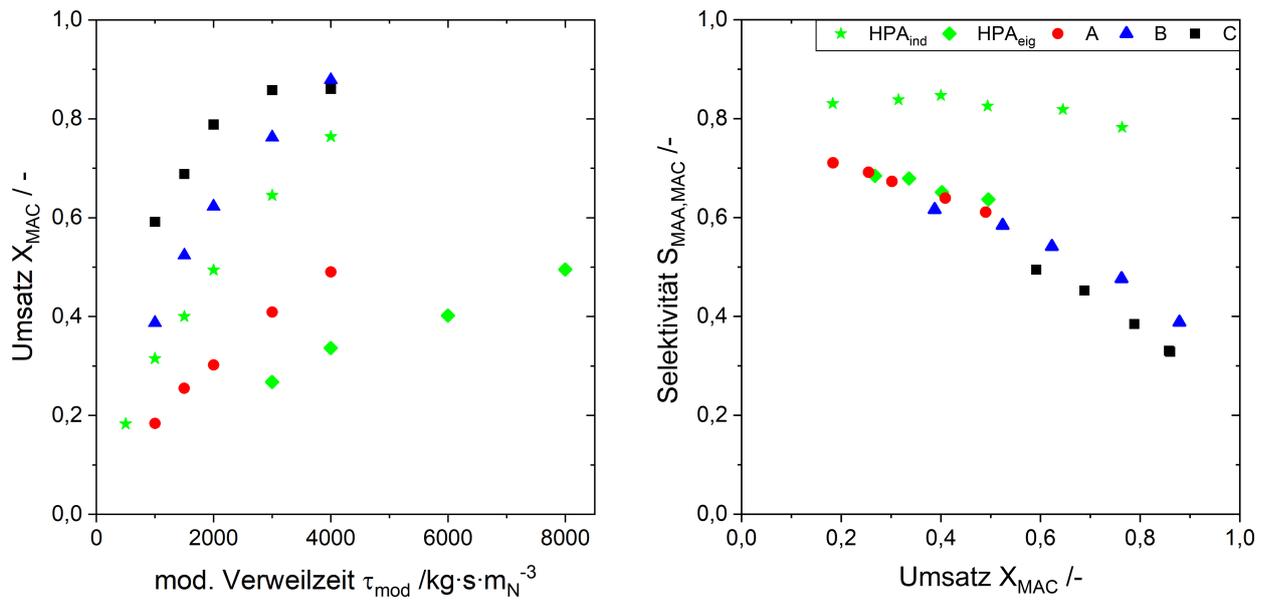


Abbildung 7.9: Vergleich der katalytischen Wirksamkeit der HPA<sub>eig</sub> und HPA<sub>ind</sub> sowie des dotierten A-, B-, und C-Katalysators bei 300 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-% O<sub>2</sub> und 21 Vol.-% H<sub>2</sub>O. Links: Umsatz an Methacrolein über der normbezogenen modifizierten Verweilzeit. Rechts: Selektivität zu MAA über dem Umsatz an Methacrolein.

Da die katalytischen Eigenschaften des transformierten Mischoxids nahezu identisch zu einer direkt synthetisierten HPA sind, ist ein weiterer Forschungsaufwand nur dann sinnvoll, wenn die aus dem Mischoxid entstandene HPA-Phase thermisch stabiler als die reine Heteropolysäure ist. Dieser Fragestellung wird sich im letzten Ergebnisteil dieser Arbeit in Kapitel 8 gewidmet.



## 8 Ergebnisse V: Thermische Stabilität der durch Dotierung entstandenen HPA-Phase

Die zentrale Fragestellung, die sich aus den bisherigen Ergebnissen ergibt, betrifft die Langzeitstabilität der dotierten Mischoxid-Katalysatoren. Die Zugabe von Cs und P zu Mo/V/W-Mischoxiden ist im industriellen Maßstab nur dann von Vorteil, wenn die aus dem Mischoxid transformierte HPA-Phase stabiler als eine reine HPA ist. Daher wird im Folgenden die direkt synthetisierte  $HPA_{eig}$  mit einem dotierten Mischoxid bezüglich der thermischen Stabilität unter Reaktionsbedingungen über Langzeitversuche (je ca. 1 Monat Versuchsdauer) verglichen. Tatsächliche Standzeitversuche konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden, da die Standzeit von Heteropolysäuren unter industriellen Bedingungen bis zu ein Jahr beträgt [129]. Stattdessen wurden die Versuche bewusst mit einer erhöhten Temperatur von 340 °C durchgeführt, um die Zersetzung der HPA-Phase zu beschleunigen. Die restlichen Versuchsparameter sowie die Zusammensetzung des Feeds wurden nicht verändert. Da sowohl Heteropolysäure als auch Mischoxid ein Einlaufverhalten zeigen, wurden die frischen Katalysatoren zunächst bei 300 °C formiert. Erst danach wurde die Temperatur auf 340 °C erhöht. Für die Langzeitversuche wird die kumulativ umgesetzte Stoffmenge an MAC bei 340 °C als Maß für die verrichtete Leistung des Katalysators herangezogen. Dabei wurden für umgesetzte Stoffmengen von je 0,5 und 1,0 mol<sub>MAC</sub>/g<sub>Kat</sub> Proben aus den Reaktoren zur Charakterisierung entnommen sowie die katalytische Wirksamkeit bei 300 °C bestimmt. Dieses Vorgehen muss jedoch kritisch hinterfragt werden, da eine HPA bei 340 °C nicht mehr vollständig thermisch stabil ist, sodass eine durch die Katalyse hervorgerufene Zersetzung der HPA-Phase auch von einer rein thermischen Zersetzung überlagert werden könnte. Zumindest liefert diese Methodik indikative Ergebnisse zur Einordnung und zum Vergleich der Stabilität einer reinen HPA mit der aus dem Mischoxid entstandenen HPA-Phase. Anstelle der Langzeitstabilität wird daher auf die thermische Stabilität verwiesen.

## 8.1 Heteropolysäure

Um einen Vergleichswert für die thermische Stabilität einer reinen Keggin-HPA zu erhalten, wurde zunächst die selbst hergestellte HPA<sub>eig</sub> untersucht. Die Formierung der HPA<sub>eig</sub> bei 300 °C dauerte etwa 300 h TOS (vgl. Unterabschnitt 12.7.1).

### 8.1.1 Katalytische Wirksamkeit

Abbildung 8.1 stellt die katalytische Wirksamkeit der HPA<sub>eig</sub> bei 300 °C im formierten Zustand sowie für die kumulativen umgesetzten Stoffmengen an MAC von 0,5 und 1,0 mol<sub>MAC</sub>/g<sub>Kat</sub> dar. Dabei wird deutlich, dass die MAA-Selektivität und die katalytische Aktivität vom formierten Zustand auf 0,5 mol<sub>MAC</sub>/g<sub>Kat</sub> zunehmen und mit 1,0 mol<sub>MAC</sub>/g<sub>Kat</sub> wieder abfallen. Ähnliche Beobachtungen konnten bereits von Marosi et al. an alternden bzw. deaktivierenden Heteropolysäuren gemacht werden [8]. So verbessern sich bei der Alterung einer Keggin-Heteropolysäure zunächst deren Aktivität und MAA-Selektivität, um anschließend fortlaufend abzufallen. Dennoch sinken die Aktivität und MAA-Selektivität bei der HPA<sub>eig</sub> nicht unter die Ursprungswerte im formierten Zustand. Es ist durchaus möglich, dass die katalytische Wirksamkeit mit zunehmender Versuchsdauer weiter abfallen und letztlich unterhalb das Niveau des formierten Zustandes sinken würde. Die massenspezifischen Geschwindigkeitskoeffizienten der drei HPA<sub>eig</sub>-Katalysatoren sind Tabelle 8.1 zu entnehmen.

Tabelle 8.1: Gitterkonstante, massenspezifischer Aktivitätskoeffizient bei 300 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-% O<sub>2</sub> und 21 Vol.-% H<sub>2</sub>O sowie spezifische Oberfläche der selbst hergestellten Heteropolysäure. Katalysator im formierten Zustand sowie Katalysatoren, die 0,5 bzw. 1 mol<sub>MAC</sub>/g<sub>Kat</sub> bei 340 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-% O<sub>2</sub> und 21 Vol.-% H<sub>2</sub>O umgesetzt haben.

$N_{MAC,umgesetzt}$ /mol·g <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup>	$d_{HPA}$ /Å	$k_m$ /10 <sup>-4</sup> m <sup>3</sup> ·kg·s <sup>-1</sup>	$A_{BET}$ /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>
<b>formiert</b>	11,77	1,26	5,55
<b>0,5</b>	11,80	1,59	4,07
<b>1,0</b>	11,82	1,37	3,87

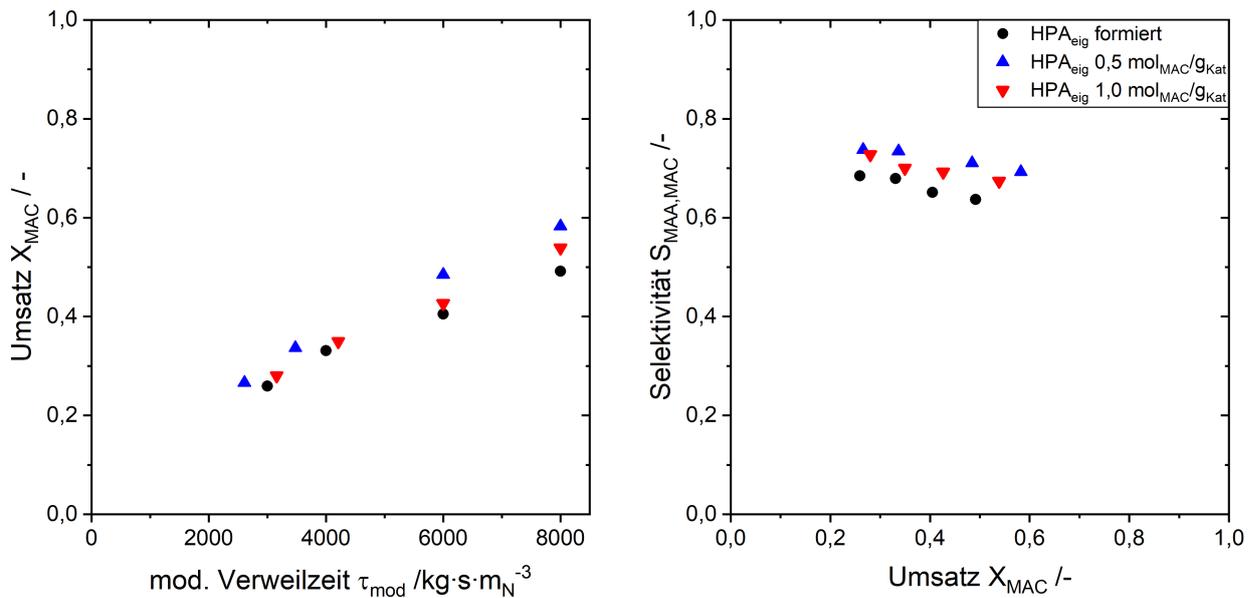


Abbildung 8.1: Katalytische Wirksamkeit der HPA<sub>eig</sub> bei 300 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-% O<sub>2</sub> und 21 Vol.-% H<sub>2</sub>O. Links: Umsatz an Methacrolein über der normbezogenen modifizierten Verweilzeit. Rechts: Selektivität zu MAA über dem Umsatz an Methacrolein. Schwarz: Katalysator im formierten Zustand. Blau und Rot: Katalysatoren, die 0,5 bzw. 1 mol<sub>MAC</sub>/g<sub>Kat</sub> bei 340 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-% O<sub>2</sub> und 21 Vol.-% H<sub>2</sub>O umgesetzt haben.

Darüber hinaus kann eine Abnahme der spezifischen Oberfläche mit zunehmender MAC-Belastung verzeichnet werden (vgl. Tabelle 8.1). Dabei sinkt die Oberfläche in der ersten Phase bis 0,5 mol<sub>MAC</sub>/g<sub>Kat</sub> deutlich stärker als von 0,5 auf 1,0 mol<sub>MAC</sub>/g<sub>Kat</sub>. Dass die Katalysatoraktivität trotz einer Abnahme der Oberfläche zunächst zunimmt, ist ein Indiz für eine strukturelle Änderung der HPA, welche die Aktivitätssteigerung nach sich zieht. Hingegen hat der Aktivitätskoeffizient der HPA<sub>eig</sub> von 0,5 auf 1,0 mol<sub>MAC</sub>/g<sub>Kat</sub> um etwa 15 % abgenommen (vgl. Tabelle 8.1). Auch die Deaktivierung der HPA<sub>eig</sub> von 0,5 auf 1,0 mol<sub>MAC</sub>/g<sub>Kat</sub> ist zu stark ausgeprägt, um alleinig durch eine etwa 5 %-ige Verringerung der spezifischen Oberfläche von 0,2 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> verursacht zu werden.

### 8.1.2 Röntgendiffraktometrie

Abbildung 8.2 stellt XRD-Diffraktogramme der  $\text{HPA}_{\text{eig}}$  im formierten Zustand sowie für die kumulativ umgesetzten Stoffmengen an MAC von 0,5 und 1,0  $\text{mol}_{\text{MAC}}/\text{g}_{\text{Kat}}$  dar. Dabei ist ersichtlich, dass sich die HPA-Peaks mit zunehmender Betriebsdauer zu kleineren Winkeln verschieben, was einer Aufweitung der Einheitszelle entspricht. Zudem kann beobachtet werden, dass sich ein Großteil der charakteristischen Keggin-Peaks aufweitet, was mit einer Verkleinerung der HPA Partikeln gedeutet werden kann. Beide Beobachtung konnte ebenfalls von Marosi et al. bei ihren Untersuchungen zur Alterung von Heteropolysäuren gemacht werden [8].

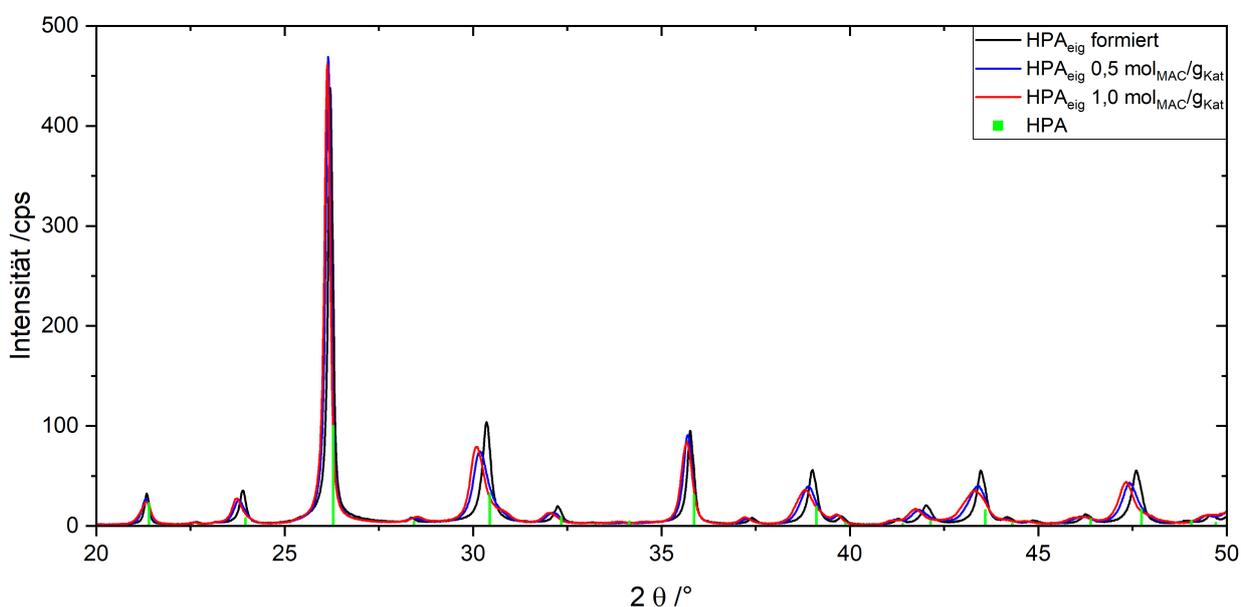


Abbildung 8.2: XRD-Diffraktogramme der  $\text{HPA}_{\text{eig}}$ . Intensität in cps über dem zweifachen Beugungswinkel  $2\theta$  ( $\text{Cu } K\alpha$ ) aufgetragen. Schwarz: Katalysator im formierten Zustand. Blau und Rot: Katalysatoren, die 0,5 bzw. 1  $\text{mol}_{\text{MAC}}/\text{g}_{\text{Kat}}$  bei  $340\text{ }^\circ\text{C}$ , 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-%  $\text{O}_2$  und 21 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  umgesetzt haben. Charakteristische XRD-Reflexe der HPA (grüne Balken).

Tabelle 8.1 zeigt die HPA-Gitterkonstanten der  $\text{HPA}_{\text{eig}}$  für die drei unterschiedlichen Stoffmengen an umgesetztem MAC. Die Aufweitung der Einheitszelle ist dabei mit den Ergebnissen der Arbeiten von Marosi et al. vergleichbar. Allerdings kann im Gegensatz zu Marosi et al. im Diffraktogramm kein Molybdän-(VI)-Oxid identifiziert werden, welches sich aus zerfallener HPA gebildet haben soll [8].

### 8.1.3 IR-Spektroskopie

In Abbildung 8.3 ist  $\text{HPA}_{\text{eig}}$  im formierten Zustand sowie für 0,5 und 1,0  $\text{mol}_{\text{MAC}}/\text{g}_{\text{Kat}}$  gezeigt. Die IR-Spektren sind auf die Höhe P-O-Bande bei  $1062\text{ cm}^{-1}$  normiert. Zunächst ist festzuhalten, dass die charakteristischen Übergangsmetall-Keggin-Banden mit für größere Stoffmengen an umgesetztem MAC zunehmen. Das Verhältnis der charakteristischen P-O-Bande bei  $1062\text{ cm}^{-1}$  zur  $\text{M-O}_e\text{-M}$ -Bande eckenverknüpfter Sauerstoffatome bei  $860\text{ cm}^{-1}$  bleibt zum formierten Zustand unverändert, während die terminale  $\text{M=O}_t$ - und kantenverknüpfte  $\text{M-O}_k\text{-M}$ -Bande bei ca.  $960\text{ cm}^{-1}$  und  $770\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zur P-O-Bande deutlich stärker ausgeprägt sind. Auffällig ist die drastische Abnahme der Strukturwasserbande bei  $1415\text{ cm}^{-1}$ , welche für 0,5  $\text{mol}_{\text{MAC}}/\text{g}_{\text{Kat}}$  halbiert und für 1,0  $\text{mol}_{\text{MAC}}/\text{g}_{\text{Kat}}$  gänzlich verschwunden ist. Der Verlust des Strukturwassers ist ein literaturbekannter Effekt, der den Zerfall der Keggin-Struktur begleitet (vgl. Unterabschnitt 2.3.1.6).

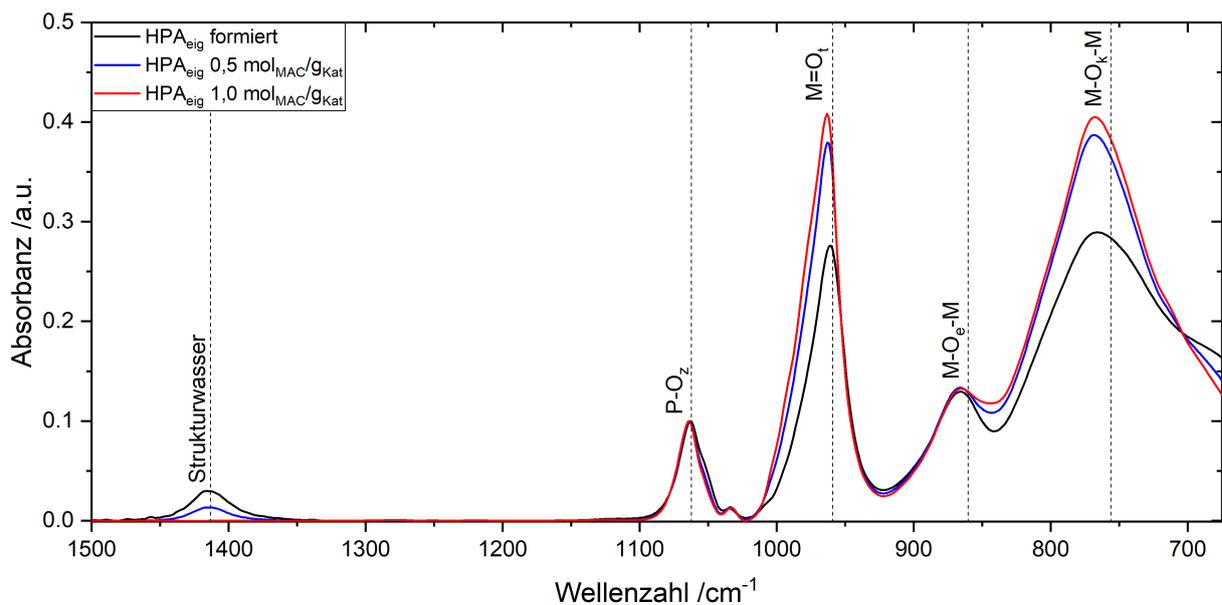


Abbildung 8.3: IR-Spektren der selbst hergestellten  $\text{HPA}_{\text{eig}}$ . IR-Absorbanz über der Wellenzahl aufgetragen. Charakteristische Valenzschwingungs-IR-Banden der Keggin-Einheiten. Phosphoratom P, Übergangsmetallatom M, Zentrales Sauerstoffatom  $\text{O}_z$ , terminales Sauerstoffatom  $\text{O}_t$ , eckenverknüpftes Sauerstoffatom  $\text{O}_e$ , kantenverknüpftes Sauerstoffatom  $\text{O}_k$ . Schwarz: Katalysator im formierten Zustand. Blau und Rot: Katalysatoren, die 0,5 bzw. 1  $\text{mol}_{\text{MAC}}/\text{g}_{\text{Kat}}$  bei  $340\text{ °C}$ , 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-%  $\text{O}_2$  und 21 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  umgesetzt haben. Die Auftragungen sind auf die Höhe der Keggin-P-O-Bande bei  $1062\text{ cm}^{-1}$  normiert.

## 8.2 Dotierter A-Katalysator

Als Vergleich zur  $\text{HPA}_{\text{eig}}$  wurde der  $\text{A-Cs}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ -Katalysator herangezogen, welcher im Kristallinen Katalysatoranteil zu etwa 75 m.-% aus HPA und 25 m.-% aus h-Phase besteht. Diese Dotierungsstärke wurde bewusst gewählt, um einen Katalysator mit deutlich gesteigerter MAA-Selektivität zu vermessen, der noch immer einen signifikanten Anteil Mischoxid aufweist. Dieses könnte stabilisierende Effekte auf die HPA-Phase ausüben. Bei den reaktionstechnischen Versuchen mit dem dotierten A-Katalysator wurde darauf geachtet, diesen mit der gleichen Menge MAC zu belasten wie die  $\text{HPA}_{\text{eig}}$  im vorigen Kapitel. Entsprechend wurden ebenfalls zwei Proben für eine umgesetzte Stoffmenge MAC von 0,5 mol/ $g_{\text{Kat}}$  und 1 mol/ $g_{\text{Kat}}$  entnommen und untersucht. Die Formierung des  $\text{A-Cs}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ -Katalysators auf 300 °C beanspruchte etwa 100 h TOS. Da der  $\text{A-Cs}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ -Katalysator deutlich aktiver als die  $\text{HPA}_{\text{eig}}$  ist, verlief die Formierung entsprechend schneller.

### 8.2.1 Katalytische Wirksamkeit

Die katalytische Wirksamkeit von  $\text{A-Cs}_{0,5}\text{P}_{0,5}$  bei 300 °C im formierten Zustand sowie für die kumulativen umgesetzten Stoffmengen an MAC von 0,5 und 1,0 mol $_{\text{MAC}}/g_{\text{Kat}}$  ist in Abbildung 8.4 dargestellt. Der dotierte A-Katalysator zeigt ein ähnliches Verhalten verglichen mit der  $\text{HPA}_{\text{eig}}$ . Dabei haben sowohl Umsatz als auch MAA-Selektivität bei dem mit 0,5 mol $_{\text{MAC}}/g_{\text{Kat}}$  belasteten Katalysator im Vergleich zum formierten Zustand zugenommen. Die MAA-Selektivität fällt für 1 mol $_{\text{MAC}}/g_{\text{Kat}}$  wieder leicht ab, wobei der Umsatz erneut leicht ansteigt. Die Umsatzzunahme lässt sich durch einen Anstieg der spezifischen Oberfläche des Katalysators erklären, welche in Tabelle 8.2 aufgeführt ist. Wieso die spezifische Oberfläche des Katalysators im Gegensatz zur  $\text{HPA}_{\text{eig}}$  ansteigt, ist unklar. Allerdings kann vermutet werden, dass die h-Phase dabei eine Rolle spielt. Darüber hinaus ist auffällig, dass die Umsatz- und Selektivitätszunahme schwächer ausgeprägt ist als bei der  $\text{HPA}_{\text{eig}}$ . Vermutlich ist die Zunahme der katalytischen Wirksamkeit entsprechend niedriger ausgeprägt als bei dem reinen  $\text{HPA}_{\text{eig}}$ -Katalysator, da das Mischoxid zur Katalysatoraktivität und MAA-Selektivität beiträgt bzw. diese überlagert.

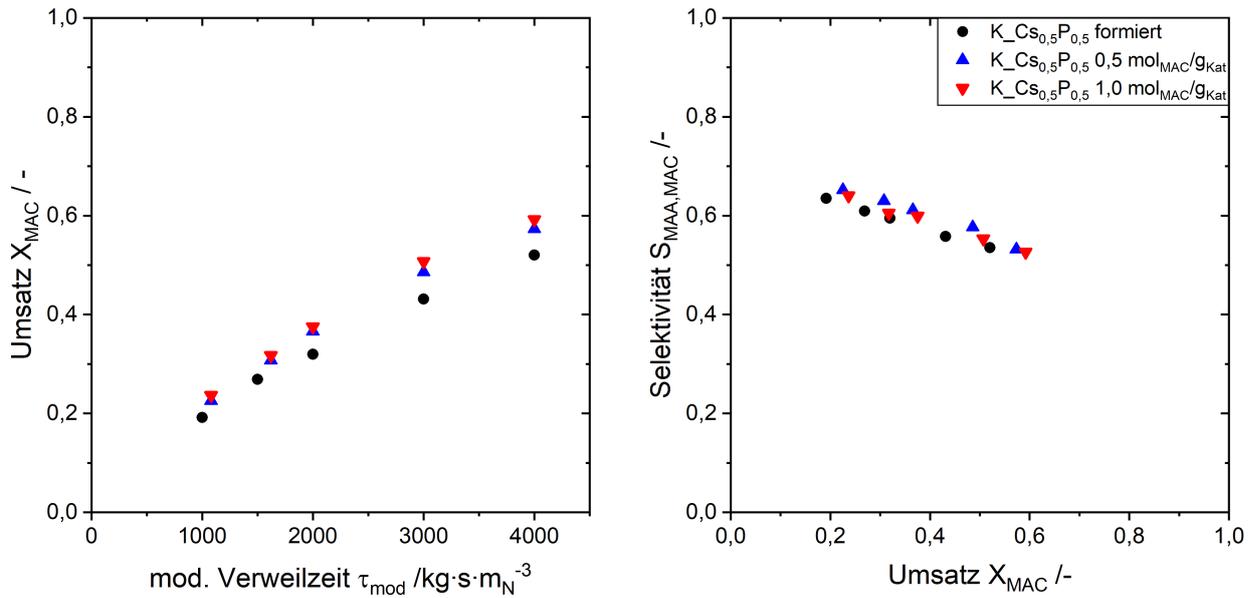


Abbildung 8.4: Katalytische Wirksamkeit des A-Cs<sub>0,5</sub>P<sub>0,5</sub>-Katalysators bei 300 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-% O<sub>2</sub> und 21 Vol.-% H<sub>2</sub>O. Links: Umsatz an Methacrolein über der normbezogenen modifizierten Verweilzeit. Rechts: Selektivität zu MAA über dem Umsatz an Methacrolein. Schwarz: Katalysator im formierten Zustand. Blau und Rot: Katalysatoren, die 0,5 bzw. 1 mol<sub>MAC</sub>/g<sub>Kat</sub> bei 340 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-% O<sub>2</sub> und 21 Vol.-% H<sub>2</sub>O umgesetzt haben.

### 8.2.2 Röntgendiffraktometrie

Die Diffraktogramme des A-Cs<sub>0,5</sub>P<sub>0,5</sub>-Katalysators im formierten Zustand sowie für die kumulativ umgesetzten Stoffmengen an MAC von 0,5 und 1,0 mol<sub>MAC</sub>/g<sub>Kat</sub> sind in Abbildung 8.5 dargestellt. Wie bereits bei der HPA<sub>eig</sub> zu beobachten war, weiten sich die HPA-Peaks sowie die Einheitszelle der HPA-Phase von A-Cs<sub>0,5</sub>P<sub>0,5</sub> auf, während die Peaks der h-Phase praktisch unverändert vorliegen. Die HPA-Phase des Mischoxids zeigt also auch die von Marosi et. al beobachteten Effekte, welche mit der Katalysatoralterung in Verbindung gebracht werden [8]. Jedoch kann bei dem A-Cs<sub>0,5</sub>P<sub>0,5</sub>-Katalysator ebenfalls keine Bildung von orthorhombischem MoO<sub>3</sub> festgestellt werden.

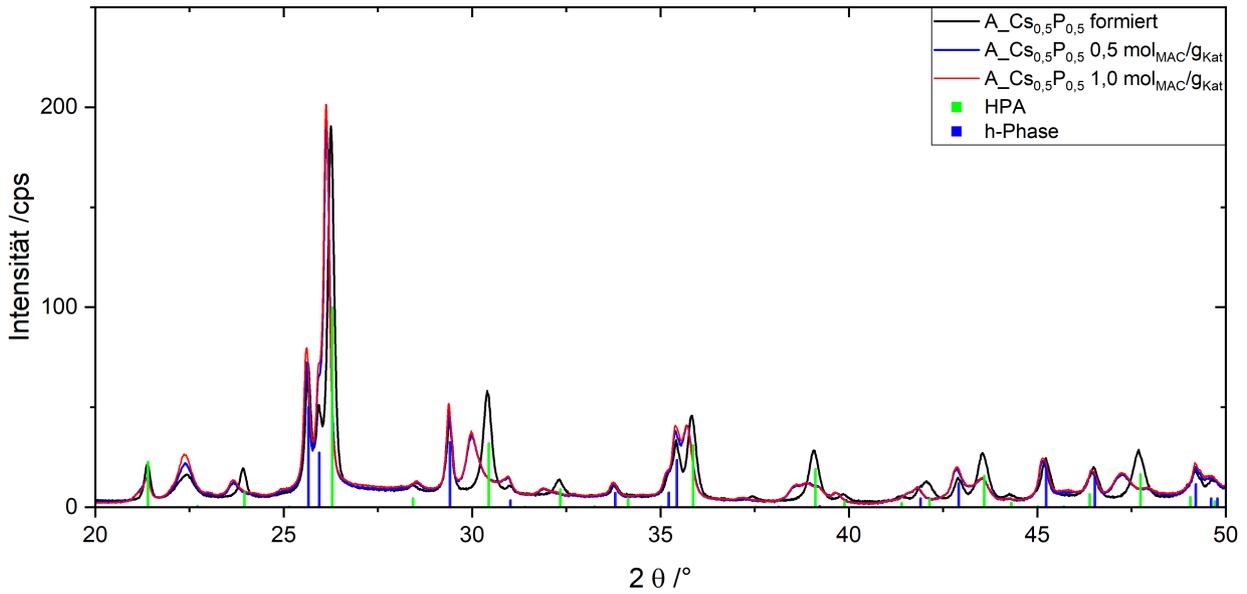


Abbildung 8.5: XRD-Diffraktogramme des  $A_{0,5}Cs_{0,5}P_{0,5}$ -Katalysators. Intensität in cps über dem zweifachen Beugungswinkel  $2\theta$  ( $Cu\ k\alpha$ ) aufgetragen. Schwarz: Katalysator im formierten Zustand. Blau und Rot: Katalysatoren, die 0,5 bzw. 1  $mol_{MAC}/g_{Kat}$  bei 340 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-%  $O_2$  und 21 Vol.-%  $H_2O$  umgesetzt haben. Charakteristische XRD-Reflexe der HPA (grüne Balken).

In Tabelle 8.2 sind die Gitterkonstanten der drei  $A_{0,5}Cs_{0,5}P_{0,5}$ -Katalysatoren aufgeführt. Die Aufweitung der HPA-Einheitszelle ist weitaus stärker ausgeprägt als bei der  $HPA_{eig}$ . So ist die Gitterkonstante des  $A_{0,5}Cs_{0,5}P_{0,5}$ -Katalysators bereits bei einer umgesetzten Stoffmenge von 0,5  $mol_{MAC}/g_{Kat}$  stärker geweitet als für  $HPA_{eig}$  bei 1,0  $mol_{MAC}/g_{Kat}$ . Im formierten Zustand der Katalysatoren weicht die Gitterkonstante der HPA-Phasen nur um etwa 0,02 /Å voneinander ab. Somit kann anhand der Gitteraufweitung nicht festgestellt werden, dass die HPA-Phase des  $A_{0,5}Cs_{0,5}P_{0,5}$ -Katalysators über eine höhere thermische Stabilität als  $HPA_{eig}$  verfügt.

Tabelle 8.2: Gitterkonstante, massenspezifischer Aktivitätskoeffizient bei 300 °C und spezifische Oberfläche des  $A_{0,5}Cs_{0,5}P_{0,5}$ -Katalysators. Katalysator im formierten Zustand sowie Katalysatoren, die 0,5 bzw. 1  $mol_{MAC}/g_{Kat}$  bei 340 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-%  $O_2$  und 21 Vol.-%  $H_2O$  umgesetzt haben.

$N_{MAC,umgesetzt}$ / $mol \cdot g_{Kat}^{-1}$	$d_{HPA}$ /Å	$k_m$ / $10^{-4} m^3 \cdot kg \cdot s^{-1}$	$A_{BET}$ / $m^2 \cdot g^{-1}$
<b>formiert</b>	11,75	2,67	8,21
<b>0,5</b>	11,85	3,10	9,52
<b>1,0</b>	11,89	3,26	10,76

### 8.2.3 IR-Spektroskopie

Abbildung 8.6 zeigt die IR-Spektren für den Katalysator im formierten Zustand sowie jeweils für eine umgesetzte Stoffmenge MAC von  $0,5 \text{ mol}_{MAC}/\text{g}_{Kat}$  und  $1,0 \text{ mol}_{MAC}/\text{g}_{Kat}$ . Die Auftragung ist wieder auf die P-O-Bande bei  $1062 \text{ cm}^{-1}$  normiert. Wie auch bei der  $HPA_{eig}$  ist eine Zunahme der charakteristischen Keggin-Banden im Verhältnis zur P-O-Bande mit zunehmend umgesetzter Stoffmenge an MAC zu verzeichnen. Allerdings reduzieren sich die Intensitäten der Übergangsmetall-Sauerstoff-Banden von  $0,5 \text{ mol}_{MAC}/\text{g}_{Kat}$  umgesetzter Stoffmenge auf  $1,0 \text{ mol}_{MAC}/\text{g}_{Kat}$ . Auch besteht ein Verlust von Strukturwasser bei  $1415 \text{ cm}^{-1}$ , wobei die IR-Bande im Gegensatz zur HPA nicht gänzlich verschwindet. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die h-Phase eine Molybdänhydrat-Bande bei  $1415 \text{ cm}^{-1}$  aufweist, welches sich mit der Strukturwasser-Bande der HPA-Phase überlagern könnte. Auch über Infrarotspektroskopie können vergleichbare Effekte zwischen der reinen HPA und dem dotierten Mischoxid beobachtet werden, wonach die HPA-Phase beider Katalysatoren eine ähnliche thermische Stabilität aufweisen.

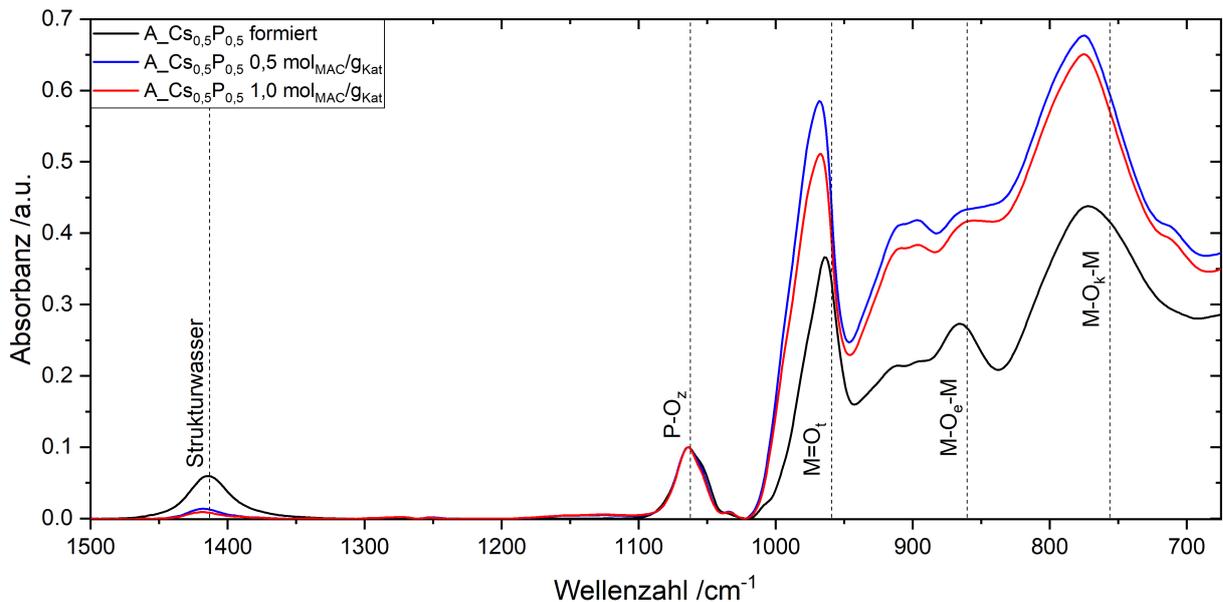


Abbildung 8.6: IR-Spektren des  $A_{Cs_{0,5}P_{0,5}}$ -Katalysators. IR-Absorbanz über der Wellenzahl aufgetragen. Charakteristische Valenzschwingungs-IR-Banden der Keggin-Einheiten. Phosphoratom P, Übergangsmetallatom M, Zentrales Sauerstoffatom  $O_z$ , terminales Sauerstoffatom  $O_t$ , eckenverknüpftes Sauerstoffatom  $O_e$ , kantenverknüpftes Sauerstoffatom  $O_k$ . Schwarz: Katalysator im formierten Zustand. Blau und Rot: Katalysatoren, die  $0,5$  bzw.  $1 \text{ mol}_{MAC}/\text{g}_{Kat}$  bei  $340 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3,4 \text{ Vol.-% MAC}$ ,  $6,8 \text{ Vol.-% O}_2$  und  $21 \text{ Vol.-% H}_2\text{O}$  umgesetzt haben. Die Auftragungen sind auf die Höhe der Keggin-P-O-Bande bei  $1062 \text{ cm}^{-1}$  normiert.

### 8.3 Abschließende Bewertung

Die vorliegenden Ergebnisse liefern Hinweise, dass die aus dem Mischoxid gebildete HPA-Phase nicht wesentlich stabiler sein kann als eine reine HPA-Phase. Alle erlangten Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich die HPA-Phase des  $A_{0.5}Cs_{0.5}P_{0.5}$ -Katalysators unter thermischer Belastung sehr ähnlich zur  $HPA_{eig}$  verhält, da in beiden Fällen mit zunehmend umgesetzter Stoffmenge an MAC die MAA-Selektivität sinkt, sich die Einheitszelle weitert und ein Großteil des Strukturwassers verloren geht. Dies sind literaturbekannte Phänomene, die mit dem Zerfall der Keggin-Einheit einhergehen (vgl. Unterabschnitt 2.3.1.6). Damit sich die industrielle Oxidation von MAC zu MAA an dotierten Mischoxiden trotz deren geringerer MAA-Selektivität wirtschaftlich rechnet, müssten diese weitaus stabiler als eine reine HPA sein. Anhand der Messdaten kann dies nicht bestätigt werden. Allerdings sind die Versuche bei 340 °C nicht sicher auf die industriellen Reaktionsbedingungen übertragbar und somit nur als indikative Ergebnisse zu werten.

## 9 Zusammenfassung

Die partielle Oxidation von Methacrolein (MAC) zu Methacrylsäure (MAA) ist ein wesentlicher Zwischenschritt für die industrielle Herstellung von acrylischen Kunststoffen wie Polymethylmethacrylat. Die benötigte Methacrylsäure wird in den meisten Syntheseverfahren an katalytisch aktiven molybdänbasierten Heteropolysäuren hergestellt. Abseits ihrer guten katalytischen Eigenschaften verfügen Heteropolysäuren unter typischen Reaktortemperaturen von 280 - 320 °C über eine unzureichende Langzeitstabilität. Dies äußert sich in einer stetig fortschreitenden Verringerung der Katalysatoraktivität, welche durch sukzessive Steigerung der Reaktortemperatur ausgeglichen werden muss. Zwar wurden in den vergangenen Jahrzehnten einige Erfolge zur Verlängerung der Katalysatorstandzeit im industriellen Prozess erzielt, jedoch sind die Standzeiten von ca. 200 Tagen noch immer unbefriedigend. Eine mögliche Alternative zur Heteropolysäure stellen Mo/V/W-Mischoxide dar, welche sehr erfolgreich in der partiellen Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure eingesetzt werden. Diese Katalysatoren sind auch in der partiellen Oxidation von Methacrolein aktiv, zeigen jedoch eine deutlich geringere Selektivität zu Methacrylsäure. In Forschungsarbeiten konnte die MAA-Selektivität von Mo/V/W-Mischoxiden durch die gezielte Dotierung mit Cs und P deutlich gesteigert werden, wodurch diese als vielversprechende Alternative zu Heteropolysäuren angesehen werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden drei reine Mischoxide (Katalysator A, B und C) präpariert, welche aus zwei literaturbekannten Hauptphasen zusammengesetzt sind. Eine hexagonale Mo/V/W-Phase (h-Phase), die bislang nicht für die partielle Oxidation von Methacrolein untersucht wurde sowie eine sogenannte M1-Phase. Dabei besteht Katalysator A fast ausschließlich aus h-Phase, Katalysator B zu je ca. 50 m.-% aus h- und M1-Phase, während Katalysator C zu annähernd 100 m.-% aus M1-Phase besteht. Diese wurden umfassend charakterisiert und im Anschluss unter systematischer Variation mit unterschiedlichen Verhältnissen von Cs und P durch Imprägnierung in einer wässrigen Lösung aus Cäsiumacetat und/oder Phosphorsäure dotiert. Als Referenz für katalytische Aktivität und Selektivität wurde eine industrielle HPA sowie eine selbst hergestellte HPA untersucht. Die

Versuchsparameter zur Bestimmung der reaktionstechnischen Eigenschaften wurden nahe am industriellen Prozess gehalten.

Während der Versuche stellte sich heraus, dass keine der beiden Mischoxid-Phasen der anderen eindeutig überlegen ist, wobei die M1-Phase bedingt durch ihre größere spezifische Oberfläche über eine höhere katalytische Aktivität verfügt. Die MAA-Selektivitäten der h- und M1-Phase hingegen sind sehr ähnlich. Insgesamt zeigen die Mischoxide jedoch eine deutlich niedrigere MAA-Selektivität als die untersuchten Heteropolysäuren. Beim Dotieren der Katalysatoren mit Cäsium und Phosphor konnte die MAA-Selektivität signifikant gesteigert werden. Gleichzeitig wurde eine Strukturtransformation des Mischoxids in eine HPA festgestellt, was über Röntgendiffraktometrie- (XRD) und Infrarotspektroskopie-Messungen (IR) bestätigt wurde. Diese Beobachtung stellt ein wesentliches Erkenntnis der vorliegenden Arbeit dar, wobei sich die Heteropolysäure auch bei der alleinigen Zugabe von P bildete. Ferner konnte gezeigt werden, dass sich  $\text{Cs}^+$  in die gebildete HPA-Phase einlagern und diese somit Cs-versalzen kann. Da sich durch die Zugabe von Cs und P die Kristallstruktur des Katalysators vollständig verändert, kann dabei nicht von einem *Dotieren* im ursprünglichen Sinne gesprochen werden. Cäsium und Phosphor fungieren nicht als Promotoren für das Mischoxid, sondern vielmehr als Initiator der Strukturtransformation zur HPA, wobei die entstandene HPA-Phase mit dem zugegebenen Cs dotiert wird.

Allgemein zeigte sich, dass die M1-Phase nur geringe Mengen an HPA und vor allem nur stark Cs-versalztes Heteropolysäure bilden konnte, während die h-Phase auch die Bildung von schwach Cs-versalzter und freier HPA ermöglichte. Wie schon in der Literatur berichtet, konnte durch die Zugabe von Cs und P die Selektivität zu Methacrylsäure deutlich gesteigert werden. Dies war auch für die alleinige Verabreichung von P der Fall, nicht jedoch bei Cs. Es liegt nahe, dass die gebildete Heteropolysäure allein für die Verbesserung der Selektivität zu MAA verantwortlich ist. Höhere Cs/P-Verhältnisse vergrößerten die spezifische Oberfläche der Katalysatoren und zogen daher eine höhere katalytische Aktivität nach sich. Bei ausreichender Zugabe der Strukturpromotoren konnte aus der h-Phase nahezu vollständig eine reine HPA gebildet werden. Dies konnte über XRD und Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen bestätigt werden. Ferner konnte nachgewiesen werden, dass bei vollständiger Transformation des Mischoxids in HPA eine nahezu identische MAA-Selektivität zu einer direkt synthetisierten HPA mit gleichwertiger elementarer Zusammensetzung erreicht wird. Die MAA-Selektivität der industriellen HPA wird allerdings nicht erreicht. Da sämtliche physikalische und reaktionstechnische Eigen-

---

schaften der Mischoxid-transformierten HPA-Phase mit einer reinen HPA übereinstimmen, müssten diese zumindest in ihrer Langzeitstabilität überlegen sein, damit die im Rahmen dieser Arbeit getätigte Forschungsarbeit weiterverfolgt werden kann. Über Langzeitversuche (ca. 1 Monat Time on Stream) wurden keine Hinweise gefunden, dass die aus dem Mischoxid entstandene HPA-Phase eine höhere Langzeitstabilität als die direkt synthetisierte HPA aufweist.

Somit muss der Schluss gezogen werden, dass das sogenannte Dotieren von Mischoxiden mit Cs und P schlichtweg ein alternatives Herstellungsverfahren einer Heteropolysäure darstellt. Die aus dem Mischoxid entstandene HPA gleicht der reinen HPA in ihren wesentlichen Eigenschaften. Im Rahmen dieser Arbeit konnte jedoch trotzdem bestätigt werden, dass Mo/V/W-Mischoxide in Form der h-Phase und M1-Phase MAC selektiv zu MAA umsetzen können. Allerdings ist deren MAA-Selektivität in ihrer jetzigen Form mehr als unzureichend für eine industrielle Anwendung. Dennoch könnte die bisher weitgehend unerforschte h-Phase wertvolle Ansätze zur Verbesserung der MAA-Selektivität von Mischoxiden liefern. Das *aktive Zentrum* der Mo/V/W-Mischoxide ist noch immer kontrovers diskutiert und bislang nicht eindeutig identifiziert. Obwohl sich h- und M1-Phase strukturell wesentlich voneinander unterscheiden, weisen sie eine vergleichbare MAA-Selektivität auf. Möglicherweise findet die selektive Katalyse beider Phasen an einer gemeinsamen Morphologie statt.



# Summary

The partial oxidation of methacrolein (MAC) to methacrylic acid (MAA) is an essential intermediate step for the industrial production of acrylic plastics such as poly methyl methacrylate. In most synthesis routes the required methacrylic acid is produced on catalytically active molybdenum-based heteropolyacids. Away from their good catalytic properties, heteropolyacids have insufficient long-term stability under typical reaction temperatures of 280 - 320 °C. This leads to a steadily decreasing catalyst activity, which has to be compensated by successively increasing the reactor temperature. Although some success has been achieved in the past decades to improve the catalyst stability, lifetimes of about 200 days are still unsatisfactory. Mo/V/W mixed oxides, which have been used very successfully in the partial oxidation of acrolein to acrylic acid, represent a possible alternative to heteropolyacids. These catalysts are also active in the partial oxidation of methacrolein, but show a much lower selectivity to methacrylic acid. The MAA selectivity of Mo/V/W mixed oxides could be significantly enhanced with addition of Cs and P, making them a promising alternative to heteropolyacids.

In the present work, three mixed oxides (catalyst A, B and C) were prepared, which are composed of two main phases known from literature. A hexagonal Mo/V/W phase (h-phase), which has not been studied so far in the partial oxidation of methacrolein, and a so-called M1 phase. Catalyst A consists almost exclusively of h-phase, catalyst B of h- and M1-phase with about 50 m.-% each, while catalyst C consists of nearly 100 m.-% M1-phase. The catalysts were extensively characterized and subsequently doped under systematic variation with different ratios of Cs and P by impregnation in an aqueous solution of cesium acetate and/or phosphoric acid. As a reference for catalytic activity and selectivity, an industrial HPA and a self-prepared HPA were investigated. The experimental parameters for determining activity and selectivity were kept close to the industrial process.

During the experiments, it was found that neither of the two mixed oxide phases was clearly superior to the other, with the M1 phase having higher catalytic activity due to its larger

specific surface area. The MAA selectivities of the h- and M1-phases, on the other hand, are very similar. Overall, the mixed oxides show significantly lower MAA selectivities than the heteropolyacids. When adding cesium and phosphorus to the catalysts, the MAA selectivity could be significantly improved. Also a structural transformation of the mixed oxide into an HPA was observed, which was confirmed via X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (IR) measurements. This observation represents a major finding of the present work, where the heteropolyacid was also formed upon the addition of P alone. Furthermore, it was shown that  $\text{Cs}^+$  can intercalate into the formed HPA phase, thus Cs-salting it. Cesium and phosphorus do not act as promoters for the mixed oxide, but rather as initiators of the structural transformation into HPA, with the resulting HPA phase being doped with the added Cs.

In general it was found that the M1-phase could only form small amounts of HPA and, more importantly, only strongly Cs-salted HPA, while the h-phase also allowed the formation of weakly Cs-salted and free HPA. As already reported in the literature, the addition of Cs and P significantly increased the selectivity to methacrylic acid. This was also the case for P addition alone, but not for Cs. It stands to reason that the heteropolyacid formed is solely responsible for the improvement in selectivity to MAA. Higher Cs/P ratios increased the specific surface area of the catalysts and therefore lead to higher catalytic activity. With sufficient addition of the structural promoters, a pure HPA could be formed almost completely from the h-phase. This could be confirmed via XRD and transmission electron microscope images. Furthermore, it was demonstrated that upon complete transformation of the mixed oxide into HPA, an almost identical MAA selectivity in comparison to a directly synthesized HPA with equivalent elemental composition is achieved. However, the MAA selectivity of the industrial HPA could not be reached. Furthermore, no evidence was found over long-term experiments (approximately 1 month time on stream) that the mixed oxide-derived HPA phase exhibited higher long-term stability than a directly synthesized HPA.

Thus, it must be concluded that adding Cs and P to Mo/V/W mixed oxides is simply an alternative synthesis of HPA. The HPA resulting from the mixed oxide resembles a pure HPA in its essential properties. However, it was still confirmed in this work that Mo/V/W mixed oxides in the form of the h-phase and M1-phase can selectively convert MAC to MAA. Unfortunately, their MAA selectivity in their present form is more than insufficient to find an industrial application. Nevertheless, the largely unexplored h-phase could provide valuable approaches to improve the MAA selectivity of mixed oxides. The *active site* of Mo/V/W

---

mixed oxides is still controversially discussed and has not been clearly identified so far. Although h- and M1-phase are structurally substantially different, they show a comparable MAA selectivity. It is possible that the selective catalysis of both phases takes place on a common morphology.



# 10 Literaturverzeichnis

- [1] K. Nagai, T. Ui, "Trends and Future of Monomer–MMA Technologies", *Sumitomo Chemicals Co R&D report* **2004**, 1–12.
- [2] Statistisches Bundesamt, *Produktion des Verarbeitenden Gewerbes sowie des Bergbaus und der Gewinnung von Steinen und Erden, Bd. Reihe 3.1, Fachserie 4*, **2004-2018**.
- [3] M. Kanno, T. Yasukawa, W. Ninomiya, K. Ooyachi, Y. Kamiya, "Catalytic oxidation of methacrolein to methacrylic acid over silica-supported 11-molybdo-1-vanadophosphoric acid with different heteropolyacid loadings", *Journal of Catalysis* **2010**, *273*, 1–8.
- [4] N. Mizuno, "Catalysis by heteropoly compounds: V. The reduction mechanism of  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ", *Journal of Catalysis* **1983**, *83*, 384–392.
- [5] L. Marosi, G. Cox, A. Tenten, H. Hibst, "In situ XRD investigations of the  $\text{Cs}_1\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  heteropolyacid; structural changes occurring during the catalytic methacrolein oxidation reaction", *Catalysis Letters* **2000**, *67*, 193–196.
- [6] J. J. Kim, W. Y. Lee, Y.-K. Rhee, "Oxidation of Methacrolein and Isomerization of n-Butene over Heteropoly Compounds", *Chemical Engineering Communications* **1985**, *34*, 49–63.
- [7] L. Marosi, G. Cox, A. Tenten, H. Hibst, "In Situ XRD Investigations of Heteropolyacid Catalysts in the Methacrolein to Methacrylic Acid Oxidation Reaction: Structural Changes during the Activation/Deactivation Process", *Journal of Catalysis* **2000**, *194*, 140–145.
- [8] L. Marosi, "Catalytic performance of  $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_y\text{H}_z\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  and related heteropolyacids in the methacrolein to methacrylic acid conversion: in situ structural study of the formation and stability of the catalytically active species", *Journal of Catalysis* **2003**, *213*, 235–240.
- [9] T. V. Andrushkevich, "Heterogeneous Catalytic Oxidation of Acrolein to Acrylic Acid: Mechanism and Catalysts", *Catalysis Reviews* **1993**, *35*, 213–259.

- [10] C. Qiu, C. Chen, S. Ishikawa, T. Murayama, W. Ueda, "Crystalline Mo–V–W-mixed Oxide with Orthorhombic and Trigonal Structures as Highly Efficient Oxidation Catalysts of Acrolein to Acrylic Acid", *Topics in Catalysis* **2014**, *57*, 1163–1170.
- [11] K. Krauß, A. Drochner, M. Fehlings, J. Kunert, H. Vogel, "Oxygen exchange at Mo/V mixed oxides", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, *177*, 237–245.
- [12] A. Drochner, D. Ohlig, S. Knoche, N. Gora, M. Heid, N. Menning, T. Petzold, H. Vogel, "Mechanistic Studies on the Transition Metal Oxide Catalysed Partial Oxidation of (Meth)Acrolein to the Corresponding Carboxylic Acids", *Topics in Catalysis* **2016**, *59*, 1518–1532.
- [13] S. Ishikawa, N. Noda, M. Wada, S. Tsurumi, W. Ueda, "Selective Oxidation of Methacrolein over Crystalline Mo<sub>3</sub>VO<sub>x</sub> Catalysts and Comparison of Their Catalytic Properties with Heteropoly Acid Catalysts", *ACS Catalysis* **2020**, *10*, 10535–10545.
- [14] J. Petzoldt, "Kinetische Untersuchung der Oxidation von a,b-ungesättigten Aldehyden für die gezielte Entwicklung eines Katalysatorsystems zur Partialoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure", Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **1999**.
- [15] M. Fehlings, "Transiente kinetische Untersuchungen an Mo/V-Oxidverbindungen. Ein rational catalysts design für die Partialoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure", Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2000**.
- [16] J. B. Wagner, D. S. Su, S. A. Schunk, H. Hibst, J. Petzoldt, R. Schlögl, "Structural characterization of high-performance catalysts for partial oxidation - the high-resolution and analytical electron microscopy approach", *Journal of Catalysis* **2004**, *224*, 28–35.
- [17] H. Böhnke, J. Gaube, J. Petzoldt, "Selective Oxidation of Methacrolein towards Methacrylic Acid on Mixed Oxide (Mo, V, W) Catalysts. Part 1. Studies on Kinetics", *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, 8794–8800.
- [18] H. Böhnke, J. Gaube, J. Petzoldt, "Selective Oxidation of Methacrolein towards Methacrylic Acid on Mixed Oxide (Mo, V, W) Catalysts. Part 2. Variation of Catalyst Composition and Comparison with Acrolein Oxidation", *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, 8801–8806.
- [19] S. Schunk, A. Sundermann, H. Hibst, "Structure oriented library design in gas phase oxidation catalysis", *Catalysis Today* **2008**, *137*, 36–43.

- 
- [20] P. DeSanto, D. J. Buttrey, R. K. Grasselli, C. G. Lugmair, A. F. Volpe, B. H. Toby, T. Vogt, “Structural aspects of the M1 and M2 phases in MoVNbTeO propane ammoxidation catalysts”, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **2004**, *219*, 40.
- [21] Sigma-Aldrich, Sicherheitsdatenblatt Methacrolein, CAS-Nummer 78-85-3, Methacrolein, **2013**.
- [22] I. V. Andreeva, M. M. Koton, Y. P. Getmanchuk, L. Y. Madorsikaya, E. I. Pokrovskii, A. I. Koltsov, “Polymerization of methacrolein and the structure of the polymers”, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* **1967**, *16*, 1409–1421.
- [23] H. Becker, “Polymerisationsinhibierung von (Meth-)Acrylaten”, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2003**.
- [24] D. Arntz, A. Fischer, M. Höpp, S. Jacobi, J. Sauer, T. Ohara, T. Sato, N. Shimizu, H. Schwind, “Acrolein and Methacrolein” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, *Bd. 47*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2017**, S. 329–346.
- [25] SysKem Chemie GmbH, Sicherheitsdatenblatt Methacrylsäure stabilisiert, CAS-Nummer 79-41-4, **2015**.
- [26] W. Bauer, “Methacrylic Acid and Derivatives” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, *Bd. 136*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2017**, S. 1–12.
- [27] H.-J. Arpe, *Industrielle organische Chemie, Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, 6. vollst. überarb. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [28] M. Salkind, E. H. Riddle, R. W. Keefer, “Acrylates Methacrylates. Raw Materials, Intermediates, Plant Integration”, *Industrial & Engineering Chemistry* **1959**, *51*, 1232–1238.
- [29] K. Nagai, “New developments in the production of methyl methacrylate”, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *221*, 367–377.
- [30] S. Umemura, K. Obdan, K. Suzuki, T. Hisayuki (Ube Industries), Patent US4171328, **1979**.
- [31] Y. Shikakura, F. Sakai, H. Shimizu (Nippon), Patent US4012449, **1977**.
- [32] L.S. Kirch, H. Valley, W.J. Kennelly (Röhm and Haas), Patent US4306090, **1981**.
- [33] S. Khoobiar (The Halcon SD Group), Patent US4374757, **1979**.

- [34] T. Katsumata (Asahi Kasei), Patent EP0078150, **1983**.
- [35] S. Yamamatsu, T. Yamaguchi, K. Yokota, O. Nagano, M. Chono, A. Aoshima, “Development of Catalyst Technology for Producing Methyl Methacrylate (MMA) by Direct Methyl Esterification”, *Catalysis Surveys from Asia* **2010**, *14*, 124–131.
- [36] N. Tamura, Y. Fukuoka, S. Yamamatsu, Y. Suzuki, R. Mitsui (Asahi Kasei), Patent US4249019.
- [37] F. Merger, H.-J. Foerster (BASF SE), Patent US4408079, **1983**.
- [38] J. Tai, R. J. Davis, “Synthesis of methacrylic acid by aldol condensation of propionic acid with formaldehyde over acid–base bifunctional catalysts”, *Catalysis Today* **2007**, *123*, 42–49.
- [39] B. Harris, “Acrylics for the Future”, *Ingenia* **2010**, *45*, 18–23.
- [40] I. V. Kozhevnikov, “Heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids: Approaches to catalyst deactivation”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *305*, 104–111.
- [41] M. Misono, “Heterogeneous Catalysis by Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten”, *Catalysis Reviews* **1987**, *29*, 269–321.
- [42] N. Mizuno, M. Misono, “Heterogeneous Catalysis”, *Chemical Reviews* **1998**, *98*, 199–218.
- [43] M. Timofeeva, “Acid catalysis by heteropoly acids”, *Applied Catalysis A: General* **2003**, *256*, 19–35.
- [44] J. F. Keggin, “Structure of the Crystals of 12-Phosphotungstic Acid”, *Nature* **1933**, *132*, 351.
- [45] M. Misono, “Acidic and catalytic properties of heteropoly compounds”, *Materials Chemistry and Physics* **1987**, *17*, 103–120.
- [46] M. Misono, “Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state”, *Chem. Commun.* **2001**, 1141–1152.
- [47] K.-Y. Lee, M. Misono, “Heteropoly Compounds” in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2008**, S. 318–341.
- [48] S. Illies, B. Kraushaar-Czarnetzki, “Processing Study on the Stability of Heteropoly Acid Catalyst in the Oxidation of Methacrolein to Methacrylic Acid”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2016**, *55*, 8509–8518.

- 
- [49] M. Misono, "Heterogeneous catalysis by heteropoly compounds. An attempt of molecular design of practical solid acid catalysts", *Catalysis Letters* **1992**, *12*, 63–71.
- [50] N. Essayem, G. Coudurier, M. Fournier, J. C. Védrine, "Acidic and catalytic properties of  $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  heteropolyacid compounds", *Catalysis Letters* **1995**, *34*, 223–235.
- [51] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [52] T. Ilkenhans, B. Herzog, T. Braun, R. Schlögl, "The Nature of the Active Phase in the Heteropolyacid Catalyst  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$  Used for the Selective Oxidation of Isobutyric Acid", *Journal of Catalysis* **1995**, *153*, 275–292.
- [53] G. M. Brown, M. R. Noe-Spirlet, W. R. Busing, H. A. Levy, "Dodecatungstophosphoric acid hexahydrate,  $(\text{H}_5\text{O}_2^+)_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-})$ . The true structure of Keggin's 'pentahydrate' from single-crystal X-ray and neutron diffraction data", *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1977**, *33*, 1038–1046.
- [54] I. V. Kozhevnikov, "Heteropoly Acids and Related Compounds as Catalysts for Fine Chemical Synthesis", *Catalysis Reviews* **1995**, *37*, 311–352.
- [55] J. B. Moffat, "Heteropoly Compounds: Solid Acids With Guarded Protons" in *Catalysis by Acids and Bases, International Symposium : Papers*, Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, **1985**, S. 157–166.
- [56] A. Corma, "Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions", *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 559–614.
- [57] T. Okuhara, T. Yamada, K. Seki, K.-i. Johkan, T. Nakato, "Pore structure and shape selective catalysis of bifunctional microporous heteropoly compounds", *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, *21*, 637–643.
- [58] F. C. Jentoft, S. Klokishner, J. Kröhnert, J. Melsheimer, T. Ressler, O. Timpe, J. Wienold, R. Schlögl, "The structure of molybdenum-heteropoly acids under conditions of gas-phase selective oxidation catalysis: a multi-method in situ study", *Applied Catalysis A: General* **2003**, *256*, 291–317.
- [59] I. V. Kozhevnikov, K. I. Matveev, "Homogeneous catalysts based on heteropoly acids (review)", *Applied Catalysis* **1983**, *5*, 135–150.
- [60] J. J. Altenau, M. T. Pope, R. A. Prados, H. So, "Models for heteropoly blues. Degrees of valence trapping in vanadium(IV)- and molybdenum(V)-substituted Keggin anions", *Inorganic Chemistry* **1975**, *14*, 417–421.

- [61] *Structure-activity and selectivity relationships in heterogeneous catalysis, Proceedings of the ACS Symposium on Structure-Activity Relationships in Heterogeneous Catalysis, Boston, MA, April 22-27, 1990*, unter Mitarb. von R. K. Grasselli, A. W. Sleight, Elsevier, Amsterdam, **1991**.
- [62] T. Komaya, M. Misono, "Activity Patterns of  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  and its alkali salts for oxidation reactions", *Chemistry Letters* **1983**, *12*, 1177–1180.
- [63] M. Akimoto, "12-Heteropolymolybdates as catalysts for vapor-phase oxidative dehydrogenation of isobutyric acid 3. Molybdotungstophosphoric and molybdovanadophosphoric acids", *Journal of Catalysis* **1984**, *89*, 196–208.
- [64] T. Okuhara, A. Kasai, N. Hayakawa, M. Misono, Y. Yoneda, "The important role of the bulk of 12-tungstophosphoric acid in the catalytic dehydration of alcohols to olefins", *Chemistry Letters* **1981**, *10*, 391–394.
- [65] L. M. Deusser, J. C. Petzoldt, J. W. Gaube, H. Hibst, "Kinetic Model for Methacrolein Oxidation. Influence of Cesium and Vanadium on Heteropolyacid Catalysts  $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x+y}[\text{PMo}_{12-y}\text{V}_y\text{O}_{40}]$ ", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1998**, *37*, 3230–3236.
- [66] E. Cadot, C. Marchal, M. Fournier, A. Tézé, G. Hervé, "Role of Vanadium in Oxidation Catalysis by Heteropolyanions", *Topics in Molecular Organization and Engineering* **1994**, 315–326.
- [67] Casarini, G. Centi, P. Jiru, Lena, Z. Tvaruzkova, "Reactivity of Molybdovanadophosphoric Acids: Influence of the Presence of Vanadium in the Primary and Secondary Structure", *Journal of Catalysis* **1993**, *143*, 325–344.
- [68] N. Dürr, "Partialoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure an Heteropolysäurekatalysatoren", Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2014**.
- [69] L. M. Deusser, J. W. Gaube, F.-G. Martin, H. Hibst, "Effects of Cs and V on heteropolyacid catalysts in methacrolein oxidation", *Studies in Surface Science and Catalysis* **1996**, 981–990.
- [70] S. A. Schunk, N. Brem, "Chapter 7. Routes to Methacrylic Acid via Partial Oxidation", *Nanostructured catalysts, 2011*, 169–189.
- [71] G. Mestl, T. Ilkenhans, Spielbauer, M. Dieterle, O. Timpe, J. Kröhnert, F. Jentoft, H. Knözinger, R. Schlögl, "Thermally and chemically induced structural transformations of Keggin-type heteropoly acid catalysts", *Applied Catalysis A: General* **2001**, *210*, 13–34.

- 
- [72] C. Xian-e, Du Daichun, N. Jianping, J. Youming, Z. Jing, Q. Yixiang, “Enthalpies of formation and DSC and TG results of heteropoly acids containing tungsten and molybdenum”, *Thermochimica Acta* **1997**, *292*, 45–50.
- [73] S. Damyanova, J. L. G. Fierro, “Structural Features and Thermal Stability of Titania-Supported 12-Molybdophosphoric Heteropoly Compounds”, *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 871–879.
- [74] A. Micek-Ilnicka, “The role of water in the catalysis on solid heteropolyacids”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *308*, 1–14.
- [75] H. WU, M. ZHOU, Y. QU, H. Li, H. Yin, “Preparation and Characterization of Tungsten-substituted Molybdophosphoric Acids and Catalytic Cyclodehydration of 1,4-Butanediol to Tetrahydrofuran”, *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2009**, *17*, 200–206.
- [76] K. Krauß, “Entwicklung und Einsatz einer DRIFTS-Meßzelle zur In-situ-Spektroskopie heterogen katalysierter Gasphasenoxidationen”, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2000**.
- [77] T. Bergier, K. Brückman, J. Haber, “Vanadium in cationic and anionic positions as a promoter of 12-molybdophosphoric-acid-based catalysts”, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1994**, *113*, 475–480.
- [78] J. Xue, H. Yin, H. Li, D. Zhang, T. Jiang, L. Yu, Y. Shen, “Oxidation of cyclopentene catalyzed by tungsten-substituted molybdophosphoric acids”, *Korean Journal of Chemical Engineering* **2009**, *26*, 654–659.
- [79] L. Lyhamn, S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, J. Brunvoll, “Symmetry Coordinates and Tentative Force Field Analysis of a  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  Model with the Keggin Structure”, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1976**, *31*.
- [80] M. Chamack, A. R. Mahjoub, H. Aghayan, “Cesium salts of tungsten-substituted molybdophosphoric acid immobilized onto platelet mesoporous silica: Efficient catalysts for oxidative desulfurization of dibenzothiophene”, *Chemical Engineering Journal* **2014**, *255*, 686–694.
- [81] B. Southward, J. S. Vaughan, C. T. Oconnor, “Infrared and Thermal Analysis Studies of Heteropoly Acids”, *Journal of Catalysis* **1995**, *153*, 293–303.
- [82] G. A. Tsigdinos, *Aspects of molybdenum and related chemistry*, Bd. 76, Springer, Berlin, **1978**.

- [83] M. Furuta, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, "Structure and acidity of 12-molybdophosphoric acid and its salts in solid state as characterized by infrared spectroscopy", *Chemistry Letters* **1979**, *8*, 31–34.
- [84] G. Mestl, N. F. D. Verbruggen, E. Bosch, H. Knözinger, "Mechanically Activated MoO<sub>3</sub>. 5. Redox Behavior", *Langmuir* **1996**, *12*, 2961–2968.
- [85] Y. Konishi, "Catalysis by heteropoly compounds IV. Oxidation of methacrolein to methacrylic acid over 12-molybdophosphoric acid", *Journal of Catalysis* **1982**, *77*, 169–179.
- [86] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay, "Polyoxometalates catalyst materials: X-ray thermal stability study of phosphorus-containing heteropolyacids H<sub>3+x</sub>PM<sub>12-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>40</sub>·13–14H<sub>2</sub>O (M = Mo,W; x = 0–1)", *Journal of Materials Chemistry* **1992**, *2*, 971–978.
- [87] P. Kampe, L. Giebeler, D. Samuelis, J. Kunert, A. Drochner, F. Haass, A. H. Adams, J. Ott, S. Endres, G. Schimanke, T. Buhrmester, M. Martin, H. Fuess, H. Vogel, "Heterogeneously catalysed partial oxidation of acrolein to acrylic acid—structure, function and dynamics of the V-Mo-W mixed oxides", *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*, 3577–3589.
- [88] N. Menning, "Vergleichende Studie über die Partialoxidation von Methacrolein und Acrolein an einem Mo/V/W-Mischoxid", Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2017**.
- [89] W. Ueda, "Establishment of Crystalline Complex Mo–V–Oxides as Selective Oxidation Catalysts", *Journal of the Japan Petroleum Institute* **2013**, *56*, 122–132.
- [90] S. Ishikawa, X. Yi, T. Murayama, W. Ueda, "Heptagonal channel micropore of orthorhombic Mo<sub>3</sub>VO<sub>x</sub> as catalysis field for the selective oxidation of ethane", *Applied Catalysis A: General* **2014**, 10–17.
- [91] S. Ishikawa, D. Kobayashi, T. Konya, S. Ohmura, T. Murayama, N. Yasuda, M. Sadakane, W. Ueda, "Redox Treatment of Orthorhombic Mo<sub>29</sub>V<sub>11</sub>O<sub>112</sub> and Relationships between Crystal Structure, Microporosity and Catalytic Performance for Selective Oxidation of Ethane", *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 7195–7206.
- [92] C. Qiu, C. Chen, S. Ishikawa, Z. Zhang, T. Murayama, W. Ueda, "Synthesis of crystalline Mo–V–W–O complex oxides with orthorhombic and trigonal structures and their application as catalysts", *Catalysis Structure & Reactivity* **2015**, *1*, 71–77.

- 
- [93] B. Chu, H. An, X. Chen, Y. Cheng, “Phase-pure M1 MoVNbTeO<sub>x</sub> catalysts with tunable particle size for oxidative dehydrogenation of ethane”, *Applied Catalysis A: General* **2016**, *524*, 56–65.
- [94] C. Chen, N. Kosuke, T. Murayama, W. Ueda, “Single-Crystalline-Phase Mo<sub>3</sub>VO<sub>x</sub>: An Efficient Catalyst for the Partial Oxidation of Acrolein to Acrylic Acid”, *ChemCat-Chem* **2013**, *5*, 2869–2873.
- [95] H. Werner, O. Timpe, D. Herein, Y. Uchida, N. Pfänder, U. Wild, R. Schlögl, “Relevance of a glassy nanocrystalline state of Mo<sub>4</sub>VO<sub>14</sub> for its action as selective oxidation catalyst”, *Catalysis Letters* **1997**, 153–163.
- [96] R. Knorr, U. Müller, “Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> und Mg<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>: eine neue Synthese und Verfeinerung ihrer Kristallstrukturen”, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1995**, *621*, 541–545.
- [97] J. Zhao, P. Ma, J. Wang, J. Niu, “Synthesis and Structural Characterization of a Novel Three-dimensional Molybdenum–Oxygen Framework Constructed from Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub> Units”, *Chemistry Letters* **2009**, *38*, 694–695.
- [98] L. Kihlberg, “Crystal structure on Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub>: A compound exhibiting two-dimensional disorder”, *Arkiv for Kemi* **1963**, 427–437.
- [99] G. Mestl, C. Linsmeier, R. Gottschall, M. Dieterle, J. Find, D. Herein, J. Jäger, Y. Uchida, R. Schlögl, “Molybdenum oxide based partial oxidation catalyst: 1. Thermally induced oxygen deficiency, elemental and structural heterogeneity and the relation to catalytic performance”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, *162*, 463–492.
- [100] M. Dieterle, G. Mestl, J. Jäger, Y. Uchida, H. Hibst, R. Schlögl, “Mixed molybdenum oxide based partial oxidation catalyst”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, *174*, 169–185.
- [101] O. Ovsitser, Y. Uchida, G. Mestl, G. Weinberg, A. Blume, J. Jäger, M. Dieterle, H. Hibst, R. Schlögl, “Molybdenum oxide based partial oxidation catalyst”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, *185*, 291–303.
- [102] G. Schimanke, M. Martin, J. Kunert, H. Vogel, “Characterization of Mo/V/W Mixed Oxide Catalysts by ex situ and in situ X-Ray Absorption Spectroscopy”, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2005**, *631*, 1289–1296.

- [103] J. Kunert, "Untersuchungen zur Acroleinoxidation am Mo/V/W-Mischoxidsystem - Über die Präparationsstrategie zum katalytischen Verständnis", Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2003**.
- [104] J. Kunert, A. Drochner, J. Ott, H. Vogel, H. Fueß, "Synthesis of Mo/V mixed oxide catalysts via crystallisation and spray drying - a novel approach for controlled preparation of acrolein to acrylic acid catalysts", *Applied Catalysis A: General* **2004**, *269*, 53–61.
- [105] L. Giebeler, P. Kampe, A. Wirth, A. H. Adams, J. Kunert, H. Fuess, H. Vogel, "Structural changes of vanadium–molybdenum–tungsten mixed oxide catalysts during the selective oxidation of acrolein to acrylic acid", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *259*, 309–318.
- [106] Y. Hu, P. K. Davies, "Synthesis, Thermal Stability, and Structure of  $(V_{.13}Mo_{0.87})O_{2.935}$ : A New Oxide with the Open Hexagonal  $MoO_3$  Structure", *Journal of Solid State Chemistry* **1993**, *105*, 489–503.
- [107] S. Endres, P. Kampe, J. Kunert, A. Drochner, H. Vogel, "The influence of tungsten on structure and activity of Mo–V–W-mixed oxide catalysts for acrolein oxidation", *Applied Catalysis A: General* **2007**, *325*, 237–243.
- [108] T. Jekewitz, "Über die Performance der heterogen katalysierten Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure an modifizierten Mo/V/W-Mischoxidkatalysatoren", Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2013**.
- [109] H. Böhnke, "Sorptions- und transient kinetische Experimente bei der heterogen katalysierten Partialoxidation ungesättigter Aldehyde", Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2000**.
- [110] S. Knobl, "The synthesis and structure of a single-phase, nanocrystalline MoVW mixed-oxide catalyst of the  $Mo_5O_{14}$  type", *Journal of Catalysis* **2003**, *215*, 177–187.
- [111] C. Welker-Nieuwoudt, A. Karpov, F. Rosowski, K. J. Müller-Engel, H. Vogel, A. Drochner, N. Blickhan, N. Dürr, T. Jekewitz, N. Menning, T. Petzold, S. Schmidt (BASF SE), Patent WO2013167405, **2013**.
- [112] H. Vogel, A. Drochner, C. Welker-Nieuwoudt, A. Karpov (BASF SE), Patent DE102012207811A1, **2012**.
- [113] J. Yu, "Effects of Reoxidation and Water Vapor on Selective Partial Oxidation of Propylene to Acrolein In Copper(11)-Exchanged X and Y Zeolites", *J. Phys. Chem* **1991**, 6648–6653.

- 
- [114] S. Endres, “Über den Einfluss von Wasser auf die Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure an Mo/V/W-Mischoxidkatalysatoren”, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2009**.
- [115] J. Tichý, “Oxidation of acrolein to acrylic acid over vanadium-molybdenum oxide catalysts”, *Applied Catalysis A: General* **1997**, *157*, 363–385.
- [116] M. M. Lin, “Selective oxidation of propane to acrylic acid with molecular oxygen”, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *207*, 1–16.
- [117] K. Hermann, “Hydrogen assisted oxygen desorption from the  $V_2O_5(010)$  surface”, *Topics in Catalysis* **2000**, *11/12*, 67–75.
- [118] T. Mestl, E. Plahte, S. W. Omholt, “A mathematical framework for describing and analysing gene regulatory networks”, *Journal of theoretical biology* **1995**, *176*, 291–300.
- [119] F. Trifiro, “The role of a metal-oxygen double bond in the activity of molybdates in oxidation reactions”, *Journal of Catalysis* **1968**, *10*, 86–88.
- [120] Davydov A., “Surface complexes of propylene and their role in catalytic oxidation”, *Journal of Catalysis* **1978**, *55*, 299–313.
- [121] M. Schramlmarth, “Grafting of  $V_2O_5$  monolayers onto  $TiO_2$  from alkoxide precursors: A diffuse reflectance FTIR study”, *Journal of Catalysis* **1990**, *124*, 86–96.
- [122] M. Heid, “Vergleichende Studie zur Sauerstoffdynamik in Mo/V/W-Mischoxid-Katalysatoren in der Selektivoxidation ungesättigter Aldehyde”, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2017**.
- [123] R. Krabetz, W. Ferrmann, H. Engelbach, P. Palm, K. Sommer, H. Spahn (BASF SE), Patent EP0017000A1, **1980**.
- [124] H. Hibst, A. Tenten, L. Marosi (BASF SE), Patent DE19542755A1, **1997**.
- [125] F. Rosowski, K. J. Müller-Engel, J. Klaus, N. Blickhan, N. Dürr, T. Jekewitz, N. Menning, T. Petzold, S. Schmidt (BASF SE), Patent DE102012207811A1, **2012**.
- [126] K.-H. Boehning, G. Duembgen, U. Hammon, R. Krabetz, F. Merger, F. Schwarzmann, Thiessen F.T.H., H. Vogel (BASF SE), Patent EP0467144A1, **1991**.
- [127] M. S. Kaba, I. K. Song, M. A. Barteau, “Investigation of framework and cation substitutions in Keggin-type heteropoly acids probed by scanning tunneling microscopy and tunneling spectroscopy”, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum Surfaces and Films* **1997**, *15*, 1299–1304.

- [128] S. Illies, “Heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure – Untersuchung des Desaktivierungsverhaltens”, Dissertation, Karlsruhe Institut für Technologie, **2017**.
- [129] U. Hammon, T. Friese, J. Petzoldt, K. J. Müller-Engel, U. Cremer, A. Raichle (BASF SE Ludwigshafen), Patent EP2150518B1, **2008**.
- [130] B. Okolo, F. Pérez-Willard, J. Hawecker, D. Gerthsen, A. Wanner, “Focused ion beam study of the effects of shot peening on the subsurface microstructure of normalized pearlitic steel”, *Journal of Materials Processing Technology* **2007**, *183*, 160–164.
- [131] R. G. Ackman, “Fundamental Groups in the Response of Flame Ionization Detectors to Oxygenated Aliphatic Hydrocarbons”, *Journal of Chromatographic Science* **1964**, *2*, 173–179.
- [132] H. L. Le Chatelier, “Note sur le dosage du grisou par les limites de inflammabilité”, *Annales des mines* **1891**, 388–395.
- [133] V. Schroeder, “Calculation of Flammability and Lower Flammability Limits of Gas Mixtures for Classification Purposes”, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, **2016**.
- [134] BASF SE, Sicherheitsdatenblatt Methacrolein, CAS-Nummer 78-85-3, **2013**.
- [135] Linde, Sicherheitsdatenblatt Ethan, CAS-Nummer 74-84-0, **2015**.
- [136] R. L. Kabel, “Models for flow systems and chemical reactors”, *AIChE Journal* **1976**, *22*, 412.
- [137] G. F. Froment, K. B. Bischoff, J. de Wilde, *Chemical reactor analysis and design*, 3. ed., Wiley, Hoboken, NJ, **2011**.
- [138] J. H. Perry, D. W. Green, M. Z. Southard, *Perry’s chemical engineers’ handbook*, Ninth edition, **2019**.
- [139] J. P. Jampol’skij, *Materials science of membranes for gas and vapor separation*, Wiley, Chichester, **2007**.

# 11 Symbolverzeichnis

Abkürzungen	Bedeutung
A	Gegenion einer Heteropolysäure
AA	Acrylsäure
ACH	Acetoncyanhydrin
ACR	Acrolein
BASF	Badische Anilin- und Soda-Fabrik
BET	Brunauer, Emmett und Teller
cps	Counts per second
CVT	Institut für Chemische Verfahrenstechnik
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FIB	Focused Ion-Beam
FID	Flammionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
h-Phase	Hexagonale (Mo,V,W)O <sub>3</sub> -Phase
HAADF	High-angle annular dark field
HAc	Essigsäure
HPA	Heteropolysäure
HPLC	High performance liquid chromatography
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KNV	Katalytische Nachverbrennung
m.-%	Massenprozent
M	Addenda-Atom einer Heteropolysäure
MAA	Methacrylsäure
MAC	Methacrolein

Me	Metall
MFC	Massendruckflussregler
PC	Personal Computer
PFR	Pfropfstromreaktor
PMMA	Polymethylmethacrylat
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SiC	Siliciumcarbid
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TOS	Time on Stream
Vol.-%	Volumenprozent
WD-RFA	Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
X	Heteroatom einer Heteropolysäure
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
<b>Indizes</b>	<b>Bedeutung</b>
aus	Ausbauzustand
eig	Eigen
ein	Einbauzustand
ind	Industriell
n.b.	Nicht bestimmt
N	Auf technische Normbedingungen bezogen
R	Reaktor

---

Symbol	Bedeutung	Einheit
<b>Griechische Buchstaben</b>		
$\beta$	Gasseitiger Stoffübergangskoeffizient	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
$\delta$	Deformationsschwingung	
$\epsilon$	Relative Volumenzunahme	-
$\epsilon_h$	Porosität Kugelschüttung	-
$\epsilon_i$	relative Volumenänderung einer Spezies $i$	
$\epsilon_{Kat}$	Porosität	-
$\eta$	Porennutzungsgrad	-
$\gamma_i$	Kohlenstoffzahl der Komponente $i$	-
$\lambda$	Wellenlänge	nm
$\lambda_g$	Mittlere freie Weglänge Gasmolekül	nm
$\nu$	Valenzschwingung	
$\nu_f$	Kinematische Viskosität des Fluids	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$\nu_D$	molares Diffusionsvolumen	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
$\phi$	Thiele-Modul	-
$\Psi$	Formfaktor	-
$\rho_S$	Katalysatorschüttdichte	$\text{kg}_{\text{Kat}}\cdot\text{m}^{-3}$
$\sigma^2$	Molekülquerschnitt	$\text{cm}^2$
$\tau$	Tortuosität	-
$\tau_{\text{mod}}$	Modifizierte Raumzeit bei Normbedingungen	$\text{g}\cdot\text{s}\cdot\text{m}_N^{-3}$
$\tau_{\text{mod}}^*$	Modifizierte Raumzeit bei Reaktionsbedingungen	$\text{g}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$
$\vartheta$	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
$\vartheta_R$	Reaktortemperatur	$^{\circ}\text{C}$
$\theta$	Beugungswinkel	$^{\circ}$
<b>Lateinische Buchstaben</b>		
$A_{BET}$	Spezifische Oberfläche nach BET	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
$A_R$	Reaktorquerschnittfläche	$\text{m}^2$
$C_i$	Konzentration der Komponente $i$	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
$d$	Abstand Gitterebenen	m
$d_k$	Kugeldurchmesser	m
$d_m$	Mittlerer Porendurchmesser	nm
$d_M$	Moleküldurchmesser	nm
$d_{\text{Partikel}}$	Partikeldurchmesser	m
$D_{ax}$	Axialer Dispersionskoeffizient	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$

$D_{i,Gem}$	Diffusionskoeffizient der Komponente $i$ im Gemisch	$m^2 \cdot s^{-1}$
$D_{ij}$	Binärer Diffusionskoeffizient der Komponente $i$ in $j$	$m^2 \cdot s^{-1}$
$D_{Knudsen}$	Knudsen-Diffusionskoeffizient	$m^2 \cdot s^{-1}$
$f_{i,Ethan}$	Korrekturfaktor der Komponente $i$ bezogen auf Ethan	-
$F_i$	Peakfläche der Komponente $i$ im Chromatogramm	-
$k_F$	Oberflächenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient	$m \cdot s^{-1}$
$k_m$	Massenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient	$m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_V$	Volumenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient	$s^{-1}$
$L$	Durchströmte Länge	m
$L_{char}$	Charakteristische Länge	m
$L_{Bett,min}$	Minimale Katalysatorbettlänge nach dem Mears-Kriterium	m
$m_{kat}$	Masse Katalysator	g
$M$	Molare Masse	$g \cdot mol^{-1}$
$n$	Beugungsordnung	-
$n_i$	Stoffmenge der Komponente $i$	mol
$\dot{n}_i$	Stoffmengenstrom der Komponente $i$	$mol \cdot s^{-1}$
$N_A$	Avogadro-Konstante	$mol^{-1}$
$O_e$	Eckenverknüpftes Sauerstoffatom	-
$O_k$	Kantenverknüpftes Sauerstoffatom	-
$O_t$	Terminales Sauerstoffatom	-
$O_z$	Zentrales Sauerstoffatom	-
$p$	Druck	Pa
$p_i$	Stoffmengenanteil des brennbaren Gases $i$ am brennbaren Gasgemisch	-
$r_{i,m}$	Massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente $i$	$mol \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$
$R$	Universelle Gaskonstante	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$^R S_{i,j}$	Reaktorselectivität der Komponente $i$ aus $j$	-
$^R S_{i,j}^{norm}$	Normierte Reaktorselectivität der Komponente $i$ aus $j$	-
$S_V$	Volumenspezifische Katalysatoroberfläche	$m^2 \cdot m^{-3}$

---

$t_{A,Krit}$	Zulässige Maximaldauer einer kritischen Störung	s
$t_{A,Reg}$	Zulässige Maximaldauer einer allgemeinen Betriebsstörung	s
$t_{Alarm}$	Dauer eines Alarms	s
$T$	Temperatur	K
$T_R$	Reaktortemperatur	K
$u_0$	Leerrohrgeschwindigkeit	$m \cdot s^{-1}$
$UEG_{gem}$	Untere Explosionsgrenze des Gasgemisches	-
$UEG_i$	Untere Explosionsgrenze des Gases i	-
$v$	molares Gasvolumen	$m^3 \cdot mol^{-1}$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$m^3 \cdot s^{-1}$
$\dot{V}_N$	Normvolumenstrom	$m_N^3 \cdot s^{-1}$
$x_i$	Stoffmengenanteil Komponente $i$	-
$X_i$	Umsatz Komponente $i$	-
$Y_{i,j}$	Ausbeute an Komponente $i$ aus $j$	-

---

<b>Dimensionslose Kennzahlen</b>		
$Bo$	Bodensteinzahl	-
$Pe_{ax,Partikel}$	Partikeldurchmesserbezogene axiale Peclet-Zahl	-
$Re_{Partikel}$	Partikeldurchmesserbezogene Reynoldszahl	-
$Sc$	Schmitt-Zahl	-
$Sh$	Sherwood-Zahl	-
$Wz$	Weisz-Zahl	-

---



# 12 Anhang

## 12.1 Weitere Abbildungen

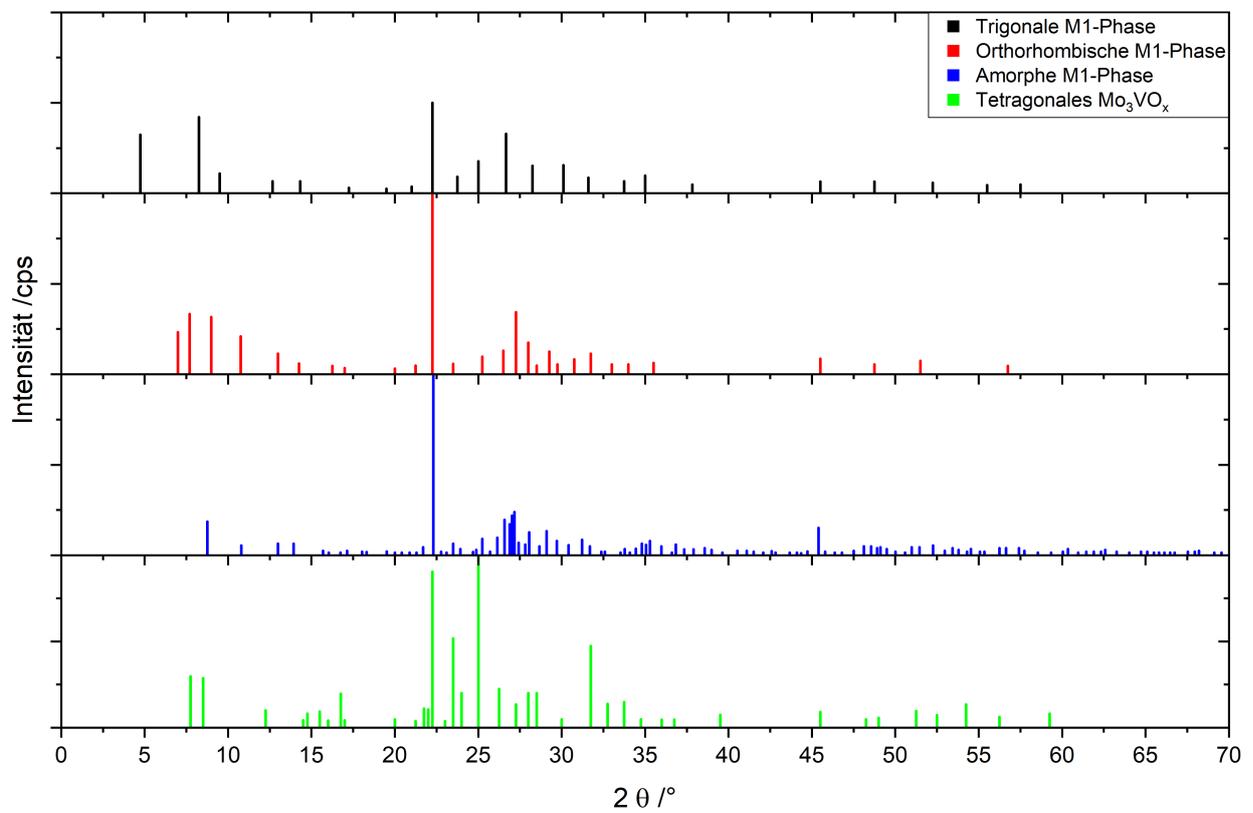


Abbildung 12.1: Charakteristische XRD-Reflexe der trigonalen-, orthorhombischen- und amorphen M1-Phase sowie das tetragonale  $\text{Mo}_3\text{VO}_x$  [94]. Intensität in cps über dem zweifachen Beugungswinkel  $2\theta$  ( $\text{Cu } \alpha$ ) aufgetragen.

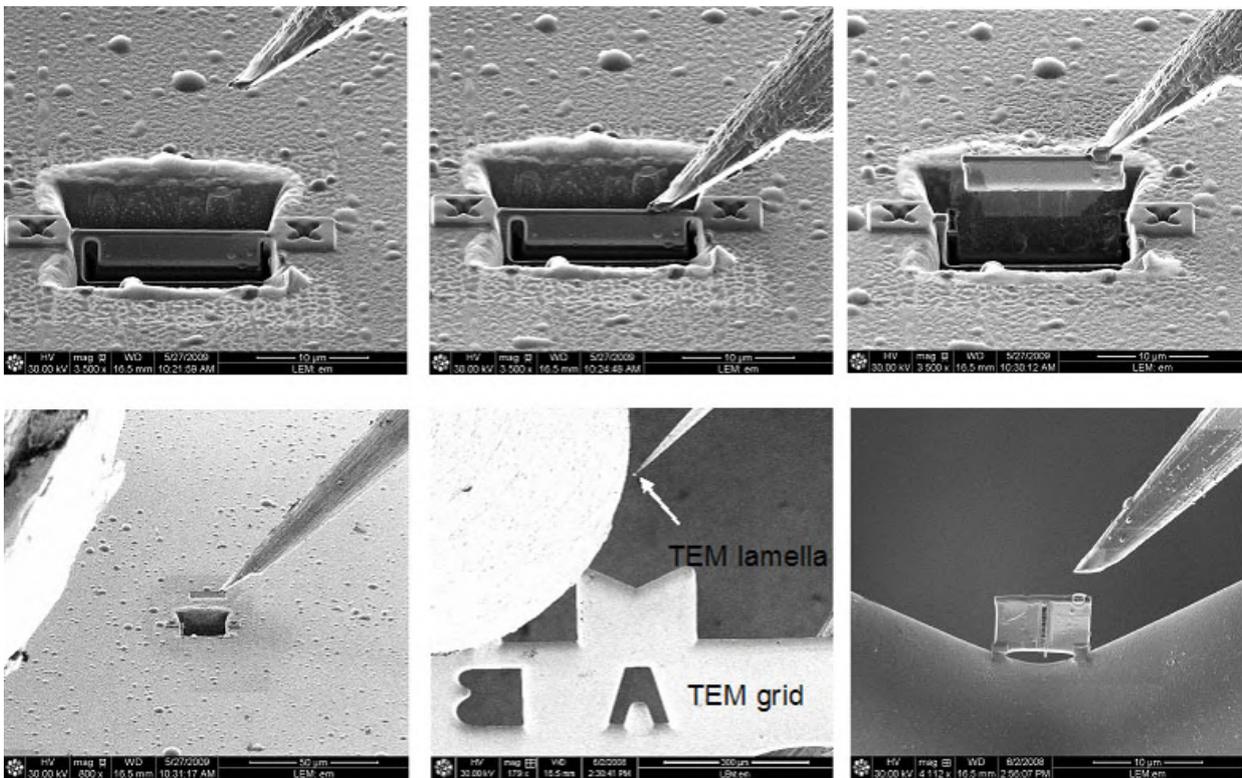


Abbildung 12.2: Veranschaulichung der Probenpräparation mittels focused ion-beam (FIB) [130].

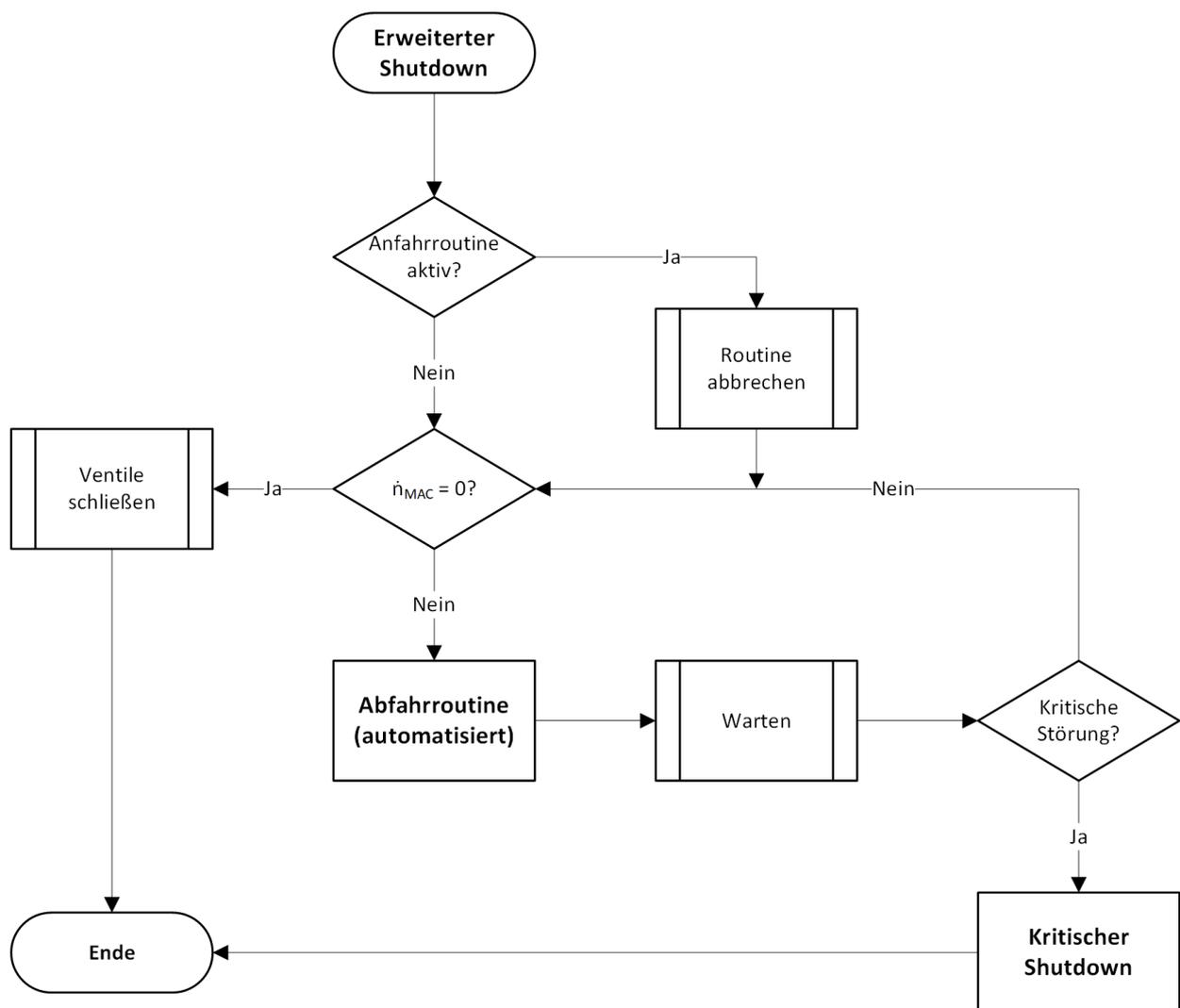


Abbildung 12.3: Schematische Darstellung der erweiterten Shutdown-Routine der Anlagensteuerung.

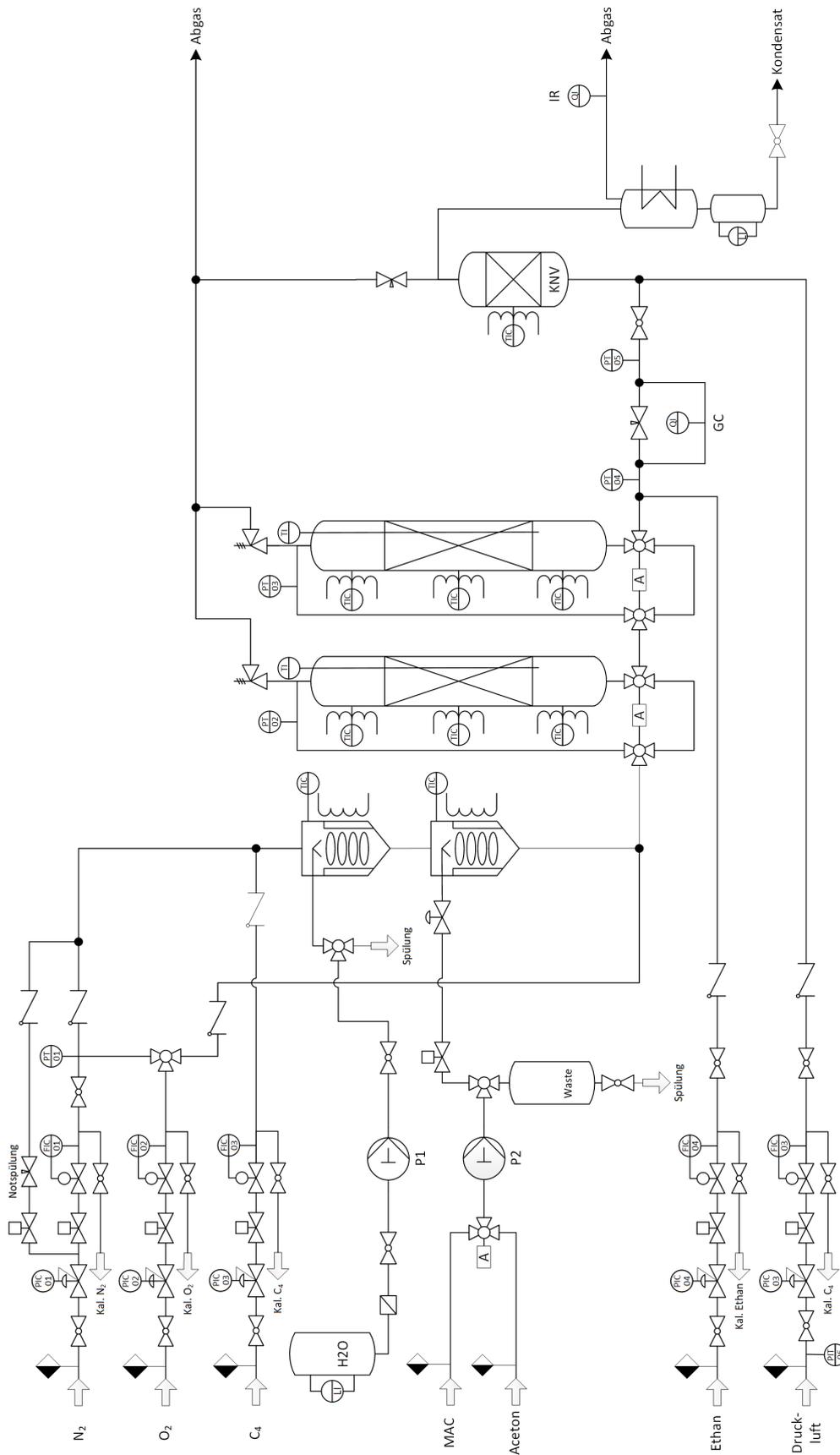


Abbildung 12.4: Detailliertes Fließbild der Versuchsanlage.

## 12.2 Bragg-Gleichung

Gleichung 12.1 zeigt die Bragg-Gleichung. Dabei gibt  $n$  die Beugungsordnung,  $\lambda$  die Wellenlänge der eingesetzten Röntgenstrahlung und  $\theta$  den Glanzwinkel an. Diesem Zusammenhang folgend lässt sich der Abstand zwischen zwei parallelen Gitterebenen  $d$  ermitteln. Da  $n\lambda$  konstant ist, verhält sich  $d$  reziprok zum Beugungswinkel  $\theta$ . Aus diesem Zusammenhang folgt eine Gitteraufweitung bei einem  $\theta$ -Shift zu kleineren Winkeln, bzw. eine Gitterkontraktion bei einem  $\theta$ -Shift zu größeren Winkeln.

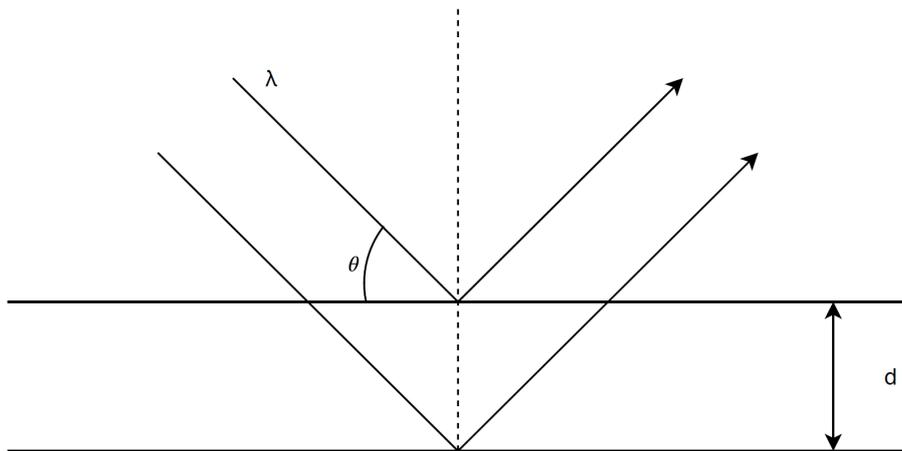


Abbildung 12.5: Schematische Darstellung der Reflexion zweier paralleler Röntgenstrahlen an zwei benachbarten Gitterebenen.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (12.1)$$

## 12.3 Ergänzende Charakterisierungsergebnisse

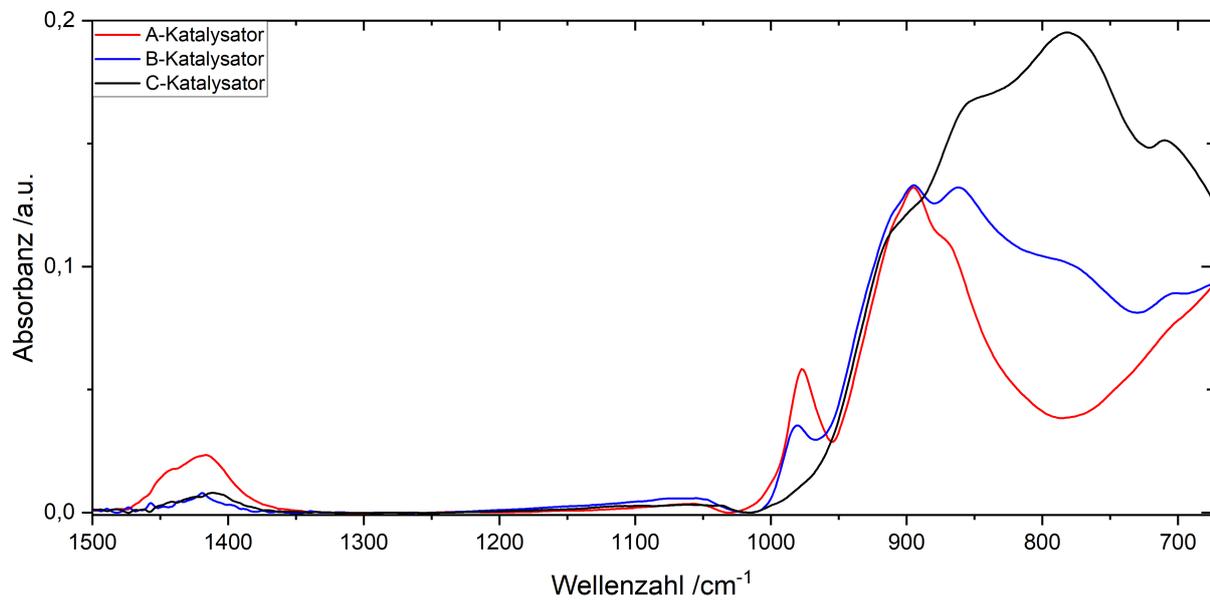


Abbildung 12.6: IR-Spektrum des A-, B-, und C-Katalysators im frischen Zustand. Absorbanz über der Wellenzahl aufgetragen.

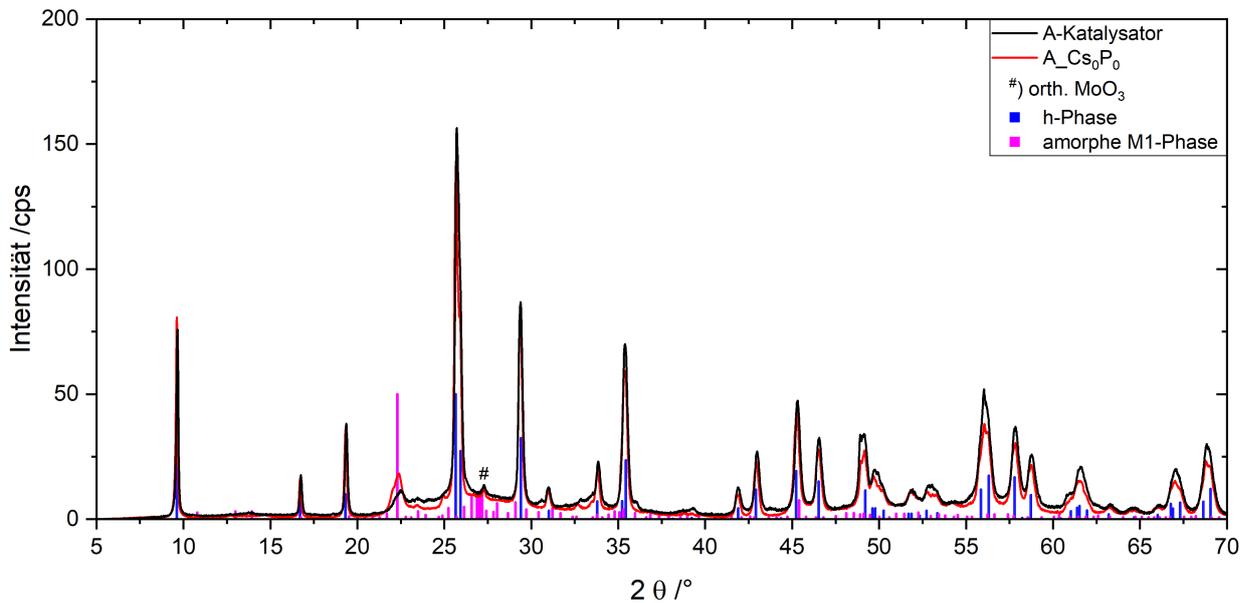


Abbildung 12.7: XRD-Diffraktogramm des A-Katalysators sowie des A-Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysators. Einheitslose Intensität in cps über dem zweifachen Beugungswinkel  $2\theta$  (Cu  $k\alpha$ ) aufgetragen. Charakteristische XRD-Reflexe der h-Phase (blaue Balken) sowie der amorphen M1-Phase (magenta-farbene Balken).

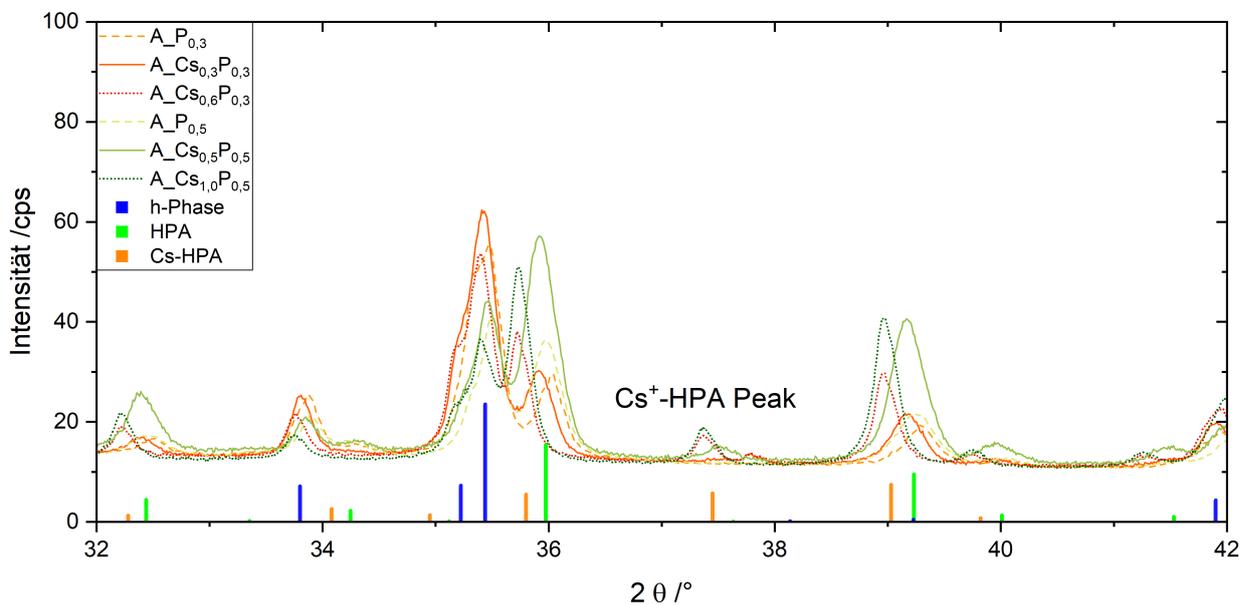


Abbildung 12.8: XRD-Diffraktogramme dotierter A-Katalysatoren. Cs/P = 0, 1 und 2 für zwei Übergangsmetall/P-Verhältnisse. Einheitslose Intensität in cps über dem zweifachen Beugungswinkel  $2\theta$  (Cu  $k\alpha$ ) aufgetragen. Charakteristische XRD-Reflexe der h-Phase (blaue Balken), der HPA (grüne Balken) sowie der Cs-versalzenen HPA (orangefarbene Balken).

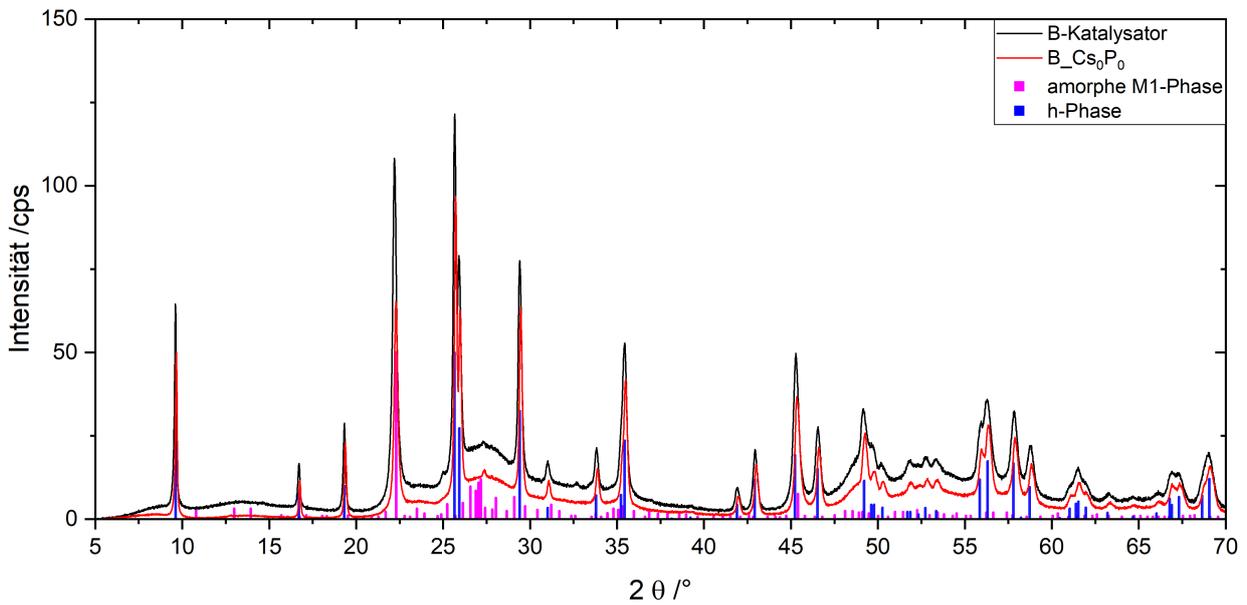


Abbildung 12.9: XRD-Diffraktogramm des B-Katalysators sowie des  $B_{-}Cs_0P_0$ -Katalysators. Einheitslose Intensität in cps über dem zweifachen Beugungswinkel  $2\theta$  ( $Cu\ \kappa\alpha$ ) aufgetragen. Charakteristische XRD-Reflexe der h-Phase (blaue Balken) sowie der amorphen M1-Phase (magenta-farbene Balken).

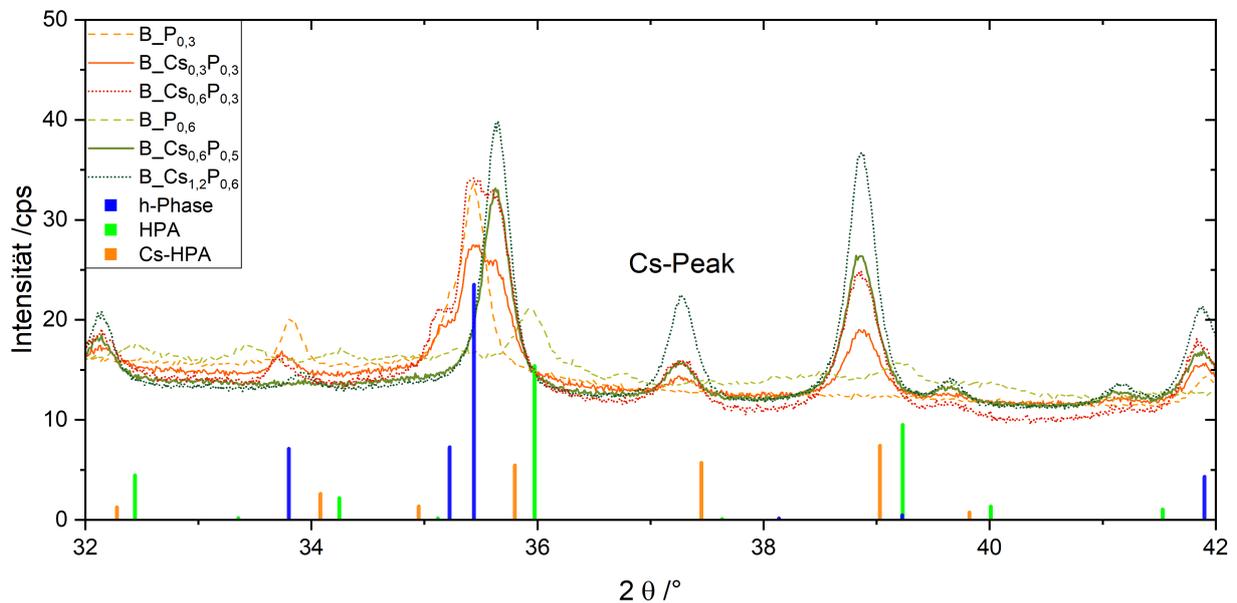


Abbildung 12.10: XRD-Diffraktogramme dotierter B-Katalysatoren.  $Cs/P = 0, 1$  und  $2$  für zwei Übergangsmetall/P-Verhältnisse. Einheitslose Intensität in cps über dem zweifachen Beugungswinkel  $2\theta$  ( $Cu\ \kappa\alpha$ ) aufgetragen. Charakteristische XRD-Reflexe der h-Phase (blaue Balken), der HPA (grüne Balken) sowie der Cs-versalzene HPA (orangefarbene Balken).

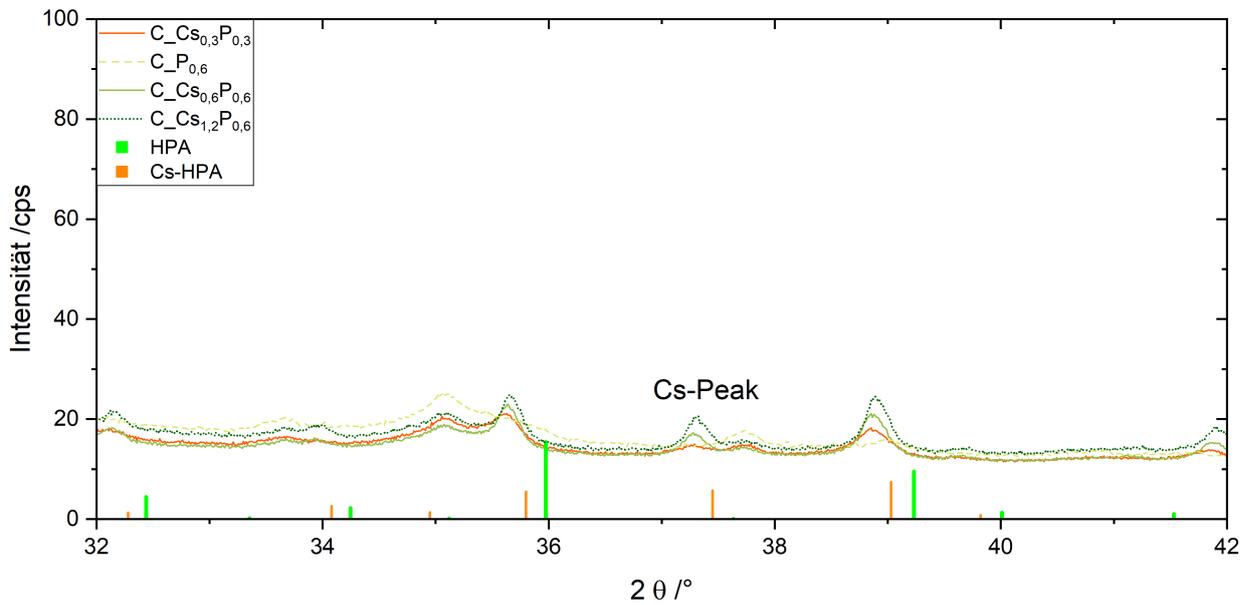


Abbildung 12.11: XRD-Diffraktogramme dotierter C-Katalysatoren für  $Cs/P = 0, 1$  und  $2$ . Einheitslose Intensität in cps über dem zweifachen Beugungswinkel  $2\theta$  ( $Cu\ k\alpha$ ) aufgetragen. Charakteristische XRD-Reflexe der h-Phase (blaue Balken), der HPA (grüne Balken) sowie der Cs-versalzten HPA (orangefarbene Balken).

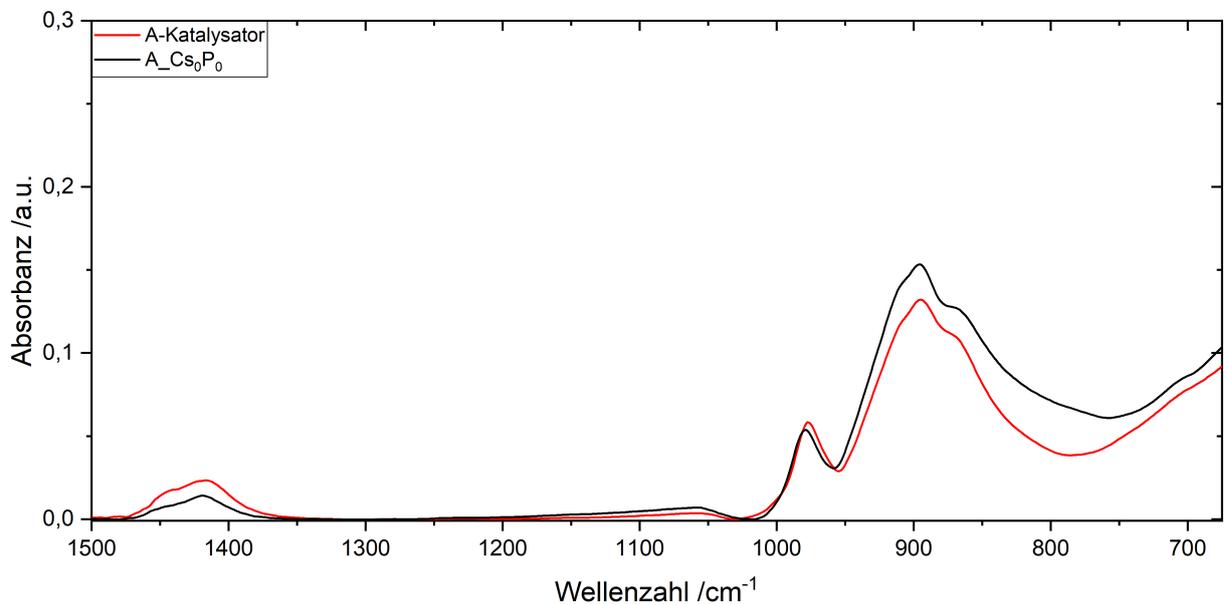


Abbildung 12.12: IR-Spektren des A-Katalysators und des modifizierten  $A-Cs_0P_0$ -Katalysators. IR-Absorbanz über der Wellenzahl aufgetragen.

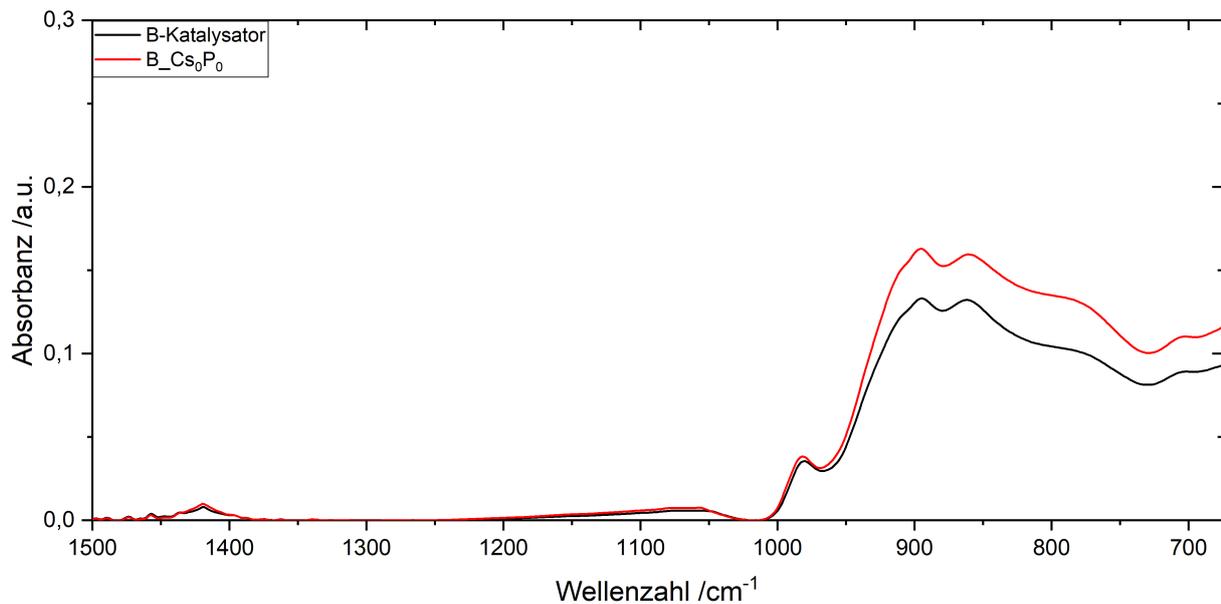


Abbildung 12.13: IR-Spektren des B-Katalysators und des modifizierten B\_Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysators. IR-Absorbanz über der Wellenzahl aufgetragen.

## 12.4 Ergänzende Ergebnisse reaktionstechnischer Messungen

### 12.4.1 Katalysator A

Da der A\_Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub>-Katalysator die beste MAA-Selektivität unter den dotierten A-Katalysatoren zeigt, wurde dieser für Versuche mit sukzessiv gesteigerter Reaktortemperatur und erhöhtem Wassergehalt von 40 Vol.-% ausgewählt. Dies geschah zur Abdeckung von möglichen Hotspots im Katalysatorbett sowie in Anlehnung an Literaturangaben, wobei für Cs/P-dotierte Mischoxide bei 310 °C und 40 Vol.-% Wasseranteil die beste katalytische Wirksamkeit berichtet wurde [19]. Die Feed-Zusammensetzung wurde dabei nicht verändert.

#### 12.4.1.1 Einfluss der Reaktortemperatur

Abbildung 12.14 stellt den Temperatureinfluss auf den Umsatz an MAC und die MAA-Selektivität des A\_Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub>-Katalysators dar. Selbsterklärend lässt sich die Aktivität des dotierten Mischoxids durch die Temperatursteigerung signifikant erhöhen, wobei diese bei einer Reaktortemperatur von 320 °C etwa gleichauf mit der industriellen Heteropolysäure liegt (vgl. Abschnitt 5.1). Bei 320 °C wird außerdem die höchste Selektivität zu Methacrylsäure beobachtet. Diese steigt von 300 °C über 310 °C und 320 °C um für 340 °C wieder leicht

abzufallen. Dabei wurde für 340 °C nur eine Messung durchgeführt, da die Reaktion bei dieser Temperatur nur schwer unter Kontrolle zu bringen war. Die optimale Betriebstemperatur für den dotierten A-Katalysator ist somit auf 320 °C einzustufen, da hierbei die maximale Selektivität bei einer zur industriellen Heteropolysäure vergleichbaren Aktivität erreicht wird. Die positive Wirkung einer erhöhten Temperatur auf Heteropolysäuren wurde bereits von Illies festgestellt [48]. Da der A-Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub>-Katalysator zum Großteil aus HPA besteht, ist der beobachtete Temperatureinfluss durchaus schlüssig. Fraglich ist jedoch, wie sich die erhöhte Temperatur von 320 °C auf die Langzeitstabilität der HPA-Phase auswirken würde.

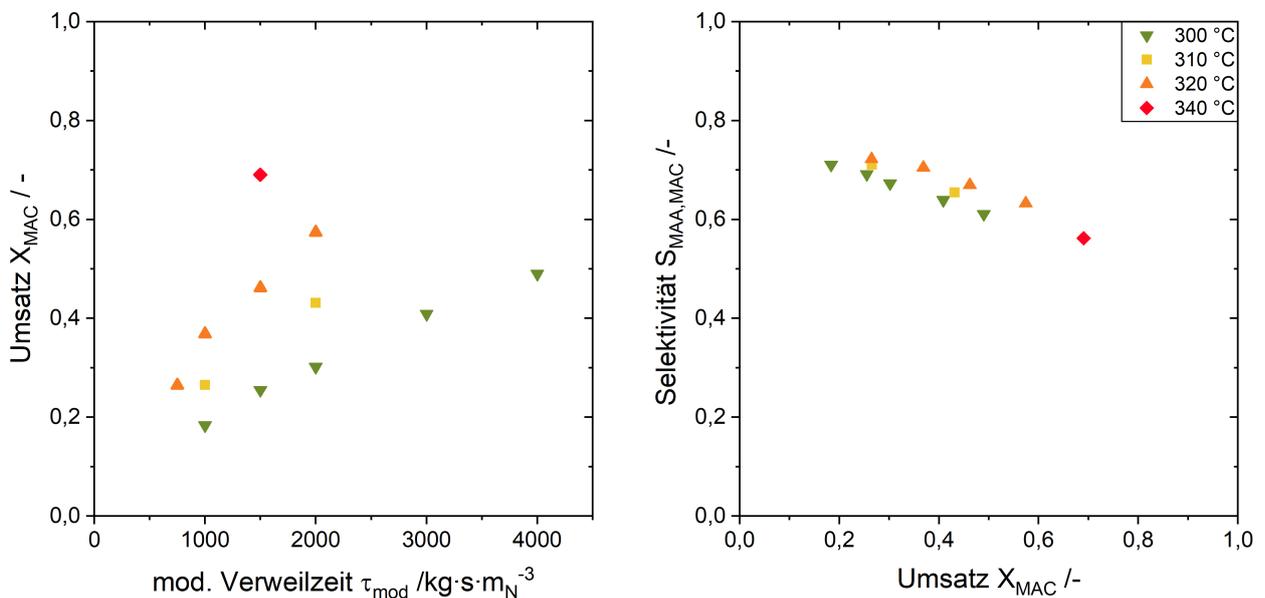


Abbildung 12.14: Temperaturabhängige katalytische Wirksamkeit des A-Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub>-Katalysators bei 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-% O<sub>2</sub> und 21 Vol.-% H<sub>2</sub>O. Links: Umsatz an Methacrolein über der normbezogenen modifizierten Verweilzeit. Rechts: Selektivität zu MAA über dem Umsatz an Methacrolein.

### 12.4.1.2 Einfluss des Wassergehalts

Da sich laut Literatur eine Erhöhung des Wasseranteiles im Feedstrom positiv auf die katalytische Wirksamkeit von Mo/V/W-Mischoxiden in der partiellen Oxidation von MAC zu MAA auswirkt (Unterabschnitt 2.3.2.3), ist ein positiver Effekt auf die MAA-Ausbeute bei den dotierten Mischoxiden denkbar. Jedoch führt ein zu hoher Wassergehalt bei Heteropolysäuren zu einer Verschlechterung der MAA-Selektivität [68]. Nach den Versuchen auf erhöhten Temperaturen in Unterabschnitt 12.4.1.1 verbesserte sich die MAA-Ausbeute nachhaltig. Dies zeigte sich, als der Katalysator wieder auf 300 °C abgekühlt wurde.

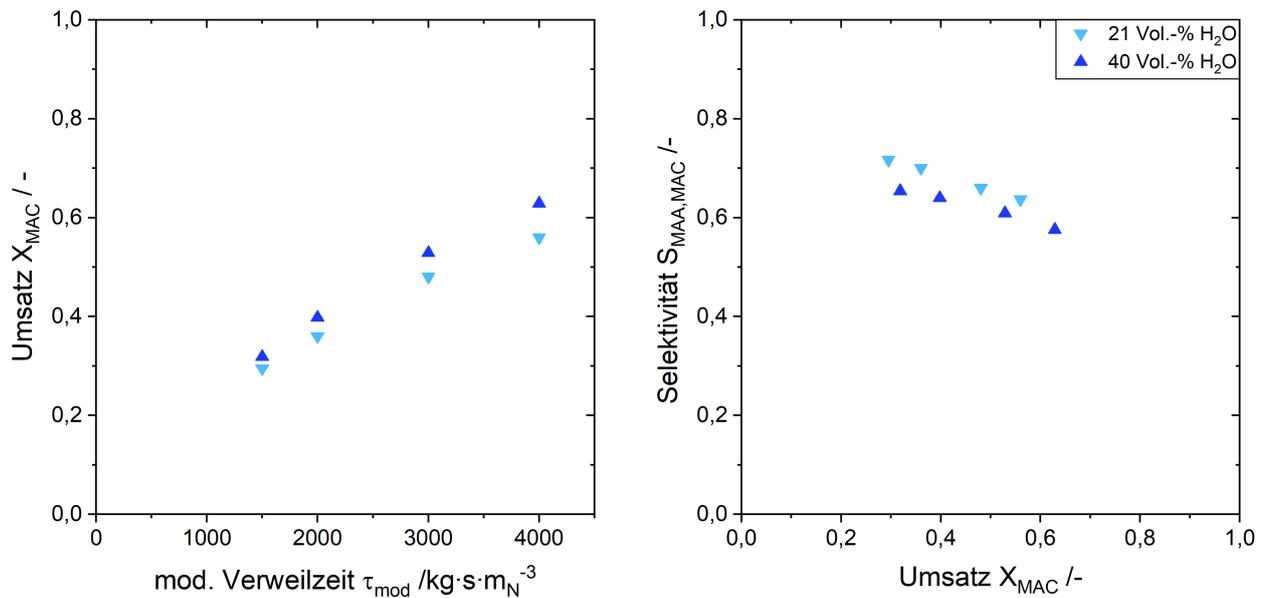


Abbildung 12.15: Katalytische Wirksamkeit des A-Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub>-Katalysators 21 Vol.-% bzw. 40 Vol.-% H<sub>2</sub>O bei 300 °C, 3,4 Vol.-% MAC und 6,8 Vol.-% O<sub>2</sub>. Links: Umsatz an Methacrolein über der normbezogenen modifizierten Verweilzeit. Rechts: Selektivität zu MAA über dem Umsatz an Methacrolein.

Dadurch wurde die MAA-Selektivität bei einer Reaktortemperatur von 300 °C nach den Versuchen auf 340 °C um 2-3 % verbessert. Vermutlich handelt es sich hierbei um ein ähnliches Phänomen, wie in Kapitel 8 beobachtet, wobei die katalytische Wirksamkeit nach thermischer Belastung des Katalysators nachhaltig verbessert wurde. Da die Versuche mit erhöhtem Wassergehalt erst nach den Versuchen auf erhöhten Reaktortemperaturen erfolgten, liegt die MAA-Ausbeute des A-Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub>-Katalysators höher als ursprünglich beobachtet. Abbildung 12.15 zeigt die Wirksamkeit des Katalysators für einen Wassergehalt von 21 Vol.-% bzw. 40 Vol.-%. Dabei wird deutlich, dass sich der erhöhte Wasseranteil zwar positiv auf die Katalysatoraktivität auswirkt, die Selektivität zu Methacrylsäure jedoch um einige Prozentpunkte absinkt. Angesichts der Tatsache, dass der A-Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub>-Katalysator eine beinahe reine Heteropolysäure ist, überwiegt wohl der negative Effekt eines zu hohen Wasseranteils auf die MAA-Selektivität, wie von Dürr et al. berichtet [68]. Daher stellt die Erhöhung des Wassergehaltes keine Option zur Verbesserung der katalytischen Wirksamkeit des dotierten A-Katalysators dar.

## 12.4.2 Katalysator B

Auch bei dem B-Katalysator wurde eine Variation der Versuchsparameter durchgeführt. Dabei wurde der B-Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub>-Katalysator gewählt, da der B-Cs<sub>0,9</sub>P<sub>0,9</sub>-Katalysator nur eine minimal bessere katalytische Wirksamkeit zeigte. Die Reaktortemperatur wurde analog zum A-Katalysator sukzessive gesteigert und die Reaktion bei einem erhöhten Wassergehalt von 40 Vol.-% gefahren. Die MAC-Konzentration und der Sauerstoffgehalt wurden dabei konstant belassen.

### 12.4.2.1 Einfluss der Reaktortemperatur

Abbildung 12.16 zeigt die katalytische Wirksamkeit des B-Cs<sub>0,6</sub>P<sub>0,6</sub>-Katalysators für eine sukzessiv gesteigerte Reaktortemperatur. Dabei ist unschwer erkennbar, dass sich die Katalysatoraktivität mit steigender Temperatur signifikant erhöht. Bei genauem Betrachten kann festgestellt werden, dass die Zunahme der Aktivität mit zunehmenden Temperaturen stagniert. Dieser Umstand ist jedoch durch einen hohen Sauerstoffumsatz bei den höheren Verweilzeiten begründet, welcher die Oxidation von MAC verlangsamt. Die Selektivität wird, anders als bei dem dotierten A-Katalysator, leicht negativ durch eine Erhöhung der Temperatur beeinflusst. Somit stellt eine Temperaturerhöhung bei dem dotierten B-Katalysator keine Möglichkeit zur Optimierung der Katalysatorwirksamkeit dar.

### 12.4.2.2 Einfluss des Wassergehalts

Der Einfluss eines erhöhten Wassergehaltes auf die katalytische Wirksamkeit ist in Abbildung 12.17 dargestellt. Wie auch beim A-Katalysator kann die Katalysatoraktivität durch eine Erhöhung des Wassergehaltes auf 40 Vol.-% signifikant gesteigert werden. Die MAA-Selektivität reduziert sich im Zuge dessen. Jedoch ist die Reduktion der Selektivität wesentlich schwächer ausgeprägt als bei dem A-Katalysator. Diese fällt so gering aus, dass sie sich praktisch im Rahmen der Messungenauigkeit bewegt. Da sich die MAA-Selektivität unmerklich reduziert, stellt die Erhöhung des Wasseranteiles bei dem B-Katalysator durchaus eine Möglichkeit dar, um die MAA-Ausbeute zu steigern.

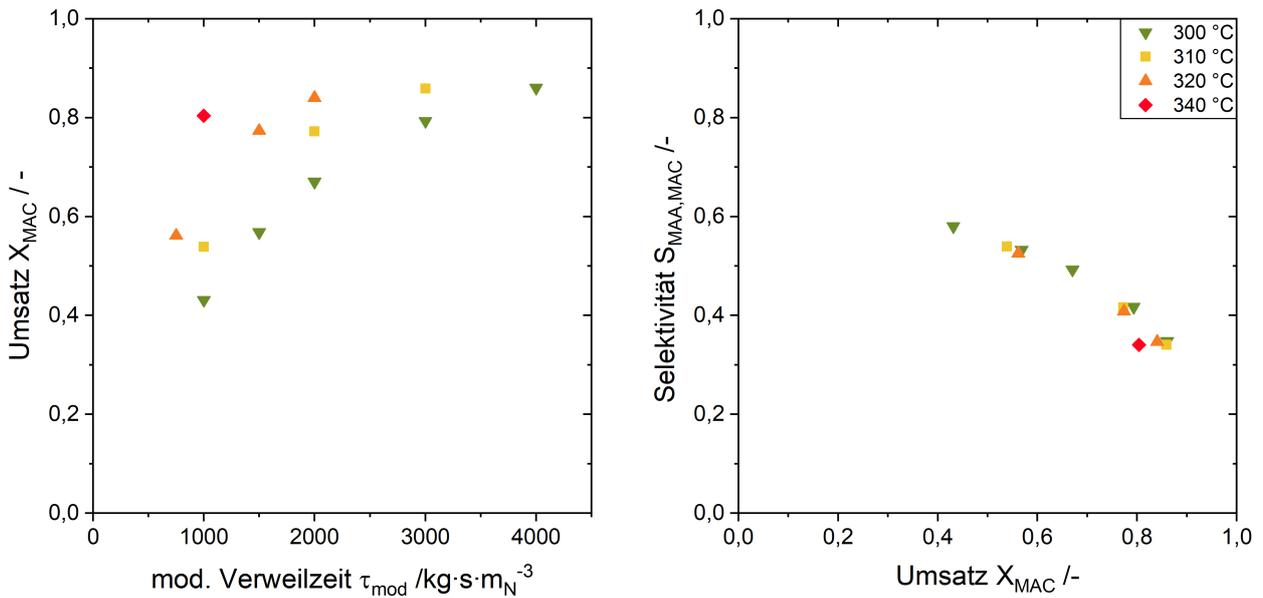


Abbildung 12.16: Temperaturabhängige katalytische Wirksamkeit des  $B_{Cs_{0,6}P_{0,6}}$ -Katalysators bei 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-%  $O_2$  und 21 Vol.-%  $H_2O$ . Links: Umsatz an Methacrolein über der normbezogenen modifizierten Verweilzeit. Rechts: Selektivität zu MAA über dem Umsatz an Methacrolein.

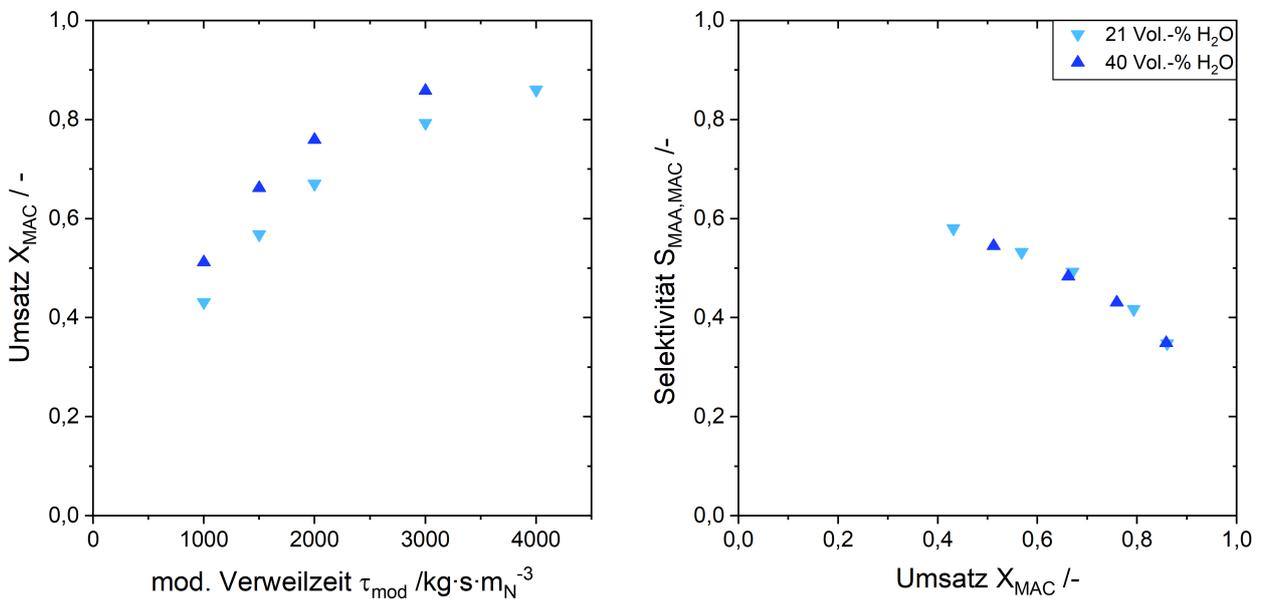


Abbildung 12.17: Katalytische Wirksamkeit des  $B_{Cs_{0,6}P_{0,6}}$ -Katalysators für 21 Vol.-% bzw. 40 Vol.-%  $H_2O$  bei 300 °C, 3,4 Vol.-% MAC und 6,8 Vol.-%  $O_2$ . Links: Umsatz an Methacrolein über der normbezogenen modifizierten Verweilzeit. Rechts: Selektivität zu MAA über dem Umsatz an Methacrolein.

## 12.5 Rasterelektronenmikroskopie

### 12.5.1 Nicht dotierte Mischoxide

#### 12.5.1.1 Katalysator A

Abbildung 12.18 zeigt REM-Aufnahmen des A-Katalysators in unterschiedlichen Vergrößerungen. Die Struktur umfasst augenscheinlich gesinterte Körner mit 10-20  $\mu\text{m}$  Durchmesser. Diese verfügen eine größtenteils glatte Oberfläche mit ausgeprägter Porenstruktur, welche bei den höheren Vergrößerungen deutlich erkennbar ist. Dabei weisen die Poren einen Durchmesser zwischen ca. 100 und 400 nm auf, was ungefähr dem durch Hg-Poro bestimmten mittleren Porendurchmesser des A-Katalysators entspricht (vgl Tabelle 6.6).

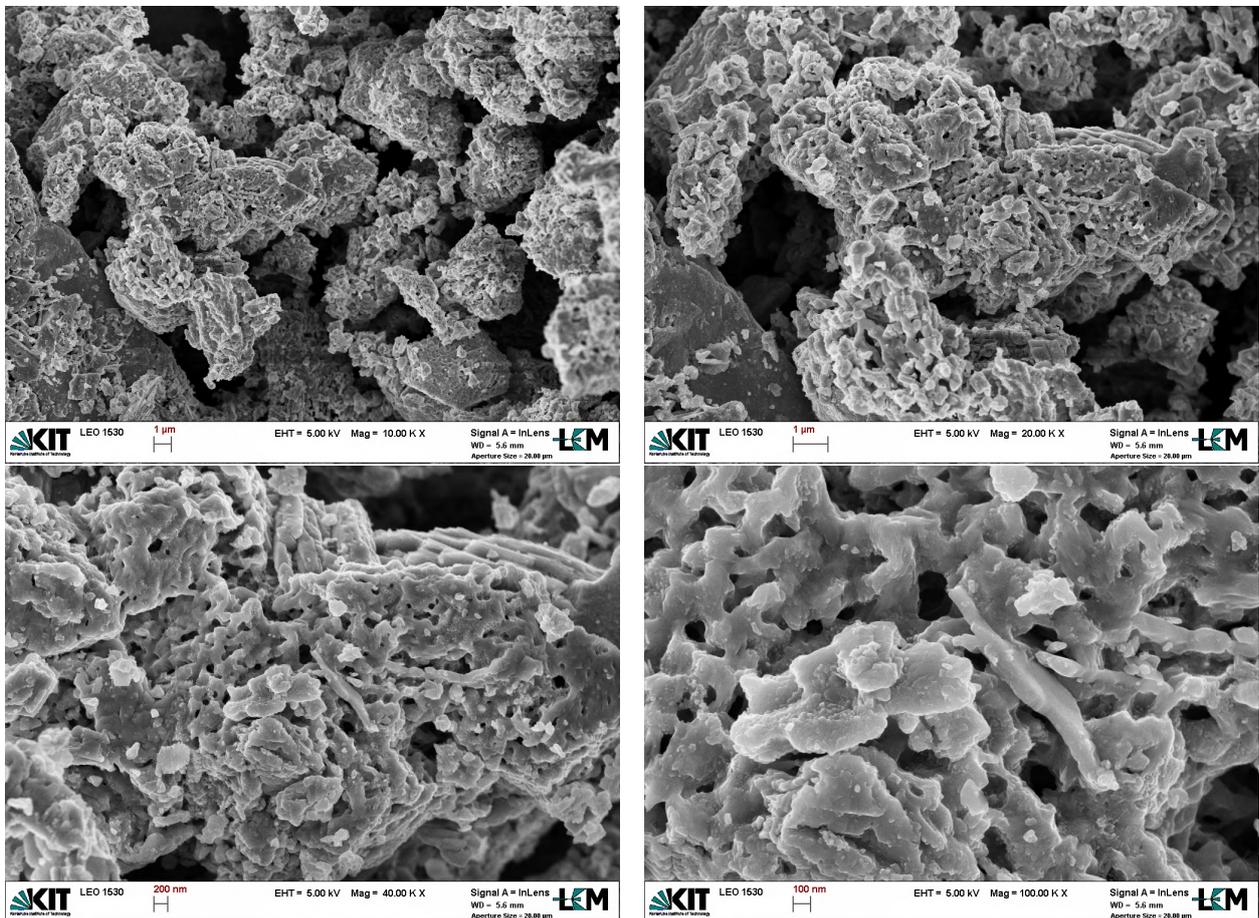


Abbildung 12.18: REM-Aufnahmen des A-Katalysators unterschiedlicher Vergrößerungen.

### 12.5.1.2 Katalysator B

Abbildung 12.19 stellt REM-Aufnahmen des B-Katalysators dar. Der B-Katalysator besteht aus ca. 10-25  $\mu\text{m}$  großen Agglomeraten, welche sich aus sehr kleinen Kristalliten mit einem Durchmesser im Bereich von 30-300 nm zusammensetzen. Daraus resultiert eine zerklüftete Oberfläche mit einer hohen Anzahl an Poren und Hohlräumen. Diese Morphologie bedingt vermutlich die hohe spezifische Oberfläche und Porosität des B-Katalysators.

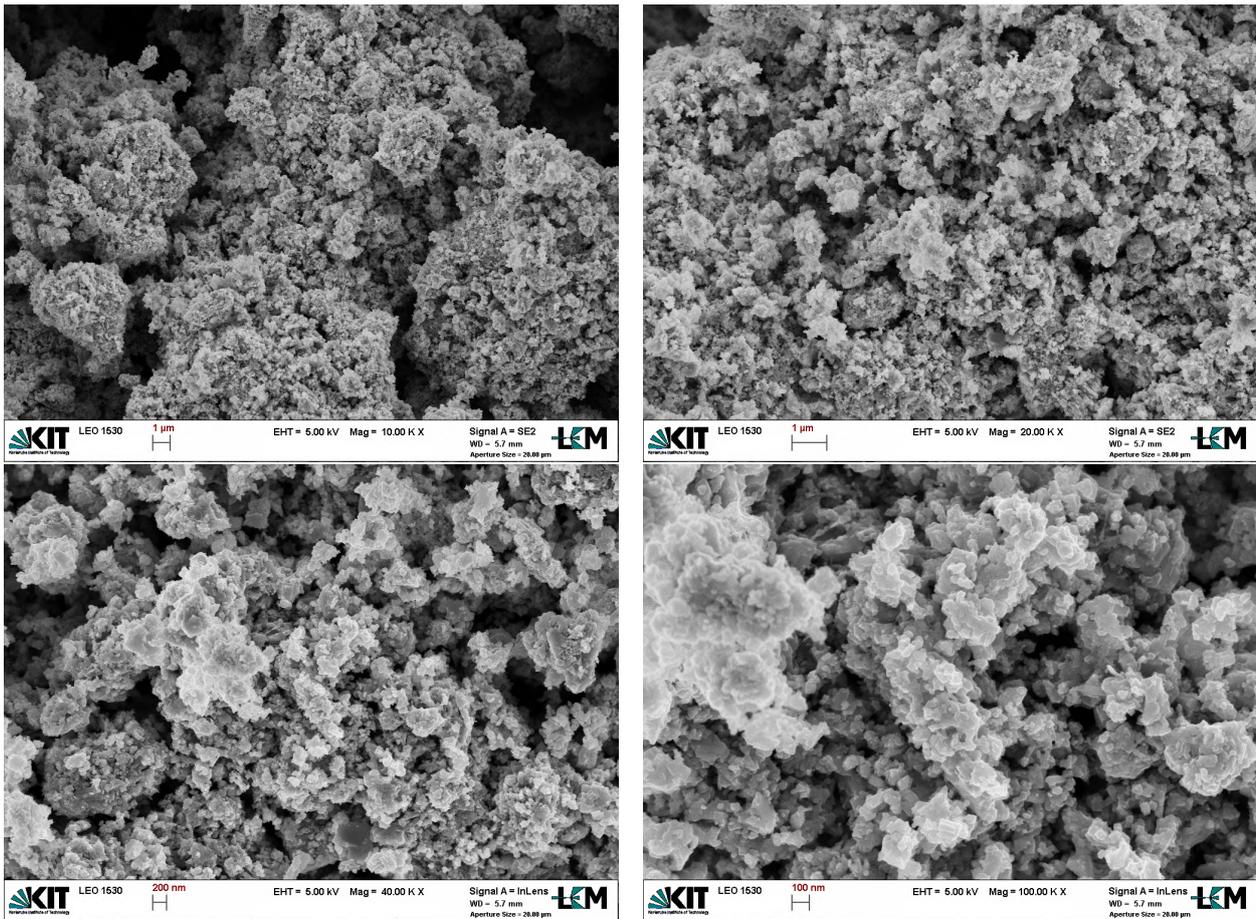


Abbildung 12.19: REM-Aufnahmen des B-Katalysators unterschiedlicher Vergrößerungen.

### 12.5.1.3 Katalysator C

Wie aus der gezeigten Abbildung 12.20 zu erkennen ist, verfügt der C-Katalysator über sehr feine Morphologie. Vereinzelt sind glatte, kompakte Gebilde vertreten, wie in Abbildung 12.20 oben links und oben rechts zu erkennen ist. Allgemein handelt es sich bei dem C-Katalysator um weitgehend stäbchenförmige, nanoskalige Kristallite, mit einem Breite:Länge-Verhältnis von 1-5, deren Breite zwischen 40 und 100 nm variiert. Die feinen Kristalliten sind dabei zu großen Partikeln mit Durchmessern  $> 25 \mu\text{m}$  agglomeriert. Poren bzw. ausgeprägte Hohlräume können mit dem REM nicht identifiziert werden, was die geringe Porosität und die niedrigen Porendurchmesser nach Hg-Poro in Tabelle 6.6 erklärt. Die stark zerklüftete Oberfläche durch die feinen Kristalliten bedingt die hohe spezifische Oberfläche des hydrothermalen Mischoxids.

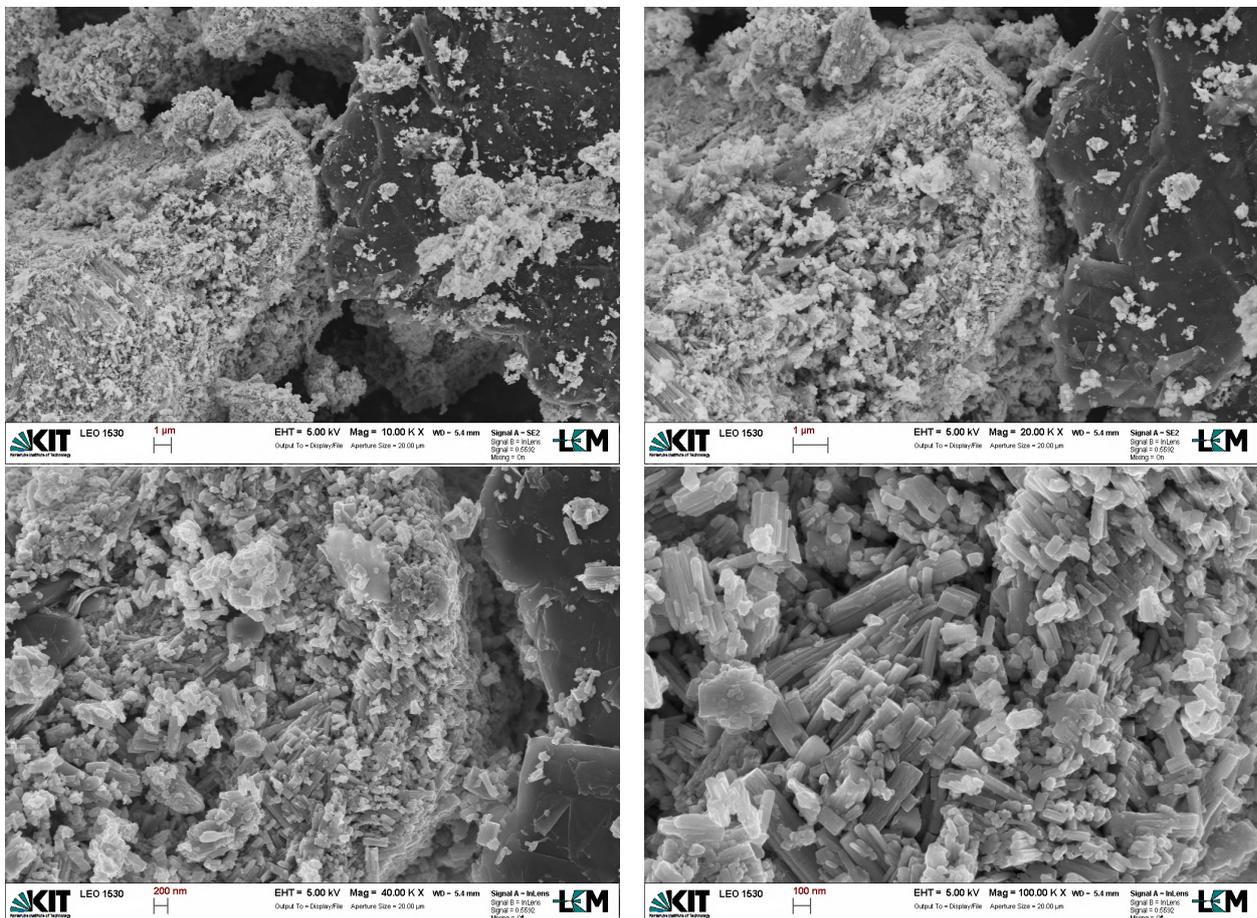


Abbildung 12.20: REM-Aufnahmen des C-Katalysators unterschiedlicher Vergrößerungen.

## 12.5.2 Dotierte Mischoxide

### 12.5.2.1 Katalysator A

Abbildung 12.21 zeigt REM-Aufnahmen des dotierten  $A_{-}Cs_{0,6}P_{0,6}$ -Katalysators. Dessen Morphologie weist deutlich mehr Unebenheiten und Hohlräume auf als im nicht dotierten Zustand, was die gesteigerte spezifische Oberfläche erklärt. Der XRD und IR-Spektroskopie zufolge enthält der  $A_{-}Cs_{0,6}P_{0,6}$ -Katalysator große Mengen HPA. Vermutlich ist in den REM-Aufnahmen nun die gebildete HPA-Phase zu beobachten: Die Phosphorsäure hat sich mit der glatten, kanaldurchwachsenen Mischoxidstruktur in hexagonale bis sphärische Partikeln mit einem Durchmesser  $< 1 \mu\text{m}$  umgewandelt. Augenscheinlich bedecken die sphärischen Partikeln die gesamte Oberfläche des Katalysators.

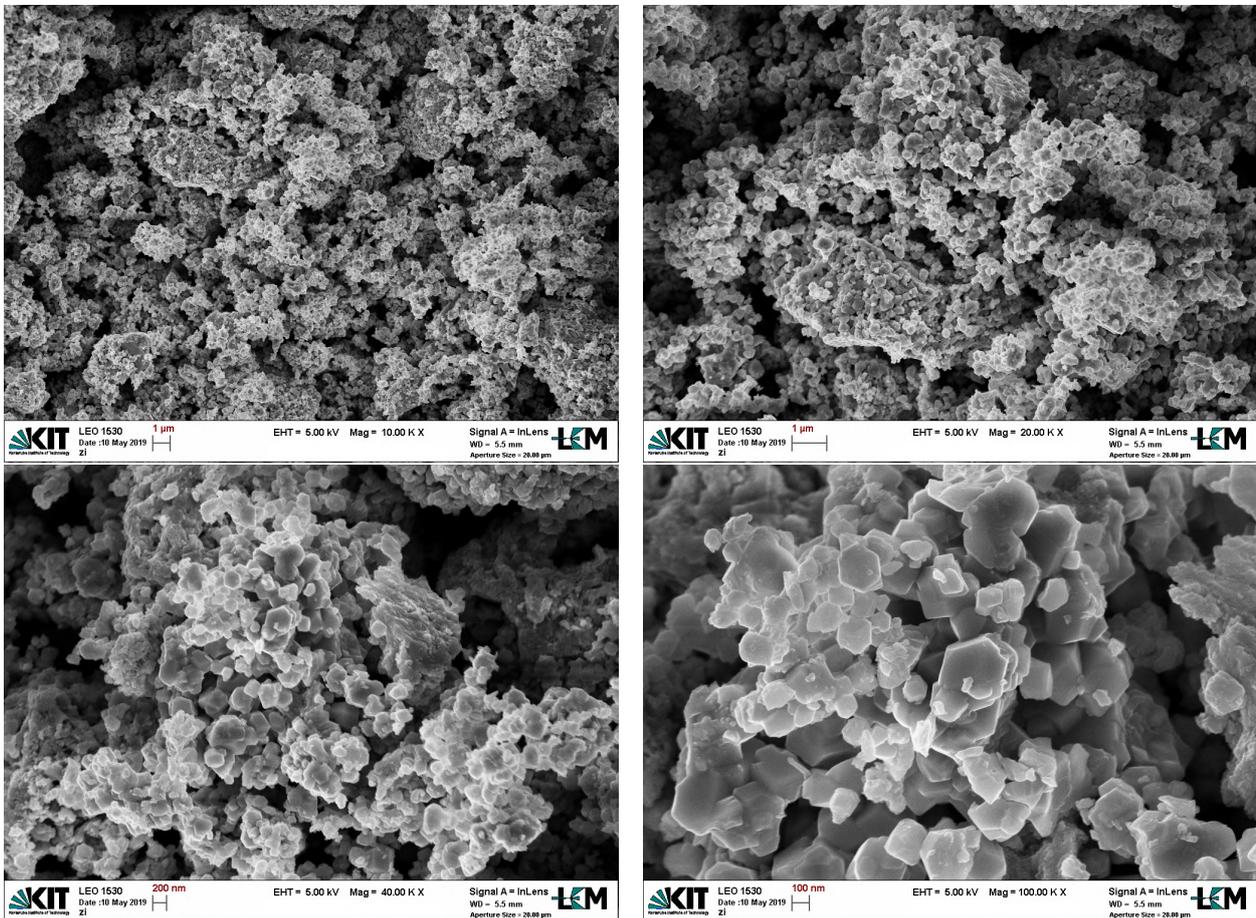


Abbildung 12.21: REM-Aufnahmen des  $A_{-}Cs_{0,6}P_{0,6}$ -Katalysators unterschiedlicher Vergrößerungen.

### 12.5.2.2 Katalysator B

In Abbildung 12.22 sind REM-Aufnahmen eines  $B-Cs_{0,6}P_{0,6}$ -Katalysators dargestellt. Verglichen mit dem dotierten A-Katalysator zeigt der dotierte B-Katalysator eine weniger ausgeprägte Änderung der Morphologie. Die Partikelgröße hat sich im Vergleich zum undotierten Zustand nicht geändert. Zwar fallen auch vereinzelte hexagonale/sphärische Partikeln auf, jedoch deutlich seltener als beim dotierten A-Katalysator.

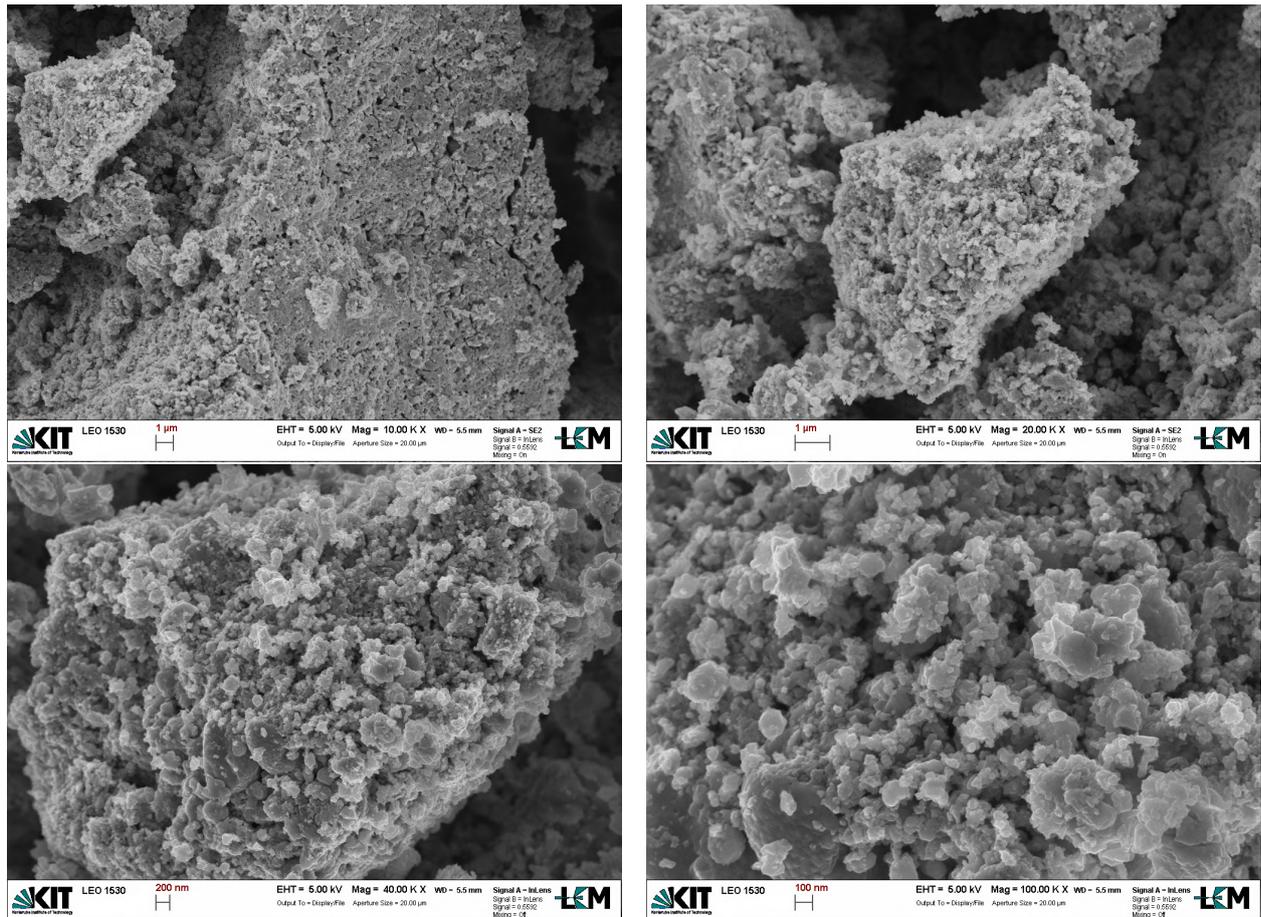


Abbildung 12.22: REM-Aufnahmen des  $B-Cs_{0,6}P_{0,6}$ -Katalysators unterschiedlicher Vergrößerungen.

### 12.5.2.3 Katalysator C

Auch die Morphologie des C-Katalysators ändert sich durch die Dotierung. Abbildung 12.23 stellt REM-Aufnahmen des  $C_{-}Cs_{0,6}P_{0,6}$ -Katalysators dar. Dabei bleibt die stäbchenförmige Struktur des C-Katalysators nur teilweise erhalten. Verglichen mit dem nicht dotierten Zustand erscheinen die Kristalliten kleiner. Vereinzelt haben sich die hexagonalen Partikeln gebildet. Darüber hinaus finden sich auf der gesamten Oberfläche dunkel erscheinende Kügelchen mit Durchmessern von 300-500 nm.

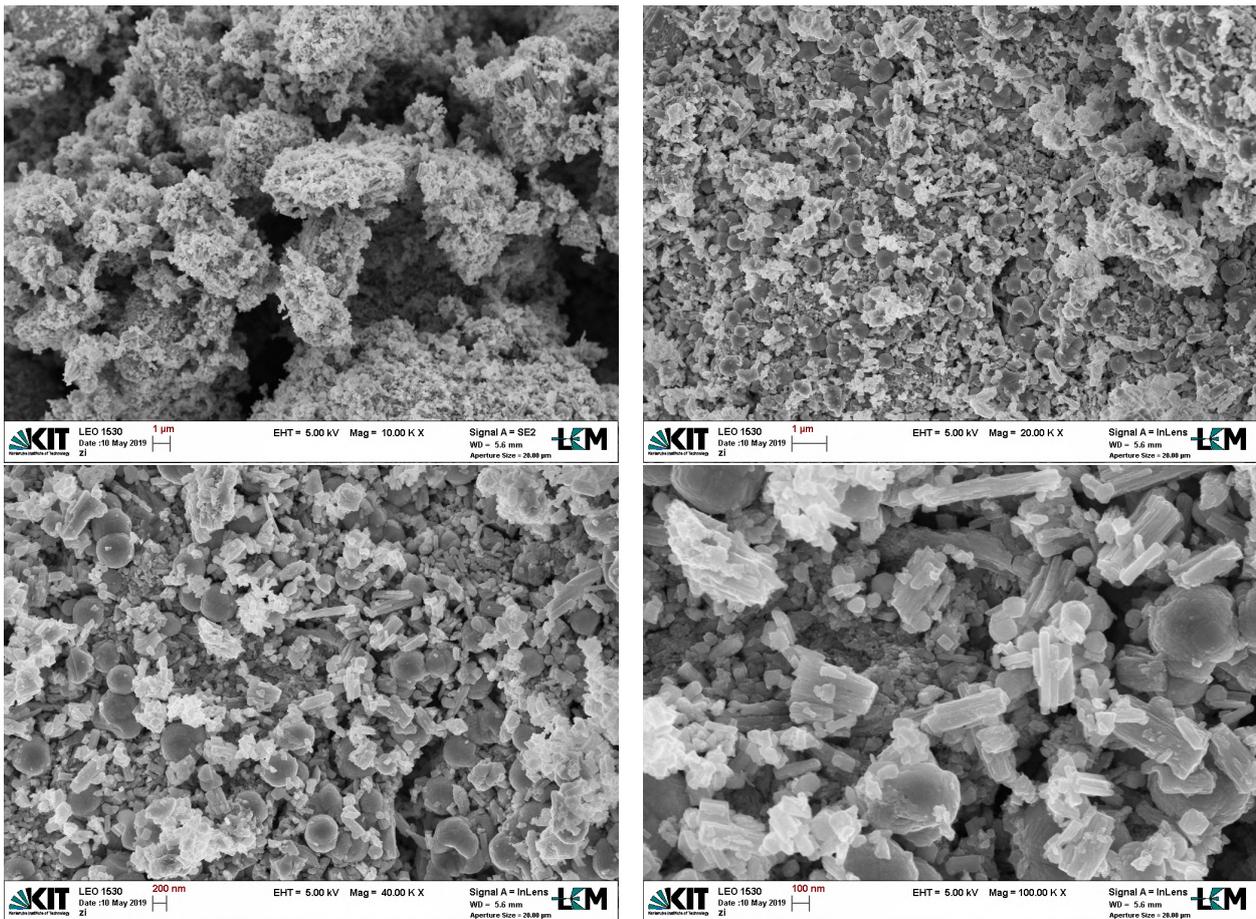


Abbildung 12.23: REM-Aufnahmen des  $C_{-}Cs_{0,6}P_{0,6}$ -Katalysators unterschiedlicher Vergrößerungen.

### 12.5.3 Heteropolysäure

In Abbildung 12.24 sind REM-Aufnahmen der selbst präparierten  $\text{HPA}_{\text{eig}}$  in unterschiedlichen Vergrößerungen dargestellt. Der Katalysator besteht aus agglomerierten sphärischen Partikeln mit einem Durchmesser von  $< 1 \mu\text{m}$ . Damit unterscheidet sich die Heteropolysäure maßgeblich von den Mischoxid-Katalysatoren, die weitgehend aus eckigen Kristalliten aufgebaut sind. Über REM kann nicht erklärt werden, wieso die  $\text{HPA}_{\text{eig}}$  im frischen Zustand eine derart große spezifische Oberfläche aufweist, da B- und C-Katalysator aus noch kleineren Kristalliten zusammengesetzt sind, jedoch eine weitaus kleinere Oberfläche zeigen. Außerdem können für  $\text{HPA}_{\text{eig}}$  keine Unterschiede im frischen und ausgebauten Zustand festgestellt werden.

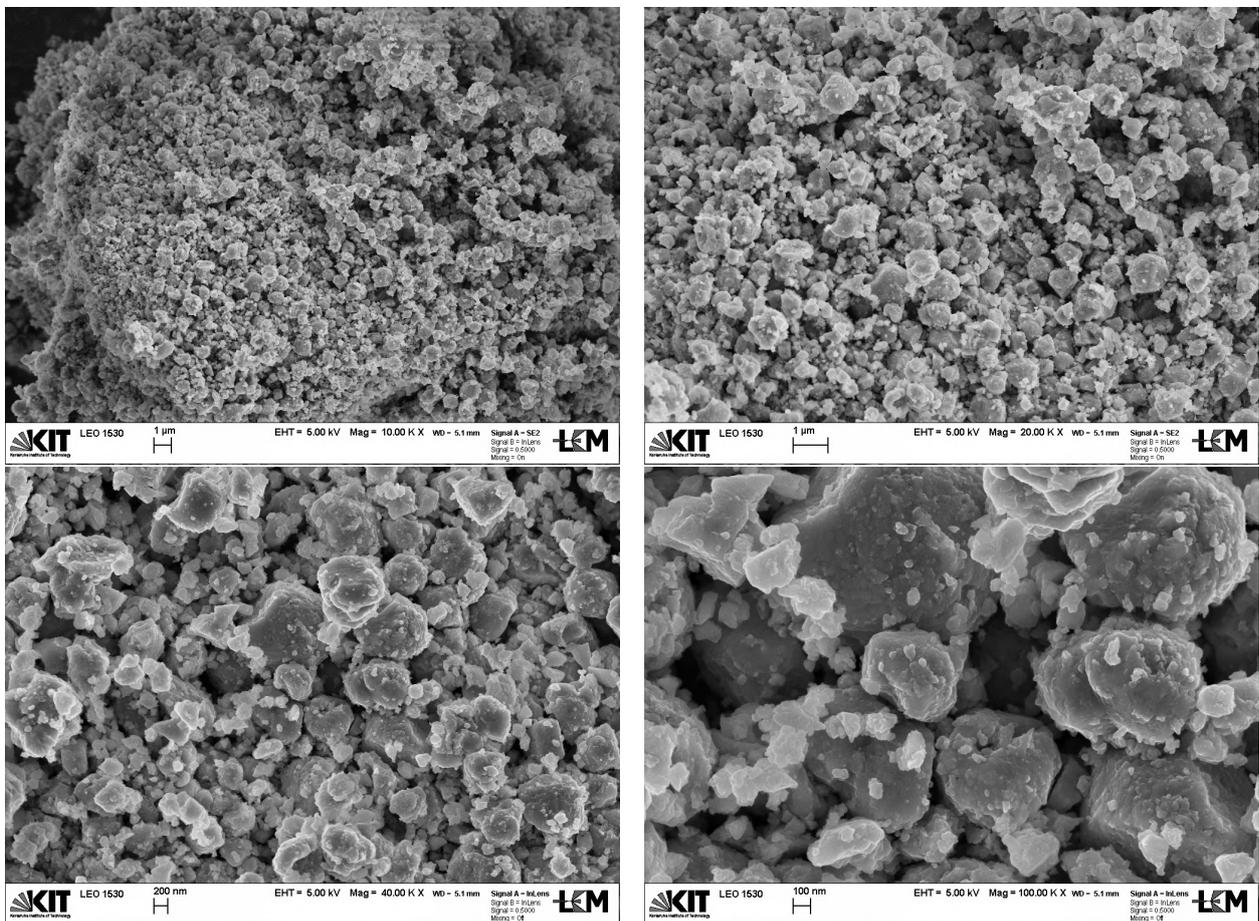


Abbildung 12.24: REM-Aufnahmen der selbst präparierten Heteropolysäure unterschiedlicher Vergrößerungen.

## 12.6 Transmissionselektronenmikroskopie

Zusätzlich zu den REM-Aufnahmen wurden transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahmen von dem A-Katalysator gemacht, um die chemische Zusammensetzung der hexagonalen  $(\text{Mo},\text{V},\text{W})\text{O}_3$ -Phase über energiedispersive Röntgenspektroskopie eingehender zu untersuchen. Abbildung 12.25 stellt die TEM-EDX-Aufnahmen des A-Katalysators dar, wobei ein high-angle annular dark field (HAADF) Detektor verwendet wurde. Hierbei ist Vanadium grün und Wolfram magenta eingefärbt. Dabei wird deutlich, dass der A-Katalysator aus einer vanadium- und einer wolframangereicherten Phase besteht. Auch lässt sich eine unterschiedliche Morphologie zwischen der vanadium- und der wolframangereicherten Phase feststellen. Während die vanadiumreiche Phase viele Poren enthält, erscheint die wolframreiche Phase weitgehend kompakt. Die vanadiumreiche Phase scheint dabei zu überwiegen, was angesichts der Stöchiometrie  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1$  als plausibel erscheint. Da das XRD-Spektrum des A-Katalysators jedoch zu  $> 95$  m.-% h-Phase aufweist, muss die Kristallstruktur der beiden Domänen annähernd identisch sein - trotz der unterschiedlichen elementaren Zusammensetzung und Morphologie. Ob sich die beiden Domänen hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften unterscheiden, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter vertieft.

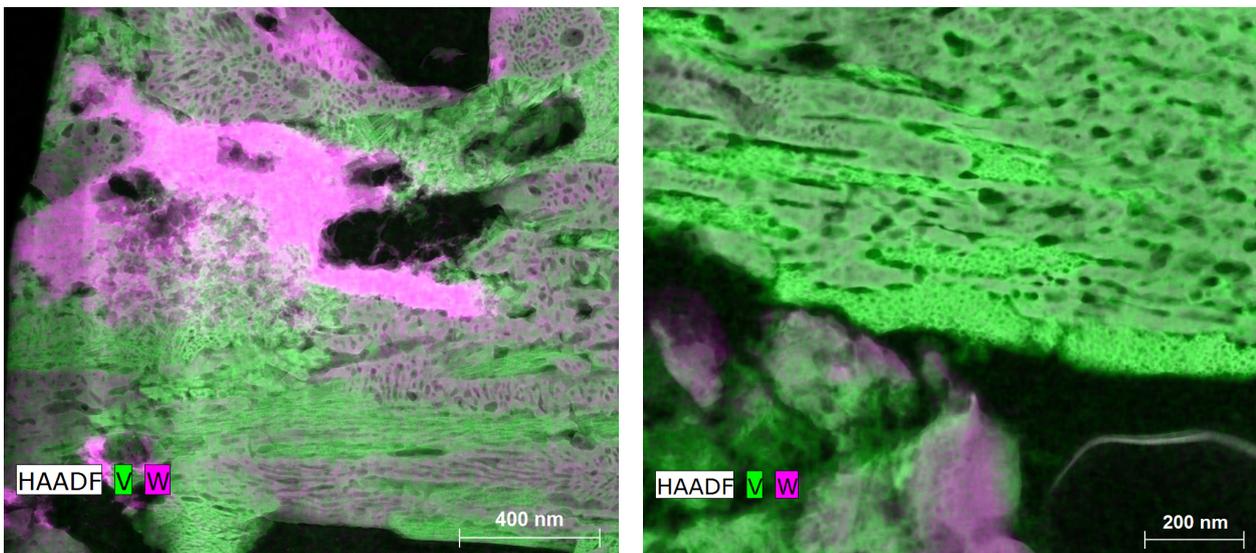


Abbildung 12.25: TEM-EDX-Aufnahmen des A-Katalysators unterschiedlicher Vergrößerungen. Vanadium ist grün eingefärbt. Wolfram ist magenta eingefärbt.

## 12.7 Formierungsverhalten der Katalysatoren

### 12.7.1 Heteropolysäure

#### Industrieller Kontakt

Der industrielle Heteropolysäure-Katalysator zeigt ein Desaktivierungsverhalten zu Beginn der Reaktion, wobei dessen Aktivität in den ersten 20 Stunden der Reaktion leicht abnimmt. Gleichzeitig ist eine Abnahme der spezifischen Oberfläche zu beobachten (vgl. Abschnitt 4.4), welche die Reduktion der Katalysatoraktivität bedingt. Da Methacrylsäure als Intermediat auftritt, steigt die MAA-Selektivität folglich mit sinkendem Umsatz. Daher ist nicht von einer Formierung auszugehen, die die Funktionalität des Katalysators maßgeblich verändert. Mit zunehmender TOS steigt die Selektivität zu Methacrylsäure, wobei die Selektivität zu den Kohlenstoffoxiden abfällt. Die Selektivität zu Essigsäure hingegen bleibt unverändert.

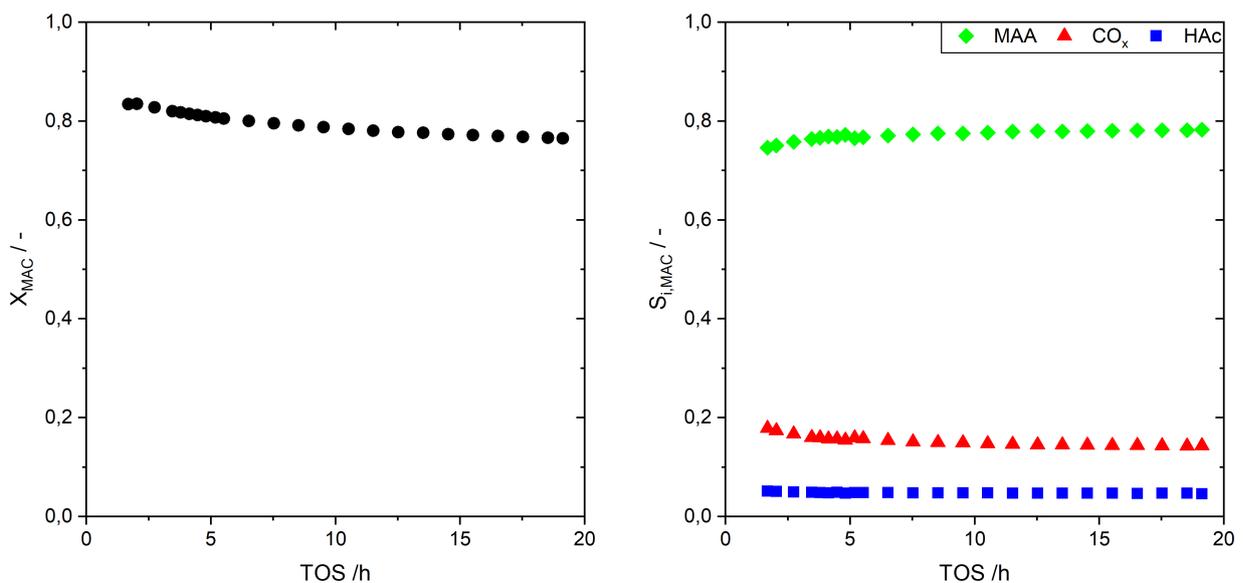


Abbildung 12.26: Formierungsverhalten der industriellen  $HPA_{ind}$  bei 300 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-%  $O_2$  und 21 Vol.-%  $H_2O$ . Links: Umsatz an Methacrolein über der Time on Stream. Rechts: Selektivität zu MAA,  $CO_x$  und Essigsäure über der Time on Stream.

### Selbst präpariert

Im Gegensatz zur industriellen HPA weist die selbst hergestellte Heteropolysäure ein ausgeprägtes Formierungsverhalten auf, welches erst nach ca. 300 h TOS abgeschlossen ist. Es gilt jedoch zu beachten, dass die Formierung wegen der geringen Katalysatoraktivität deutlich mehr Zeit beansprucht, da der Katalysator dabei weniger Edukt umsetzt. Zunächst sinkt der Umsatz rasch mit fortlaufender TOS, um anschließend asymptotisch auf einen konstanten Wert von ca. 30 % zu laufen. Der rapide Abfall zu Beginn ist vermutlich auf die drastische Reduzierung der spezifischen Katalysatoroberfläche zurückzuführen, welche von über  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  auf  $5,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  sinkt (vgl. Abschnitt 4.4). Bis zu 300 h TOS steigt außerdem die Selektivität zu MAA, während die Kohlenstoffoxid-Selektivität im gleichen Verhältnis abnimmt. Die Selektivität zu Essigsäure verläuft nach einer anfänglichen Abnahme ab 50 h TOS konstant.

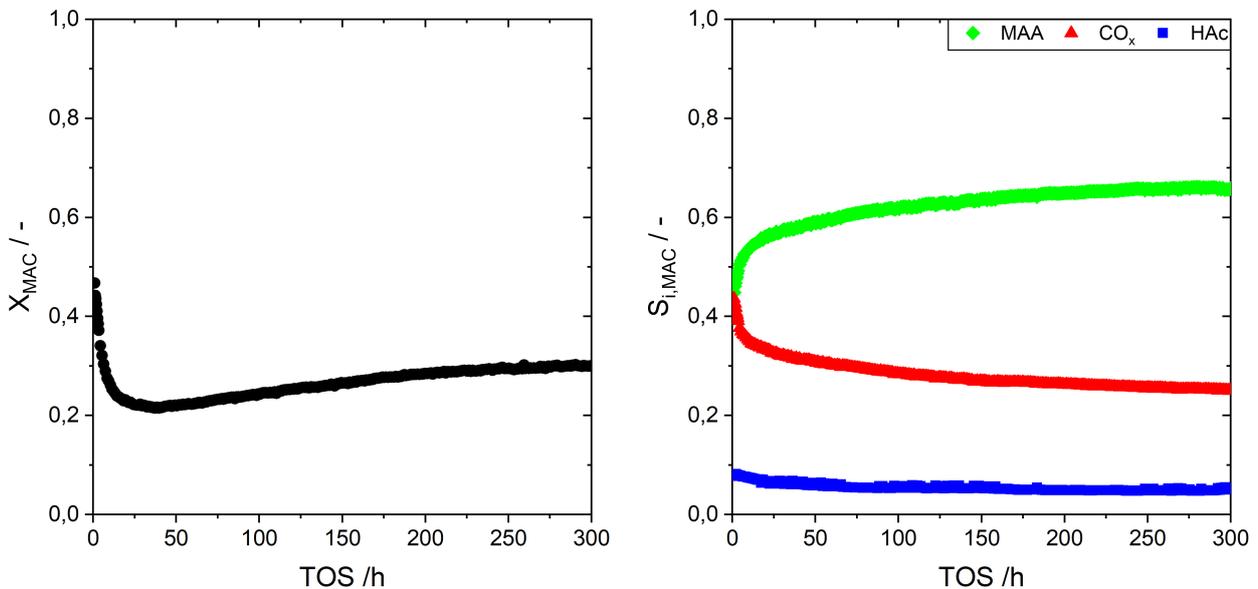


Abbildung 12.27: Formierungsverhalten der selbst hergestellten  $\text{HPA}_{\text{eig}}$  bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-%  $\text{O}_2$  und 21 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ . Links: Umsatz an Methacrolein über der Time on Stream. Rechts: Selektivität zu MAA,  $\text{CO}_x$  und Essigsäure über der Time on Stream.

## 12.7.2 Katalysator A

### Nicht modifiziert

Abbildung 12.28 zeigt das Formierungsverhalten des A-Katalysators. In seiner Formierungsphase zeigt der A-Katalysator einen gegenläufigen Trend zur Heteropolysäure, wobei sowohl der Umsatz als auch die Selektivität zu Methacrylsäure mit steigender TOS zunehmen. Gleichzeitig wird weder eine signifikante Änderung der spezifischen Oberfläche (vgl. Abschnitt 4.4), noch eine Änderung der kristallographischen Eigenschaften beobachtet. Die genaue Ursache für die Zunahme von Umsatz und Selektivität ist daher unklar. Allerdings ist dieser Prozess nach ca. 15-20 h TOS abgeschlossen. Danach ist die katalytische Wirksamkeit des Mischoxids konstant.

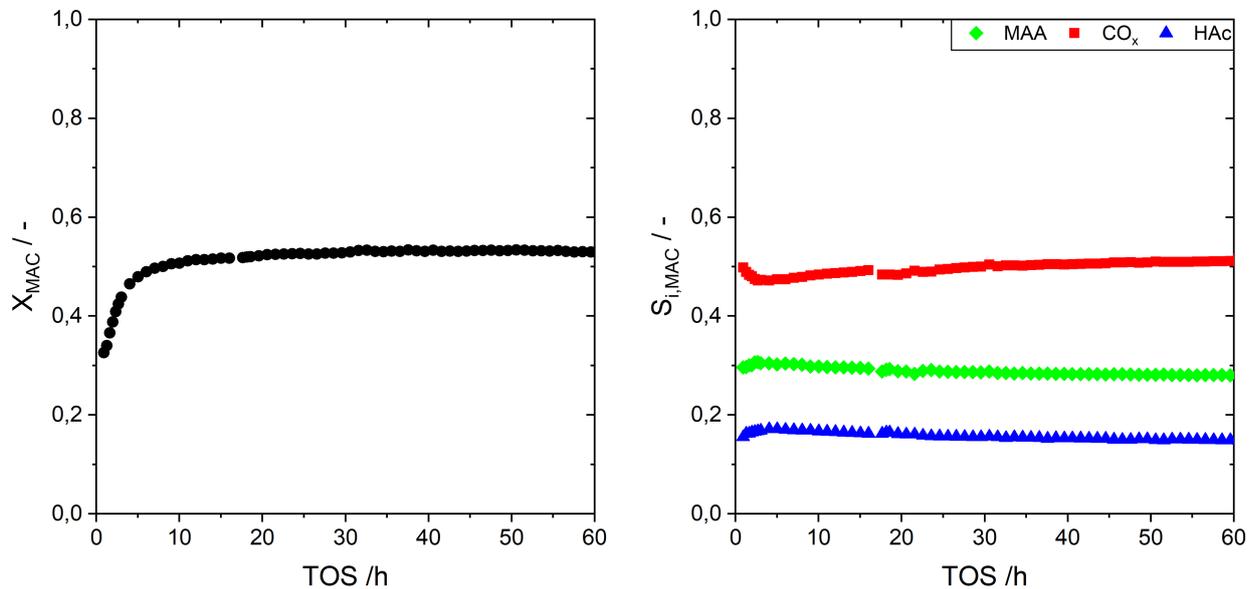


Abbildung 12.28: Formierungsverhalten des A-Katalysators bei 300 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-% O<sub>2</sub> und 21 Vol.-% H<sub>2</sub>O. Links: Umsatz an Methacrolein über der Time on Stream. Rechts: Selektivität zu MAA, CO<sub>x</sub> und Essigsäure über der Time on Stream.

**Modifiziert**

Interessanterweise zeigt der A-Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysator, der das Dotierungsverfahren ohne Zugabe von Cs und P durchlaufen hat, kein Formierungsverhalten mehr. Dies ist anhand von Abbildung 12.29 dargestellt. Die Aktivität und die Hauptprodukt-Selektivitäten verlaufen auf einem unveränderten Niveau. Unabhängig von der Wirksamkeits-steigernden Wirkung des Dotierungsverfahrens auf den A-Katalysator könnte die wiederholte Kalzinierung das Entfallen der Formierungsphase bedingen.

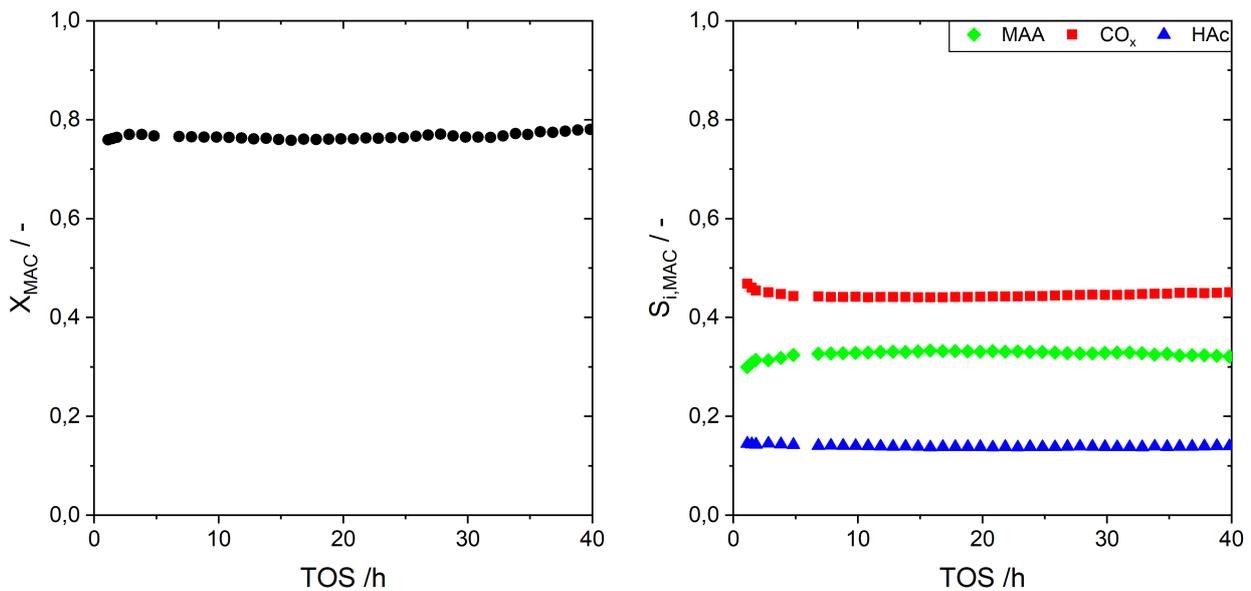


Abbildung 12.29: Formierungsverhalten des A-Cs<sub>0</sub>P<sub>0</sub>-Katalysators bei 300 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-% O<sub>2</sub> und 21 Vol.-% H<sub>2</sub>O. Links: Umsatz an Methacrolein über der Time on Stream. Rechts: Selektivität zu MAA, CO<sub>x</sub> und Essigsäure über der Time on Stream.

### 12.7.3 Katalysator B

Beim B-Katalysator konnte trotz der hohen Aktivität kein signifikantes Formierungsverhalten festgestellt werden. Der Umsatz und die Selektivitäten bleiben mit zunehmender TOS nahezu unverändert. Auch die spezifische Oberfläche des Katalysators hat sich praktisch nicht geändert und ist lediglich um ca. 1 % gefallen. B- $\text{Cs}_0\text{P}_0$ -Katalysator weist ebenfalls kein Formierungsverhalten auf.

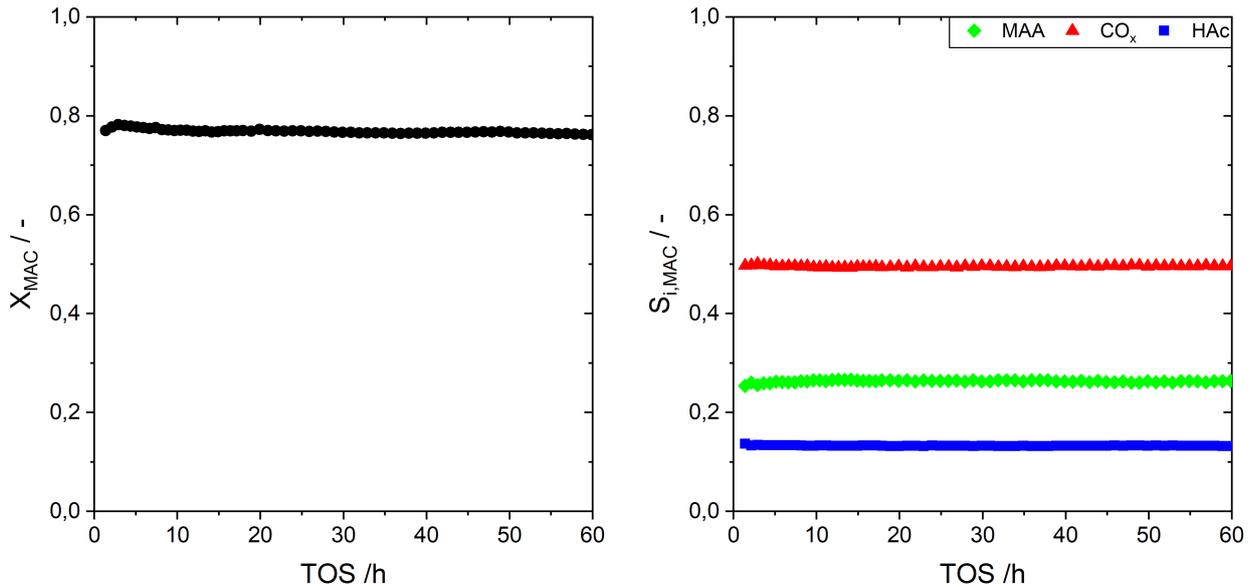


Abbildung 12.30: Formierungsverhalten des B-Katalysators bei 300 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-%  $\text{O}_2$  und 21 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ . Links: Umsatz an Methacrolein über der Time on Stream. Rechts: Selektivität zu MAA,  $\text{CO}_x$  und Essigsäure über der Time on Stream.

### 12.7.4 Katalysator C

Beim C-Katalysator konnte kein Formierungsverhalten festgestellt werden. Wegen der sehr hohen Katalysatoraktivität und der hohen Wärmeentwicklung durch die  $\text{CO}_x$ -Selektivität von  $> 30\%$  war der Katalysator nur schwer kontrollierbar. In der Formierungsphase mussten die Versuche wegen akuter Gefahr des thermischen Durchgehens mehrfach abgebrochen und neu gestartet werden. Nur durch etappenweises Erhöhen der Reaktortemperatur über einen Zeitraum von ca. 20 Stunden wurde ein thermisches Durchgehen des Reaktors verhindert, weshalb kein zeitlicher Verlauf der Katalysatorwirksamkeit für eine einheitliche Reaktortemperatur verfügbar ist. Da sowohl der Umsatz als auch die Selektivitäten aller Reaktionsprodukte bereits mit Erreichen von 300 °C nach ca. 25 Stunden TOS konstant

verliefen, kann nicht von einem lange andauernden Formierungsverhalten des Katalysators ausgegangen werden.

### 12.7.5 Dotierte Mischoxide

Abbildung 12.31 stellt das Einlaufverhalten von drei exemplarischen dotierten A-, B- und C-Katalysatoren dar. Wie deutlich zu erkennen ist, zeigen die dotierten Katalysatoren ebenfalls kein Formierungsverhalten. Der dotierte B-Katalysator desaktiviert langsamer als die anderen beiden Katalysatoren, weshalb seine MAA-Selektivität entsprechend über einen längeren Zeitraum zunimmt. Nach 80 Stunden TOS verläuft die Wirksamkeit aller Katalysatoren jedoch konstant. Somit bleibt festzuhalten, dass weder die h-Phase, noch die M1-Phase im reinen und dotierten Zustand einer Formierung unterliegt, beide jedoch zu Beginn der Versuche leicht deaktivieren.

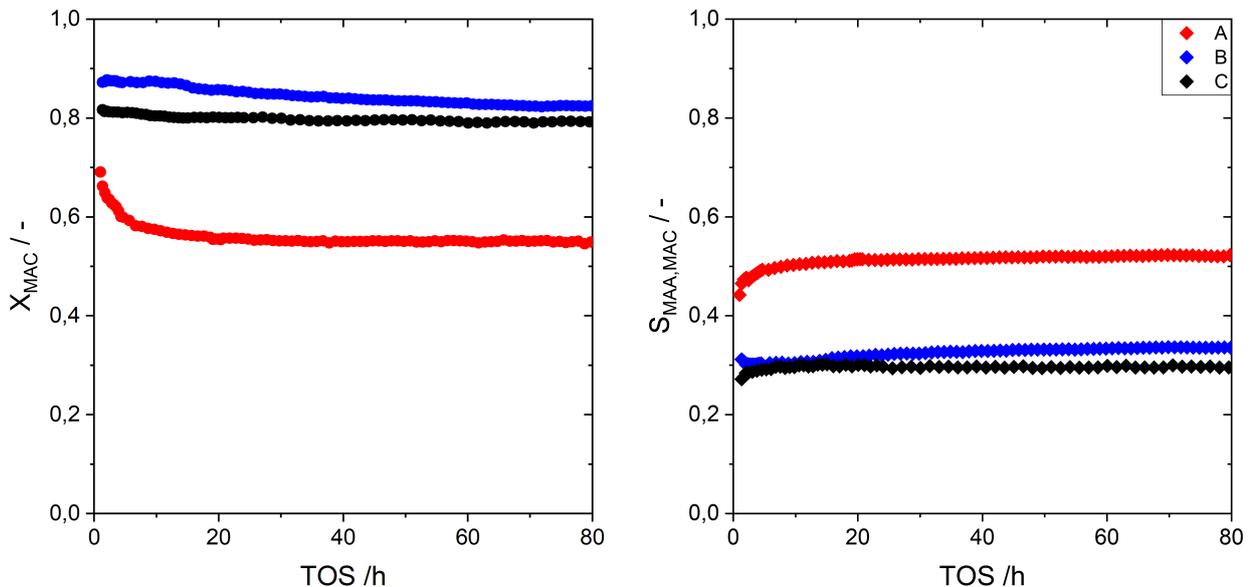


Abbildung 12.31: Formierungsverhalten des dotierten A-, B- und C-Katalysators bei 300 °C, 3,4 Vol.-% MAC, 6,8 Vol.-% O<sub>2</sub> und 21 Vol.-% H<sub>2</sub>O. Links: Umsatz an Methacrolein über der Time on Stream. Rechts: Selektivität zu MAA, CO<sub>X</sub> und Essigsäure über der Time on Stream.

## 12.8 Gasanalyse

Die quantitative Analyse der im Gasstrom enthaltenen Stoffe erfolgt in einem on-line Gaschromatographen (GC, Agilent 6890N). Dabei werden die organischen Komponenten in einem Flamm-Ionisations-Detektor (FID) sowie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  in einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) detektiert. Hierfür wird eine Säulenschaltung mit drei Ventilen verwendet, wie in Abbildung 12.34 dargestellt.

### FID

Die Probenschleife des FID-6-Port-Ventils (Abbildung 12.34 Ventil 3) wird permanent mit Probengas und dem internen Standard Ethan durchströmt (Off-Stellung). Zu Beginn der Analyse wird Ventil 3 in die On-Stellung geschaltet, das Reaktionsgas in der Probenschleife mit Helium (99,996% Air Liquide) als Trägergasstrom in den Injektor gespült und mit einem Split-Verhältnis von 1:10 verdünnt. Für die Trennung der einzelnen Stoffe wird eine Trennsäule (Agilent Pora Plot Q, CP7551, stationäre Phase - Polystyrol-Divinylbenzol – 25 m x 320  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$ ) verwendet. Zur Beschleunigung der Trennungsaufgabe durchläuft die Säule eine Druck- und Temperaturrampe. Diese ist in Abbildung 12.32 dargestellt.

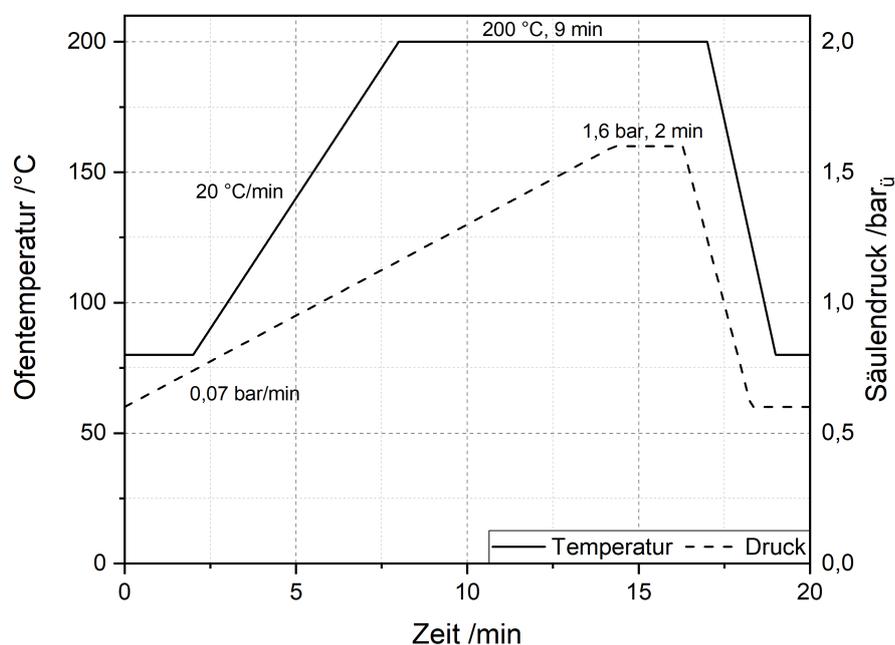


Abbildung 12.32: Druck- und Temperaturprogramme für die Analyse aller organischen Komponenten im FID-Detektor.

## WLD

Die Starttemperatur wird dabei so gewählt, dass eine Kondensation von Produktgas im Injektor und der Probenschleife ausgeschlossen werden kann, da die Produktgase sonst polymerisieren und das Analysesystem beschädigen könnten.

Parallel zu Ventil 3 wird Ventil 1 in die On-Stellung geschaltet und das Gasvolumen der Probenschleife von Ventil 1 durch einen Heliumstrom (AUX 3) auf die Säulenschaltung gespült. Die Säulenschaltung besteht aus zwei in Serie geschalteten micropacked Plot Q Säulen (HayeSep Q, CP1305 1,5 m x 1/16" + 3 m x 1/16") und einem Molsieb (Molsieve 5A, CP1306, 1,5 m x 1/16"), die ebenfalls im GC-Ofen installiert sind. Zu Beginn der Messungen sind alle Säulen in Serie geschaltet (Abbildung 12.34 oben). Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenmonoxid wechselwirken kaum mit den Hayesep Q Säulen und können nur über das Molsieb getrennt werden. Da die Trennleistung des Molsiebs mit zunehmender Temperatur abnimmt, wird der Ofen zunächst für zwei Minuten auf 80 °C gehalten. Dies ermöglicht eine vollständige Trennung von Sauerstoff und Stickstoff, wobei das WLD-Signal zwischen beiden Stoffen wieder die Baseline berührt. Sobald Sauerstoff und Stickstoff detektiert wurden, wird Ventil 2 in die On-Stellung geschaltet, damit es nicht mit Kohlenstoffdioxid und Wasser in Kontakt kommt. Beide Stoffe setzen sich in die Poren des Molsiebs und schädigen dieses nachhaltig. In der On-Stellung wird das Kohlenmonoxid im Molsieb, welches nun nicht mehr durchströmt wird, eingeschlossen. Um einen Druckstoß beim Schalten von Ventil 2 zu vermeiden, wurde eine Restriktion integriert, welche den selben Druckverlust wie das Molsieb aufweist. Sobald Kohlendioxid, Ethan und Wasser detektiert wurden, wird Ventil 1 wieder in die Off-Stellung geschaltet. Dadurch werden alle Stoffe mit einer längeren Retentionszeit als Wasser über den *Vent* ins Abgas rückgespült. Nun kann Ventil 2 in die Off-Stellung geschaltet und das Kohlenmonoxid freigegeben werden. Zur Minimierung von Druckstößen durch das Schalten der Ventile sowie zur Optimierung der Retentionszeiten und Abstimmung der Schalt-Timings durchlaufen die AUX 3 und AUX 4 Kanäle ebenfalls eine Druckrampe. Dabei sind die Druckrampen für AUX 3 und AUX 4 so abgestimmt, dass ihr Druck zum Schaltzeitpunkt von Ventil 1 bei 6,7 min gleich ist. Die Temperaturrampe des WLD-Kanals ist identisch zur FID-Temperaturrampe. Die Schaltzeiten der Ventile der Säulenschaltung sind in Tabelle 12.1 zusammengefasst. Abbildung 12.33 zeigt die Temperaturrampe sowie die Druckrampen von AUX 3 und AUX 4 für den WLD-Detektor.

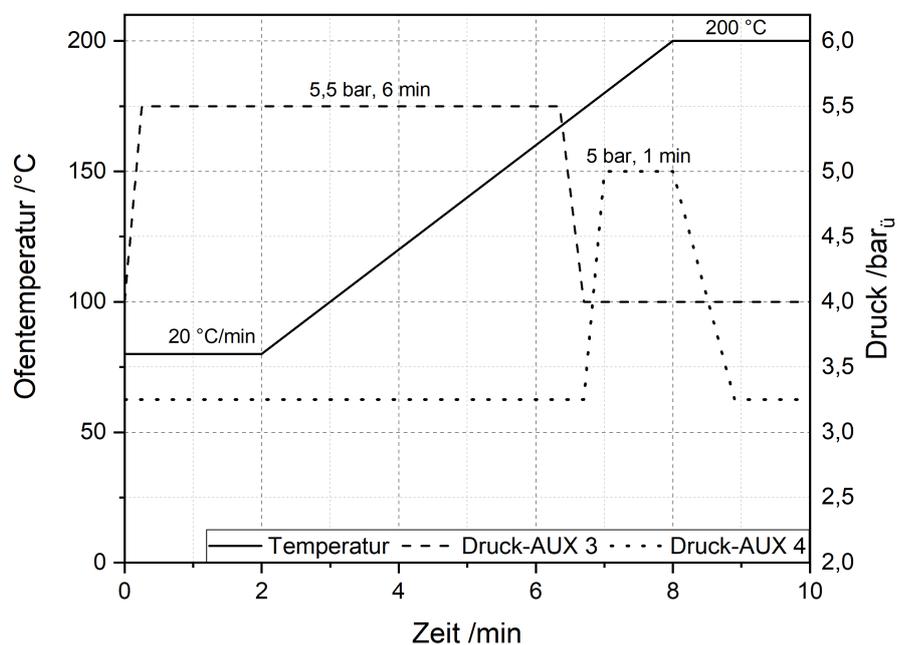


Abbildung 12.33: Druck- und Temperaturprogramme für die Analyse von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  im WLD-Detektor.

Tabelle 12.1: Schaltzeiten und Ventilstellung der Ventile 1-3 für die Säulenschaltung des Gaschromatographen. Die Grundstellung der Ventile ist *Off*.

Ventil	Schaltzeit /min	Stellung
1	0,01	On
3	0,01	On
3	0,5	Off
2	3	On
1	6,7	Off
2	7,1	Off

Tabelle 12.2: Spezifikation und Konfiguration des verwendeten Gaschromatographen.

Parameter	Spezifikation	
	FID	WLD
<b>Injektor</b>		
Inlet-Temperatur	275 °C	-
Gesamtvolumenstrom	18,8 mL <sub>N</sub> ·min <sup>-1</sup>	-
Splitvolumenstrom	14,4 mL <sub>N</sub> ·min <sup>-1</sup>	-
Splitverhältnis	10:1	-
<b>Säulen</b>		
Säulenbezeichnung	CP7551	2 CP1305, 1306CP
<b>Detektor</b>		
Temperatur	300 °C	250 °C
H <sub>2</sub> -Volumenstrom	35 mL <sub>N</sub> ·min <sup>-1</sup>	-
Syn. Luft-Volumenstrom	400 mL <sub>N</sub> ·min <sup>-1</sup>	-
Make-Up-Fluss (He)	25 mL <sub>N</sub> ·min <sup>-1</sup>	1,0 mL <sub>N</sub> ·min <sup>-1</sup>
Referenzvolumenstrom(He)	-	30 mL <sub>N</sub> ·min <sup>-1</sup>
<b>Ventilbox</b>		
Temperatur	220 °C	220 °C

### Kalibrierung

Alle Komponenten des Produktspektrums müssen im GC kalibriert werden. Hierfür sind die Retentionszeiten der einzelnen Komponenten sowie deren Korrekturfaktor, bezogen auf den verwendeten internen Standard Ethan, zu bestimmen. Für die Kalibrierung sämtlicher organischer Komponenten, welche unter Raumtemperatur bei Umgebungsdruck flüssig sind, werden diese als Flüssigkeit in den GC-Injektor eingespritzt. Dabei können diese nicht direkt auf den gasförmigen internen Standard Ethan bezogen werden, sondern müssen über einen flüssigen Zwischenstandard (ZWS) auf Ethan umgerechnet werden. Dabei werden ca. 0,1 µl verschiedener Lösungen aus Komponente i, dem jeweiligen Zwischenstandard und einem ausgewählten Lösemittel in den GC-Injektor eingespritzt, wobei die Verhältnisse von Komponente i zu ZWS für die unterschiedlichen Lösungen variiert werden. Der Zwischenstandard und das Lösemittel werden dabei so gewählt, dass deren Peaks die zu kalibrierende Komponente nicht überlagern und alle Komponenten ineinander löslich sind. Tabelle 12.3 zeigt eine Liste der verwendeten Zwischenstandards und Lösemittel für die organischen Komponenten.

Aus der Auftragung des Peakflächenverhältnisses Komponente/Zwischenstandard über dem Stoffmengenverhältnis Komponente/Zwischenstandard kann der Korrekturfaktor  $f_{i,ZWS}$  aus der Steigung der Ausgleichsgeraden abgelesen werden.

Tabelle 12.3: Verwendeter Zwischenstandard und Lösemittel für die Kalibrierung der organischen Komponenten.

Komponente	Zwischenstandard	Lösemittel
Aceton	Hexan	Ethanol
Acrolein	Heptan	Ethanol
Acrylsäure	Heptan	Ethanol
Ethanal	Pentan	Ethanol
Essigsäure	Heptan	Ethanol
Methacrolein	Hexan	Aceton
Methacrylsäure	Hexan	Aceton
Methylsäuremethylester	Hexan	Ethanol
Methanol	Hexan	Aceton
Propanal	Hexan	Ethanol

Die Umrechnung des verwendeten Zwischenstandards auf den internen Standard Ethan erfolgt über die Methode von Ackman [131]. Diese Methode stellt einen Zusammenhang zwischen der gemessenen Signalintensität verschiedener aliphatischer Kohlenwasserstoffe in einem FID her. Diese Beziehung lässt sich über die sogenannte relative molar response (RMR) nach Gleichung 12.2 ausdrücken:

$$RMR_{ZWS,Ethan} = \frac{RMR_{ZWS}}{RMR_{Ethan}} \quad (12.2)$$

Für den Umrechnungsfaktor  $RMR_{Pentan,Ethan}$  ergibt sich ein Wert von 2,6048.  $RMR_{Hexan,Ethan}$  beträgt 3,1403. Für  $RMR_{Heptan,Ethan}$  lautet der Wert 3,6760. Nach Gleichung 12.3 kann der Korrekturfaktor des Zwischenstandards  $f_{i,ZWS}$  in den Korrekturfaktor von Ethan  $f_{i,Ethan}$  umgerechnet werden.

$$f_{i,Ethan} = \frac{f_{i,ZWS}}{RMR_{ZWS,Ethan}} \quad (12.3)$$

Die Kalibrierung des WLD erfolgte durch eine gasförmige Dosierung der Komponenten, wobei diese entweder über die Mass-Flow-Controller der Versuchsanlage (Sauerstoff), externe Mass-Flow-Controller (Kohlenmonoxid, Kohlendioxid), oder im Fall von Wasser über die HPLC-Pumpe und Verdampfer erfolgte. Unter Annahme eines idealen Gases wurde der bekannte Prüfgasvolumenstrom ins Verhältnis zum bekannten Volumenstrom Ethan gesetzt. Tabelle 12.4 zeigt die ermittelten Korrekturfaktoren aller quantifizierten Stoffe. Diese deckten das Produktspektrum auf über 99 % ab, da sonst keine weiteren Peaks mit signifikanter Fläche im GC-Chromatogramm identifiziert werden konnten.

Tabelle 12.4: Retentionszeiten sowie die auf Ethan bezogenen Korrekturfaktoren der im FID und WLD analysierten Stoffe.

<b>Komponente</b>	<b>Retentionszeit /min</b>	<b>Korrekturfaktor <math>f_{i,Ethan}</math></b>
<b>FID</b>		
Ethan	3,26	1
Methanol	5,32	2,396
Ethanal	6,05	1,815
Acrolein	7,73	1,192
Propanal	7,87	0,861
Aceton	7,96	0,915
Essigsäure	8,72	1,799
Methacrolein	9,12	0,617
Acrylsäure	10,10	1,729
Methylsäuremethylester	11,87	0,497
Methacrylsäure	12,69	0,602
<b>WLD</b>		
Kohlenmonoxid	7,42	1,090
Kohlendioxid	3,42	1,203
Sauerstoff	2,45	1,443
Wasser	6,11	2,206

**Berechnung der Stoffmengenströme**

Zwischen den Peakflächen und der Stoffmenge einer Komponente  $i$  im Chromatogramm besteht ein linearer Zusammenhang. Ist der Stoffmengenstrom  $\dot{n}_{Ethanol}$  des dosierten internen Standards bekannt, kann über den jeweiligen Korrekturfaktor  $f_{i,Ethanol}$  der Stoffmengenstrom der Komponente  $i$   $\dot{n}_i$  nach Gleichung 12.4 berechnet werden. Dabei werden die Peakfläche der Komponente  $i$   $F_i$  mit der Peakfläche des internen Standards Ethanol  $F_{Ethanol}$  ins Verhältnis gesetzt.

$$\frac{F_i}{F_{Ethanol}} = f_{i,Ethanol} \cdot \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{Ethanol}} \quad (12.4)$$

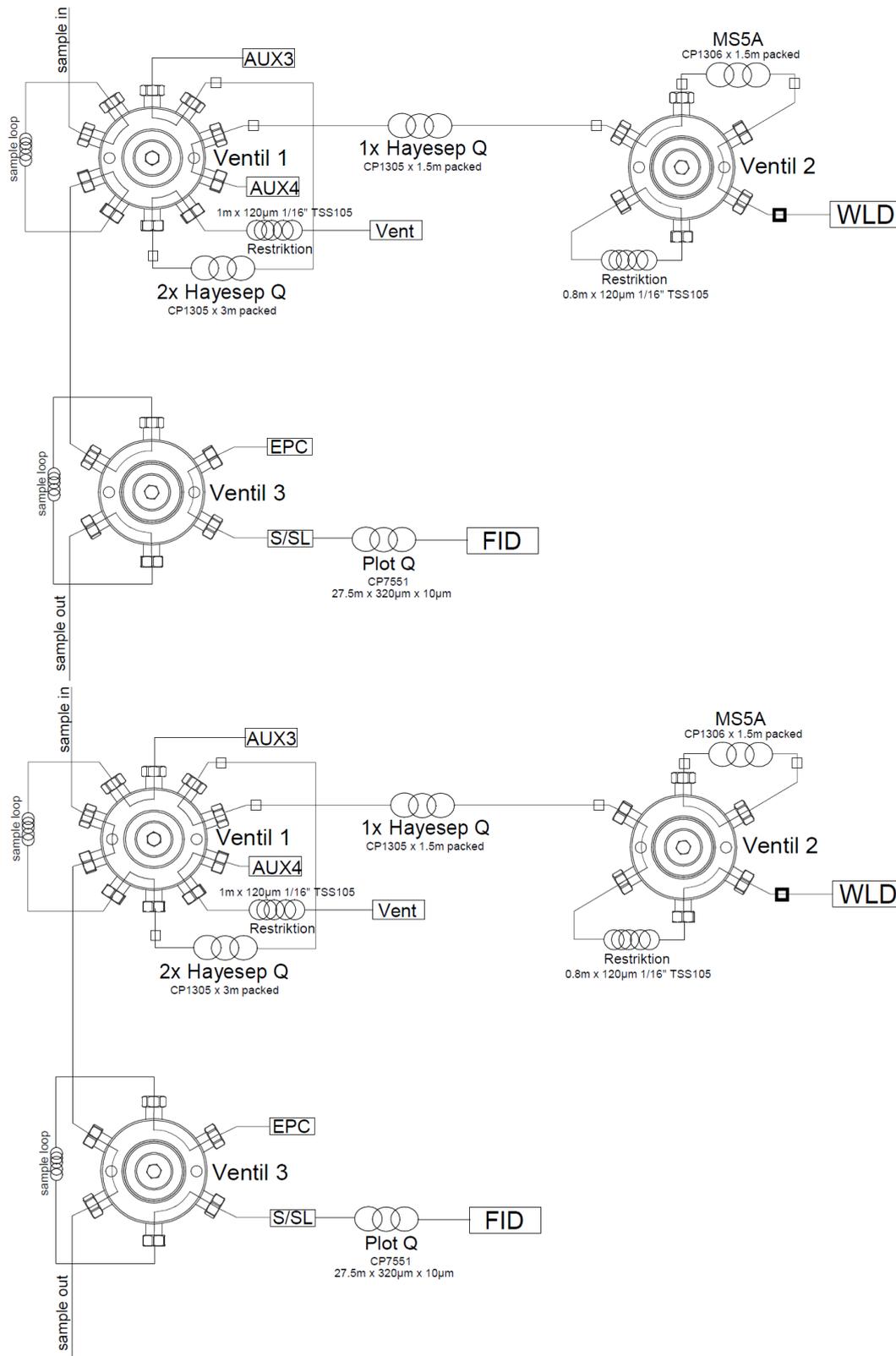


Abbildung 12.34: Skizze der GC-Säulenschaltung. Oben: Ventile in Off-Position. Unten: Ventile in On-Position

## 12.9 Verwendete Gase und Chemikalien

Tabelle 12.5: Spezifikation der verwendeten Chemikalien für die reaktionstechnischen Versuche.

<b>GAS</b>	<b>Reinheit /Vol.-%</b>	<b>Hersteller</b>
<b>Versuchsanlage</b>		
Wasser	vollentsalzt	Hausversorgung
Ethan	99,5	Air Liquide
Gereinigte Druckluft	öl- & wasserfrei	Hausversorgung
Methacrolein	95	BASF SE
Sauerstoff	99,95	Air Liquide
Stickstoff	99,999	Air Liquide
<b>Gaschromatograph</b>		
Helium N46	99,996	Air Liquide
Stickstoff	99,999	Air Liquide
Syn. Luft	99,99	Syn. Luft Generator
Wasserstoff	99,999	Air Liquide

Tabelle 12.6: Spezifikation der verwendeten Chemikalien zur Kalibrierung des Gaschromatographen.

<b>Substanz</b>	<b>Reinheit /Vol.-%</b>	<b>Hersteller</b>
Aceton	99,5	Roth
Acrolein	99,5	Sigma-Aldrich
Acrylsäure	99,5	Merck
Ethanal	99,5	Merck
Ethanol	99,5	Merck
Essigsäure	99,5	Riedel-de-Haen
Hexan	99,5	Merck
Methacrolein	95	Sigma Aldrich
Methacrylsäure	99	Merck
Methacrylsäuremethylester	99	Merck
Methanol	99,5	VWR
Propanal	98	Merck

Tabelle 12.7: Spezifikation der verwendeten Chemikalien zur Herstellung der Katalysatoren.

<b>Substanz</b>	<b>Reinheit /m.-%</b>	<b>Hersteller</b>
Ammoniumheptamolybdat	99	Alfa Aesar
Ammoniummetavanadat	99	Merck
Ammoniummetawolframat	99	Honeywell
Cäsiumacetat	99	Alfa Aesar
Cäsiumnitrat	99,8	Alfa Aesar
Oxalsäure	99,9	Merck
Phosphorsäure (85%)	99	VWR Chemicals
Salpetersäure (68%)	99	VWR Chemicals
Vanadylsulfat-Hydrat	99	Alfa Aesar

## 12.10 Volumenänderung des Gasstromes

Da die modifizierte Verweilzeit vom Volumenstrom abhängig ist, sollte sich dieser während der Durchströmung durch die Reaktoren nicht signifikant ändern. Dafür ist ein nahezu konstanter Stoffstrom durch die Reaktoren erforderlich, wobei sich der Stoffstrom infolge der chemischen Reaktion üblicherweise ändert. So berechnet sich die relative Volumen(strom)änderung einer Spezies  $i$  für vollständigen Umsatz der Komponente  $i$   $X_i$  wie folgt:

$$\epsilon_i = \frac{V(X_i = 1) - V(X_i = 0)}{V(X_i = 1)} \quad (12.5)$$

Für die Abschätzung der Gesamtvolumenstromänderung infolge der chemischen Reaktion werden die anteiligen Volumenstromänderungen durch die partielle Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure, CO, CO<sub>2</sub> und Essigsäure betrachtet. Anschließend wird die Summe aus den Produkten  $S_i \cdot \epsilon_i$  gebildet, um die relative Volumenänderung des Gesamtstromes  $\epsilon$  zu erhalten. Diese beträgt etwa 13 %. Tabelle 12.8 stellt die Berechnung sowie die angenommenen Selektivitäten dar.

Mit einem MAC-Anteil von 3,4 Vol.-% und einem für Vollumsatz erforderlichen Sauerstoffanteil von ca. 8,2 Vol.-% ergibt sich eine relative Änderung des Gesamtvolumenstromes bei Vollumsatz von ca 1,5 %. Für steigende Selektivität zu Methacrylsäure verringert sich die Volumenzunahme, da die relative Volumenänderung  $\epsilon$  für die Oxidation von MAC zu MAA negativ ist. Die Änderung des Volumenstromes ist mit maximal 1,5 % so gering, dass sie bei der Berechnung der Verweilzeit bzw. Bilanzierungen vernachlässigt werden kann.

Tabelle 12.8: Berechnete spezifische Volumenänderung bei der partiellen Oxidation von Methacrolein.

Reaktion	$S_{i,MAC}$	$\epsilon_i$	$S_{i,MAC} \cdot \epsilon_i$
$C_4H_6O + 0,5O_2 \rightarrow C_4H_6O_2$	0,4	$-\frac{1}{3}$	-0,1333
$C_4H_6O + 3O_2 \rightarrow 4CO + 3H_2O$	0,25	$\frac{3}{4}$	0,1875
$C_4H_6O + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 3H_2O$	0,25	$\frac{1}{6}$	0,0417
$C_4H_6O + 0,5O_2 \rightarrow C_2H_4O_2 + 2CO + H_2O$	0,1	$\frac{1}{3}$	0,0333
		$\Sigma$	$\epsilon = 0,13$

## 12.11 Berechnung der unteren Explosionsgrenze von Gasgemischen

Die untere Explosionsgrenze von Brenngasgemischen in Luft kann über einen Ansatz nach Le Chatelier berechnet werden [132, 133]. Hierfür müssen die Explosionsgrenzen der brennbaren Einzelkomponenten in Luft bekannt sein. Die unteren Explosionsgrenzen der brennbaren Stoffe Methacrolein bzw. Ethan in Luft liegen bei 2,2 Vol.-% [134] bzw. 2,4 Vol.-% [135]. Unter Kenntnis der dosierten Stoffmengen von MAC und Ethan lässt sich die untere Explosionsgrenze des MAC-Ethan-Gemisches in Luft wie folgt berechnen:

$$UEG_{gem} = \frac{100}{\sum_{i=0}^n \frac{p_i}{UEG_i}} \quad (12.6)$$

mit:  $p_i$  Stoffmengenanteil des brennbaren Gases i am brennbaren Gasgemisch [-]

$UEG_{gem}$  Untere Explosionsgrenze des Gasgemisches [-]

$UEG_i$  Untere Explosionsgrenze des Gases i [-]

Als zusätzliche Absicherung wurde der nach Le Chatelier berechnete Wert durch einen Sicherheitsfaktor von 1,5 geteilt.

## 12.12 Theoretische Betrachtungen

Für einen idealen Plug-Flow darf keine axiale Dispersion des Gasgemisches innerhalb des Reaktors stattfinden. Die axiale Dispersion kann vernachlässigt werden, wenn die Bodensteinzahl Werte  $> 100$  annimmt und das Mears-Kriterium erfüllt ist. Des Weiteren dürfen keine Konzentrations- und Temperaturgradienten innerhalb der Katalysatorpartikel sowie dem Gasfilm auf den Katalysatorpartikeln auftreten. Eventuelle Stofftransporthemmungen lassen sich für den Gasfilm über das Filmmodell sowie für innere Stofftransporthemmung mit dem Weisz-Modul abschätzen.

### 12.12.1 Bodensteinzahl

Um den realen Reaktor mit einem idealen Reaktormodell beschreiben zu können, muss dessen Verweilzeitverteilung bestimmt werden. Diese lässt sich nach dem Dispersionsmodell durch die Bodensteinzahl berechnen. Die Bodensteinzahl beschreibt das Verhältnis aus konvektivem Stofftransport zu axialer Rückvermischung durch Diffusion, ohne dabei radiale Gradienten zu berücksichtigen. Mit steigender Bodensteinzahl verengt sich die Verweilzeitverteilung des Systems und der konvektive Stofftransport dominiert gegenüber Diffusionseffekten. Ab einer Bodensteinzahl  $Bo > 100$  kann axiale Dispersion durch Diffusion vernachlässigt werden. Die Bodensteinzahl ist definiert als:

$$Bo = \frac{u_0 \cdot L}{D_{ax}} \quad (12.7)$$

Sie kann ebenfalls als Ausdruck der axialen Peclet-Zahl formuliert werden.

$$Bo = \frac{Pe_{ax,Partikel} \cdot L}{d_{Partikel}} \quad (12.8)$$

Die axiale Peclet-Zahl bezieht sich dabei auf den Partikeldurchmesser.

$$Pe_{ax,Partikel} = \frac{u_0 \cdot d_{Partikel}}{D_{ax}} \quad (12.9)$$

mit: $u_0$	Leerrohrgeschwindigkeit [m/s]
$L$	Durchströmte Länge [m]
$D_{ax}$	Axialer Dispersionskoeffizient [m <sup>2</sup> /s]
$Pe_{ax,Partikel}$	Axiale Pecletzahl [-]
$d_{Partikel}$	Partikeldurchmesser [m]

Für den Bereich von  $0,008 < Re_{Partikel} < 400$  und  $0,28 < Sc < 2,2$  kann die axiale Peclet-Zahl für eine Gasströmung im Festbett nach Wen und Fan berechnet werden [136].

$$\frac{1}{Pe_{ax,Partikel}} = \frac{0,3}{Re_{Partikel} \cdot Sc} + \frac{0,5}{1 + \frac{3,8}{Re_{Partikel} \cdot Sc}} \quad (12.10)$$

mit:

$$Re_{Partikel} = \frac{u_0 \cdot d_{Partikel}}{\nu_f} \quad (12.11)$$

$$Sc = \frac{\nu_f}{D_{i,Gem}} \quad (12.12)$$

$$u_0 = \frac{\dot{V}(T_R, p_R)}{A_R} \quad (12.13)$$

und: $Re_{Partikel}$	Reynolds-Zahl Partikel [-]
$Sc$	Schmitt-Zahl [-]
$D_{i,Gem}$	Diffusionskoeffizient von $i$ im Gemisch [m <sup>2</sup> /s]
$\nu_f$	Kinematische Viskosität des Fluids [m <sup>2</sup> /s]
$\dot{V}(T_R, p_R)$	Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen [m <sup>3</sup> /s]
$A_R$	Reaktorquerschnittsfläche [m <sup>2</sup> ]

Der Diffusionskoeffizient der Komponente  $i$  im Gasgemisch  $D_{i,Gem}$  lässt sich über die Wilke-Gleichung aus den binären Diffusionskoeffizienten  $D_{ij}$  für alle Komponenten  $j$  abschätzen. Die Wilke-Gleichung zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten  $D_{i,Gem}$  wurde für Mehrkomponentengemische mit verdünnt vorliegender Komponente  $i$  entwickelt. Mit 3,4 Vol.-% unterliegt MAC einer relativ hohen Verdünnung. Ohnehin wird diese Einschränkung in der Praxis oft vernachlässigt [137].

$$\frac{1}{D_{i,Gem}} = \frac{1}{1 - x_i} \sum_{i \neq j} \frac{x_j}{D_{ij}} \quad (12.14)$$

Tabelle 12.9: Verwendete Parameter für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Methacrolein im Reaktionsgemisch.

<b>Stoff <math>i</math></b>	$x_i$ / -	$M$ /g·mol <sup>-1</sup>	$\nu_D$ /cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>
<b>Methacrolein</b>	0,034	70,09	83,6
<b>Sauerstoff</b>	0,068	32,00	16,3
<b>Wasser</b>	0,0210	18,02	13,1
<b>Stickstoff</b>	0,688	28,01	18,5

mit:  $x_i$  Stoffmengenanteil von  $i$  [-]  
 $D_{ij}$  Binärer Diffusionskoeffizient [m<sup>2</sup>/s]

Der binäre Diffusionskoeffizient kann nach der Fuller-Gleichung berechnet werden.

$$\left(\frac{D_{ij}}{\text{cm}^2/\text{s}}\right) = \frac{0,00143 \cdot \left(\frac{T_R}{\text{K}}\right)^{1,75} \cdot \left[\left(\frac{M_i}{\text{g/mol}}\right)^{-1} + \left(\frac{M_j}{\text{g/mol}}\right)^{-1}\right]^{-\frac{1}{2}}}{\frac{p_R}{\text{bar}} \cdot \sqrt{2} \cdot \left[(\nu_{D,i})^{\frac{1}{3}} + (\nu_{D,j})^{\frac{1}{3}}\right]^2} \quad (12.15)$$

mit:  $T_R$  Reaktortemperatur [K]  
 $p_R$  Reaktordruck [bar(a)]  
 $M$  Molare Masse [g/mol]  
 $\nu_D$  Molares Diffusionsvolumen [cm<sup>3</sup>/mol]

Tabelle 12.9 zeigt die verwendeten Parameter zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten. Unter Annahme eines idealen Gases können die Stoffmengenanteile der Komponente  $i$   $x_i$  deren Volumenanteilen gleichgesetzt werden. Aus Tabelle 12.10 können die verwendeten Parameter für die Berechnung der Bodensteinzahl des Integralreaktors entnommen werden. Dabei werden repräsentative Bedingungen gewählt, welche alle durchgeführten Versuche abdecken. Um sicherzustellen, dass sich bereits vor der Katalysatorschüttung eine ideale Pfropfströmung einstellt, wird die Bodensteinzahl für die Einlaufzone berechnet. Da die Katalysatorschüttung mit feinen SiC-Partikeln verdünnt wurde, ist deren Bodensteinzahl in jedem Fall höher als die Bodensteinzahl der Einlaufzone. Die berechnete Bodensteinzahl liegt über dem geforderten Mindestwert von 100. Folglich kann eine ideale Pfropfströmung in der Katalysatorschüttung angenommen werden.

Tabelle 12.10: Berechnung der Bodensteinzahl im Integralreaktor. Verwendete Parameter und Ergebnis.

Größe	Bezeichnung	Wert	Einheit
$T$	Reaktortemperatur	573,15	K
$p_R$	Reaktordruck	1,5	bar
$\dot{V}_N$	Volumenstrom unter Normbedingungen	300	$\text{mL}_N \cdot \text{min}^{-1}$
$L$	Länge Einlaufzone	0,1	m
$A_R$	Reaktorquerschnittsfläche	1,88	$10^{-4} \text{ m}^2$
$d_P$	Partikeldurchmesser	1	$10^{-3} \text{ m}$
$\nu_f$	kinematische Viskosität des Gemisches	303,8	$10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$\dot{V}(T_R, p_R)$	Volumenstrom unter Reaktionsbedingungen	425,2	$\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$
$u_0$	Leerrohrgeschwindigkeit	0,038	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{MAC, Gem}$	Diffusionskoeffizient von MAC im Gemisch	2,156	$10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$Re_{Partikel}$	Reynoldszahl der Partikel	1,24	-
$Sc$	Schmittzahl	1,41	-
$Pe_{ax}$	Axiale Pecletzahl	3,04	-
$Bo$	Bodensteinzahl	303,7	-

### 12.12.2 Mears-Kriterium

Die im vorherigen Kapitel berechnete Bodensteinzahl berücksichtigt lediglich axiale Dispersion durch konvektiven und diffusiven Stofftransport. Das Mears-Kriterium zieht zusätzlich axiale Konzentrationsgradienten durch katalytische Reaktion in Betracht. Axiale Dispersion durch Reaktion kann vernachlässigt werden, wenn die minimale Länge des Katalysatorbettes nach dem Mears-Kriterium eingehalten wird:

$$L_{Bett,min} = \frac{20 \cdot n \cdot d_{Partikel}}{Pe_{ax,Partikel}} \cdot \ln \frac{1}{1 - X_{MAC}} \quad (12.16)$$

mit:  $L_{Bett,min}$  Minimale Katalysatorbettlänge [m]  
 $d_{Partikel}$  Partikeldurchmesser [m]  
 $n$  Reaktionsordnung [-]  
 $Pe_{ax,Partikel}$  Axiale Pecletzahl [-]  
 $X_{MAC}$  Umsatz an Methacrolein [-]

Tabelle 12.11: Nach dem Mears-Kriterium berechnete minimale Katalysatorbettlänge. Verwendete Parameter und Ergebnis.

Größe	Bezeichnung	Wert	Einheit
$d_{Partikel}$	Partikeldurchmesse	1	mm
$n$	Reaktionsordnung (Annahme)	1	-
$p_R$	Reaktordruck	1,5	bar
$T$	Reaktortemperatur	573,15	K
$\dot{V}_N$	Volumenstrom unter Normbedingungen	300	$\text{mL}_N \cdot \text{min}^{-1}$
$X_{MAC}$	Umsatz an Methacrolein	0,8	-
$Pe_{ax}$	Axiale Pecletzahl	3,04	-
$L_{Bett,min}$	Minimale Bettlänge	1,1	cm

Die axiale Pecletzahl  $Pe_{ax,Partikel}$  kann dabei nach Gleichung 12.10 berechnet werden. Tabelle 12.11 zeigt die verwendeten Parameter für die Berechnung der minimalen Katalysatorbettlänge. Da die Katalysatorbettlänge für alle Versuche deutlich über 1,1 cm lag, können axiale Dispersionseffekte durch Reaktion vernachlässigt werden.

### 12.12.3 Äußerer Stofftransport

Über das Filmmmodell lässt sich ein äußerer Einfluss des Stofftransportes auf die chemische Reaktion abschätzen. Beim Filmmmodell wird eine lineare Konzentrationsabnahme des Eduktes durch die chemische Reaktion innerhalb der Grenzschicht zwischen Gasraum zu Katalysatoroberfläche angenommen. Für den stationären Zustand ist die Abreaktionsrate des Eduktes gleich der Transportrate von Gasphase zur Katalysatoroberfläche.

$$k_m \cdot C_{A,Gas} \cdot \rho_S = \beta \cdot S_V \cdot (C_{A,Gas} - C_{A,Kat}) \quad (12.17)$$

Durch Umstellen von Gleichung 12.17 kann der dimensionslose Konzentrationsgradient zwischen Gasphase und Katalysatoroberfläche definiert werden. Wenn der Gradient zwischen Gasraum und Katalysator deutlich kleiner als die Eduktkonzentration im Gasraum ist, kann der Einfluss des äußeren Stofftransportes vernachlässigt werden.

$$\frac{C_{A,Gas} - C_{A,Kat}}{C_{A,Gas}} = \frac{k_m \cdot \rho_S}{\beta \cdot S_V} \quad (12.18)$$

mit: $k_m$	Massenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient (Annahme: Reaktion 1. Ordnung)
	$[m^3/(kg_{Kat} \cdot s)]$
$C_{A,Kat}$	Konzentration der Komponente A an der Katalysatoroberfläche $[mol/m^3]$
$C_{A,Gas}$	Konzentration der Komponente A in der Gasphase $[mol/m^3]$
$\rho_S$	Katalysatorschüttdichte $[kg_{Kat}/m^3]$
$\beta$	Gasseitiger Stoffübergangskoeffizient $[m/s]$
$S_V$	Volumenspezifische Katalysatoroberfläche $[m^2/m^3]$

Die Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  erfolgt nach folgendem Zusammenhang:

$$\beta = Sh \cdot D_{MAC,Gem} \cdot S_V \quad (12.19)$$

mit: $Sh$	Sherwood-Zahl [-]
$D_{MAC,Gem}$	Diffusionskoeffizient von MAC im Reaktionsgemisch $[m^2/s]$

Dabei wird  $D_{MAC,Gem}$  nach Gleichung 12.14 bestimmt. Für Kugelschüttungen lässt sich die Sherwood-Zahl in einem Bereich von  $0,01 < Re < 50$  nach Perry's Chemical Engineers' Handbook bestimmen [138].

$$Sh_{Kugel} = 0,91 \cdot \Psi \cdot Re_{Kugel}^{0,49} \cdot Sc^{1/3} \quad (12.20)$$

mit:  $\Psi$  Formfaktor (Wert für Kugel: 0,91) [-]  
 $Re_{Kugel}$  Reynolds-Zahl Kugel [-]  
 $Sc$  Schmitt-Zahl [-]

Die Reynolds-Zahl ist für eine Kugel wie folgt definiert:

$$Re_{Kugel} = \frac{u_0}{\nu_f \cdot \Psi \cdot S_{V,Kugel}} \quad (12.21)$$

mit:

$$S_{V,Kugel} = \frac{6}{d_{Partikel}} \cdot (1 - \epsilon_h) \quad (12.22)$$

$$Sc = \frac{\nu_f}{D_{MAC,Gem}} \quad (12.23)$$

und:  $u_0$  Leerrohrgeschwindigkeit [m/s]  
 $\nu_f$  kinematische Viskosität des Fluids [m<sup>2</sup>/s]  
 $d_{Kugel}$  Kugeldurchmesser [m]  
 $\epsilon_h$  Porosität der Kugelschüttung [-]

Tabelle 12.12 zeigt die verwendeten Parameter zur Berechnung des dimensionslosen Konzentrationsgradienten. Die Zusammensetzung des angenommenen Reaktionsgemisches sowie die Parameter für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten sind aus Tabelle 12.9 zu entnehmen. Es zeigt sich, dass eine Limitierung durch den äußeren Stofftransport nicht berücksichtigt werden muss. Der Gradient zwischen Gasphase und Katalysatoroberfläche beträgt weniger als 1 % der Gesamtkonzentration und ist somit vernachlässigbar gering.

Tabelle 12.12: Berechnung des Einflusses des äußeren Stofftransportes. Verwendete Parameter und Ergebnis.

Größe	Bezeichnung	Wert	Einheit
$A_R$	Reaktorquerschnittsfläche	1,88	$10^{-4} m^2$
$d_P$	Partikeldurchmesser	1	$10^{-3} m$
$\epsilon_h$	Porosität der Kugelschüttung	0,39	-
$p_R$	Reaktordruck	1,5	bar
$\rho_S$	Katalysatorschüttdichte	1060	$kg_{Kat} \cdot m^{-3}$
$Sc$	Schmittzahl	1,41	-
$T_R$	Reaktortemperatur	573,15	K
$\dot{V}_N$	Volumenstrom unter Normbedingungen	300	$mL_N \cdot \text{min}^{-1}$
$\Psi$	Formfaktor für Kugeln	0,91	-
$\beta$	Gasseitiger Stoffübergangskoeffizient	0,045	$m \cdot s^{-1}$
$D_{MAC,Gem}$	Diffusionskoeffizient von MAC im Gemisch	2,156	$10^{-5} m^2 \cdot s^{-1}$
$k_m$	Massenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient	1,1	$10^{-3} m^3 \cdot kg_{Kat}^{-1} \cdot s^{-1}$
$Re_{Kugel}$	Reynoldszahl	0,37	-
$S_V$	Volumenspezifische Oberfläche	3665,7	$m^2 \cdot m^{-3}$
$u_0$	Leerrohrgeschwindigkeit	0,038	$m \cdot s^{-1}$
$\frac{\Delta c_A}{c_{A,Gas}}$	Dimensionsloser Konzentrationsgradient	0,007	-

### 12.12.4 Innerer Stofftransport

Heterogen katalysierte Reaktionen an porösen Katalysatoren können durch den inneren Stofftransport beeinflusst werden, wenn die Diffusion der Reaktanten in den Poren im Vergleich zu deren Reaktion nicht schnell genug verläuft. Dadurch können Konzentrationsgradienten im Katalysator auftreten, die sich ggf. negativ auf die Produktausbeute auswirken. Limitierungen durch den inneren Stofftransport treten umso eher auf, je aktiver und unporöser der Katalysator ist. Unter Ausschluss einer äußeren Stofftransporthemmung kann der Einfluss des inneren Stofftransportes auf die Reaktion über die Weisz-Zahl abgeschätzt werden. Hierbei wird eine Reaktion 1. Ordnung angenommen.

$$Wz = L_{char}^2 \cdot \frac{k_m \cdot \rho_{Kat}}{D_{eff}} = \phi \cdot \tanh(\phi) \quad (12.24)$$

mit:  $L_{char}$  Charakteristische Länge [m]  
 $k_m$  Massenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient (Annahme: Reaktion 1. Ordnung)  
 [m<sup>3</sup>/(kg<sub>Kat</sub>·s)]  
 $\rho_{Kat}$  Dichte des Katalysators [-]  
 $D_{eff}$  Effektiver Diffusionskoeffizient [m<sup>2</sup> / s]  
 $\phi$  Thiele-Modul [-]

Nach dem Weisz-Prater-Kriterium kann eine innere Stofftransportlimitierung für eine Reaktion 1. Ordnung ab einer Weisz-Zahl < 0,6 ausgeschlossen werden. Aus der Weisz-Zahl lässt sich das Thiele-Modul bestimmen, welches für eine Reaktion 1. Ordnung wie folgt definiert ist:

$$\phi = L_{char} \cdot \sqrt{\frac{k_V}{D_{eff}}} \quad (12.25)$$

Das Thiele-Modul beschreibt das Verhältnis des intrinsischen volumenbezogenen Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_V$  und der Diffusion in den Poren. Da der intrinsische Geschwindigkeitskoeffizient oft nicht zugänglich ist, wird das Thiele-Modul aus der Weisz-Zahl nach Gleichung 12.24 bestimmt. Für Werte von  $\phi < 0,3$  kann der Einfluss des inneren Stofftransportes vernachlässigt werden. Darüber hinaus lässt sich der Porennutzungsgrad  $\eta$  aus dem Thiele-Modul berechnen. Dieser gibt das Verhältnis aus effektiver zu intrinsischer Reaktionsgeschwindigkeit wieder.

$$\eta = \frac{\tanh(\phi)}{\phi} \quad (12.26)$$

Die charakteristische Länge  $L_{char}$  ist das Verhältnis aus Katalysatorvolumen zu seiner geometrischen Außenoberfläche. Für Vollkontakte lässt sie sich unter Annahme einer kugelförmigen Geometrie aus dem mittleren Partikeldurchmesser berechnen:

$$L_{char} = \frac{d_{Partikel}}{6} \quad (12.27)$$

Der effektive Diffusionskoeffizient wird über den Porendiffusionskoeffizienten, die Porosität des Katalysators und die Tortuosität des Porensystems bestimmt. Die Tortuosität kann über die Bruggemann-Gleichung abgeschätzt werden:

$$D_{eff} = D_{Pore} \cdot \frac{\epsilon_{Kat}}{\tau} \quad (12.28)$$

$$\tau = \frac{1}{\epsilon_{Kat}^{0,5}} \quad (12.29)$$

mit:  $D_{Pore}$  Porendiffusionskoeffizient [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]  
 $\epsilon_{Kat}$  Porosität des Katalysators [-]  
 $\tau$  Tortuosität [-]

Der Porendiffusionskoeffizient lässt sich aus einer Überlagerung des Gas- und des Knudsen-Diffusionskoeffizienten nach der Bosanquet-Gleichung bestimmen:

$$\frac{1}{D_{Pore}} = \frac{1}{D_{Knudsen}} + \frac{1}{D_{MAC,Gem}} \quad (12.30)$$

mit:  $D_{Knudsen}$  Knudsen-Diffusionskoeffizient [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]  
 $D_{MAC,Gem}$  Diffusionskoeffizient von MAC im Gemisch [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

Der Diffusionskoeffizient von Methacrolein im Gemisch  $D_{MAC,Gem}$  berechnet sich nach Gleichung 12.14. Für den Knudsen-Diffusionskoeffizienten  $D_{Knudsen}$  wird der folgende Zusammenhang genutzt:

$$D_{Knudsen} = \frac{1}{3} \cdot d_{Pore} \cdot \sqrt{\frac{8RT_R}{\pi M}} \quad (12.31)$$

mit:  $d_{Pore}$  Porendurchmesser [m]  
 $T_R$  Reaktortemperatur [K]  
 $M$  Molare Masse von Methacrolein [kg/mol]  
 $R$  Universelle Gaskonstante 8,314  
 [J/(mol·K)]

Knudsen-Diffusion tritt nur bei hinreichend kleinen Porendurchmessern auf, wobei die Gasmoleküle häufiger mit der Porenwand als mit sich selbst zusammenstoßen. Dieser Fall tritt ein, wenn die mittlere freie Weglänge  $\lambda_g$  zwischen zwei Gasteilchen kleiner als der Porendurchmesser ist.

$$\lambda_g = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2} \cdot \frac{v}{N_A} \quad (12.32)$$

mit:  $\sigma$  Moleküldurchmesser [m]  
 $v$  molares Gasvolumen [m<sup>3</sup>/mol]  
 $N_A$  Avogadro-Konstante  $6,023 \cdot 10^{23}$  [1/mol]

Dabei wird das molare Gasvolumen  $v$  über das ideale Gasgesetz berechnet. Der gaskinetische Moleküldurchmesser von Methacrolein wird vereinfachend als  $5 \cdot 10^{-10}$  m angenommen [139]. Unter Reaktionsbedingungen ergibt sich demnach für die mittlere freie Weglänge ein Wert ca. 50 nm. Da der mittlere Porendurchmesser der hier verwendeten Katalysatoren des Öfteren weniger als 50 nm beträgt, muss der Einfluss der Knudsendiffusion berücksichtigt werden. Tabelle 12.13 zeigt die verwendeten Parameter und die Ergebnisse für die Abschätzung des Einflusses des inneren Stofftransportes. Hierbei ist hervorzuheben, dass mit den Stoffdaten des sehr aktiven C-Katalysators gerechnet wurde, welcher die kleinsten Poren aller Katalysatoren aufweist. Daher stellen die hier berechneten Werte einen absoluten Worst-Case dar. Selbst in diesem Fall wird eine Weisz-Zahl  $< 0,6$  erreicht. Auch das Thiele-Modul

hat einen Wert  $< 0,3$ . Somit kann eine innere Stofftransportlimitierung für alle durchgeführten Versuche ausgeschlossen werden. Der Porennutzungsgrad lag durchweg bei mindestens 97,79 %.

Tabelle 12.13: Berechnung des Einflusses des inneren Stofftransportes. Verwendete Parameter und Ergebnisse.

Größe	Bezeichnung	Wert	Einheit
$d_{Partikel}$	Mittlerer Partikeldurchmesser	1	$10^{-3}$ m
$d_{Pore}$	Porendurchmesser	43	nm
$\epsilon_{Kat}$	Porosität des Katalysators	0,337	-
$p_R$	Reaktordruck	1,5	bar
$\rho_{Kat}$	Katalysatordichte	1995	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$T_R$	Reaktortemperatur	573,15	K
$D_{eff}$	effektiver Diffusionskoeffizient	9,14	$10^{-7}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D_{Knudsen}$	Knudsen-Diffusionskoeffizient	5,96	$10^{-6}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D_{MAC,Gem}$	Diffusionskoeffizient von MAC im Gemisch	2,156	$10^{-5}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D_{Pore}$	Porendiffusionskoeffizient	4,30	$10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$k_m$	Massenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient	1,1	$10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{kg}_{Kat}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$L_{char}$	Charakteristische Länge	1,67	$10^{-4}$ m
$Wz$	Weisz-Zahl	0,067	-
$\phi$	Thiele-Modul	0,261	-
$\eta$	Porennutzungsgrad	97,79	%