

---

---

# Funktion und Bedeutung von Hydroxylgruppen bei der mischoxidkatalysierten Selektivoxidation von Acrolein

---



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

**Dissertation**

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Tina Petzold**

aus Darmstadt

Referent: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel  
Korreferent: Prof. Dr. C. Hess

Tag der Einreichung: 06. November 2014  
Tag der mündlichen Prüfung: 19. Januar 2015

Darmstadt 2015  
D17

---



---

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Februar 2011 bis November 2014 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt:

### **Publikationen**

H. Vogel, A. Drochner, C. A. Welker-Nieuwoudt, A. Karpov, F. Rosowsik, K. J. Mueller-Engel, N. Blickhan, N. Duerr, T. Jekewitz, N. Menning, T. Petzold, S. Schmidt, Heterogeneously catalyzed gas phase oxidation of (meth)acrolein to (meth)acrylic acid using a catalytically active multimetal oxide mass, DE 102012207811 A1, **2012**.

C. A. Welker-Nieuwoudt, A. Karpov, F. Rosowsik, K. J. Mueller-Engel, H. Vogel, A. Drochner, N. Blickhan, N. Duerr, T. Jekewitz, N. Menning, T. Petzold, S. Schmidt, Heterogeneously catalyzed gas phase oxidation of (meth)acrolein to (meth)acrylic acid using a catalytically active multimetal oxide mass, WO 2013167405 A1, **2013**.

C. A. Welker-Nieuwoudt, A. Karpov, F. Rosowsik, K. J. Mueller-Engel, H. Vogel, A. Drochner, N. Blickhan, N. Duerr, T. Jekewitz, N. Menning, T. Petzold, S. Schmidt, Heterogeneously catalyzed gas phase oxidation of (meth)acrolein to (meth)acrylic acid using a catalytically active multimetal oxide mass, US 2014018572 A1, **2014**.

T. Petzold, N. Blickhan, A. Drochner, H. Vogel, The Effect of Water on the Heterogeneously Catalyzed Selective Oxidation of Acrolein: An Isotope Study, ChemCatChem **2014**, 6, 2053-2058.

### **Vorträge**

T. Petzold, N. Blickhan, A. Drochner, T. Jekewitz, H. Vogel, Isotopic studies on Mo/V/W-mixed oxide catalysts during the selective oxidation of acrolein, EuropaCat X, 28. August – 02. September 2011, Glasgow.

T. Petzold, A. Drochner, N. Blickhan, T. Jekewitz, H. Vogel, Study of the water adsorption on Mo/V/W mixed oxide catalysts via in-situ DRIFT spectroscopy, European Congress of Chemical Engineering/Applied Biotechnology, 25. – 29. September 2011, Berlin.

N. Blickhan, T. Jekewitz, T. Petzold, A. Drochner, H. Vogel, Investigations of the selective oxidation of acrolein to acrylic acid on Mo/V/W mixed oxides via transient kinetic methods, European Congress of Chemical Engineering/Applied Biotechnology, 25. – 29. September 2011, Berlin.

---

N. Blickhan, T. Jekewitz, T. Petzold, N. Menning, A. Drochner, H. Vogel, Investigations of the selective oxidation of acrolein to acrylic acid on Mo/V/W mixed oxides via transient kinetic methods, Tailored surfaces in Operando conditions: structure and Reactivity, March 19 - 21 2012, Autrans.

N. Dürr, N. Menning, T. Petzold, A. Drochner, H. Vogel, Mechanistic studies on the selective oxidation of acrolein to acrylic acid on Mo/V/W-mixed oxide catalysts, IX International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions, October 22 - 25, 2012, St. Petersburg.

T. Petzold, A. Drochner, N. Dürr, N. Menning, H. Vogel, Mechanistic studies of the selective oxidation of acrolein to acrylic acid on Mo/V/W mixed oxides by isotopic transient kinetic analysis and DRIFTS, 7<sup>th</sup> World Congress on Oxidation Catalysis, June 9 – 12<sup>th</sup>, 2013, Saint Louis, Missouri.

## Poster

T. Petzold, A. Drochner, N. Blickhan, T. Jekewitz, H. Vogel, Studie zur Wasseradsorption an Mo/V/W-Mischoxidkatalysatoren via In-situ-DRIFT-Spektroskopie, 44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker und Jahrestreffen Reaktionstechnik, 16. – 18. März 2011, Weimar.

T. Petzold, A. Drochner, N. Blickhan, T. Jekewitz, H. Vogel, Zentrale Rolle von Hydroxylgruppen bei der Mischoxid-katalysierten Selektivoxidation von Acrolein, 45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14. – 16. März 2012, Weimar.

N. Menning, T. Petzold, N. Blickhan, A. Drochner, H. Vogel, Acrolein- vs. Methacrolein-Partialoxidation an Mo/V-basierten Mischoxid-Katalysatoren, 45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14. – 16. März 2012, Weimar.

T. Petzold, A. Drochner, N. Blickhan, T. Jekewitz, H. Vogel, Mechanistic studies on the selective oxidation of acrolein on Mo/V/W-mixed oxide catalysts, 15<sup>th</sup> International Congress on Catalysis 2012, 01.07.2012 – 06.07.2012, München.

T. Petzold, A. Drochner, N. Dürr, N. Menning, H. Vogel, Investigation of the selective oxidation of acrolein to acrylic acid on Mo/V/W mixed oxides by isotopic transient kinetic analysis, 46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 13.-15. März 2013, Weimar.

A. Drochner, T. Petzold, N. Dürr, N. Menning, H. Vogel, Mechanistic studies of the selective oxidation of acrolein to acrylic acid on Mo/V/W-mixed oxides by isotopic transient kinetic analysis, 11<sup>th</sup> European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI, Lyon, France, September 1<sup>st</sup> - 6<sup>th</sup>, 2013.

---

## Danksagung

---

Herzlich bedanken möchte ich mich an dieser Stelle bei:

Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel für die Betreuung dieser Arbeit, seine fachliche Unterstützung sowie sein entgegengebrachtes Vertrauen.

Prof. Dr. Christian Hess für die Übernahme des Korreferats.

Prof. Dr.-Ing. Alfons Drochner für die zahlreichen und anregenden Diskussionen sowie die Durchsicht dieser Arbeit.

Thomas Heydt, M. Sc., Stefan Knoche, B. Sc., Björn Kommoß, M. Sc. und Christina Mokou, M. Sc. für die Beiträge zu dieser Arbeit sowie die Durchsicht.

Allen Mitarbeitern der Werkstätten des Fachbereichs für die zuverlässige und schnelle Durchführung zahlreicher Arbeiten, ohne die die experimentellen Aufbauten nicht zustande gekommen wären.

Meinen Bürokolleginnen Dr.-Ing. Miriam Liebeck, Christina Mokou, M. Sc. und Dr.-Ing. Thi Thu Hang Nguyen für die schöne und abwechslungsreiche Zeit.

Allen Kollegen des Arbeitskreises. Ganz besonders bei Maurice Heid, M. Sc., Thomas Heydt, M. Sc., Björn Kommoß, M. Sc., Dr.-Ing. Miriam Liebeck und Christina Mokou, M. Sc. die für die nötige Abwechslung gesorgt haben und immer ein offenes Ohr für mich hatten und immer noch haben.

Meinen Eltern Manfred und Heike Petzold, meiner Schwester Jana Petzold und Sascha Griebenow für den Rückhalt und die bedingungslose Unterstützung.



---

---

## Inhaltsverzeichnis

---

Abkürzungsverzeichnis.....	VII
1. Einleitung .....	1
2. Motivation und Aufgabenstellung.....	3
3. Theoretischer Teil .....	7
3.1. Mischoxide.....	7
3.2. Mechanismus der Acroleinoxidation .....	8
3.3. Wassereinfluss auf die Selektivoxidation .....	14
3.3.1. Physikalische Effekte & Depositbildung .....	14
3.3.2. Einflussnahme auf die Reoxidation.....	14
3.3.3. Konkurrierende Adsorption – Erleichterte Desorption .....	15
3.3.4. Modifikation des Festkörpers .....	16
3.4. IR-Spektroskopie an Festkörpern .....	17
3.4.1. Grundlagen der DRIFT-Spektroskopie .....	18
3.5. Transiente Untersuchungsmethoden .....	20
3.5.1. Temperaturprogrammierte Reaktion .....	21
3.5.2. SSITKA.....	21
4. Experimenteller Teil.....	22
4.1. Verwendete Materialien.....	22
4.2. Katalysatorpräparation via Hydrothermalsynthese .....	22
4.3. Experimenteller Aufbau .....	23
4.3.1. Hydrothermalreaktor .....	23
4.3.2. FTIR-Spektrometer.....	24
4.3.3. Gasversorgungsmodul des Spektrometers.....	27
4.3.4. Kinetikapparatur .....	31
4.4. Versuchsdurchführung.....	34
4.4.1. DRIFTS-Messungen.....	34
4.4.2. Temperaturprogrammierte Reaktionen .....	34
4.4.3. Isotopenaustauschexperimente mit H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O .....	35
5. Grundlagen der Auswertung.....	38
5.1. Umsatz, Selektivität und Ausbeute .....	38
5.2. Markierungsgrad.....	40
5.3. Ausgebaute Sauerstoffmenge.....	41
5.4. Bandenintegral.....	42

6.	Auswertung und Diskussion.....	43
6.1.	Temperaturprogrammierte Reaktion.....	43
6.1.1.	Wasserkonzentrationsvariation .....	46
6.2.	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O-SSITKA.....	47
6.2.1.	Wasserkonzentrationsvariation .....	47
6.2.2.	Acroleinkonzentrationsvariation .....	57
6.3.	DRIFTS.....	68
6.3.1.	Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>0,5</sub> O <sub>x</sub> .....	68
6.3.2.	Wasseradsorption .....	69
6.3.3.	Acroleinadsorption .....	75
6.3.4.	Acrolein und Wasser.....	86
6.3.5.	Acrolein und Sauerstoff.....	89
6.3.6.	Acrylsäureadsorption.....	91
7.	Zusammenfassung.....	95
8.	Literaturverzeichnis.....	XI
9.	Anhang .....	XV
9.1.	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O-SSITKA – H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O-Konzentrationsvariation .....	XV
9.1.1.	1 Vol.-% H <sub>2</sub> O .....	XV
9.1.2.	2,5 Vol.-% H <sub>2</sub> O .....	XVI
9.1.3.	4 Vol.-% H <sub>2</sub> O .....	XVIII
9.1.4.	5,5 Vol.-% H <sub>2</sub> O .....	XX
9.1.5.	7 Vol.-% H <sub>2</sub> O .....	XXI
9.1.6.	8,5 Vol.-% H <sub>2</sub> O .....	XXIII
9.2.	Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsmodell .....	XXIV
9.3.	DRIFTS – Acroleinkonzentrationsvariation .....	XXVIII
9.3.1.	100 °C.....	XXVIII
9.3.2.	150 °C.....	XXVIII
9.3.3.	190 °C.....	XXIX
9.3.4.	225 °C.....	XXIX



---

## Abkürzungsverzeichnis

---

### Abkürzungen

<i>AA</i>	Acrylsäure
<i>Acr</i>	Acrolein
<i>AK</i>	Arbeitskreis
<i>CPO</i>	konzentrationsprogrammierte Oxidation
<i>CPR</i>	konzentrationsprogrammierte Reduktion
<i>DLaTGS</i>	deutერიertes L-Alanin dotiertes Triglycinsulfat
<i>DRIFTS</i>	Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie
<i>GMZ</i>	Gasmesszelle
<i>IR</i>	Infrarot
<i>KM</i>	Kubelka-Munk
<i>M</i>	Metallzentrum
<i>MCT</i>	mercury cadmium telluride
<i>MFC</i>	Massendurchflussregler
<i>MIR</i>	mittleres Infrarot
<i>NMR</i>	nuclear magnetic resonance
<i>PTFE</i>	Polytetrafluorethylen
<i>QMS</i>	Quadrupolmassenspektrometer
<i>R</i>	Reflexionsgrad
<i>R</i>	organischer Molekülrest
<i>R-<sup>16</sup>O</i>	<sup>16</sup> O-markiertes Molekül
<i>R-<sup>18</sup>O</i>	<sup>18</sup> O-markiertes Molekül
<i>RT</i>	Raumtemperatur
<i>SEV</i>	Sekundärelektronenvervielfacher
<i>SI</i>	surface intermediate
<i>SSITKA</i>	steady state isotopic transient kinetic analysis
<i>TPD</i>	temperaturprogrammierte Desorption

---

<i>TPO</i>	temperaturprogrammierte Oxidation
<i>TPR</i>	temperaturprogrammierte Reduktion
<i>TPReaktion</i>	temperaturprogrammierte Reaktion
<i>UHV</i>	Ultrahochvakuum
<i>UV</i>	Ultraviolett
<i>VE</i>	Vollentsalzt
<i>VIS</i>	visible
<i>Vorox</i>	Voroxidation
<i>XRD</i>	Röntgendiffraktometrie

### Formelzeichen

$A_{AA}$	Ausbeute an Acrylsäure	
$c_{0,i}$	Anfangskonzentration der Komponente $i$	/ mol m <sup>-3</sup>
$c_i$	Konzentration der Komponente $i$	/ mol m <sup>-3</sup>
$d$	Durchmesser	/ m
$\Delta E_A$	Adsorptionsenthalpie	/ J mol <sup>-1</sup>
$E_A^{ads}$	Aktivierungsenergie der Adsorption	/ J mol <sup>-1</sup>
$E_A^{des}$	Aktivierungsenergie der Desorption	/ J mol <sup>-1</sup>
$F$	Volumenkorrekturfaktor	
$F$	Proportionalitätsfaktor	
$h$	Höhe	/ m
$I_{IR}$	Bandenintegral unter einer spektroskopischen Bande	
$K$	Gleichgewichtskonstante	
$k$	Geschwindigkeitskonstante	/ s <sup>-1</sup>
$k_0^{ads}$	Präexponentieller Faktor der Adsorption	
$k_0^{des}$	Präexponentieller Faktor der Desorption	
$k^{ads}$	Geschwindigkeitskonstante der Adsorption	
$k^{des}$	Geschwindigkeitskonstante der Desorption	

$k'$	Konstante	
$\dot{n}_{16O}^{ausgetauscht}$	aus dem Katalysator ausgebauter Stoffmengenstrom an unmarkiertem Sauerstoff	/ mol s <sup>-1</sup>
$\dot{n}_{16O}^{ein}$	Eingangsstoffmengenstrom an <sup>16</sup> O	/ mol s <sup>-1</sup>
$\dot{n}_{18O}^{ein}$	Eingangsstoffmengenstrom an <sup>18</sup> O	/ mol s <sup>-1</sup>
$\dot{n}_i^{aus}$	Ausgangsstoffmengenstrom der Komponente $i$	/ mol s <sup>-1</sup>
$\dot{n}_i^{ein}$	Eingangsstoffmengenstrom der Komponente $i$	/ mol s <sup>-1</sup>
$n_{16O}^{ausgebaut}$	aus dem Katalysator ausgebaute Stoffmenge an unmarkiertem Sauerstoff	/ mol
$\Delta n$	Stoffmengendifferenz	/ mol
$^{18}O_i$	in einer Komponente $i$ enthaltener markierter Sauerstoff	/ mol
$O_i^{ges}$	insgesamt in Komponente $i$ enthaltener Sauerstoff	/ mol
$\frac{^{18}O_i}{O_i^{ges}}$	Markierungsgrad der Komponente $i$	
$p$	Druck	/ bar
$R$	universelle Gaskonstante	/ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$S_i$	Selektivität zu Komponente $i$	
$t$	Zeit	/ h bzw. / s
$t_0$	Zeitpunkt des Isotopenaustauschs bei einer SSITKA	
$T$	Temperatur	/ °C
$T_{ist}$	Ist-Temperatur	/ °C
$T_{soll}$	Soll-Temperatur	/ °C
$U_{Acr}$	Umsatz an Acrolein	
$\dot{V}_i$	Volumenstrom der Komponente $i$	/ mL min <sup>-1</sup>
$\dot{V}_{ges}^{aus}$	Gesamtvolumenstrom am Rektorausgang	/ mL min <sup>-1</sup>
$\dot{V}_{ges}^{ein}$	Gesamtvolumenstrom am Reaktoreingang	/ mL min <sup>-1</sup>
$\dot{V}_i^{aus}$	Ausgangsvolumenstrom der Komponente $i$	/ mL min <sup>-1</sup>
$\dot{V}_i^{ein}$	Eingangsvolumenstrom der Komponente $i$	/ mL min <sup>-1</sup>
$x(MoO_3)$	Stoffmengenanteil an Molybdäntrioxid	

---

$\theta_i$	Bedeckungsgrad der Komponente $i$	
$\vartheta$	Temperatur	/ °C
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	/ cm <sup>-1</sup>
$\nu_i$	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente $i$	
$\tau$	Verweilzeit	/ s
$\varphi$	Volumenanteil	/ Vol.-%
$\varphi_{Acr}^{umgesetzt}$	umgesetzter Volumenanteil an Acrolein	/ Vol.-%
$\varphi_i^{aus}$	Volumenanteil der Komponente $i$ am Rektorausgang	/ Vol.-%
$\varphi_i^{ein}$	Volumenanteil der Komponente $i$ am Rektoreingang	/ Vol.-%
[ ]	Sauerstoffleerstelle	

---

## 1. Einleitung

---

Die Katalyse spielt in der chemischen Industrie eine wichtige Rolle. Die Mehrzahl der industriellen Prozesse, aber auch biochemische Reaktionen laufen in Gegenwart eines Katalysators ab. Über 90 % aller industriellen Prozesse sind katalytische Verfahren. Davon laufen 80 % heterogen katalysiert ab. Die Anwendung findet dabei sowohl in der Petrochemie als auch in der Herstellung von Zwischenprodukten statt und reicht bis hin zur Veredelungschemie. Eine Vielzahl organischer Zwischenprodukte, die selbst über katalytische Verfahren produziert werden, wird mit Hilfe katalytischer Prozesse zu Kunststoffen, synthetischen Fasern, Arzneimitteln, Farben, Pflanzenschutzmitteln, Harzen und Pigmenten weiterverarbeitet. Auch in Sachen Umweltschutz, hier vor allem im Bereich der Emissionsreduktion, ist die Katalyse nicht mehr wegzudenken (Beispiel: Autoabgaskatalyse). [Hag2006]

Das Prinzip der Katalyse beruht dabei unter anderem auf der Beeinflussung der Reaktionsrate einer chemischen Reaktion oder der Raten der einzelnen Reaktionen in einem Reaktionsnetz. Schon 1894 definierte Wilhelm Ostwald das Prinzip der Katalyse wie folgt:

*„Katalyse ist die Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorgangs durch die Gegenwart eines fremden Stoffes“*

und

*„Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verändern.“ [Ost1894]*

Im Allgemeinen kann davon ausgegangen werden, dass sich ein Katalysator auf die Kinetik von Reaktionen auswirkt, insbesondere auf den Mechanismus, Elementarreaktionen, die Oberflächenreaktivität und auch das Adsorptionsverhalten der Reaktanden. Eine weitere wichtige Eigenschaft eines Katalysators ist seine Auswirkung auf die Selektivitäten der beteiligten Reaktionen. Die Erhöhung der Selektivität bezüglich des gewünschten Produktes und die damit einhergehende geringere Bildung von Nebenprodukten reduziert den Rohstoffeinsatz und bringt einen niedrigeren Trennaufwand und damit eine Minderung der Energiekosten mit sich. Um diese Ziele zu erreichen, ist es von großer Bedeutung Informationen über die Wechselwirkung zwischen Katalysator und Reaktanden zu erlangen. Ein genaues Verständnis des Katalysemechanismus erleichtert hierbei die Optimierung einer Reaktion hinsichtlich des Katalysatordesigns oder auch der Prozessführung.

---

Zu den wirtschaftlich etablierten, heterogen katalysierten Prozessen, deren detaillierter Reaktionsmechanismus noch der Aufklärung bedarf, zählt auch die mischoxidkatalysierte Herstellung von Acrylsäure aus Acrolein. Neben der strukturellen Komplexität des verwendeten Katalysatorsystems spielt auch die Gasphasenzusammensetzung des Feeds eine wichtige Rolle bei der Aufklärung der am Katalysator ablaufenden Vorgänge. Dabei ist Wasser ein Hauptbestandteil des Reaktionsgases [Noj1995] und zeigt eine aktivitätssteigernde Wirkung, was sich sowohl positiv auf den Acroleinumsatz als auch auf die Acrylsäureselektivität auswirkt. Um die Beteiligung des Wassers am Katalysemechanismus und die Wechselwirkung zwischen Wasser und der Katalysatoroberfläche genauer zu untersuchen, bedarf es unter anderem Untersuchungsmethoden mit denen die am Katalysator ablaufenden Prozesse erfasst werden können.

Charakterisierungsmethoden zur Untersuchung von Katalysatoren lassen sich in *Ex-situ*- und *In-situ*-Methoden unterteilen. Weichen die Untersuchungsbedingungen dabei von typischen, katalysatorrelevanten Bedingungen (z.B. Druck, Temperatur, Feedzusammensetzung) ab, ist von *Ex-situ*-Techniken die Rede. Hierbei kann der Katalysator im Ultrahochvakuum mittels eines Teilchenstrahls (z.B. Elektronen) untersucht werden. Durch Veränderung des Materiestrahls können Informationen über die Struktur des Festkörpers erhalten werden. Soll der Katalysator jedoch unter Reaktionsbedingungen untersucht werden, dann ist der Einsatz von *In-situ*-Methoden erforderlich. Die Anwendung von Techniken die mit elektromagnetischer Strahlung arbeiten steht dabei im Vordergrund, da es nur der elektromagnetischen Strahlung möglich ist eine reaktive Atmosphäre zu durchdringen (NMR, IR, VIS, UV, XRD). Mit Hilfe von *In-situ*-Untersuchungen können somit Informationen über Wechselwirkungen zwischen Reaktanden und Katalysator gewonnen und die an der Katalysatoroberfläche ablaufenden Prozesse näher betrachtet werden. Des Weiteren liefern natürlich auch kinetische Untersuchungen eine Vielzahl an Informationen, die zur Aufklärung heterogen katalysierter Reaktionen beitragen. Letztendlich ermöglicht meist eine Kombination der verschiedenen Methoden detaillierte Informationen über Intermediate, Oberflächenspezies, aktive Zentren und zum Schluss über den gesamten Mechanismus einer heterogen katalysierten Reaktion zu gewinnen.

## 2. Motivation und Aufgabenstellung

Acrylsäure ist eines der wichtigsten Zwischenprodukte der chemischen Industrie. Ende 2011 betrug die weltweite Jahresproduktion über  $5,2 \cdot 10^6$  t [Res2012]. Acrylsäure und ihre Ester stellen wichtige Monomere zur Herstellung von Homo- und Copolymeren dar. Eine breite Anwendung finden sie in der Produktion von Lacken, Klebstoffen, Farben und vor allem Superabsorbentien.

In den vergangenen Jahren hat die Oxidation von Propen zur Herstellung von Acrylsäure stark an Bedeutung gewonnen, so dass die Verfahren, die auf der Umsetzung von Acetylen oder Ethylenoxid basieren, immer mehr in den Hintergrund gerückt sind. Die katalytische Propenoxidation zur industriellen Acrylsäuregewinnung wird über einen zweistufigen Prozess realisiert. Die oxidative Umsetzung erfolgt dabei mit Hilfe von Luftsauerstoff an Mischoxidkatalysatoren [Ull2011].

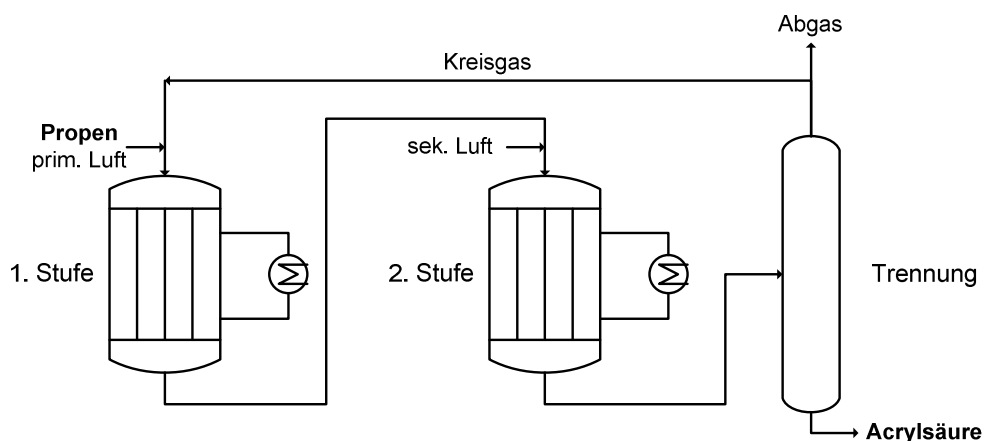


Abb. 2-1: Schematische Darstellung einer Acrylsäureanlage für die zweistufige Synthese auf Basis von Propen.

In der ersten Stufe erfolgt die Umsetzung von Propen mit Luftsauerstoff in Anwesenheit von Wasserdampf an Bismuth-Molybdat-Katalysatoren bei  $330 - 370$  °C. Die exotherme Reaktion findet in einem Rohrreaktor statt und liefert als Hauptprodukt Acrolein. Dieses wird in einem zweiten Schritt bei  $260 - 300$  °C an Molybdän-Vanadium-Oxiden zu Acrylsäure oxidiert. Sowohl die Katalysatoren der ersten als auch der zweiten Stufe wurden durch den Zusatz zahlreicher Promotoren optimiert, so dass Ausbeuten und Selektivitäten größer 95 % erreicht werden [Arp2010].

Für die erste Stufe, der Oxidation von Propen zu Acrolein, sind sowohl der Reaktionsmechanismus als auch die Zusammensetzung der aktiven Phase weitestgehend geklärt. Grasselli et al. [Gra2003] beschreiben für die Umsetzung an Bismuth-Molybdaten drei

Phasen, die von katalytischem Interesse sind:  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  und  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ . Das aktive Zentrum der Phasen setzt sich aus  $(\text{Bi}^{3+})(\text{Mo}^{6+})_2$ -Clustern zusammen. Die  $\text{Bi}^{3+}$ -Zentren sind dabei für die  $\alpha$ -H-Abstraktion und die  $(\text{Mo}^{6+})_2$ -Zentren für die Propen-Chemisorption und Sauerstoffinsertion verantwortlich.

Die zweite Stufe, die Umsetzung von Acrolein zu Acrylsäure, bedarf dagegen noch weiterer Untersuchung, um so detailliert verstanden zu werden wie der erste Schritt. Die Oxidation von Acrolein an Mo/V-haltigen Mischoxiden kann als Reaktionsnetz (Abb. 2-2) bestehend aus Partial-, Folge- und Paralleloxidation beschrieben werden. Sowohl über den Weg der Folge- als auch den der Parallelreaktion können die Nebenprodukte CO,  $\text{CO}_2$  und Wasser entstehen.

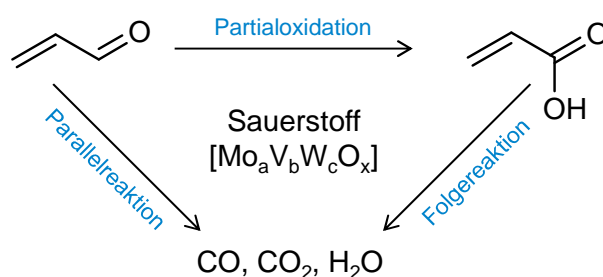


Abb. 2-2: Reaktionsnetz der Acroleinoxidation an Mo/V/W-Mischoxidkatalysatoren.

Die industriell eingesetzten Katalysatoren basieren auf Mo/V-Mischoxiden und sind durch den Zusatz zahlreicher Promotoren optimiert, was eine hohe Komplexität und Vielzahl möglicher Phasen mit sich bringt. Auf Grund dessen und der größtenteils röntgenamorphen Struktur der Katalysatoren ist es schwer die aktive Phase bzw. die aktiven Zentren zu charakterisieren und eine detaillierte Aussage über den Reaktionsmechanismus zu treffen. Weiterhin berücksichtigen die in der Literatur vorgestellten Mechanismusmodelle weder den Einfluss des Wassers auf die katalytische Performance, noch auf die Modifizierung der Katalysatoroberfläche. Es ist jedoch weitgehend bekannt, dass Wasser eine aktivitätssteigernde Wirkung hat und auch die industriellen Prozesse ausschließlich in Anwesenheit von Wasser gefahren werden. Wasser entsteht dabei im ersten Reaktionsschritt, der Oxidation von Propen zu Acrolein, als Koppelprodukt. Pro Mol Acrolein wird ein Mol Wasser gebildet. Dieses wird nicht abgetrennt und stellt somit einen Teil des Feeds der Acroleinoxidation zu Acrylsäure dar. Des Weiteren entsteht Wasser auch durch die Totaloxidation, die parallel zur Acrylsäurebildung verläuft. Tabelle 2-1 zeigt die Reaktionsbedingungen und Katalysatorzusammensetzungen verschiedener Acrylsäurehersteller. Auch diese Daten deuten darauf hin, dass eine Betrachtung der Acroleinoxidation ohne die Berücksichtigung von Wasser im Feed nicht die realen Bedingungen widerspiegelt.



Tabelle 2-1: Reaktionsbedingungen, Katalysatorzusammensetzung und Performance der zweiten Stufe des industriellen Acrylsäureprozesses verschiedener Hersteller [Noj1995], (Acr: Acrolein, AA: Acrylsäure).

Firma	Katalysator	Acrolein / %	Luft / %	H <sub>2</sub> O / %	T / °C	U <sub>Acr</sub> / %	S <sub>AA</sub> / %	A <sub>AA</sub> / %
BASF	Mo <sub>12</sub> V <sub>2</sub> W <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub>	3,1	27,5	43,0	230	99,0	91,9	91,0
Celanese	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> W <sub>1,2</sub> Mn <sub>3</sub>	4,4	28,5	50,0	300	99,0	93,0	92,0
Mitsubishi Petrochem.	Mo <sub>100</sub> V <sub>20</sub> Cu <sub>2</sub>	4,0	50,0	46,0	290	99,5	95,3	94,8
Nippon Kayaku	Mo <sub>12</sub> V <sub>2</sub> W <sub>0,5</sub> /SiO <sub>2</sub>	5,9	58,8	35,3	220	97,8	89,0	87,0
Nippon Shokubai	Mo <sub>12</sub> V <sub>4,8</sub> W <sub>2,4</sub> Cu <sub>2,2</sub> Sr <sub>0,5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0	51,0	45,0	255	100	97,5	97,5
Rikagaku Res. Labs.	Mo <sub>100</sub> V <sub>10</sub> Al <sub>3</sub> Cu <sub>10</sub> auf Al-Schwamm	4,0	30,0	40,0	320	98,4	97,6	96,0
SOHIO	Mo <sub>12</sub> V <sub>5</sub> W <sub>1,2</sub> Ce <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	5,9	58,8	35,3	288	100	96,1	96,1
Sumitomo Chemical	Mo <sub>12</sub> V <sub>3</sub> Cu <sub>3</sub> Zn/SiO <sub>2</sub>	5,0	40,0	55,0	260	98,4	96,1	94,6
TOSOH	Mo-V/SiO <sub>2</sub> (Mo/V: 2-8)	8,0	44,0	48,0	300	92,0	82,0	75,4

Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass Wasser einen positiven Einfluss auf die katalytische Performance der Acroleinoxidation an Mo/V/W-Mischoxiden hat. So werden beispielsweise in Wassergegenwart höhere Umsätze an Acrolein und höhere Acrylsäureausbeuten erzielt als bei Messungen, die in Abwesenheit von Wasser durchgeführt wurden. Aus Isotopenexperimenten und mathematischen Modellierungen konnten Vorschläge für die Beteiligung des Wassers am Reaktionsmechanismus erarbeitet werden. Die Annahme, dass dabei Hydroxylgruppen auf der Mischoxidoberfläche eine zentrale Rolle spielen, steht dabei im Mittelpunkt [End2009, Jek2012a].

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen ist die Motivation dieser Arbeit die Funktion und Bedeutung der auf der Katalysatoroberfläche vorliegenden Hydroxylgruppen eingehender zu untersuchen.

Mittels kinetischer Untersuchungen, unter anderem auch Isotopenaustauschexperimente, soll der Einfluss auf die Aktivität näher beleuchtet werden. Infrarotspektroskopische Untersuchungen des Mischoxides in Gegenwart von Wasser sollen dazu dienen das Adsorptionsverhalten näher zu beschreiben und dieses in Korrelation mit der Aktivitätszunahme zu setzen. Spektroskopische Experimente in Gegenwart von Acrolein und

---

Acrylsäure sollen genutzt werden, um Oberflächenintermediate zu charakterisieren, die im Reaktionsmechanismus eine bedeutende Rolle spielen. Die Messungen sollen dazu dienen die bisher gewonnen Erkenntnisse zu untermauern und neue Puzzelteile zur Aufklärung der Acroleinoxidation zu Acrylsäure hinzuzufügen.

---

### 3. Theoretischer Teil

---

In der folgenden Ausführung werden das Katalysatorsystem sowie der bisherige Reaktionsmechanismus der Acroleinoxidation vorgestellt. Auch der Einfluss des Wassers allgemein auf die katalytische Aktivität von Oxidationsreaktionen wird beschrieben. Da die Ergebnisse dieser Arbeit auf transienten Untersuchungsmethoden und einer besonderen Form der Infrarot-spektroskopie basieren, wird auf diese Techniken am Ende des Kapitels näher eingegangen.

#### 3.1. Mischoxide

Mischoxide auf der Basis von Molybdän und Vanadium finden unter anderem Verwendung in der heterogen katalysierten Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure. Der industriell verwendete Katalysator wurde hierbei durch den Zusatz zahlreicher Promotoren empirisch weiter entwickelt und optimiert. Diese Systeme zeigen sowohl eine hervorragende Aktivität als auch Selektivität bezüglich der Acrylsäurebildung (Tabelle 2-1). Untersuchungen einer Struktur-Aktivitäts-Beziehung erweisen sich bei solchen Mischoxidsystemen jedoch als schwierig, da die aus mehreren Metallen aufgebauten Mischoxide komplexe Strukturen und eine Vielzahl an Festkörperphasen aufweisen. Auf Grund dessen ist es kaum möglich zu analysieren, welche Phasen des industriellen Systems für die katalytische Aktivität verantwortlich sind. Um nun die katalytische Performance mit der Festkörperstruktur in Zusammenhang bringen zu können, sollen Modellkatalysatoren auf der Basis von Molybdän-Vanadium-Oxiden näher betrachtet werden. Im Folgenden soll kurz auf die Oxidstrukturen der beiden Hauptkomponenten eingegangen werden.

Molybdän tritt in seinen Verbindungen in den Oxidationsstufen +2 bis +6 auf. Die wichtigsten und beständigsten Verbindungen sind jedoch die des sechswertigen Molybdäns. Das Molybdäntrioxid bildet eine Schichtstruktur aus, die sich aus stark verzerrten  $\text{MoO}_6$ -Oktaedern aufbaut. Diese sind über gemeinsame *cis*-gelegene Oktaederkanten zu Zick-Zack-Ketten verknüpft. Dabei sind die Ketten untereinander über gemeinsame *trans*-ständige Ecken der  $\text{MoO}_6$ -Oktaeder zu Schichten verbunden. Neben dieser normalen, farblosen Modifikation ( $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ ), tritt das Molybdäntrioxid zusätzlich in einer gelben Modifikation auf, dem  $\beta$ - $\text{MoO}_3$ . Die  $\beta$ -Modifikation besitzt eine dem Rheniumtrioxid analoge Struktur, die sich durch eckenverknüpfte Oktaeder auszeichnet. Des Weiteren bildet das Molybdän Suboxide der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Mo}_x\text{O}_{3x-1}$  aus. Diese Suboxide weisen eine Scherstruktur mit Schichten aus Oktaedern aus, die nicht nur über Ecken, sondern teilweise auch über Kanten

verknüpft sind. Durch diese Scherung nimmt das Sauerstoff-Metall-Verhältnis ab, wodurch die Ladung des Anionenteilgitters verringert wird. Dieser Ladungsverlust wird durch den Ersatz einer entsprechenden Anzahl sechswertiger durch fünfwertige Metallatome kompensiert [Hol2007].

In seinen Verbindungen tritt das Vanadium in den Oxidationsstufen +2 bis +5 auf, wobei die Stufen +4 und +5 die beständigsten und bedeutendsten sind. In Sauerstoffatmosphäre ist das stabilste Oxid des Vanadiums das Divanadiumpentoxid  $V_2O_5$ . Das orangefarbene Pulver besitzt eine Schichtstruktur, die sich aus quadratisch-pyramidalen  $VO_5$ -Gruppen aufbaut, die über Ecken und Kanten miteinander verknüpft sind. Diese Schichten sind über lange V-O-Bindungen schwach miteinander verbunden. Jedes Vanadiumatom ist somit verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Ähnlich dem Molybdän bildet auch das Vanadium Suboxide der allgemeinen Zusammensetzung  $V_xO_{2x+1}$ , aus [Hol2007].

Auf Grund ihrer Strukturverwandtschaft bilden Molybdäntrioxid und Vanadiumpentoxid in bestimmten Bereichen feste Lösungen aus. Das Phasendiagramm nach Volkov et al. zeigt die stabilen Modifikationen des binären Systems der beiden Oxide (Abb. 3-1). Neben den Mischoxidphasen ( $\alpha$  und  $\beta$ ) werden auch die reinen Phasen  $V_2O_5$  und  $MoO_3$  beschrieben.

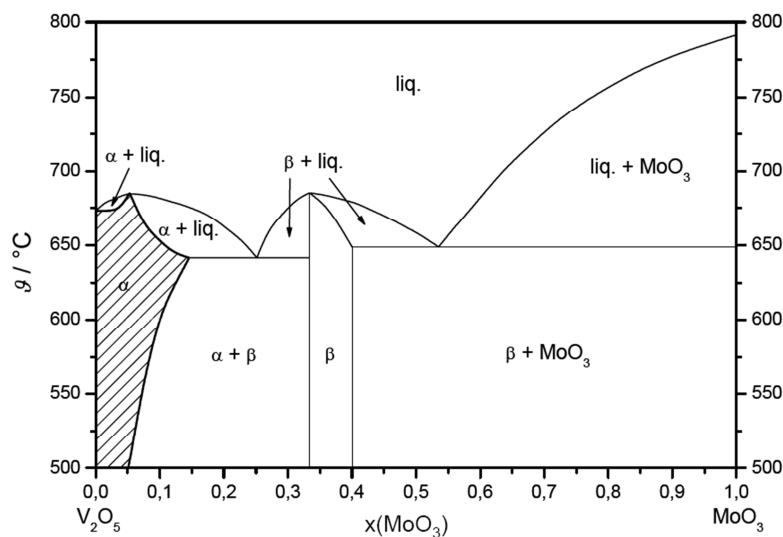


Abb. 3-1: Phasendiagramm des Systems  $MoO_3 / V_2O_5$  nach Volkov [Vol1972].

### 3.2. Mechanismus der Acroleinoxidation

Eine Vielzahl katalytisch ablaufender Oxidationsreaktionen an Übergangsmetallkatalysatoren lassen sich mit Hilfe des Mars-van Krevelen-Mechanismus beschreiben. Darunter fällt auch die

Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure. Der ursprünglich die Oxidation von Olefinen beschreibende Mechanismus [Mar1954] läuft formell in zwei Schritten ab. In einem ersten Schritt wird das an den Katalysator adsorbierte Edukt durch Gittersauerstoff oxidiert. Nach der anschließenden Desorption des Produkts liegt der Katalysator im reduzierten Zustand vor. In einem zweiten Schritt wird nun der reduzierte Katalysator durch die Aufnahme von Gasphasensauerstoff reoxidiert. Dabei können Reduktion und Reoxidation des Katalysators räumlich getrennt voneinander ablaufen. Der Sauerstoff wird dann über verschiedene mögliche Wege zu den Aktivzentren transportiert.

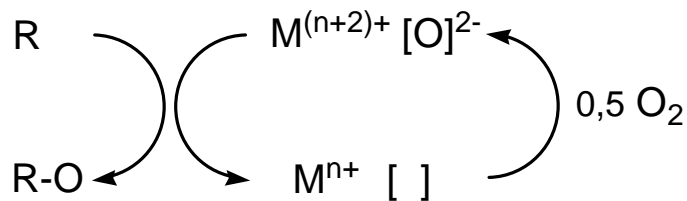


Abb. 3-2: Schematische Darstellung des Mars-van Krevelen-Mechanismus.

Metallzentren, die leicht ihren Oxidationszustand ändern können, sind eine wichtige Voraussetzung für diesen mechanistischen Reaktionsablauf. Übergangsmetallionen in hohen Oxidationsstufen, die bereitwillig  $O^{2-}$  abgeben, stehen dabei im Vordergrund. Entscheidend für eine hohe Selektivität und Aktivität ist dabei die mittlere Metall-Sauerstoff-Bindungsstärke. Bei einer zu hohen Bindungsstärke ließe sich der Sauerstoff nur schwer aus dem Gitter ausbauen, was die Aktivität bezüglich der Oxidationsreaktion mindern würde. Bei einer zu niedrigen Bindungsstärke hingegen würde auf Grund der erleichterten Folgeoxidation die Selektivität bezüglich des Partialoxidationsprodukts sinken.

An dieser Stelle soll nur kurz erwähnt werden, dass der Beurteilung, welche synergistischen Effekte die Selektivoxidation gegenüber der Totaloxidation bevorzugen, verschiedene Modelle zu Grunde liegen. Neben dem Konzept der *site isolation* [Bor2001, Gra2001] und *phase cooperation* [Est2002] ist auch das *core-shell-* oder *cherry-like-*Modell [Mes2000, Die2001] zu berücksichtigen. Eine detaillierte Ausführung dieser Konzepte kann der angegebenen Literatur entnommen werden und soll daher im Rahmen dieser Arbeit nicht diskutiert werden.

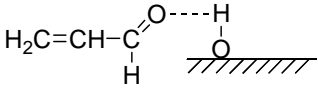
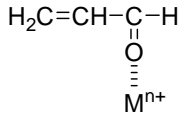
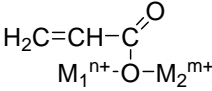
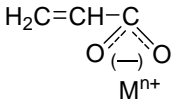
Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Partialoxidation von Acrolein und der Erforschung der auf der Katalysatoroberfläche vorliegenden Spezies wurden infrarotspektroskopische Untersuchungen an geträgerten Vanadium-Molybdän-Oxidkatalysatoren durchgeführt. Die von Andrushkevich zusammengefassten und beobachteten

Oberflächenintermediate sind in Tabelle 3-1 aufgeführt. In einem Temperaturbereich von 25 bis 300 °C konnten folgende Strukturen auf der Mischoxidoberfläche beobachtet werden: über Wasserstoffbrücken gebundenes Acrolein (SI-I), koordinativ gebundenes Acrolein (SI-II), carbonylisch gebundenes Acrolein (SI-III), Oberflächenacrylat (SI-IV), molekular gebundene Acrylsäure (SI-V) und über einen  $\pi$ -Komplex (SI-VI) gebundenes Acrolein.

Als mögliche Adsorptionsplätze schlägt Andrushkevich [And1991] folgende Zentren vor: brønstedsaure Zentren, lewissaure Zentren und Oberflächensauerstoff.

- Brønstedsaure Zentren: Oberflächen-OH-Gruppen oder delokalisierte Protonen. An diesen Zentren kann über H-Brücken gebundenes Acrolein ausgebildet werden.
- Lewissaure Zentren: ungesättigte Kationen von Übergangsmetallen. Adsorptionsplätze zur Ausbildung koordinativ gebundener  $\pi$ -Komplexe und Oberflächenacrylate.
- Oberflächen-O<sup>2-</sup>: dienen der Stabilisierung von carbonylisch gebundenem Acrolein.

Tabelle 3-1: Oberflächenspezies des Acroleins nach Andrushkevich et al. [And1991, And1993], (SI: surface intermediate).

Kürzel	Struktur	Bezeichnung	IR-Bandenlage / cm <sup>-1</sup>	Referenz
SI-I		H-Brücken gebunden	$\tilde{\nu}_{\text{O-H}} = 3500$ $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1705 - 1690$ $\tilde{\nu}_{\text{C=C}} = 1625$ $\delta_{\text{C-H}} = 1370$	[Tri1970] [Kub1972]
SI-II		koordinativ gebunden	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1690 - 1660$ $\tilde{\nu}_{\text{C=C}} = 1625$ $\delta_{\text{C-H}} = 1370$	[Mor1978] [Gra1979]
SI-III		carbonylisch gebunden	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1730 - 1710$ $\tilde{\nu}_{\text{C=C}} = 1625$	[Kub1972] [Gra1979] [Ser1987]
SI-IV		Acrylat	$\tilde{\nu}_{\text{COO}^-} = 1560 - 1520$ $\tilde{\nu}_{\text{COO}^-} = 1460 - 1420$ $\tilde{\nu}_{\text{C=C}} = 1640$	[Zhd1968] [Tic1976] [Mor1978] [Gra1979] [Niw1982]

SI-V		molekular gebundene Acrylsäure	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1750$ $\tilde{\nu}_{\text{C=C}} = 1620$ $\delta_{\text{C-H}} = 1420$	[And1993]
SI-VI		$\pi$ -Komplex	$\tilde{\nu}_{\text{C=C}} = 1520 - 1490$	[Tic1976] [Gra1979]

Der über Wasserstoffbrücken gebundene Acroleinkomplex (SI-I) nimmt laut Andrushkevich nicht an der Reaktion teil. Er ist nur schwach gebunden und kann schon durch kurzes Spülen mit Inertgas von der Mischoxid-Oberfläche entfernt werden. Der koordinativ gebundene Komplex kann in einem Temperaturbereich von 25 bis 180 °C beobachtet werden. Wird der Katalysator dabei über einen längeren Zeitraum bei niedrigen Temperaturen vermessen, so kann eine Transformation in den carbonylisch gebundenen Komplex erfolgen, welcher im Anschluss zum Oberflächenacrylat umgewandelt wird. Diese Umwandlung findet auch dann statt, wenn der Katalysator schrittweise von 25 auf 150 °C erwärmt wird.

Mit Hilfe von kinetischen Messungen und den beschriebenen Oberflächenkomplexen stellte Andrushkevich folgenden Mechanismus für die Acroleinoxidation auf:

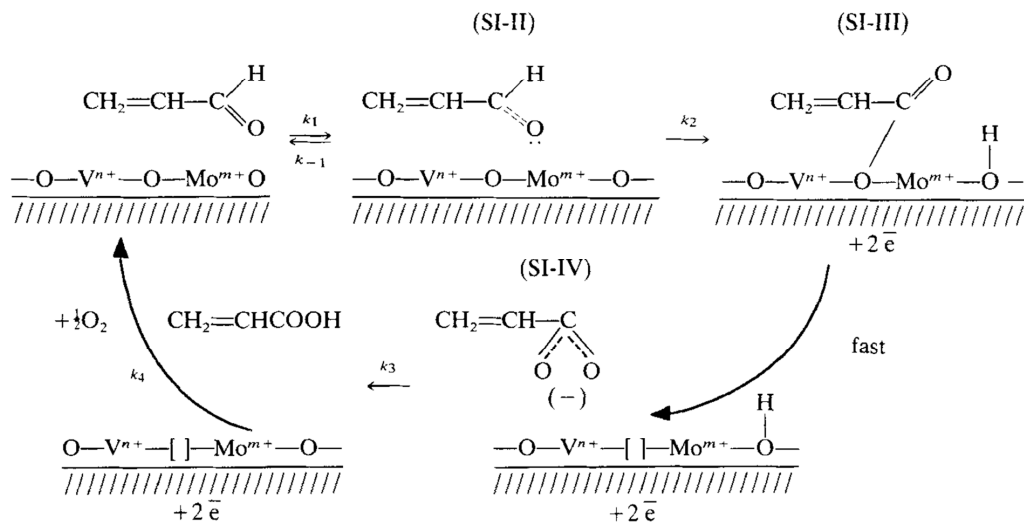


Abb. 3-3: Reaktionsmechanismus der Selektivoxidation von Acrolein nach Andrushkevich [And1993].

Als Auftakt der Reaktion wird die Wechselwirkung zwischen Acrolein und hochgeladenen Molybdän-Ionen beschrieben, welche über ein Elektronenpaar des Carbonylsauerstoffs

stattfindet. Durch die Anwesenheit von nucleophilem Oberflächensauerstoff bildet sich der Komplex SI-III aus, der schnell in den Acrylatkomplex umgewandelt wird. Diese Umwandlung geschieht dabei so schnell, dass carbonylisch gebundenes Acrolein unter Reaktionsbedingungen nicht beobachtet wird. Die Stabilisierung des Oberflächenacrylats erfolgt, Andrushkevich zufolge, an  $V^{4+}$ -Ionen. In Folge der anschließenden Desorption wird die gebildete Acrylsäure freigesetzt und der Katalysator durch den Gasphasensauerstoff reoxidiert [And1993].

Aufbauend auf die Ergebnisse von Fehlings [Feh2000] und Ott [Ott2004] konnte Kampe mit Hilfe von Isotopenaustauschexperimenten und mathematischen Modellierungen weiterführende Ergebnisse zum Mechanismus der Acroleinoxidation gewinnen [Kam2007]. Im Mittelpunkt des Mechanismus (Abb. 3-4) steht hierbei die reversible Ausbildung der adsorbierten Acroleinzwischenstufe, die aus der Carbonylfunktion des Acroleins und zwei sauerstoffverbrückten Metallzentren entsteht. Dieses Intermediat lässt sich durch die Bildung eines sechsgliedrigen Rings beschreiben.

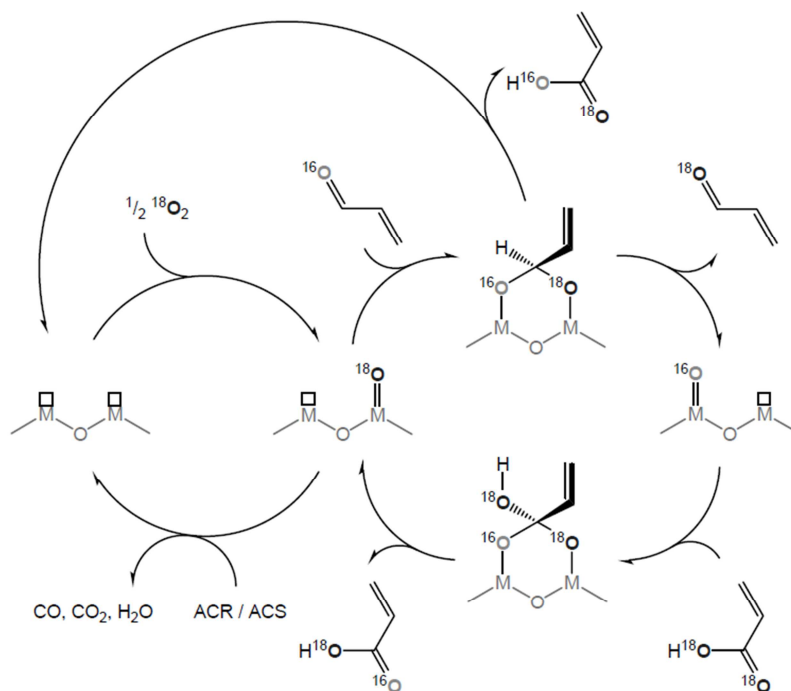


Abb. 3-4: Katalysezyklus der Acroleinoxidation nach Kampe [Kam2007], (ACR: Acrolein; ACS: Acrylsäure).

Als Aktivzentrum werden zwei sauerstoffverbrückte Metallzentren beschrieben. Das eine Metallatom trägt dabei ein terminal gebundenes Sauerstoffatom, das andere ist koordinativ ungesättigt. Diese Leerstellen werden unter anderem für den Sauerstofftransfer zwischen



Katalysatorbulk und der Oberfläche benötigt. Des Weiteren konnte Kampe nachweisen, dass durch den Einbau von Wolfram in ein Mo/V-Mischoxid die Anzahl an Leerstellen steigt, was gleichzeitig die Sauerstoffmobilität des Katalysators erhöht.

Die Erweiterung des Mechanismus um den Einfluss von Wasser auf die Selektivoxidation von Acrolein wurde von Endres [End2009] untersucht. SSITKA-Experimente und darauf basierenden Modellierungen zeigten, dass die beschleunigte Desorption der Acrylsäure in Wassergegenwart und die Bildung neuer Acroleinadsorptionsplätze durch einzelne Modelle bestätigt werden konnte. Die Modifikation der Katalysatoroberfläche durch die Ausbildung von Hydroxylgruppen und die daran stattfindende Bildung des Oberflächenacetals sind in der nachfolgenden Abbildung (Abb. 3-5) schematisch dargestellt.

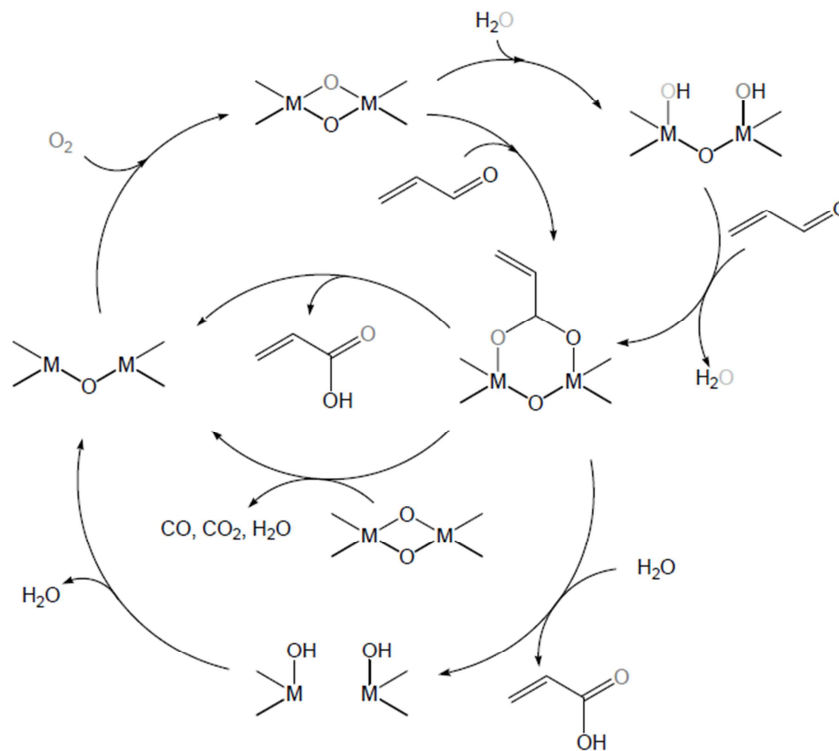


Abb. 3-5: Katalysezyklus der Acroleinoxidation an einem Mischoxidkatalysator nach Endres [End2009].

Durch die Adsorption von Wasser an die Mischoxidoberfläche bilden sich Hydroxylgruppen aus. Die Wechselwirkung zwischen Acrolein und den OH-Gruppen führt, unter Abspaltung von Wasser, zur Ausbildung eines Oberflächenacetals. In einem nächsten Schritt kann das Acetal wiederum zum Acrylsäure und den Totaloxidationsprodukten reagieren. Die erleichterte Desorption der Säure in Anwesenheit von Wasser beschreibt Endres im unteren Teil des Katalysezyklus.

---

### 3.3. Wassereinfluss auf die Selektivoxidation

Es ist weitläufig literaturbekannt, dass Wasser die katalytische Aktivität vieler Oxidationsreaktionen stark beeinflusst. Speziell die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen zu Carbonsäuren ist davon betroffen. Dem Einfluss des Wassers und der damit verbundenen Aktivitätssteigerung liegen verschiedene Theorien zugrunde, die im Folgenden kurz diskutiert werden.

#### 3.3.1. Physikalische Effekte & Depositbildung

Aufgrund seiner hohen Wärmekapazität kann Wasserdampf als thermischer Ballast fungieren, um die bei exothermen Reaktionen freiwerdende Wärme besser abführen zu können [Arp2010]. Auch die Verminderung der Verkokung der Katalysatoroberfläche kann durch den Zusatz von Wasser erreicht werden. Yu et al. untersuchten die Umsetzung von Propen zu Acrolein an CuMg-Y-Zeolithen und stellten fest, dass in Gegenwart von Wasser die katalytische Performance positiv beeinflusst wird. Auch bei hohen Propenkonzentrationen im Reaktionsgas konnten sie noch eine deutliche Aktivität bezüglich der Acroleinbildung feststellen. Die Autoren führen dieses Verhalten darauf zurück, dass in Gegenwart von Wasserdampf die Verkokung der Katalysatoroberfläche vermindert wird und die Aktivität trotz des hohen Propenanteils bestehen bleibt [Yu1991].

#### 3.3.2. Einflussnahme auf die Reoxidation

Der Einfluss des Wassers auf die Reoxidation von Mischoxidkatalysatoren wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Tichy et al. untersuchten dazu die Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure an Molybdän-Vanadium-Oxiden. Um den Wassereinfluss auf die Reoxidation zu analysieren, wurde der Katalysator auf zwei unterschiedliche Weisen reoxidiert. In einer ersten Versuchsreihe wurde der Katalysator nur mit Sauerstoff in Inertgas und in einer zweiten mit Sauerstoff und Wasser in Inertgas oxidiert. Im Anschluss daran wurde via potentiometrischer Titration der Oxidationsgrad bzw. der  $V^{4+}$ -Gehalt des Festkörpers ermittelt. Die Messungen, der in Wassergegenwart oxidierten Katalysatoren, wiesen einen deutlich niedrigeren  $V^{4+}$ -Anteil auf, woraus die Autoren auf eine verlangsamte Reoxidation des Molybdän-Vanadium-Oxids in Anwesenheit von Wasser schlossen [Tic1986].

---

### 3.3.3. Konkurrierende Adsorption – Erleichterte Desorption

Eine weitere Theorie, die zur Klärung des positiven Wassereinflusses auf Oxidationsreaktionen beiträgt, ist die Annahme, dass Wasser und die entstehende Carbonsäure um dieselben Adsorptionszentren konkurrieren. Dabei konnte beobachtet werden, dass die Desorption der an der Katalysatoroberfläche entstehenden Säure in Gegenwart von Wasser „erleichtert“ wird. Sowohl bei der Umsetzung von Propen an Mo/V-Oxiden [Ere1979] oder Sb/Sn/V-Oxiden [Sal1995] als auch bei der Oxidation von Propan zu Acrylsäure an  $V_2O_5$ - $P_2O_5$  [Ai1998] konnte eine erhöhte Desorption der Säure durch Wasserzugabe festgestellt werden.

Suprun et al. untersuchten die katalytische Oxidation von 1-Buten an einem  $VO_x$ - $TiO_2$  Katalysator in Ab- und Anwesenheit von Wasser. Dabei konnten sie in Gegenwart von Wasser eine Zunahme der Essigsäureselektivität und -ausbeute nachweisen. Die Bildung der Totaloxidationsprodukte hingegen wurde unterdrückt. Des Weiteren beobachteten sie unter stationären Bedingungen, dass durch das sprunghafte Zuschalten von Wasser die Essigsäure-desorption stark beschleunigt wurde [Sup2005, Sup2011].

Auch bei der Selektivoxidation von Acrolein an Mo/V-Oxiden [Tic1986] bzw. Mo/V/W-Oxiden [End2009] wurde beobachtet, dass Wasser Acrylsäure von der Katalysatoroberfläche während ihrer Bildung verdrängt. Tichy et al. gehen dabei von der Annahme aus, dass die Acrylsäurebildung über eine Acrylat-Oberflächenspezies verläuft. Durch die Anwesenheit von Wasser werden die Umwandlung des Acrylats zu Acrylsäure und die anschließende Desorption der Säure erleichtert.

Popova et al. untersuchten den Wassereinfluss auf die Zersetzung von Ameisensäure an Vanadium-Titan-Oxid-Katalysatoren und beobachteten bei kinetischen Untersuchungen, dass die Umsetzung der Ameisensäure zu Totaloxidationsprodukten in Gegenwart von Wasser deutlich gehemmt wurde. Die IR-spektroskopischen Untersuchungen zur Adsorption von Wasser und Ameisensäure zeigten, dass bei gleichzeitiger Dosierung die Schwingungsbanden der adsorbierten Säure gegenüber den Messungen mit reiner Ameisensäure, deutlich an Intensität verlieren bzw. ganz verschwinden. Zeitgleich konnten sie eine erhöhte Gasphasenkonzentration an Ameisensäure detektieren, woraus sie auf eine konkurrierende Adsorption zwischen Wasser und Säure auf der Katalysatoroberfläche schlossen [Pop2012].

---

### 3.3.4. Modifikation des Festkörpers

Als einer der wesentlichen Gründe für den positiven Einfluss des Wassers bei Oxidationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen an Mischoxidkatalysatoren wird die Modifikation des Katalysators diskutiert. Auf der Seite der Bulkmodifikation wird die Rolle des Wassers mit einer schnelleren Ausbildung der aktiven Phase [Vol1996] oder der Steigerung der Kristallinität des Katalysators [Lan2004] beschrieben. Die Veränderungen der Katalysatoroberfläche sollen im Folgenden etwas näher beleuchtet werden.

Schon in den 70er Jahren wurden Isotopenexperimente zum Einfluss von Wasser auf die Propenoxidation zu Acrolein durchgeführt. Moro-Oka et al. untersuchten die Umsetzung von Propen an Pd/Kohle in Gegenwart von  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  und konnten dabei die Bildung von  $^{18}\text{O}$ -markiertem Acrolein beobachten. Dies ließ sie zu der Schlussfolgerung kommen, dass Acrolein aus Propen und einer Wasserspezies auf der Katalysatoroberfläche gebildet wird. Ein anderer möglicher Weg der Acroleinbildung könnte über eine OH-Gruppe verlaufen, die aus Propen und atomarem Sauerstoff gebildet wird. Diese Hydroxylgruppe ließe sich jedoch nicht von einer durch Wasser auf der Oberfläche ausgebildeten OH-Gruppe unterscheiden. Somit ist eine Beteiligung des Wassers am Reaktionsmechanismus und der Ausbildung der aktiven Spezies nicht auszuschließen [Mor1973].

Tichy et al. untersuchten die Wasseradsorption an Molybdän-Vanadium-Oxiden bei verschiedenen Temperaturen und Wassergehalten. Die verschiedenen Adsorptionsisothermen folgten dabei der Langmuir-Gleichung mit einem Exponenten von 0,5. Daraus schlossen sie auf eine dissoziative Adsorption des Wassers an der Katalysatoroberfläche und eine damit verbundene Ausbildung von Brønsted-Zentren auf der Oberfläche [Tic1986].

Eine zentrale Rolle des Wassers in der oxidativen Umsetzung von Propan an VPO-Katalysatoren (Vanadylpyrophosphat-Katalysatoren) wurde von Lin beschrieben [Lin2001]. Die Untersuchungen der Reaktion zeigten, dass sich Acrylsäure nur unter Anwesenheit von Wasser im Reaktionsfeed ausbildet. Ist kein Wasser zugegen, so kann Acrylsäure nur in Spuren oder gar nicht detektiert werden. Lin nimmt an, dass durch Wasser die Konzentration an Oberflächenhydroxylgruppen erhöht wird, welche an der erleichterten Bildung von Acrylsäure aus Oberflächenacrylatspezies beteiligt sind.

Suprun et al. untersuchten die oxidative Spaltung von 1-Buten an  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ -Katalysatoren. Neben spektroskopischen Untersuchungen, die die Adsorption von Wasser an der Katalysatoroberfläche nachwiesen, führten sie auch kinetische Experimente durch. Diese Messungen zeigten, dass Wasser unter stationären Bedingungen die Reaktionsrate deutlich ansteigen ließ.

---

Nach den Autoren findet unter Anwesenheit von Wasser eine Hydratisierung der Katalysatoroberfläche statt, resultierend mit der Ausbildung von VOH-Spezies. Kinetische Modellierungen von Isotopentauschexperimenten zeigten, dass die VOH-Spezies eine hohe Aktivität bezüglich der Oxidation von 1-Buten aufweisen. Die dehydrierten VO-Spezies hingegen stehen als Zentren für die Totaloxidation zur Verfügung [Sup2011].

Neben der kompetitiven Adsorption von Wasser und Ameisensäure konnten Popova et al. auch die Wasseradsorption an Vanadium-Titan-Oxidkatalysatoren spektroskopisch verfolgen. Die in Wassergegenwart aufgenommenen IR-Spektren zeigen das Aufwachsen einer Bande bei  $1620\text{ cm}^{-1}$ , die die Autoren der  $\delta$ -Schwingung von physisorbiertem Wasser zuordnen. Weitere Schwingungsbanden im Bereich um  $3680\text{ cm}^{-1}$  können OH-Gruppen zugeordnet werden, die auf eine dissoziative Adsorption des Wassers auf der Katalysatoroberfläche schließen lassen. Bei der Adsorption von Ameisensäure in Abwesenheit von Wasser bilden sich Schwingungsbanden aus, die Oberflächenformiatspezies zugeordnet werden können. Auffällig ist dabei, dass sich die Bandenintensität der OH-Gruppen umgekehrt proportional zu der Formiatspezies verhält. Dies deutet laut Popova et al. darauf hin, dass Hydroxylgruppen, neben Lewis-sauren Zentren und atomarem Oberflächensauerstoff die Adsorptionsplätze auf VTi-Oxidkatalysatoren repräsentieren [Pop2012].

### 3.4. IR-Spektroskopie an Festkörpern

Zur Untersuchung von Festkörpern mittels Infrarotspektroskopie gibt es verschiedene Verfahren. Die bekannteste und am häufigsten eingesetzte Methode stellt hierbei die Transmissionsmessung dar. Hierbei wird aufgrund von Absorptionseffekten die Intensität des einfallenden Primärstrahls geschwächt. Zur Untersuchung von Feststoffen wird die Probe meistens mit einem IR-transparenten Material (z.B. Kaliumbromid) verdünnt und zu einer Tablette gepresst [Ful1978]. Dieses Verfahren bringt jedoch Probleme mit sich wenn Reaktionen an Festkörperoberflächen untersucht werden sollen, so wie es bei *In-situ*-Untersuchungen heterogen katalysierter Reaktionen der Fall ist. Durch den Pressvorgang kann es zu Phasenumwandlungen und strukturellen Veränderungen in der Probe kommen, wodurch auch Änderungen in den IR-Spektren auftreten. Des Weiteren besteht die Gefahr, dass es zu Wechselwirkungen oder sogar zu Reaktionen zwischen Probe und Verdünnungsmaterial kommen kann [Dro1999].

---

Eine Alternative stellen freitragende Presslinge dar, die durch die Verdichtung des Probenmaterials ohne weitere Verdünnungsmittel erhalten werden. Jedoch können auch bei dieser Methode, durch den angelegten Druck, Phasenumwandlungen auftreten. Hinzukommend ist darauf zu achten, dass die Schichtdicke gering gehalten wird, da ansonsten die gesamte IR-Strahlung durch die Probe absorbiert werden kann. Aus diesem Grund eignen sich freitragende Presslinge nicht für die Untersuchung von Stoffen mit einem hohen Absorptionskoeffizienten oder einer hohen Reflektivität. Bei beiden Techniken, verdünnte oder freitragende Presslinge, kann es zu einem weiteren Nachteil kommen, wenn *In-situ*-Untersuchungen nachgegangen werden soll. Durch das verdichtete Probenmaterial kann es zu Diffusionsproblemen kommen, so dass die Reaktanden nicht mehr ungehindert zum Katalysator strömen können. Es kommt somit zu einem gehemmten Stofftransport und einer niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeit [Dro1999].

Für direkte Messungen pulverförmiger Proben gibt es verschiedene IR-Techniken, die die Untersuchungen heterogen katalysierter Reaktionen möglich machen. Eine dieser Techniken ist die Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie, kurz DRIFTS, die im Folgenden näher erläutert werden soll.

### **3.4.1. Grundlagen der DRIFT-Spektroskopie**

Die DRIFT-Spektroskopie stellt eine IR-Technik dar, die es erlaubt Messungen an pulverförmigen Proben durchzuführen. Sie dient unter anderem der Untersuchung der Katalysatoroberfläche sowie der darauf gebildeten Adsorbate. Dies bietet die Möglichkeit *In-situ*-Messungen heterogen katalysierter Gasphasenreaktionen durchzuführen und Informationen über die Wechselwirkung zwischen Reaktanden und dem Katalysator zu erhalten. Auch lassen sich Strukturen der Adsorbate sowie Reaktionskinetiken analysieren.

Für DRIFT-spektroskopische Untersuchungen wird der IR-Strahl auf ein streuendes Probenmaterial geleitet. Dort wird der Strahl durch Absorptions- und Reflexionsvorgänge geschwächt. Die gestreute Strahlung verteilt sich dabei über dem Probenhalbraum (Abb. 3-6). Im Allgemeinen muss zwischen zwei Arten der Reflexion unterschieden werden.

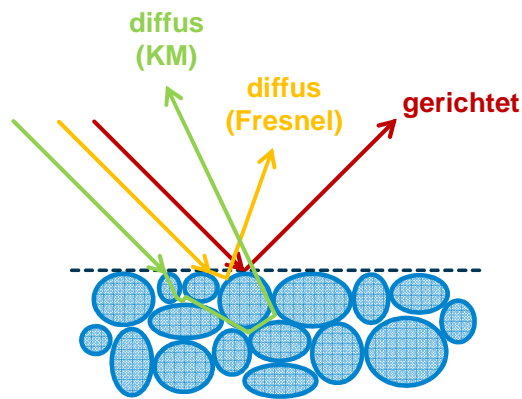


Abb. 3-6: Schematische Darstellung diffuser Reflexionsvorgänge an unebenen Oberflächen; (KM = diffus reflektierte Strahlung nach Kubelka-Munk).

Die erste Art ist die gerichtete Reflexion, bei der der einfallende Strahl analog zur Reflexion an glatten Oberflächen abgelenkt wird. Dabei entspricht der Ausfallswinkel dem Einfallswinkel. Hierbei handelt es sich um den regulären Anteil der Fresnelreflexion [Bri1988]. Einen weiteren Teil stellt die diffuse Fresnelreflexion dar, bei der es zu gerichteten Mehrfachreflexionen an Oberflächenunebenheiten kommt. Da es durch das Auftreten der Fresnelreflexion zu Bandenverschiebungen und -verzerrungen kommen kann, muss dieser Anteil vor dem Erreichen des Detektors abgeschwächt werden. Mit Hilfe einer speziellen optischen Geometrie kann die gerichtete Reflexion ausgeblendet werden. Da der Effekt der Fresnelreflexion auch mit der Bandenintensität korreliert und diese bei der Untersuchung von Adsorbaten meistens gering ist, kann er in der Regel vernachlässigt werden.

Die diffuse Reflexion nach Kubelka und Munk ist einer der populärsten Ansätze zur Beschreibung der Reflexionsvorgänge, die der DRIFT-Spektroskopie zugrunde liegen. Hierbei dringt der Strahl in das Probenmaterial ein, wird dort teilweise absorbiert und kehrt durch Streuprozesse im Inneren wieder zurück an die Oberfläche. Zur Detektion eines möglichst großen Anteils dieser diffus reflektierten Strahlung bedarf es geeigneter optischer Systeme [Ble1965, Ful1978, Kor1964, Woo1976].

Die aus DRIFT-Spektren erhaltenen Informationen sind in der Regel identisch zu denen, die aus einer Transmissionsmessung hervorgehen. Lediglich die Intensitäten der einzelnen Banden können mitunter stark voneinander abweichen. Dies kommt dadurch zu Stande, dass die Eindringtiefe des IR-Strahls von dem Absorptionsverhalten des Festkörpers abhängt. So sind IR-Banden, die einen kleinen Extinktionskoeffizienten aufweisen, bei DRIFTS-Messungen stärker ausgeprägt als bei dem entsprechenden Transmissionsexperiment. Dies ist bei der Untersuchung von Adsorbatbanden mit geringer Intensität von Vorteil. Unter gewissen

---

Voraussetzungen ist die DRIFT-Spektroskopie auch für quantitative Untersuchungen geeignet. Dafür müssen diffuse Strahlung, Unterdrückung der gerichteten Reflexion sowie keine Überlagerung von Schwingungsbanden angenommen werden. Eine Theorie, die eine quantitative Beschreibung der diffusen Reflexion ermöglicht, ist die Kubelka-Munk-Theorie. Sie beschreibt die Korrelation zwischen dem Reflexions- und dem Absorptionsvermögen einer Festkörperprobe [Kub1931, Kub1948].

### 3.5. Transiente Untersuchungsmethoden

Transiente Techniken basieren auf der provozierten Störung eines sich in einem stationären Zustand befindlichen Systems [Tam1964]. Dabei kann die Antwort auf diese Störung, beziehungsweise die Einstellung in einen neuen stationären Zustand beobachtet werden [Sch1990]. Auf diese Art und Weise lassen sich kinetische Fragestellungen heterogen katalysierter Reaktionen eingängig untersuchen.

Im Allgemeinen lassen sich die transienten Untersuchungstechniken in verschiedene Bereiche einteilen. Auf der einen Seite befinden sich die konzentrationsprogrammierten Experimente, bei denen bei konstanter Temperatur die Konzentration einer Komponente sprunghaft verändert wird. Zu dieser Klasse gehören unter anderem konzentrationsprogrammierte Oxidationen (CPO), Reduktionen (CPR) sowie Isotopenaustauschexperimente (SSITKA). Ihnen gegenüber stehen die temperaturprogrammierten Untersuchungen, bei denen die Temperatur kontinuierlich verändert wird. Unter diesen Bereich fallen temperaturprogrammierte Oxidationen (TPO), Reduktionen (TPR), Desorptionen (TPD) und Reaktionen (TPReaktion). Neben der Konzentration und der Temperatur ist auch der Druck eine geeignete Störgröße. In Abb. 3-7 sind drei verschiedene Typen von Störfunktionen dargestellt.

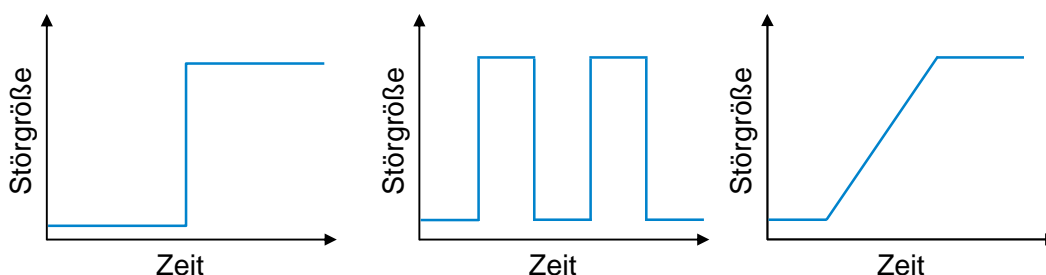


Abb. 3-7: Störfunktionen bei transienten Methoden: Sprung, Puls / Frequenz oder konstante Rate. Übliche Störgrößen sind unter anderem Konzentration, Temperatur oder Druck.



---

### 3.5.1. Temperaturprogrammierte Reaktion

Im Rahmen einer temperaturprogrammierten Reaktion wird der Katalysator von einer Gasmischung durchströmt, während die Temperatur mit einer definierten Heizrate verändert wird. Als Antwort des Systems werden die Konzentrationsverläufe bzw. -änderungen als Funktion der Temperatur erhalten. Den Katalysator verlassende Produkte sowie nicht umgesetzte Edukte werden zumeist massenspektrometrisch detektiert. Neben kinetischen Daten und Performanceparametern können auch Informationen und Einblicke in den Reaktionsmechanismus erhalten werden [Fal1983].

### 3.5.2. SSITKA

Isotopenexperimente tragen einen wichtigen Teil zur Untersuchung heterogen katalysierter Reaktionen bei. Es lassen sich unter Reaktionsbedingungen kinetische Informationen erhalten sowie Oberflächenintermediate detektieren, die zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus beitragen. Das Isotopenaustauschexperiment SSITKA stellt eine mögliche Untersuchungsmethode dar.

Die Abkürzung SSITKA steht für *steady state isotopic transient kinetic analysis*. Die SSITKA ist eine Isotopentauschvariante, bei der unter stationären Bedingungen ein Edukt gegen eines seiner Isotopologen ausgetauscht wird. Dieser Austausch verläuft sprunghaft, was ein schnelles Umschalten zwischen den beiden Isotopen erfordert. Die Antwort des Systems wird dabei mit Hilfe eines Massenspektrometers erfasst. Aus SSITKA-Experimenten lassen sich kinetische Informationen erhalten, wie die Konzentration der Reaktionsintermediate, der Bedeckungsgrad der Katalysatoroberfläche und die Isotopenverteilung. Des Weiteren können sie auch zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus beitragen [Sha1995].

---

## 4. Experimenteller Teil

---

### 4.1. Verwendete Materialien

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen erfolgten an einem unter hydrothermalen Bedingungen synthetisierten Mo/V/W-Mischoxid der formalen Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ .

Für die Hydrothermalsynthese wurden Ammoniummolybdat-Tetrahydrat (Fluka), Ammoniummetawolframat-Hydrat (Sigma-Aldrich) und Vanadylsulfat-Hydrat (Fisher Scientific) eingesetzt. Schwefel- und Oxalsäure wurden von der Firma Merck bezogen. Untersuchungen zur Charakterisierung können [Jek2012b] und [Pet2010] entnommen werden.

Sowohl für die temperaturprogrammierten als auch für die DRIFTS-Messungen und die Isotopenaustauschexperimente wurden über Molsieb ( $4 \text{ \AA}$ , 4 bis 8 Mesh, Acros) getrocknetes Acrolein (Fluka) und Acrylsäure (BASF) sowie Sauerstoff 4.5 (Westfalen Gas) und Wasserstoff 5.0 (Westfalen Gas) eingesetzt. Als Trägergas für die TPReaktionen und die SSITKA-Messungen diente Helium 4.6 (Westfalen Gas). Für die DRIFTS-Untersuchungen wurde Stickstoff aus der Hausleitung als Trägergas eingesetzt.

Für die Isotopenaustauschexperimente wurde bidestilliertes Wasser und isotopenmarkiertes Wasser  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  (97 %  $^{18}\text{O}$ , Sigma Aldrich) verwendet.

Als Referenzmaterial für die DRIFT-spektroskopischen Messungen diente ein Gold-Vollkörper. Dieser wurde eigens im Arbeitskreis angefertigt. Dafür wurde Gold eingeschmolzen und in eine Form gegossen, die der Geometrie des DRIFTS-Probenhalters entspricht. Nach dem Erkalten wurde die Oberfläche des Goldkörpers mit einem Sandstrahler aufgeraut.

### 4.2. Katalysatorpräparation via Hydrothermalsynthese

In Anlehnung an die Präparationsstrategie nach Nguyen [Ngu2010] werden 11,26 g (63,8 mmol) Ammoniummolybdat-Tetrahydrat in 120 mL Wasser gelöst, mit 1,09 g (4,0 mmol) Ammoniummetawolframat-Hydrat versetzt und für eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 4,24 g (15,9 mmol) Vanadylsulfat-Hydrat in 120 mL Wasser langsam hinzuge tropft und für weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Mit verdünnter Schwefelsäure wird ein pH-Wert von 2,2 eingestellt. Die resultierende Reaktionslösung wird in einen Batch-Autoklaven gegeben, mit einer Heizrate von  $2 \text{ K min}^{-1}$  auf  $175 \text{ °C}$  erhitzt und für 24 Stunden bei dieser Temperatur

---

gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand abfiltriert, in 120 mL 0,4 M Oxalsäure suspendiert und für eine Stunde bei 80-90 °C gerührt. Der Precursor wird erst an einer Wasserstrahlpumpe und anschließend im Trockenschrank bei 80 °C über Nacht getrocknet. Nach der Trocknung wird der Mischoxid-Precursor zerkleinert und kalziniert. Unter einem Volumenstrom von 90 mL min<sup>-1</sup> Stickstoff wird der Precursor mit einer Heizrate von 2 K min<sup>-1</sup> auf 500 °C gebracht, für zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten und im Anschluss schrittweise auf Raumtemperatur abgekühlt.

### 4.3. Experimenteller Aufbau

#### 4.3.1. Hydrothermalreaktor

Zur Synthese der hydrothermal präparierten Katalysatoren wird eine Autoklavapparatur verwendet (Abb. 4-1). Das Reaktionsgefäß selbst ist ein aus PTFE gefertigter, zylinderförmiger Behälter (d = 60 mm, h = 105 mm) mit einem Fassungsvermögen von knapp 300 mL. Die Abdichtung des Autoklaven erfolgt über einen ebenfalls aus PTFE gefertigten Deckel, der mit einem O-Ring (Viton<sup>®</sup>) versehen ist. Das Reaktionsgefäß sitzt in einem druckbeständigen Außenmantel aus Edelstahl, der mit einem Deckel (Edelstahl) verschraubt werden kann. Zur Temperaturerfassung des Reaktorinneren dient ein mit PTFE ummanteltes Thermoelement, das durch beide Deckel in das Reaktionsgefäß hinein ragt. Die Temperierung des Reaktionsgemisches erfolgt über vier Heizpatronen (Fa. Stegmeier GmbH), die in einem zweiteiligen Aluminiummantel sitzen, welcher den Druckbehälter umschließt. In diesem Mantel sitzen zwei weitere Thermoelemente, die der Temperaturregelung und der Temperaturüberwachung dienen. Über einen elektrischen Temperaturregler (CAL9500, CAL Controls Inc.) kann die Temperatur des Autoklaven eingestellt werden.



Abb. 4-1: Hydrothermalreaktor. **Links:** Geöffneter Druckbehälter mit herausgezogenem PTFE-Einsatz und Deckel. **Rechts:** Vollständig montierter Hydrothermalreaktor mit Heizmantel und Rührplatte. [Jek2012b]

---

### 4.3.2. FTIR-Spektrometer

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgt mittels eines IR-Spektrometers VERTEX 70 mit externem Probenraum XSA (Bruker). Das Spektrometer verfügt über ein RockSolid™ Interferometer, welches eine permanente Justierung gewährleistet. Die Position des Interferometerspiegels wird über einen HeNe-Laser gesteuert. Als MIR-Quelle dient ein Globalar (Siliciumcarbid-Stift), der Licht im Mittelinfrarotbereich emittiert. Über einen Umlenkspiegel kann die IR-Strahlung entweder in den internen oder den externen Probenraum geführt werden. Sowohl die Gerätesteuerung als auch die Auswertung der austretenden IR-Strahlung wird über einem Rechner durchgeführt, der mit der Spektroskopie Software OPUS (Bruker) ausgestattet ist. [Bru2010]



Abb. 4-2: IR-Spektrometer VERTEX 70 der Firma Bruker. Mit externem Probenraum XSA und MCT-Detektor.

Der interne Probenraum ist mit einer Gasmesszelle ausgestattet (optische Weglänge: 10 cm, Volumen: 25 cm<sup>3</sup>), die der Gasphasenanalytik dient. An der Oberseite der Messzelle sitzen zwei Gasanschlüsse, durch die das zu untersuchende Gasgemisch in die Zelle ein und wieder austreten kann. Des Weiteren verfügt die Apparatur über zwei seitlich angeflanschte Zinkselenid-Fenster, durch die die IR-Strahlung die Zelle passieren kann. Über einen Eurotherm-Regler kann die Temperatur der Zelle eingestellt werden. Dadurch ist es möglich Gasgemische bei Temperaturen von bis zu 200 °C zu untersuchen. Die aus der Zelle austretende IR-Strahlung wird mittels eines DLaTGS-Detektors aufgenommen und ausgewertet. [Bru2008]

Im externen Probenraum XSA ist ein Praying Mantis™ Spiegelsystem untergebracht (Harrick), mit dem die Aufnahme von DRIFT-Spektren realisiert werden kann. Das Spiegelsystem ist aus vier Plan- und zwei Parabolspiegeln aufgebaut (Abb. 4-3). Die Parabolspiegel sind nach vorne geneigt, so dass die diffus reflektierte Strahlung in einem Azimutwinkel von 120° gebündelt werden kann. Dieser Winkel ermöglicht eine maximale Ausbeute an diffus gestreuter

---

Strahlung und vermindert den Anteil der gerichteten Strahlung. Da die Anordnung der Ellipsoidspiegel an die Armhaltung einer Gottesanbeterin erinnert, wird das Spiegelsystem Praying Mantis™ System genannt.

Der Strahlengang des IR-Strahls verläuft dabei wie folgt: die eintretende Strahlung wird über die Planspiegel M1 und M2 auf den Ellipsoidspiegel M3 geleitet. An diesem Spiegel wird die Strahlung gebündelt und auf die zu untersuchende Probe fokussiert. Die von der Probe diffus reflektierte Strahlung wird über den zweiten Parabolspiegel M4 aufgefangen und anschließend über die Spiegel M5 und M6 in den Detektorraum geleitet.

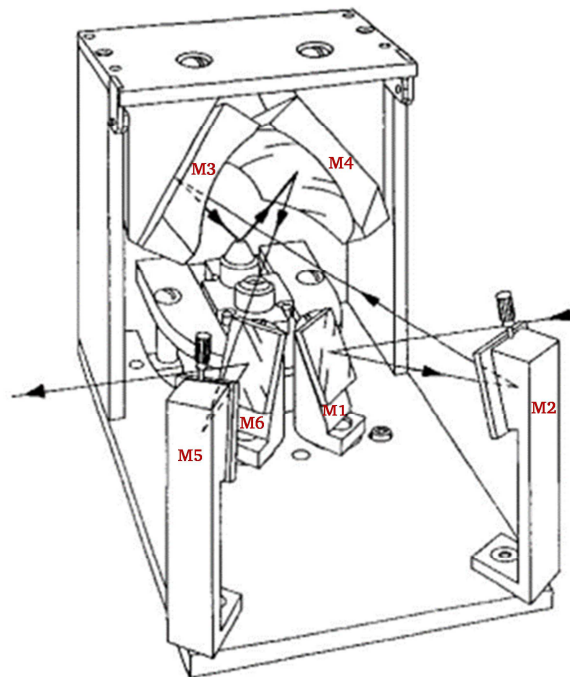


Abb. 4-3: Praying Mantis™ Spiegelsystem [Har], (M: mirror).

Der Detektor ist ebenfalls im externen Probenraum des Spektrometers untergebracht und dient der Analyse der diffus reflektierten Strahlung. Es handelt sich hierbei um einen MCT-Detektor (mercury cadmium telluride), der aus einer Legierung der Elemente Quecksilber, Cadmium und Tellur besteht. Durch die eintreffende Strahlung werden in dem photoelektrischen Halbleiter Ladungsträger freigesetzt, die eine Spannung erzeugen, die proportional zur Strahlungsintensität ist. Der Detektor weist eine hohe Empfindlichkeit auf, was eine notwendige Voraussetzung für die Aufnahme von DRIFT-Spektren darstellt, da die Intensität der ankommenden Strahlung sehr gering ist. Um die hohe Empfindlichkeit zu gewährleisten, muss der Detektor mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, was zusätzlich das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis verbessert [Gau2003, Smi2011].

---

Um DRIFT-Spektren von pulverförmigen Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen aufzunehmen, wurde im Arbeitskreis eine Reaktormesszelle entwickelt, die es ermöglicht Proben sowohl bei verschiedenen Temperaturen als auch bei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen zu untersuchen. Eine detaillierte Beschreibung der Zelle ist der Literatur zu entnehmen [Kra2000]. Die Zelle ist von ihrer Geometrie her so gefertigt, dass sie im externen Probenraum, im Praying Mantis™ Spiegelsystem Platz findet.

Die Katalysatorprobe befindet sich in einem aus Edelstahl gefertigten Probentöpfchen, das auf einem beheizbaren Probenstempel sitzt (Abb. 4-4). Das Töpfchen besitzt zwei gegenüberliegende, kreisrunde Vertiefungen. In die Eine wird die Probe in die Andere das Referenzmaterial gefüllt. In beiden Vertiefungen ist das Töpfchen an einer Stelle ganz durchbohrt, so dass das Reaktionsgas durch die Löcher strömen kann. Damit die Pulver nicht in die Gasleitungen gelangen wird das Loch mit einem Glasfilterpapier abgedeckt. Die Dosierung der Gase geschieht über Anschlüsse im Unterboden durch die in Kapitel 4.3.3 beschriebene Gasversorgung.

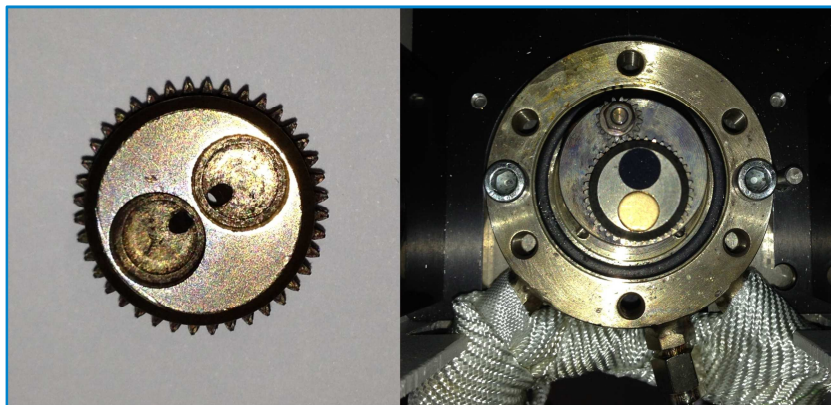


Abb. 4-4: Aus Edelstahl gefertigtes DRIFTS-Probentöpfchen. **Links:** Unbefüllt. **Rechts:** Mit Probe und Referenzmaterial befüllt und in Probenstempel eingesetzt.

Über eine mit einem Schrittmotor verbundene Welle, kann das Probentöpfchen um 180° gedreht werden. So kann bei *In-situ*-Messungen abwechselnd die Probe oder die Referenz in den Strahlengang gebracht werden. Des Weiteren sitzen im Stempel zwei Heizpatronen, die eine Aufnahme der Spektren bei bis zu 300 °C ermöglichen.



---

Für *In-situ*-Messungen ist es wichtig, dass um den Katalysator herum eine definierte Gasatmosphäre und Temperatur herrschen. Dazu dient eine Haube, die mit dem Unterbau verschraubt wird und die Reaktormesszelle (Abb. 4-5) abdichtet. Die Haube besteht aus einem wassergekühlten Doppelmantel. Dies verhindert eine Überhitzung der Spiegel durch den beheizten Probenstempel. Durch zwei eingedichtete Zinkselenidfenster kann die IR-Strahlung in die Messzelle eindringen bzw. die diffus reflektierte Strahlung die Zelle verlassen. In eine dritte Öffnung der Haube kann entweder ein Sichtfenster platziert, oder ein Thermoelement eingeschraubt werden, das Temperaturmessungen in der Schüttung ermöglicht.

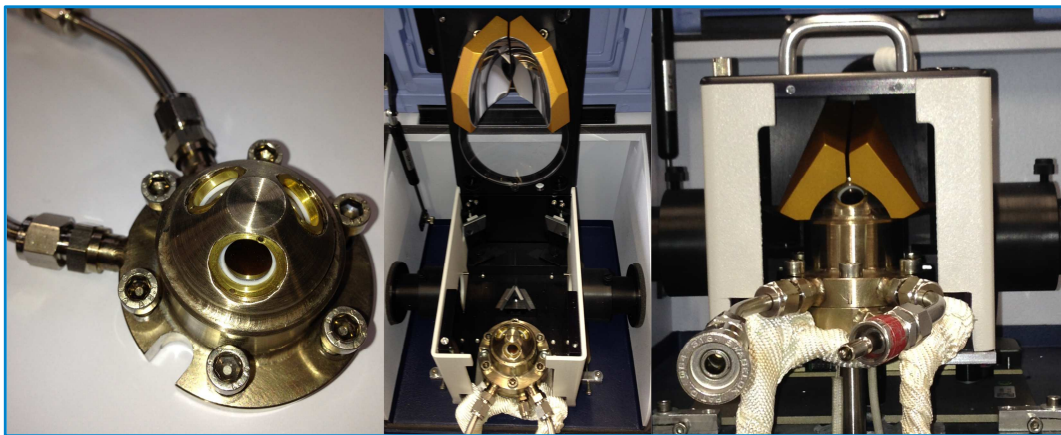


Abb. 4-5: **Links:** Haube der Reaktormesszelle. **Mitte:** Haube mit Unterbau verschraubt bei geöffnetem Spiegelsystem. **Rechts:** Bei geschlossenem Spiegelsystem.

### 4.3.3. Gasversorgungsmodul des Spektrometers

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine mobile Gasversorgung für das oben beschriebene Spektrometer aufgebaut. Diese ermöglicht es die Katalysatoren unter dem Einfluss verschiedener Reaktionsgase zu untersuchen.

Die Dosierung der gasförmigen Komponenten Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff erfolgt mit Hilfe von Massendurchflussreglern (Bronkhorst). Insgesamt sind sechs Stück im Gasversorgungsmodul untergebracht. Drei der sechs MFCs dienen der Dosierung von Inertgas, in diesem Fall Stickstoff. Die ersten beiden versorgen die Sättiger mit einem definierten Volumenstrom. Der dritte Stickstoff-MFC wird für den Zumischstrom verwendet. Des Weiteren sind zwei Sauerstoff- und ein Wasserstoff-Massendurchflussregler vorhanden.

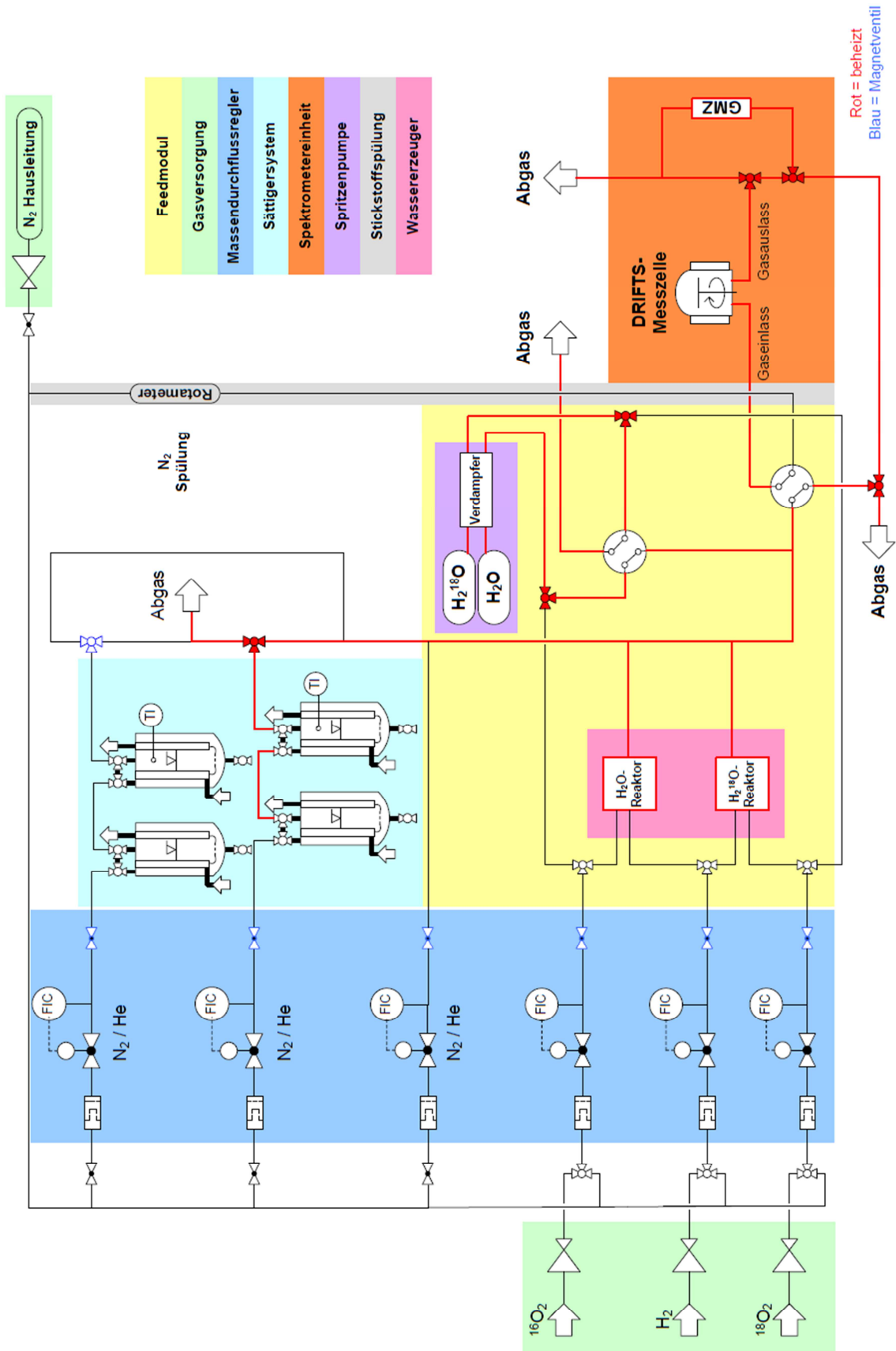


Abb. 4-6: Fließbild der Spektrometergasversorgung.



Alle Durchflussregler treten in Kombination mit einem Filter und einem elektrisch geregelten Magnetventil auf. Der Filter sitzt vor dem Regler um eventuelle feste Verunreinigungen abzufangen. Um die MFCs vor aggressiven Medien aus der Gasphase zu schützen, ist jedem Regler ein Magnetventil nachgeschaltet. Wird über den MFC keine Gas gefördert ( $\dot{V} = 0 \text{ mL min}^{-1}$ ), so wird kein Strom auf das Ventil gegeben und es bleibt geschlossen. Fördert der Durchflussregler jedoch eine von Null verschiedene Menge Gas, fließt Strom durch das Magnetventil und es öffnet sich.

Zur Dosierung der flüssigen Komponenten Acrolein und Acrylsäure werden Sättiger eingesetzt. Zwei solcher Sättigersysteme sind in der Gasversorgung integriert. Ihre Funktionsweise ist in folgender Literatur [Feh2000, Kun2003] ausführlich beschrieben und soll hier nur kurz erläutert werden.

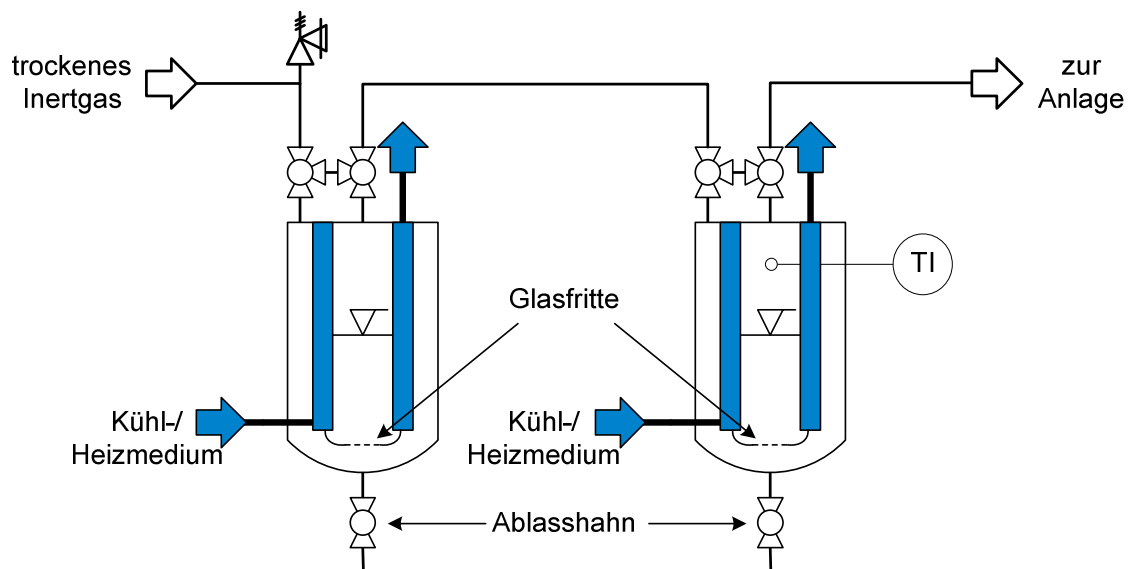


Abb. 4-7: Schematischer Aufbau des zweistufigen Sättigersystems.

Das verwendete zweistufige Sättigersystem (Abb. 4-7) besteht aus zwei in Reihe geschalteten Glassättigern, die mittels Kühl- bzw. Heizmedium temperiert werden. Über die Einstellung der Sättigertemperatur und Variation des durchgeleiteten Inertgasstroms kann die Konzentration der Flüssigkomponente in einem weiten Bereich variiert werden. Nach jedem der zwei Sättigersysteme ist ein Drei-Wege-Ventil eingebaut, über welches der beladene Inertgasstrom entweder ins Abgas oder zur Anlage geleitet werden kann.

Die Dosierung von Wasser kann entweder über Sättiger oder aber über die Totaloxidation von Wasserstoff erfolgen. Dazu sind zwei Wassererzeuger in der Gasversorgung eingebaut. Einer

---

dient der Dosierung von  $\text{H}_2\text{O}$ , der andere der von  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . Sauerstoff und Wasserstoff werden dabei im gewünschten Verhältnis bei  $280\text{ }^\circ\text{C}$  über  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Shimadzu) geleitet. Der Katalysator sitzt in einem  $\frac{1}{4}$ "-Rohr, dieses befindet sich in einem Aluminiumheizblock und wird über eine eingebaute Heizpatrone beheizt. Dies erlaubt eine genaue und weit gefächerte Variation der Wasserkonzentration.

Für zukünftige Isotopenaustauschexperimente in der DRIFTS-Reaktormesszelle besteht die Möglichkeit eine Doppelspritzenpumpe (Kapitel 4.3.4) zu implementieren, die über ein 4-Wege-Ventil mit der Feedzufuhr verbunden ist. So können beispielsweise Austauschexperimente zwischen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , oder auch  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  realisiert werden. Soll der Tausch nicht zwischen Isotopen des Wassers erfolgen, sondern zwischen Sauerstoffisotopomeren, dann kann dies auch über den 4-Wege-Hahn erfolgen. Anstatt zwischen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  erfolgt der Austausch dann zwischen  $\text{O}_2$  und  $^{18}\text{O}_2$ . Die beiden Sauerstoffspezies werden in diesem Fall über die Massendurchflussregler mit dem 4-Wege-Ventil zudosiert.

Die DRIFTS-Reaktormesszelle kann über ein zweites 4-Wege-Ventil entweder mit einem Spülgasstrom oder mit Reaktionsgas versorgt werden. Als Spülgas wird Stickstoff eingesetzt, welcher über einen Schwebekörperdurchflussmesser mit einem konstanten Fluss von  $100\text{ mL min}^{-1}$  dosiert wird. Der Gasstrom, der nicht zur DRIFTS-Zelle geht, kann über einen 3-Wege-Hahn entweder ins Abgas oder zur Gasmesszelle (GMZ) geleitet werden. Dies bietet die Möglichkeit die Gaszusammensetzung des Feeds auch unabhängig von der Gegenwart eines Katalysators zu untersuchen. Eine weitere Option die Gasmesszelle zu beschicken bietet das „Abgas“ der DRIFTS-Messzelle. Das aus der Reaktormesszelle austretende Gas kann in die GMZ geleitet und dort analysiert werden. Auf diesem Weg können zum Beispiel die bei einer Reaktion auftretenden Produkte direkt untersucht werden. Gleichzeitig besteht die Möglichkeit Oberflächenspezies, die sich auf dem Katalysator ausbilden, in der DRIFTS-Zelle zu beobachten.

Die Gesamtsteuerung der Massendurchflussregler, Magnetventile, Heizpatronen und Begleitheizungen erfolgt über die Prozesssteuerungssoftware LabVIEW (National Instruments). Die Software FlowDDE (Bronkhorst) ermöglicht die Kommunikation zwischen LabVIEW und den MFCs. Die Magnetventile und Thermoelemente werden über das Programm TwinCAT (Beckhoff) angesteuert, welches über einen Buskoppler die Verbindung zur Anlagensteuerung darstellt.

#### 4.3.4. Kinetikapparatur

Die Durchführung der transienten Experimente erfolgte an einer kontinuierlichen Laboranlage. Eine ausführliche Beschreibung der Anlage ist bereits in folgender Literatur zu finden [Böh1997, Feh2000, Kun2003, Ott2004, Jek2012b]. Die Hauptkomponenten der Kinetikapparatur stellen die Gasversorgung, der Rohrreaktor und die online Analytik dar. Abb. 4-8 zeigt den schematischen Aufbau der Anlage.

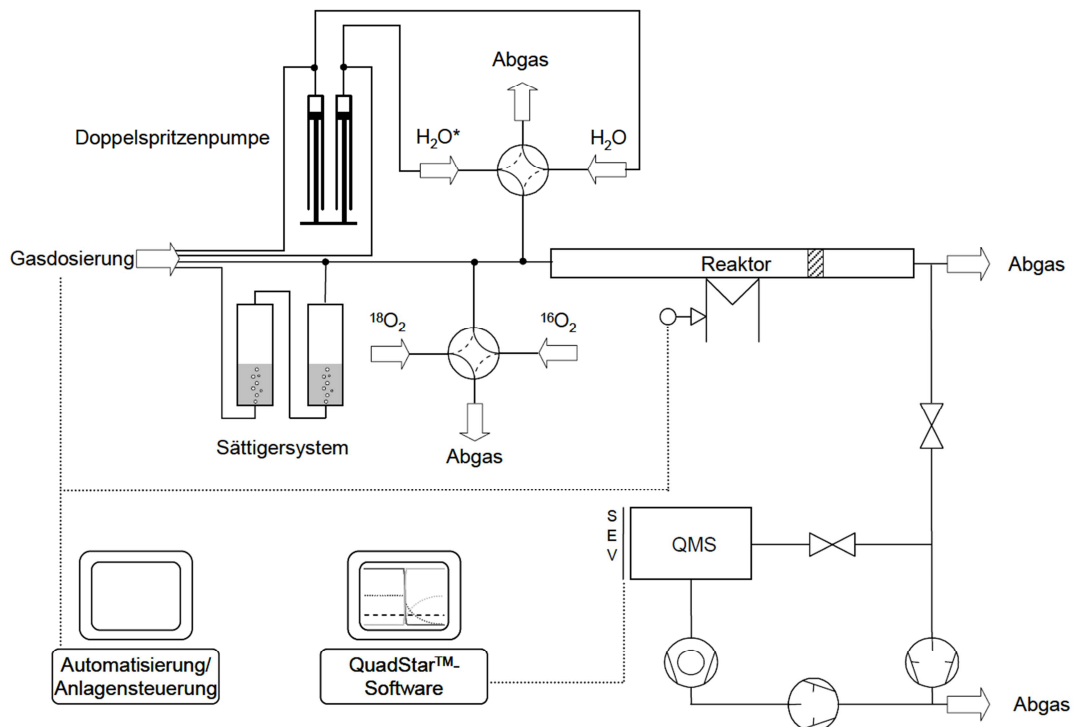


Abb. 4-8: Schematischer Aufbau der Kinetikapparatur [End2009].

Für eine flexible Gasversorgung sorgt eine Anordnung aus sechs Massendurchflussreglern (Fa. Bronkhorst), einem Schwebekörperdurchflussmesser und einer Vielzahl an Dreiwegehähnen, Absperrhähnen und Ventilen. Die Bereitstellung der gasförmigen Komponenten Helium, Sauerstoff und Wasserstoff erfolgt mittels handelsüblicher Gasflaschen. Die flüssigen Komponenten Acrolein und Acrylsäure werden über ein zweistufiges Sättigersystem in die Gasphase überführt (Abb. 4-7). Im Rahmen der TPReaktions-Experimente wurde Wasser über einen Wassererzeuger (Kapitel 6.1) dosiert.

Für die SSITKA-Messungen mit isotopenmarkiertem Wasser wurde eine Doppelspritzenpumpe eingesetzt. Die Spritzenpumpe ist aus zwei nebeneinander angeordneten Kolben aufgebaut, in welchen ein Stempel ( $d = 2 \text{ mm}$ ) über einen Schrittmotor nach oben gefördert wird. In dem einen Kolben wird  $\text{H}_2\text{O}$  und in dem anderen  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  gefördert. Am oberen Ende der Zylinder

sitzt eine Verdampfereinheit, die aus zwei separaten Verdampfern besteht. Die Flüssigkeiten aus den beiden Kolben werden gleichzeitig über zwei 1/16" Kapillaren in die Verdampfer geleitet, wo sie zeitgleich auf eine Metallfritte treffen. Dort werden sie verdampft und von einem Trägergasstrom mitgenommen. Die Trägergasströme werden über zwei verschiedene MFC's eingestellt. So ist es möglich beide Isotopen konstant mit gleicher Konzentration zu dosieren und erlaubt zudem ein schnelles Umschalten zwischen den zwei Komponenten.

Nach der Verdampfereinheit sitzt ein 4-Wege-Hahn, über welchen entweder  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  auf die Anlage dosiert wird. Durch ein Drehen des Hahns kann auf diesem Weg der Sprung von Wasser auf das isotope markierte Pendant erfolgen.

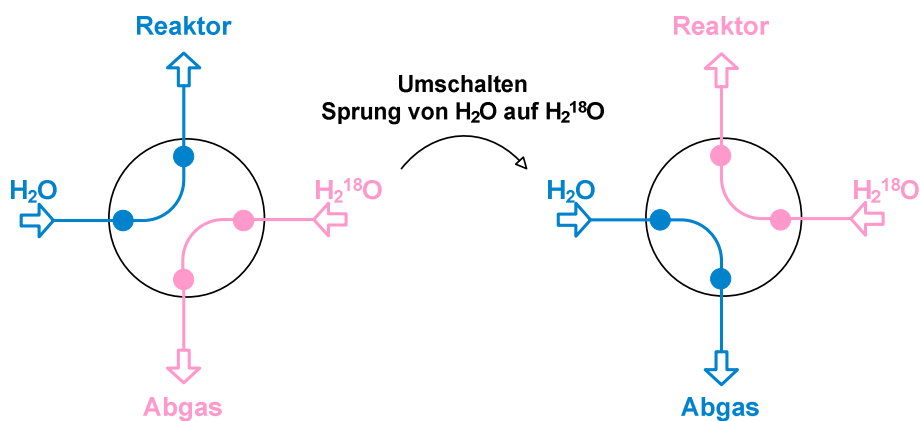


Abb. 4-9: Verschiedene Stellungen des 4-Wege-Ventils für eine  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA. **Links:**  $\text{H}_2\text{O}$  wird über den Reaktor dosiert. **Rechts:**  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  wird über den Reaktor dosiert.

Der elektrisch beheizte Ofen der Mikroreaktionsapparatur besteht aus einem Aluminiumgehäuse, in dem sich eine mit Heizdraht umwickelte Keramikhülse befindet. Auf diesem Weg können Heizraten mit variabler Steigung als auch konstanter Reaktortemperatur realisiert werden. Am Boden des Ofens ist ein elektrisch betriebener Propeller angebracht, der für eine kontinuierliche Luftzirkulation sorgt und somit die Ausbildung eines Temperaturgradienten verhindert. Die Reaktorkühlung erfolgt mittels Kaltgaseinspeisung direkt in den Ofeninnenraum sowie mit VE-Wasser, das eine Kühlschlange im Ofenmantel versorgt. In Abb. 4-10 sind der Ofenraum, die Kühlung und der Reaktor dargestellt.

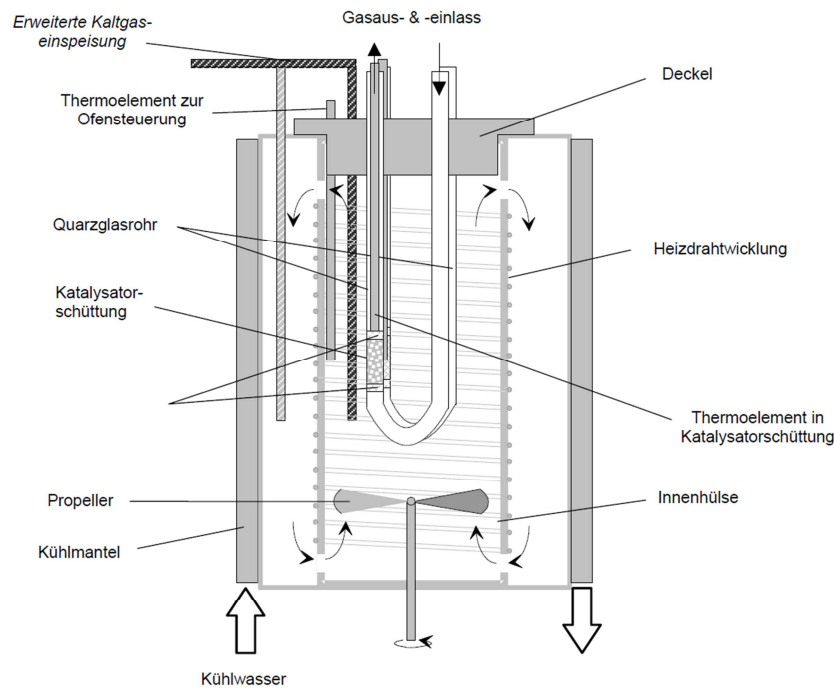


Abb. 4-10: Schematische Darstellung des Ofenraums mit Kühlung und Reaktor [Kam2007].

Die Steuerung einzelner Anlagenteile wie Massendurchflussregler, Ofenheizung, Ventile und Begleitheizungen wird durch einen mit AD/DA-Wandler ausgestatteten Rechner realisiert. Das dazugehörige Steuerprogramm basiert auf der Software Visual Designer<sup>®</sup> und erlaubt eine Überwachung der programmierten Versuchsabläufe.

Das aus dem Reaktor austretende Reaktionsgas wird über ein Quadrupol-Massenspektrometer (Typ GAM 400 der Fa. InProcess) detektiert und analysiert. Das Gerät verfügt über ein Einlasssystem (Quarzglaskapillare), das bis auf 200 °C beheizt werden kann, eine Crossbeam-Ionenquelle und einen SEV-Detektor. Über die Software QuadStar 32-bit<sup>®</sup> kann das Massenspektrometer angesteuert und die Ionenströme, Reaktortemperatur und der Druck erfasst werden.

---

## 4.4. Versuchsdurchführung

### 4.4.1. DRIFTS-Messungen

Zur spektroskopischen Vermessung der Katalysatoren wurden diese in das oben beschriebene Probenöpfchen der DRIFTS-Reaktormesszelle gefüllt. Das Pulver wird dabei mit einem Spatel so bearbeitet, dass eine ebene, jedoch nicht vollkommen glatte Oberfläche entsteht. In die andere Vertiefung der Probenkammer wird ein Goldvollkörper eingesetzt, der als Referenzmaterial dient. Damit auch bei der Goldreferenz keine glatte, spiegelnde Oberfläche vorliegt, wurde diese mittels einer Sandstrahlbehandlung aufgeraut. Vor Aufnahme der Spektren erfolgt eine Vorbehandlung in der DRIFTS-Messzelle, um einen reproduzierbaren Ausgangszustand zu erreichen. Die Probe wird dabei für eineinhalb Stunden bei 300 °C mit 10 Vol.-% Sauerstoff in Stickstoff voroxidiert. Der Gesamtvolumenstrom beträgt bei allen Messungen 100 mL min<sup>-1</sup>. Zur genauen Detektion der Oberflächenadsorbate wird vor jeder Messung ein Hintergrundspektrum auf der Referenz aufgenommen, um so den Gasphasenbeitrag zu eliminieren.

Alle Spektren werden mit einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> in einem Wellenzahlenbereich von 5500 – 550 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Jedes Spektrum besteht dabei aus 500 akkumulierten Einzelscans.

### 4.4.2. Temperaturprogrammierte Reaktionen

Die im Rahmen der vorliegenden Dissertation durchgeführten kinetischen Untersuchungen der Katalysatoren wurden mittels temperaturprogrammierten Reaktionen realisiert.

Hinter der temperaturprogrammierten Reaktion verbirgt sich eine instationäre Kinetikmethode, bei der die katalytische Performance eines Systems in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht werden kann.

Für diese Untersuchungen wird eine definierte Menge an Katalysator eingewogen, in der Regel 50 mg, und in einen Quarzglasreaktor überführt. Die Katalysatorschüttung wird dabei zwischen zwei Glaswollepropfen fixiert. Zur Temperaturkontrolle dient ein Thermoelement, das in der Schüttung platziert wird. Der Gesamtvolumenstrom beträgt 20 mL min<sup>-1</sup>, wobei Helium als Trägergas verwendet wird.

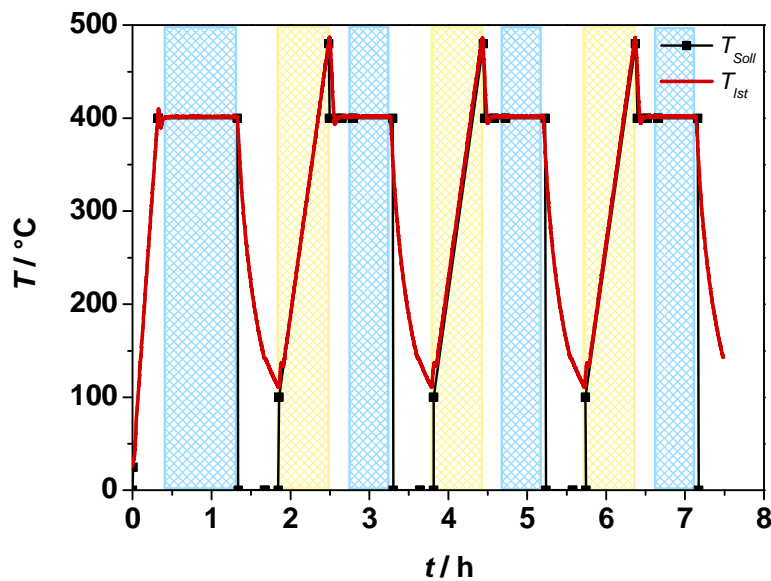


Abb. 4-11: Temperaturverlauf einer TPReaktion. Die Gasphasenzusammensetzung der einzelnen Abschnitte ist farblich gekennzeichnet. Blau: 10 Vol.-% O<sub>2</sub>, Gelb: 5 Vol.-% Acr, 10 Vol.-% O<sub>2</sub> (7 Vol.-% H<sub>2</sub>O).

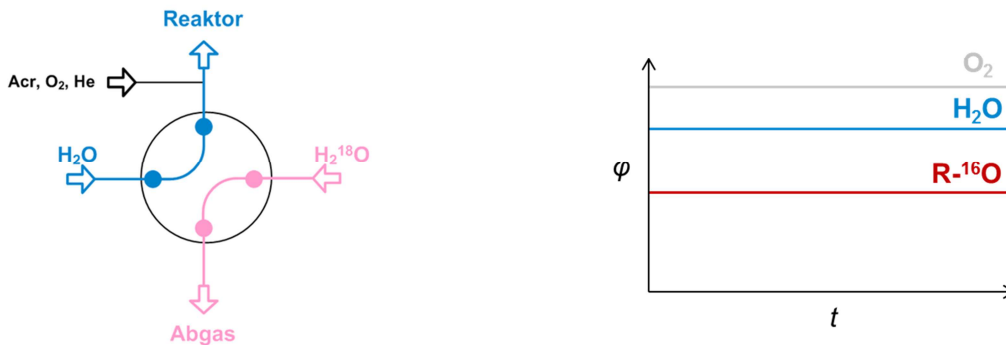
Im Vorfeld, um einen reproduzierbaren Ausgangszustand zu erreichen, wird der Katalysator einer oxidativen Vorbehandlung unterzogen. Dabei wird die Probe unter Inertgas auf 400 °C aufgeheizt und anschließend mit 10 Vol.-% Sauerstoff oxidiert. Anschließend erfolgt ein Abkühlen der Probe unter Inertgas auf ca. 140 °C. Dem schließt sich eine zehninütige Vorlaufphase an, welcher die eigentliche temperaturprogrammierte Reaktion folgt. Dabei wird die Probe mit einer Heizrate von 10 K min<sup>-1</sup> auf eine Temperatur von 480 °C gebracht. Sowohl bei der Vorlaufphase als auch bei der Temperaturrampe setzt sich der Feed aus 5 Vol.-% Acrolein und 10 Vol.-% Sauerstoff zusammen. Im Falle einer Messung mit Wasser enthält der Feed zusätzlich 7 Vol.-% Wasser. Nach Beendigung der Rampe wird die Probe unter Helium auf 400 °C abgekühlt und 30 Minuten mit 10 Vol.-% Sauerstoff reoxidiert. Nach einem weiteren Abkühlen auf ca. 140 °C ist der erste Zyklus abgeschlossen. Um Prozesse wie Aktivierung, Desaktivierung und Alterung des Katalysators erfassen zu können, werden bei einer vollständigen TPReaktion drei Zyklen hintereinander durchlaufen.

#### 4.4.3. Isotopenaustauschexperimente mit H<sub>2</sub><sup>18</sup>O

Für die transienten Isotopenaustauschexperimente wurden 50 mg des Katalysators in einen U-Rohr-Quarzglasreaktor überführt und in der in Kapitel 4.3.4 beschriebenen Kinetikapparatur vermessen. Bei einer SSITKA wird nun unter stationären Bedingungen eines der

Edukte, in diesem Fall  $\text{H}_2\text{O}$ , sprunghaft gegen sein Isotop ausgetauscht (Abb. 4-12). Die resultierende Antwort des Systems liefert dabei Ergebnisse über Relaxationszeiten, Isotopenverteilungen, Sauerstoffausbauraten u.v.m..

### 1) stationär Einfahren



### 2) Isotopenaustausch (SSITKA)

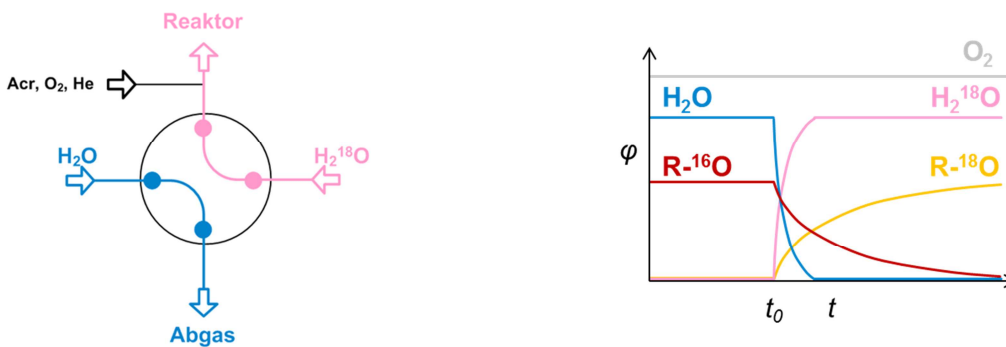


Abb. 4-12: Schematische Darstellung der SSITKA. Links: Stellung des 4-Wege-Ventils, über das zwischen unmarkiertem und markiertem Wasser umgeschaltet werden kann. Rechts: Schematische Darstellung des Konzentrationsprofils am Reaktorausgang.

Entsprechend dem in Kapitel 4.4.2 vorgestellten Temperaturprogramm, werden die Katalysatoren eingefahren. Hintereinander werden zwei Reaktionszyklen mit einer Feedzusammensetzung von 5 Vol.-% Acrolein, 10 Vol.-% Sauerstoff und 1 - 8,5 Vol.-% Wasser (SSITKA mit Wasserkonzentrationsvariation) bzw. 2,5 - 10 Vol.-% Acrolein, 10 Vol.-% Sauerstoff und 7 Vol.-% Wasser (SSITKA mit Acroleinkonzentrationsvariation) durchlaufen. Die Wasser- bzw. Acroleinmenge hängt dabei von der Konzentration ab, bei der der Isotopenaustausch stattfinden soll. Der dritte Zyklus wird durch eine mehrstündige Vorlaufphase ersetzt. Der Katalysator wird hierfür unter Reaktionsgas bei der ersten SSITKA-Temperatur eingefahren, bis das System stationäre Bedingungen erreicht hat. Im Anschluss an die stationäre Einlaufphase beginnt die Datenaufnahme. Nach 10 Minuten wird die Wasserzufuhr sprunghaft für 15 Minuten auf  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  umgeschaltet. Danach erfolgt der



---

Rücksprung auf H<sub>2</sub>O und nach weiteren 15 Minuten die Beendigung der Datenaufnahme. Anschließend wird die nächste Temperatur eingestellt und wieder bis zur Stationarität gewartet, bis erneut die Datenaufnahme erfolgen kann.

In der vorliegenden Arbeit wurden Isotopentauschexperimente bei verschiedenen Temperaturen (100, 190, 225, 250, 300 °C) und Wasserkonzentrationen von 1 – 8,5 Vol.-% durchgeführt. Im Nichtreaktionsbereich (100, 120, 140, 160 °C) wurden zudem H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKAs mit konstantem Wasseranteil, jedoch unterschiedlichen Acroleinkonzentrationen (2,5, 5 und 10 Vol.-% Acrolein) realisiert.

---

## 5. Grundlagen der Auswertung

---

### 5.1. Umsatz, Selektivität und Ausbeute

Wird die Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure betrachtet, so gelten für die Kenngrößen Umsatz, Selektivität und Ausbeute folgende Beziehungen:

$$U_{Acr} = \frac{\dot{n}_{Acr}^{ein} - \dot{n}_{Acr}^{aus}}{\dot{n}_{Acr}^{ein}} \quad 5 - 1$$

$$S_{AA} = \frac{\dot{n}_{AA}^{aus} - \dot{n}_{AA}^{ein}}{\dot{n}_{Acr}^{ein} - \dot{n}_{Acr}^{aus}} \cdot \frac{|v_{Acr}|}{|v_{AA}|} \quad 5 - 2$$

$$A_{AA} = S_{AA} \cdot U_{Acr} = \frac{\dot{n}_{AA}^{aus} - \dot{n}_{AA}^{ein}}{\dot{n}_{Acr}^{ein}} \cdot \frac{|v_{Acr}|}{|v_{AA}|} \quad 5 - 3$$

$U_{Acr}$ : Umsatz an Acrolein

$S_{AA}$ : Selektivität bzgl. Acrylsäure

$A_{AA}$ : Ausbeute an Acrylsäure

$\dot{n}_i$ : Stoffmengenstrom der Komponente  $i$  am Reaktoreingang (Index „ein“) bzw. am Rektorausgang (Index „aus“)

$v_i$ : Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente  $i$

Unter der Annahme, dass die Stoffmengenströme über das ideale Gasgesetz beschrieben werden können, kann anstatt ihrer auch mit Volumenströmen weitergearbeitet werden. Da es sich bei der Selektivoxidation von Acrolein um eine nichtvolumenbeständige Reaktion handelt, muss ein Volumenkorrekturfaktor  $F$  eingeführt werden, der die Änderung des Gesamtstoffmengenstroms berücksichtigt. Durch folgende Umsetzungen von Acrolein kann es zu einer Veränderung des Gesamtstoffmengenstroms kommen: Die selektive Oxidation zu Acrylsäure verringert den Stoffmengenstrom um 1 Mol pro 2 Mol gebildeter Säure:



Über die Totaloxidation zu Kohlenstoffdioxid bzw. Kohlenstoffmonoxid und Wasser werden die Stoffmengen wie folgt erhöht:



Da für die betrachteten Reaktionen die Summe der stöchiometrischen Koeffizienten ungleich null ist ( $\sum v_i \neq 0$ ), muss für die weiteren Berechnungen berücksichtigt werden, dass die

Umsetzungen nicht volumenkonstant verlaufen. Der benötigte Volumenkorrekturfaktor wird dabei über das Verhältnis des Gesamtvolumenstroms zwischen Reaktoreingang und Reaktorausgang beschrieben:

$$F = \frac{\dot{V}_{ges}^{aus}}{\dot{V}_{ges}^{ein}} \quad 5 - 7$$

$F$ : Volumenkorrekturfaktor

$\dot{V}_{ges}$ : Gesamtvolumenstrom am Reaktoreingang (Index „ein“) bzw. am Reaktorausgang (Index „aus“)

Da der Inertgasstrom volumenbeständig ist und nicht von der Reaktion beeinflusst wird, kann über die Komponente Helium die Berechnung des Volumenkorrekturfaktors erfolgen.

$$\dot{V}_{He} = \dot{V}_{He}^{ein} = \dot{V}_{He}^{aus} \quad 5 - 8$$

$$\dot{V}_{He} = \dot{V}_{ges}^{ein} \cdot \varphi_{He}^{ein} = \dot{V}_{ges}^{aus} \cdot \varphi_{He}^{aus} \quad 5 - 9$$

$$\dot{V}_{ges}^{ein} = \frac{\dot{V}_{He}}{\varphi_{He}^{ein}} \quad \text{bzw.} \quad \dot{V}_{ges}^{aus} = \frac{\dot{V}_{He}}{\varphi_{He}^{aus}} \quad 5 - 10$$

$\dot{V}_{He}$ : Volumenstrom am Reaktoreingang (Index „ein“) bzw. am Reaktorausgang (Index „aus“)

$\dot{V}_{ges}$ : Gesamtvolumenstrom am Reaktoreingang (Index „ein“) bzw. am Reaktorausgang (Index „aus“)

$\varphi_{He}$ : Volumenanteil von Helium am Reaktoreingang (Index „ein“) bzw. am Reaktorausgang (Index „aus“)

Unter Verwendung von Gleichung 5-7 und Gleichung 5-10 kann der Volumenkorrekturfaktor über die Volumenanteile von Helium im Ein- und Ausgangsstrom berechnet werden:

$$F = \frac{\varphi_{He}^{ein}}{\varphi_{He}^{aus}} \quad 5 - 11$$

$F$ : Volumenkorrekturfaktor

$\varphi_{He}$ : Volumenanteil von Helium am Reaktoreingang (Index „ein“) bzw. am Reaktorausgang (Index „aus“)

Über diesen Zusammenhang und der Berücksichtigung der Volumenanteile der einzelnen Komponenten ergeben sich folgende Beziehungen für die Kenngrößen Umsatz, Selektivität und Ausbeute:

$$U_{Acr} = 1 - \frac{\varphi_{Acr}^{aus}}{\varphi_{Acr}^{ein}} \cdot F \quad 5 - 12$$

$$S_{AA} = \frac{\varphi_{AA}^{aus} \cdot F - \varphi_{AA}^{ein}}{\varphi_{Acr}^{ein} - \varphi_{Acr}^{aus} \cdot F} \quad 5 - 13$$

$$A_{AA} = \frac{\varphi_{AA}^{aus} \cdot F - \varphi_{AA}^{ein}}{\varphi_{Acr}^{ein}} \quad 5 - 14$$

- $U_{Acr}$ : Umsatz an Acrolein  
 $S_{AA}$ : Selektivität bzgl. Acrylsäure  
 $A_{AA}$ : Ausbeute an Acrylsäure  
 $\varphi_i$ : Volumenanteil der Komponente  $i$  am Reaktoreingang (Index „ein“) bzw. am Reaktorausgang (Index „aus“)  
 $F$ : Volumenkorrekturfaktor

Die zur Berechnung notwendigen Volumenanteile wurden massenspektrometrisch ermittelt. Die Volumenanteile am Reaktoreingang wurden durch das arithmetische Mittel der ersten 30 Messwerte einer TPReaktion erhalten, da in diesem Temperaturbereich noch keine Umsetzung von Acrolein stattfindet.

## 5.2. Markierungsgrad

Für die Auswertung der Isotopenaustauschexperimente (SSITKA) ist die Isotopenverteilung eine weitere wichtige Größe, die mitunter wertvolle Informationen liefert. Sie stellt dabei den Grad der Markierung nach einer bestimmten Zeit dar, nachdem eine Komponente des Feeds sprunghaft gegen eines ihrer Isotopologen ausgetauscht wurde. Bei einem Austausch von  $H_2^{16}O$  gegen  $H_2^{18}O$  werden die  $^{18}O$ -markierten Komponenten ins Verhältnis mit allen Isotopologen einer Komponente gesetzt. Die Markierungsgrade für die Stoffe Acrolein, Acrylsäure, Kohlenstoffmonooxid und Kohlenstoffdioxid sind den Gleichungen 5-15 bis 5-18 zu entnehmen.

$$\frac{{}^{18}O_{Acr}}{O_{Acr}^{ges}} = \frac{\varphi^{18}_{Acr}}{\varphi^{16}_{Acr} + \varphi^{18}_{Acr}} \quad 5 - 15$$

$$\frac{{}^{18}O_{AA}}{O_{AA}^{ges}} = \frac{2 \varphi^{1818}_{AA} + \varphi^{1618}_{AA}}{2 (\varphi^{1616}_{AA} + \varphi^{1618}_{AA} + \varphi^{1818}_{AA})} \quad 5 - 16$$

$$\frac{{}^{18}O_{CO}}{O_{CO}^{ges}} = \frac{\varphi^{18}_{CO}}{\varphi^{16}_{CO} + \varphi^{18}_{CO}} \quad 5 - 17$$

$$\frac{{}^{18}O_{CO_2}}{O_{CO_2}^{ges}} = \frac{2 \varphi^{1818}_{CO_2} + \varphi^{1618}_{CO_2}}{2 (\varphi^{1616}_{CO_2} + \varphi^{1618}_{CO_2} + \varphi^{1818}_{CO_2})} \quad 5 - 18$$

$\frac{^{18}O_{Acr}}{O_{Acr}^{ges}}$ : Markierungsgrad der Komponente  $i$   
 $\varphi_i$ : Volumenanteil der Komponente  $i$  im Eingangsstrom

Der Markierungsgrad kann Werte zwischen null und eins annehmen. Des Weiteren liefert er Informationen, die zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus beitragen.

### 5.3. Ausgebaute Sauerstoffmenge

Eine weitere wichtige Kenngröße, die mit Hilfe der SSITKA-Messungen erhalten werden kann, ist die aus dem Katalysator ausgebaute Menge an Sauerstoff. Bei der betrachteten Umsetzung von Acrolein stellt der Katalysator eine gewisse Menge an Sauerstoff zur Verfügung, die am Reaktionsgeschehen beteiligt ist. Die ausgebaute Sauerstoffmenge stellt dabei eine Größe dar, mit deren Hilfe sich abschätzen lässt, in welchem Maße es während der Reaktion zu einem Austausch von Sauerstoff kommt. Über die Bilanzierung der Stoffmengenströme an  $^{16}O$  (in  $^{16}Acr$  und  $^{16}O_2$ ), die während der  $H_2^{18}O$ -Dosierung in den Reaktor eingespeist werden und der Stoffmengenströme an  $^{16}O$  die den Reaktor wieder verlassen, kann die Berechnung der vom Katalysator bereitgestellten Menge an unmarkiertem Sauerstoff erfolgen:

$$\dot{n}_{^{16}O}^{ein} = \frac{p\dot{V}_{ein}}{RT} (\varphi_{^{16}Acr}^{ein} + 2\varphi_{^{16}O_2}^{ein}) \quad 5 - 19$$

$$\dot{n}_{^{16}O}^{aus} = \frac{p\dot{V}_{aus}}{RT} \left( \begin{array}{l} \varphi_{^{16}Acr}^{aus} + 2\varphi_{^{16}O_2}^{aus} + 2\varphi_{^{16}^{16}AA}^{aus} + \varphi_{^{16}^{18}AA}^{aus} \\ + 2\varphi_{C^{16}^{16}O_2}^{aus} + \varphi_{C^{16}^{18}O_2}^{aus} + \varphi_{C^{16}O}^{aus} + \varphi_{H_2^{16}O}^{aus} \end{array} \right) \quad 5 - 20$$

$$n_{^{16}O}^{ausgebaut} = \int_{t_0}^{t_0+15 \text{ min}} \dot{n}_{^{16}O}^{ausgetauscht} dt \quad 5 - 21$$

$\dot{n}_{^{16}O}$ : Stoffmengenstrom an  $^{16}O$  am Reaktoreingang (Index „ein“) bzw. am Reaktorausgang (Index „aus“)  
 $p$ : Druck  
 $\dot{V}$ : Gesamtvolumenstrom am Reaktoreingang (Index „ein“) bzw. am Reaktorausgang (Index „aus“)  
 $R$ : universelle Gaskonstante  
 $T$ : Temperatur  
 $\varphi_i$ : Volumenanteil der Komponente  $i$  am Reaktoreingang (Index „ein“) bzw. am Reaktorausgang (Index „aus“)  
 $n_{^{16}O}^{ausgebaut}$ : aus dem Katalysator ausgebaute Stoffmenge an  $^{16}O$   
 $\dot{n}_{^{16}O}^{ausgetauscht}$ : ausgetauschter Stoffmengenstrom an  $^{16}O$

Die Gesamtmenge an ausgebautem Sauerstoff ergibt sich aus der Integration des ausgetauschten Sauerstoffstoffmengenstroms nach der Zeit. Das hierbei betrachtete Zeitintervall sind die ersten 15 Minuten nach dem Umschalten von  $H_2^{16}O$  auf  $H_2^{18}O$ .

---

## 5.4. Bandenintegral

Um mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie das Adsorptionsverhalten verschiedener Sondenmoleküle und die Oberflächenbedeckung der Mischoxidoberfläche zu untersuchen, werden die Integrale bestimmter Adsorptionsbanden ausgewertet. Die Bandenintegrale der einzelnen Spezies dienen dazu, die Adsorption des Stoffes bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen quantitativ miteinander zu vergleichen.

Für die Auswertung wurde eine für das Molekül charakteristische und isolierte Schwingungsbande ausgewählt. Diese Bande wurde vor der Berechnung des Flächenintegrals basislinienkorrigiert. Für die Basislinienkorrektur wurden zwei Stützstellen neben der Adsorptionsbande benötigt. Diese Stützstellen lagen dabei in einem Bereich in dem keine Adsorptionsbanden auftreten und wurden für alle zu vergleichenden Spektren gleich gewählt. Die Basislinie wurde hierbei nach der Zwei-Punkte-Geradengleichung (Gleichung 5-22) berechnet. Die Indices 1 und 2 bezeichnen die Wellenzahl der jeweiligen Stützstelle.

$$y = y_1 + \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \cdot (x - x_1) \quad 5 - 22$$

$x = \tilde{\nu}$ : Wellenzahl  
 $y = -\lg R$ : Intensität

Die auf diesem Weg erhaltene Basislinie wurde von dem gemessenen Spektrum subtrahiert und im Wellenzahlenbereich zwischen den beiden Stützstellen das Bandenintegral  $I_{IR}$  über die Trapezformel (Gleichung 5-23) berechnet.

$$I_{IR} = \sum_{i=0}^{n-1} \frac{1}{2} \cdot (y_i + y_{i+1}) \cdot (x_{i+1} - x_i) \quad 5 - 23$$

Auf diesem Weg können Bandenintegrale und somit das Adsorptionsverhalten eines Stoffes unter verschiedene Reaktionsbedingungen (Temperatur, Gaszusammensetzung) untersucht und miteinander verglichen werden.

---

## 6. Auswertung und Diskussion

---

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die mischoxidkatalysierte Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure untersucht. Die durchgeführten Experimente sollten dazu dienen die Bedeutung und Funktion der Hydroxylgruppen des Katalysators besser zu verstehen. Für die Untersuchungen wurde ein hydrothermal präpariertes Mischoxid der formalen Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  eingesetzt. Temperaturprogrammierte Reaktionen dienten der Analyse der Katalysatoraktivität. Der Einfluss des Wassers auf die Performance wurde dabei durch eine Feedwasservariation untersucht. Um den Einbau des Wassers bzw. des Sauerstoffatoms des Wassers in die Edukte und Produkte zu verfolgen und darauf basierend mechanistische Überlegungen anzustellen, wurden Isotopenaustauschexperimente durchgeführt. Im Rahmen der  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Untersuchungen wurden sowohl der Wasseranteil als auch der Acroleinanteil des Feeds variiert. Mit Hilfe DRIFT-spektroskopischer Messungen wurde das Adsorptionsverhalten der Komponenten Wasser, Acrolein und Acrylsäure untersucht. Die Ausbildung von Oberflächenhydroxylgruppen und die Detektion eines Oberflächenacetals standen dabei im Vordergrund.

### 6.1. Temperaturprogrammierte Reaktion

Temperaturprogrammierte Reaktionen ermöglichen eine schnelle Charakterisierung heterogen katalysierter Reaktionen. In der vorliegenden Arbeit wurde auf diese Art und Weise das Performanceverhalten der Oxidation von Acrolein an Mo/V/W-Mischoxiden untersucht. Die aus einer Temperaturrampe erhaltenen Konzentrationsverläufe, dienen als Grundlage der Berechnung der Performanceparameter Ausbeute, Selektivität und Umsatz. Des Weiteren liefert die zyklische Fahrweise eines TPReaktions-Experiments (Kapitel 4.4.2) Informationen über die Stabilität sowie die Aktivierung bzw. Desaktivierung des Katalysators. Im Folgenden soll anhand temperaturprogrammierter Reaktionen der Einfluss von Wasser auf die Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, in einem Temperaturbereich von 100 - 480 °C beschrieben werden. Zur Auswertung wird jeweils die Rampe des dritten TPReaktions-Zyklus verwendet. Abb. 6-1 zeigt die Konzentrationsverläufe für eine Messung ohne (a) und eine Messung mit Wasser (b).

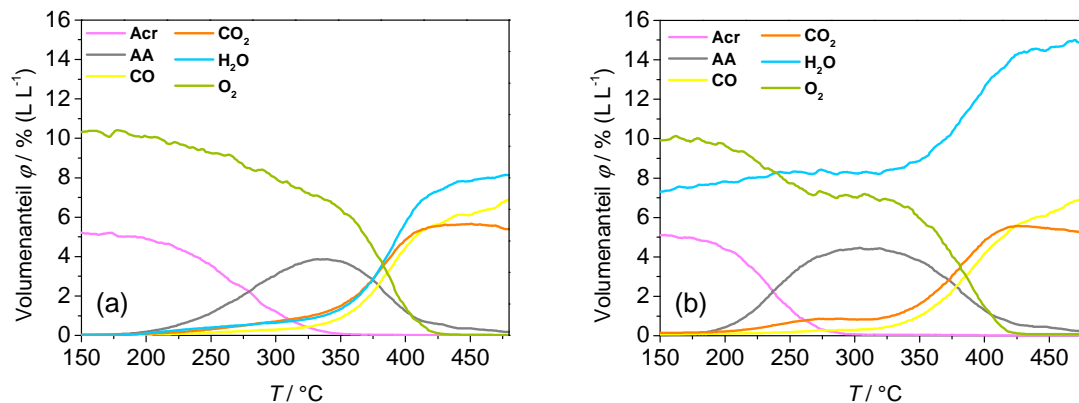


Abb. 6-1: Konzentrationsverlauf eines TPReaktions-Zyklus an 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ . Feedzusammensetzung: (a) 5 Vol.-% Acr, 10 Vol.-%  $\text{O}_2$ , Rest He, (b) 5 Vol.-% Acr, 10 Vol.-%  $\text{O}_2$ , 7 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ , Rest: He.

Aus den Konzentrationsverläufen der beiden Messungen wird ersichtlich, dass der Acroleinumsatz nicht unter einer Temperatur von 150 °C einsetzt. Im Experiment ohne Wasser setzt der Umsatz erst ab einer Temperatur von 200 °C ein. Bei der Messung mit Wasser hingegen, wird Acrolein schon ab ungefähr 180 °C zu Acrylsäure umgesetzt. Das Maximum der Acrylsäure mit 4,4 Vol.-% wird bei einer Temperatur von 311 °C erreicht. Im Gegensatz, dazu werden bei der TPReaktion ohne Wasser nur maximal 3,86 Vol.-% Acrylsäure gebildet. Das Maximum wird hier bei einer höheren Temperatur von 336 °C durchlaufen. Des Weiteren ist zu beobachten, dass die Bildung der Nebenprodukte CO und  $\text{CO}_2$  für beide Messungen näherungsweise gleich verlaufen und ab einer Schüttungstemperatur von 330 °C einsetzt.

Der direkte Vergleich der beiden Messungen über die Performanceparameter Umsatz an Acrolein, Ausbeute und Selektivität zu Acrylsäure ist Abb. 6-2 zu entnehmen. Da bei Temperaturen unterhalb 180 °C die Gasphasenkonzentrationen zu klein sind, werden für die Selektivitäten keine zuverlässigen Werte erhalten. Aufgrund dessen wird dieser Teil der Selektivitätskurven im Folgenden grau dargestellt.



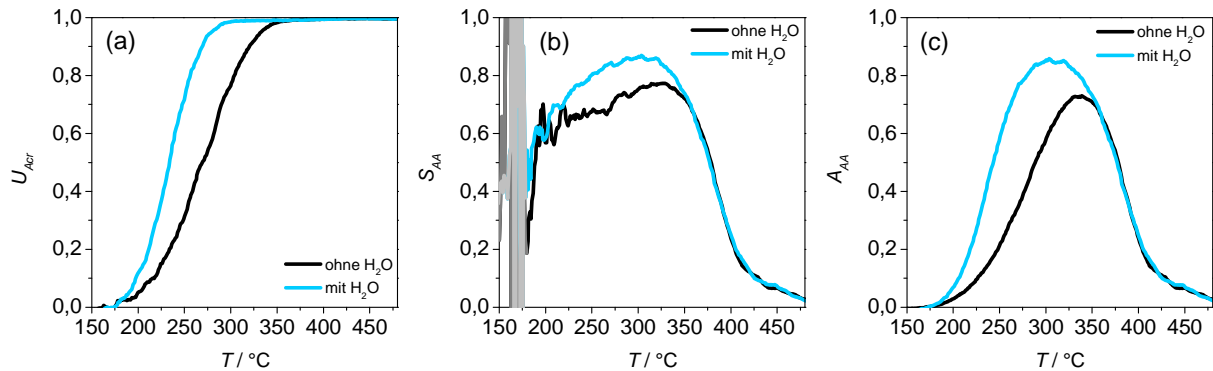


Abb. 6-2: (a) Umsatz, (b) Selektivität, (c) Ausbeute der Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure an 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  in Abhängigkeit der Schüttungstemperatur. Feedzusammensetzung: 5 Vol.-% Acr und 10 Vol.-%  $\text{O}_2$ . Bei der Messung mit Wasser wurden zusätzlich 7 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  dosiert.

Die Umsatzkurve der TPReaktion in Anwesenheit von Wasser ist gegenüber der Messung ohne Wasser deutlich zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Auch das Ausbeutemaximum wird bei einer niedrigeren Temperatur durchlaufen und steigt von 73 auf 85 % an. Ebenso ist ein Anstieg der Acrylsäureselektivität von 77 auf 87 % zu verzeichnen. Durch den Zusatz von Wasser im Feed kommt es somit bei der mischoxidkatalysierten Oxidation von Acrolein, zu einer signifikanten Performancesteigerung.

Im Gegensatz zur Acrylsäure geht aus den Selektivitätsverläufen der Nebenprodukte  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  deutlich hervor, dass die Totaloxidation vom Wasserzusatz weitestgehend unbeeinflusst bleibt. Sowohl für  $\text{CO}$  als auch für  $\text{CO}_2$  werden in den Messungen ohne und mit Wasser identische Selektivitätsverläufe erhalten (Abb. 6-3). Dies lässt vermuten, dass die Zentren an denen die Totaloxidation abläuft nicht durch den Wasserzusatz beeinflusst werden.

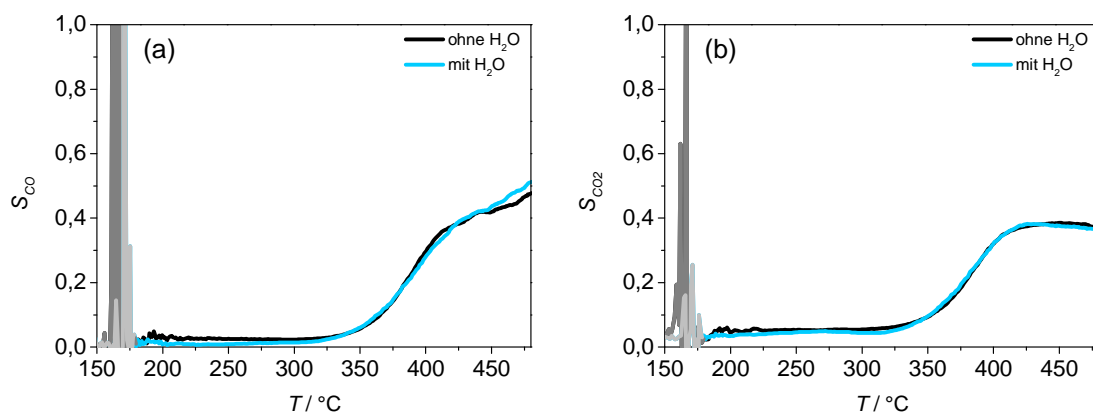


Abb. 6-3: Selektivität zu (a)  $\text{CO}$  und (b)  $\text{CO}_2$  bei der Oxidation von Acrolein an 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  in Abhängigkeit der Schüttungstemperatur. Feedzusammensetzung: 5 Vol.-% Acr und 10 Vol.-%  $\text{O}_2$ . Bei der Messung mit Wasser wurden zusätzlich 7 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  dosiert.

### 6.1.1. Wasserkonzentrationsvariation

Um nun auch Aussagen über den Einfluss der Wasserkonzentration treffen zu können, wurden temperaturprogrammierte Reaktionen bei verschiedenen Feedwasseranteilen durchgeführt. Abb. 6-4 zeigt Umsatz, Selektivität und Ausbeute der Acroleinoxidation in Gegenwart fünf verschiedener Wasserkonzentrationen.

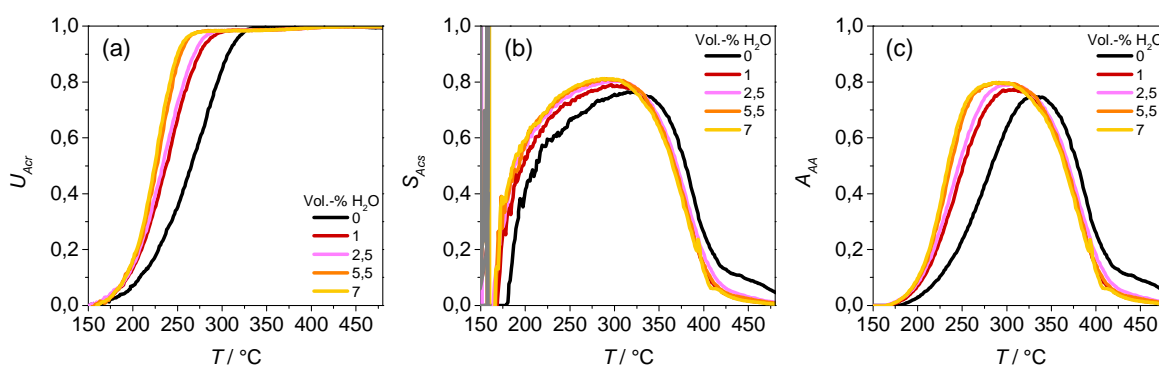


Abb. 6-4: (a) Umsatz, (b) Selektivität, (c) Ausbeute der Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure - in Gegenwart verschiedener Wasserkonzentrationen - an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> in Abhängigkeit der Schüttungstemperatur. Feedzusammensetzung: 5 Vol.-% Acr, 10 Vol.-% O<sub>2</sub>, 0 – 7 Vol.-% H<sub>2</sub>O.

Bereits ein Zusatz von 1 Vol.-% Wasser zeigt eine Verbesserung der Performanceparameter. Sowohl der mittlere Umsatz an Acrolein als auch die maximale Ausbeute an Acrylsäure werden bei niedrigeren Temperaturen erreicht, im Vergleich zu der Messung ohne zusätzliches Wasser im Feed. Mit steigender Konzentration stagniert der Einfluss des Wassers, beziehungsweise die Katalysatoraktivität. Diese Sättigung deutet auf ein Adsorptionsgleichgewicht zwischen Wasser und der Katalysatoroberfläche hin, auf das später in spektroskopischen Untersuchungen noch eingegangen wird (Kapitel 6.3.2).

Des Weiteren zeigen die Messungen, dass der Einfluss der Wasserkonzentration stark temperaturabhängig ist. Bei Temperaturen oberhalb 300 °C liegen die Kurven von Ausbeute, Selektivität und Umsatz für die einzelnen Wasserkonzentrationen praktisch aufeinander. Der signifikante Einfluss der Wasserkonzentration auf die Performance ist nur bei niedrigen Temperaturen zu beobachten (< 300 °C). Dies kann unter anderem dadurch erklärt werden, dass bei hohen Temperaturen eine Desorption des Wassers bzw. der Oberflächen-OH-Gruppen stattfindet und diese Spezies somit nicht mehr auf der Katalysatoroberfläche zur Verfügung stehen. In einer früheren Arbeit wurde dieser Sachverhalt mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie genauer untersucht [Pet2010]. Die Wasseradsorption bei gleichem Wassergehalt und

unterschiedlichen Temperaturen zeigte, dass mit zunehmender Temperatur die Intensität der Hydroxylbanden zurückgeht.

## 6.2. H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA

Um detaillierte Informationen über den Einfluss des Wassers zu erhalten, wurden Isotopenaustauschexperimente unter global betrachtet, stationären Bedingungen durchgeführt. So wurde die Einbindung des Wassers in kinetische und mechanistische Abläufe der Acroleinoxidation an hydrothermal präparierten Mischoxiden mittels H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA untersucht. Dabei wurde bei verschiedenen Wasserkonzentrationen und Reaktortemperaturen H<sub>2</sub><sup>16</sup>O im Feed sprunghaft gegen H<sub>2</sub><sup>18</sup>O ausgetauscht und die Antwort des Systems massenspektrometrisch erfasst. Auch wurden Isotopenaustauschexperimente mit unterschiedlichen Acroleinkonzentrationen durchgeführt, um Informationen über die Acroleinadsorption und die Belegung der Katalysatoroberfläche durch Acrolein zu erhalten. Vor den jeweiligen SSITKA-Messungen wurde der Katalysator mit entsprechender Feedzusammensetzung in zwei TPReaktions-Zyklen eingefahren.

### 6.2.1. Wasserkonzentrationsvariation

Die H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA-Experimente mit unterschiedlichen Wasserkonzentrationen (1,0 - 8,5 Vol.-%) wurden in einem Temperaturbereich von 100 – 300 °C durchgeführt, um sowohl den Reaktions- als auch den Nichtreaktionsbereich der Acroleinoxidation zu erfassen. Der Nichtreaktionsbereich beschreibt den Bereich in dem global noch kein Acrolein umgesetzt wird. Es sei aber erwähnt, dass Acrolein in diesem Temperaturbereich an Chemisorptionen partizipiert. Im Reaktionsbereich hingegen findet eine Umsetzung von Acrolein statt. Der Übergang zwischen den beiden Bereichen ist unter anderem abhängig vom Katalysator, der Katalysatormenge und den Reaktionsbedingungen (Abb. 6-5).

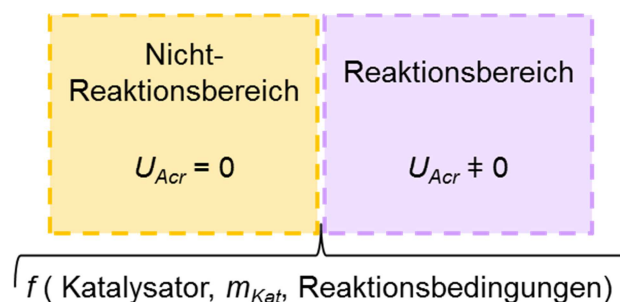


Abb. 6-5: Schematische Darstellung der Einteilung in Reaktions- und Nichtreaktionsbereich.

Durch die diversen Kombinationen an Wasserkonzentration und Reaktortemperatur, bilden die Isotopenaustausch-Experimente einen weiten Umsatzbereich ab. Die aus den stationären Volumenanteilen berechneten Umsätze bei verschiedenen Wasserkonzentrationen sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb. 6-6 dargestellt.

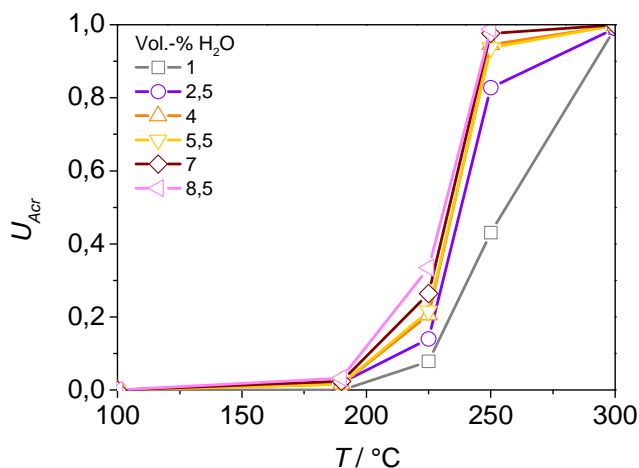


Abb. 6-6: Umsatz an Acrolein errechnet aus den Volumenanteilen der SSITKA-Messungen bei verschiedenen Wasseranteilen und Schüttungstemperaturen. Einwaage: 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ .

Ähnlich zu den Ergebnissen aus TPReaktionen mit unterschiedlichen Wasseranteilen (Kapitel 6.1.1), zeigt sich auch bei den aus stationären Daten berechneten Umsätzen, dass der Einfluss der Wasserkonzentration stark temperaturabhängig ist. Sowohl bei niedrigen Temperaturen im Nichtreaktionsbereich (100 °C) als auch bei hohen Temperaturen (300 °C) liegen die Umsätze für die verschiedenen Wasseranteile nahezu aufeinander. Bei 225 °C und 250 °C hingegen weichen die Umsätze deutlich voneinander ab. So kann ein weiterer Umsatzbereich abgedeckt und die Rolle des Wassers bei unterschiedlichen Katalysatoraktivitäten untersucht werden.

### ***Konzentrationsverläufe***

Die Isotopenaustauschexperimente wurden gemäß der Vorschrift in Kapitel 4.4.3 durchgeführt. Vor der eigentlichen Tauschreaktion wurden die Katalysatoren mittels zwei TPReaktions-Zyklen eingefahren. Daran schloss sich eine mehrstündige Einfahrphase an, in der die Katalysatorprobe beginnend mit der niedrigsten Temperatur mit Reaktionsgas beaufschlagt wurde. Sobald sich das System im stationären Zustand befand konnte der Isotopenaustausch erfolgen. Die Feedzusammensetzung betrug 5 Vol.-% Acr, 10 Vol.-%  $\text{O}_2$

und 1,0 – 8,5 vol.-% H<sub>2</sub>O, je nach zu untersuchendem Wasseranteil. Die aus den SSITKA-Experimenten hervorgehenden isothermen Konzentrationsprofile werden in einem Zeitraum von 0 bis 1500 Sekunden dargestellt. Anhand der Messung bei 225 °C und einer Wasserkonzentration von 7 Vol.-% (Abb. 6-7) sollen im Folgenden die Konzentrationsprofile für den Reaktionsbereich ( $T > 190$  °C) erläutert werden. Die Diagramme für alle weiteren Temperaturen und Wasserkonzentrationen weisen qualitativ ähnliche Konzentrationsverläufe auf und sind dem Anhang (Kapitel 9.1) zu entnehmen. Während mancher Messungen trat eine anlagenbedingte Störung auf, so dass genau ein Messwert verfälscht wurde. Dieser „Ausreißer“ hat jedoch keinerlei Auswirkungen auf die sonstige Messung und die mit der Auswertung verbundenen Ergebnisse. Im Folgenden ist dieser Messwert grau hinterlegt.

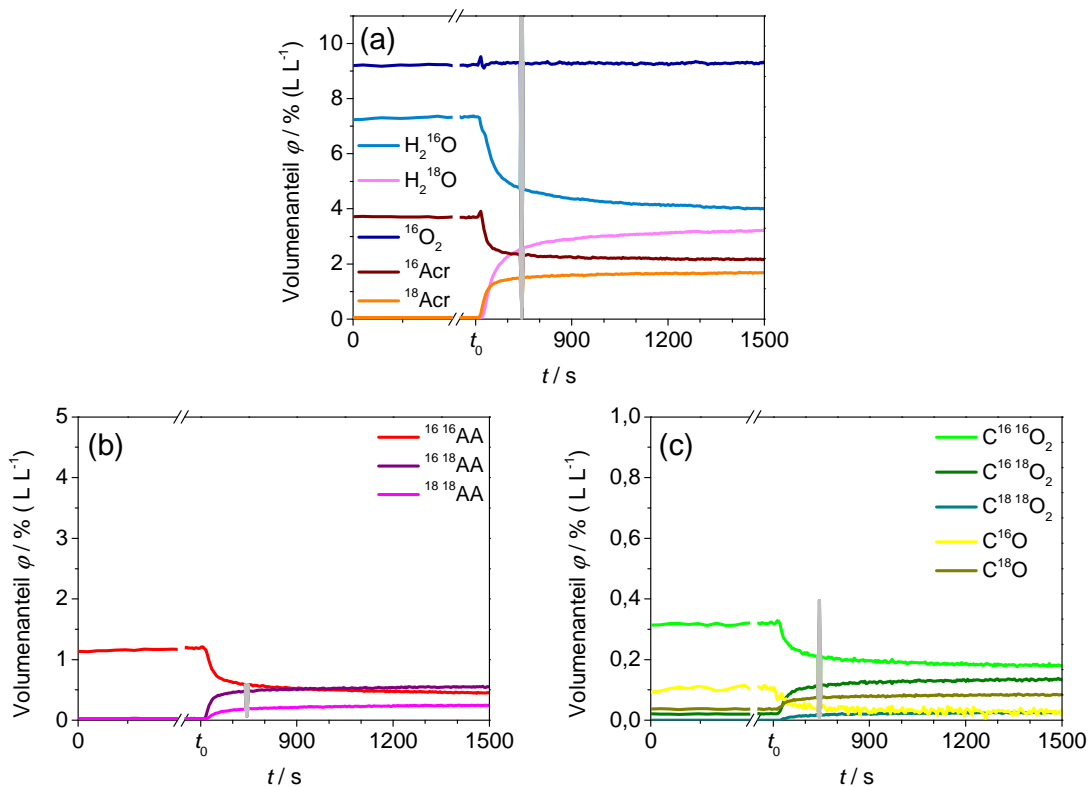


Abb. 6-7: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA-Experiments mit 7 Vol.-% Wasser an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> bei einer Reaktortemperatur von 225 °C. a) Wasser- und Acrolein-Isotopologe. b) Acrylsäure-Isotopologe. c) Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

Der Zeitpunkt  $t = 0$  repräsentiert den Beginn der Datenaufnahme des Isotopenaustausch-experiments und schließt direkt an die mehrstündige Einlaufphase an. Den Konzentrationsverläufen vor dem Sprung bei  $t_0$  ist zu entnehmen, dass bei einer Temperatur von 225 °C Acrolein sowohl zu Acrylsäure (Abb. 6-7 b) als auch zu CO und CO<sub>2</sub> (Abb. 6-7 c)

oxidiert wird. Analog den SSITKA-Experimenten an einem sprühtrockneten Mischoxid [End2009], werden auch am hydrothermal präparierten Katalysator nach dem Umschalten von  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  auf  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  isotopenmarkierte Oxidationsprodukte detektiert. Neben einfach bzw. gemischt markierten Spezies ( $^{1618}\text{AA}$ ,  $\text{C}^{1618}\text{O}_2$  und  $\text{C}^{18}\text{O}$ ), werden von Acrylsäure und  $\text{CO}_2$  auch die vollständig  $^{18}\text{O}$ -markierten ( $^{1818}\text{AA}$  und  $\text{C}^{1818}\text{O}_2$ ) Isotopologen gebildet. Isotopenmarkierter Gasphasensauerstoff, weder einfach noch gemischt markiert, wurde im Rahmen der analytischen Auflösung nicht detektiert. Dies stimmt mit den Beobachtungen von Kampe [Kam2007] und der in der Literatur beschriebenen hohen Adsorptionswärme, die das Gleichgewicht weit auf die Seite des adsorbierten Sauerstoffs verschiebt, überein [Hir1968].

Des Weiteren ist das Auftreten von  $^{18}\text{O}$ -markiertem Acrolein zu beobachten. Auch dieses Verhalten konnte bereits am sprühtrockneten Katalysatorsystem beobachtet werden und lässt sich durch die Ausbildung von Oberflächenhydroxylgruppen erklären, welche als Adsorptionsplätze für das Acrolein zur Verfügung stehen [End2009]. Eine direkte Korrelation zwischen den Oberflächen-OH-Gruppen, dem Acrolein-Markierungsgrad und den OH-Schwingungsbanden soll in Kapitel 6.3.2 diskutiert werden.

Die Konzentrationsverläufe des Nichtreaktionsbereichs werden exemplarisch anhand der Messung bei  $100\text{ °C}$  und einer Wasserkonzentration von 7 Vol.-% erläutert (Abb. 6-8). Es sei an dieser Stelle nochmals erwähnt, dass in diesem Temperaturbereich keine Acroleinoxidation und folglich keine Acrylsäureproduktion stattfindet.

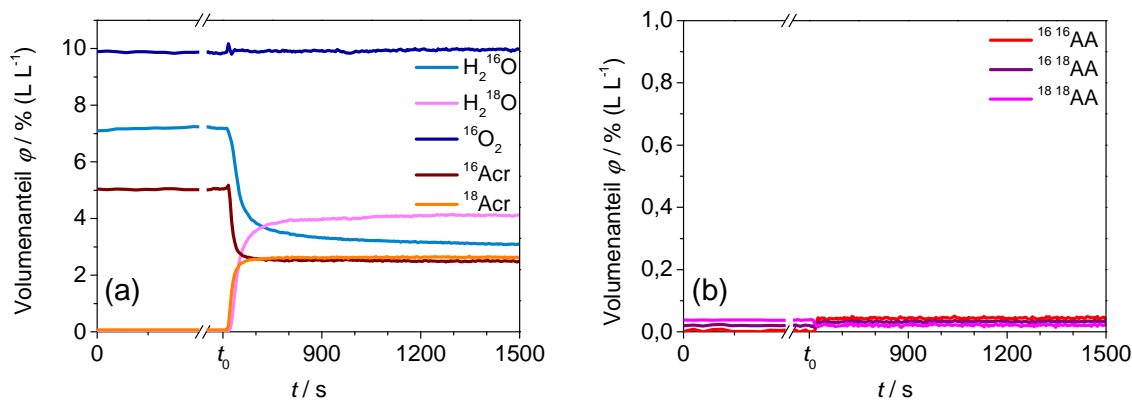


Abb. 6-8: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Experiments mit 7 Vol.-% Wasser an  $50\text{ mg Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$  bei einer Reaktortemperatur von  $100\text{ °C}$ . a) Wasser- und Acrolein-Isotopologe. b) Acrylsäure-Isotopologe.

Die Bildung von isotopenmarkiertem Acrolein spricht für einen direkten Austausch des Sauerstoffatoms des Wassers mit dem des Acroleins. Dieser Tausch findet jedoch nur in

---

Anwesenheit des Katalysators statt und ist im Leerrohr nicht zu beobachten. Entsprechend den Messungen im Reaktionsbereich besteht Grund zur Annahme, dass Wasser an der Mischoxidoberfläche dissoziativ adsorbiert und dort Oberflächenhydroxylgruppen ausbildet, die für die Acroleinadsorption zur Verfügung stehen. Die Bildung von  $^{18}\text{O}$ -markiertem Acrolein kommt somit durch ein Adsorptionsgleichgewicht zwischen Acrolein und den, auf der Katalysatoroberfläche befindlichen, OH-Gruppen zustande. Weitere Untersuchungen zur Acroleinadsorption bezüglich Gleichgewicht und die sich auf der Mischoxidoberfläche ausbildenden Spezies wurden mittels DRIFT-Spektroskopie durchgeführt und werden in Kapitel 6.3.3 näher vorgestellt.

### *Markierungsgrad*

Der Markierungsgrad, auch Isotopenverteilung genannt, liefert wichtige Informationen über die Beteiligung der einzelnen Komponenten an der Austauschreaktion. Wie intensiv eine Komponente vom Isotopenaustausch betroffen ist, lässt sich rechnerisch aus dem Verhältnis der  $^{18}\text{O}$ -markierten Spezies zur Summe aller Isotopologen der Komponente ermitteln (siehe Kapitel 5.2). Abb. 6-9 zeigt den Verlauf des Markierungsgrads in Abhängigkeit von der Schüttungstemperatur für die sechs verschiedenen Wasserkonzentrationen. Aufgetragen sind sowohl die Verläufe von Acrolein, Wasser und Acrylsäure als auch die der Totaloxidationsprodukte CO und CO<sub>2</sub>. Im Nichtreaktionsbereich wird ausschließlich die Interaktion zwischen Acrolein, Wasser und dem Katalysator beobachtet. Da im Temperaturbereich unter 190 °C keine Acroleinoxidation stattfindet, kann die Wechselwirkung somit ohne die Überlagerung durch die Oxidationsreaktion diskutiert werden.

Für alle Wasserkonzentrationen ist zu beobachten, dass der Acroleinmarkierungsgrad zwischen 100 und 190 °C leicht abnimmt. Unter der Annahme, dass Wasser auf der Mischoxidoberfläche Hydroxylgruppen ausbildet, die wiederum die Acroleinadsorptionsplätze darstellen, kann die Abnahme des Markierungsgrads mit der Abnahme der OH-Gruppen-Konzentration auf der Katalysatoroberfläche erklärt werden. Durch weniger OH-Gruppen auf der Mischoxidoberfläche sinkt somit auch die Möglichkeit eines Sauerstoffaustauschs. Die bereits in einer früheren eigenen Arbeit [Pet2010] vorgestellten DRIFT-spektroskopischen Untersuchungen zur Adsorption von Wasser zeigen, dass mit steigender Temperatur die Bandenintensität der OH-Schwingungsbanden abnimmt. Eine detaillierte Diskussion zur Korrelation zwischen Markierungsgrad und Anzahl der Oberflächen-OH-Gruppen ist in Kapitel 6.3.2 aufgeführt.

Oberhalb 190 °C setzt die Oxidationsreaktion ein und Acrolein wird zu Acrylsäure sowie zu Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid umgesetzt. Durch die gesteigerte Aktivität, nimmt auch der Markierungsgrad des Acroleins bei Temperaturen um 225 °C leicht zu. Mit fortschreitender Temperatur und somit steigendem Umsatz an Acrolein nimmt die Beteiligung an Gasphasensauerstoff (hier:  $^{16}O_2$ ) zu. Auf diesem Weg wird mehr und mehr nicht markierter Sauerstoff in den Katalysator eingebaut und steht nun ebenso für die Austauschreaktion zur Verfügung. Auf Grund dessen sinkt der Acroleinmarkierungsgrad mit steigendem Umsatz.

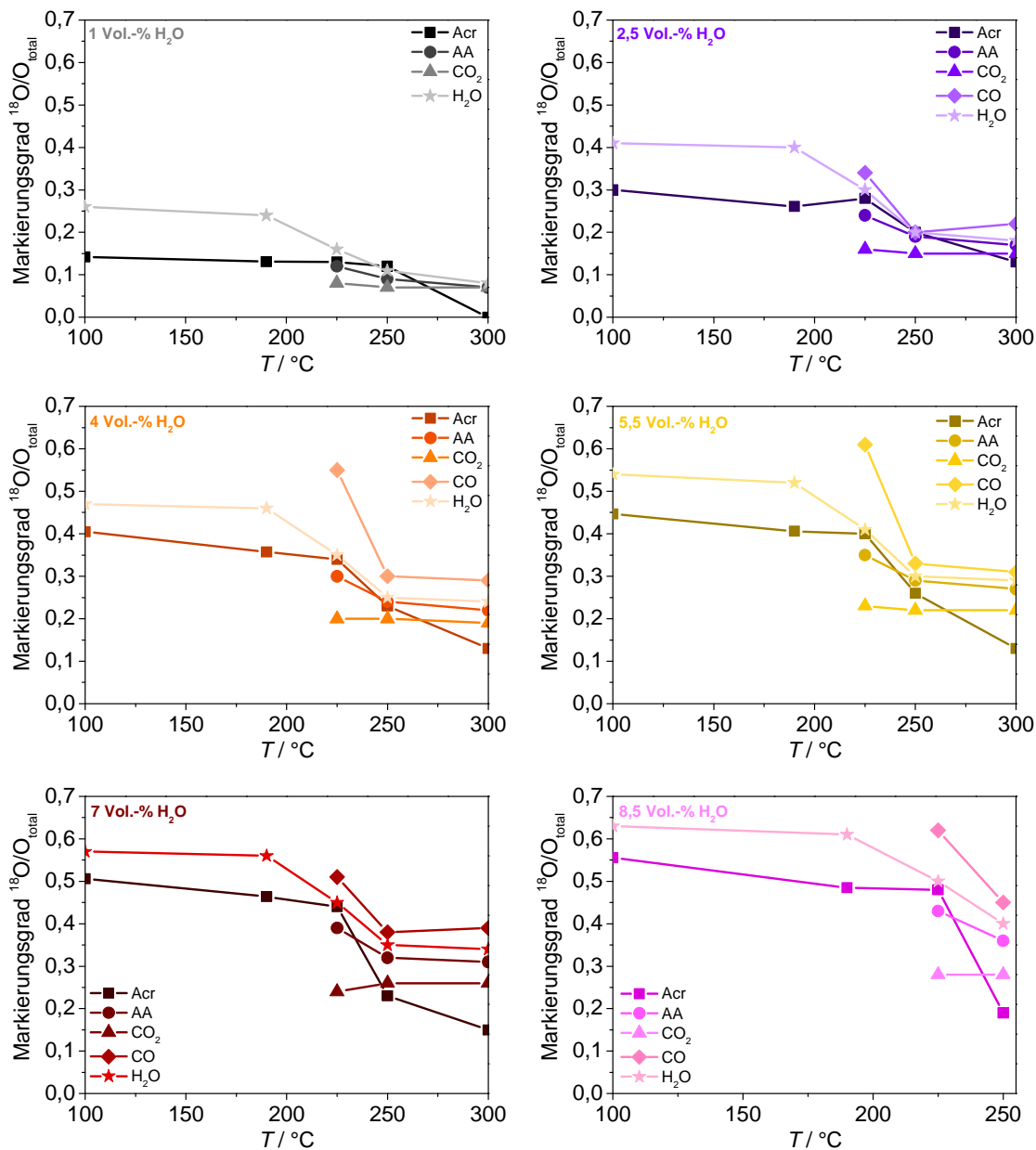


Abb. 6-9: Markierungsgrade von Acrolein, Acrylsäure,  $CO$ ,  $CO_2$  und Wasser nach 15 Minuten unter  $H_2^{18}O$  – in Abhängigkeit der Schüttungstemperatur für die verschiedene Wasservolumenanteile.



---

Mit dem Einsatz der Acroleinoxidation beginnt auch die Bildung von Acrylsäure, CO und CO<sub>2</sub>. Über diese Reaktion können neben den <sup>16</sup>O-markierten Produkten auch die <sup>18</sup>O-markierten Isotopologen gebildet werden. Im betrachteten Temperaturbereich zwischen 225 und 300 °C liegen die Markierungsgrade von Acrylsäure und Kohlenmonoxid zwar bei unterschiedlichen Werten, weisen jedoch einen ähnlichen Verlauf auf und nehmen mit zunehmendem Umsatz ab. Der Markierungsgrad von CO<sub>2</sub> hingegen verzeichnet mit zunehmender Temperatur einen leichten Anstieg. Dieser Unterschied zwischen Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid, lässt auf verschiedene Bildungswege der beiden Komponenten schließen.

Der Vergleich der Isotopenverteilung bei gleicher Temperatur und unterschiedlichen Wasseranteilen zeigt, dass mit steigender Wasserkonzentration der Markierungsgrad aller Komponenten zunimmt. Dies gilt sowohl für den Nicht- als auch für den Reaktionsbereich. Auch diese Beobachtungen decken sich mit den Ergebnissen der spektroskopischen Untersuchungen. Mit steigendem Wasseranteil im Feed nimmt auch die Anzahl an Oberflächenhydroxylgruppen zu (Kapitel 6.3.2).

Die H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA-Untersuchungen am hydrothermal präparierten Mischoxid Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> zeigen deutlich, dass Wasser eine zentrale Rolle im Mechanismus der Acroleinoxidation spielt. Die Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen und Wasseranteilen zeigen, dass sowohl im Nichtreaktionsbereich als auch bei höheren Temperaturen ein schneller Sauerstoffaustausch zwischen Wasser und Acrolein stattfindet. Ein mechanistischer Vorschlag der Austauschreaktion ist in Abb. 6-10 skizziert. Durch diesen Austausch findet sich der <sup>18</sup>O-markierte Sauerstoff auch in den Oxidationsprodukten Acrylsäure, CO und CO<sub>2</sub> wieder. Unter den betrachteten Bedingungen werden alle möglichen Isotopologen sowohl der Edukte als auch der Produkte gebildet.

Im Rahmen des vorgeschlagenen Mechanismus sind drei wichtige Metall-Sauerstoff-Spezies an der Austauschreaktion beteiligt: das Oxid, das Hydroxid und als zentrales Intermediat, das Oberflächenacetal. Zu Beginn des Isotopenaustauschs ist die einzige <sup>18</sup>O-tragende Komponente das isotope markierte Wasser. Den Auftakt bildet somit die Adsorption bzw. Reaktion zwischen H<sub>2</sub><sup>18</sup>O und dem sauerstoffverbrückten Metallzentrum unter Bildung von zwei Hydroxylgruppen, eine markierte und eine unmarkierte. Der markierte Sauerstoff stammt dabei aus dem H<sub>2</sub><sup>18</sup>O und der unmarkierte aus der oxidischen Metall-Sauerstoff-Spezies.

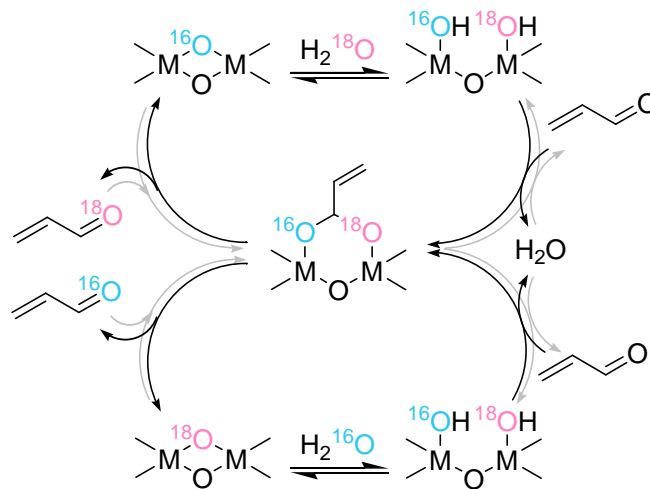


Abb. 6-10: Schematische Darstellung des Sauerstoffaustauschs zwischen Wasser, Acrolein und der Katalysatoroberfläche.

Über die Interaktion zwischen Acrolein und den gebildeten Hydroxylgruppen entsteht ein Oberflächenacetal, das im darauffolgenden Schritt entweder  $^{16}\text{O}$ -markiertes oder  $^{18}\text{O}$ -markiertes Acrolein freisetzen kann. Auf diesem Weg kann entweder das anfängliche Oxid zurückgebildet werden oder aber es entsteht ein Oxid, das  $^{18}\text{O}$ -markierten Sauerstoff in der Brücke trägt. Durch eine Wechselwirkung zwischen diesem Oxid und  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  kann wieder eine gemischt markierte Hydroxidspezies gebildet werden. Die OH-Gruppen dieses Hydroxids können wiederum als Acroleinankerplätze fungieren, was zu einer erneuten Ausbildung des acetalischen Intermediates führt. Ein dritter Weg, über den das gemischt markierte Acetal gebildet werden kann, ist in Abb. 6-10 durch die grauen Pfeile gekennzeichnet. Eine direkte Interaktion zwischen Acrolein und einem Metalloxid führt ebenso zur Ausbildung des zentralen Intermediates.

Auch die Ausbildung eines doppelt  $^{18}\text{O}$ -markierten Acetals ist möglich (nicht in Abb. 6-10 dargestellt.) Zum einen über die Wechselwirkung zwischen dem  $^{18}\text{O}$ -markierten Oxid und  $^{18}\text{O}$ -markiertem Acrolein, wodurch das Acetal direkt gebildet wird. Ein zweiter möglicher Bildungsweg verläuft über die Anlagerung von  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  an das markierte Metalloxid. Das durch diese Interaktion gebildete doppelt markierte Hydroxid, kann anschließend mit Acrolein zum zweifach  $^{18}\text{O}$ -markierten Oberflächenacetal reagieren. Dieses doppelt markierte Acetal, ausgehend von  $^{18}\text{O}$ -Acrolein, bildet die Vorstufe zur Bildung doppelt markierter Acrylsäure ( $^{1818}\text{AA}$ ). Des Weiteren kann  $^{1818}\text{AA}$  auch über ein Adsorptionsgleichgewicht zwischen Acrylsäure und den Oberflächenhydroxylgruppen gebildet werden (Bruttoreaktion:  $\text{H}_2^{18}\text{O} + ^{1618}\text{AA} \rightleftharpoons \text{H}_2^{16}\text{O} + ^{1818}\text{AA}$ ). Eine weitere Möglichkeit ist die direkte Interaktion zwischen Acrylsäure und der Mischoxidoberfläche. In früheren Arbeiten konnte mit Hilfe von

---

$^{18}\text{O}_2$ -SSITKA-Experimenten in Gegenwart von  $^{1616}\text{Acrylsäure}$  gezeigt werden, dass neben der Totaloxidation auch die Bildung von  $^{1618}\text{AA}$  und  $^{1818}\text{AA}$  stattfindet. Das Auftreten dieser Spezies lässt sich nur durch einen Sauerstoffaustausch zwischen Acrylsäure und der Katalysatoroberfläche erklären. Würde keine Austauschreaktion stattfinden, wäre nur ein stationärer Verlauf der  $^{1616}\text{AA}$ -Konzentration zu beobachten [Kam2007, Dro2011, Dro2014].

Die  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Untersuchungen bei unterschiedlichen Wasserkonzentrationen lassen vermuten, dass der Markierungsgrad der einzelnen Komponenten von der Konzentration der Oberflächenhydroxylgruppen abhängt. Dadurch erhöht sich auch die Anzahl der Acroleinadsorptionsplätze, was einen vermehrten Sauerstoffaustausch mit sich bringt. Die Verbindung zwischen der Anzahl an Oberflächen-OH-Gruppen und dem Markierungsgrad ist in Kapitel 6.3.2 näher erläutert.

Neben der Wasserkonzentration des Feeds, hat auch die Temperatur einen Einfluss auf die Anzahl der Hydroxylgruppen auf der Katalysatoroberfläche [Pet2010]. Die SSITKA-Experimente zeigen, dass der Markierungsgrad aller Komponenten, bis auf  $\text{CO}_2$ , mit steigender Temperatur abnimmt. Auf Grund der verringerten OH-Gruppen-Konzentration, sinkt auch die Möglichkeit eines Sauerstoffaustauschs von Acrolein und Acrylsäure. Zusätzlich ist die Reoxidation des Katalysators, bei steigendem Umsatz, mit unmarkiertem Gasphasensauerstoff ( $^{1616}\text{O}_2$ ) zu berücksichtigen. Dieser, in den Katalysator eingebaute Sauerstoff, steht nun auch für die Austauschreaktion zur Verfügung und kann in Acrolein sowie in die Oxidationsprodukte eingebaut werden.

### ***Ausgebaute Sauerstoffmenge***

Eine weitere Auswertung der SSITKA-Ergebnisse erlaubt es, abzuschätzen, wie viel Festkörpersauerstoff der Mischoxidkatalysator in einem bestimmten Zeitraum für die Reaktion zur Verfügung stellt. Hierfür wurde ein Zeitraum von 15 Minuten gewählt. Dieser Zeitraum ermöglicht es die Einstellung des neuen stationären Zustands zu verfolgen, ohne eine übermäßige Dosierung der teuren Komponente  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ .

Der Anteil an unmarkiertem Sauerstoff, der während der 15 Minuten aus dem Katalysator ausgebaut wird, wurde nach Gleichung 5-23 in Kapitel 5.3 berechnet. In Abb. 6-11 ist die ausgetauschte Sauerstoffmenge in Abhängigkeit der Temperatur bei den verschiedenen Wasserkonzentrationen aufgetragen.

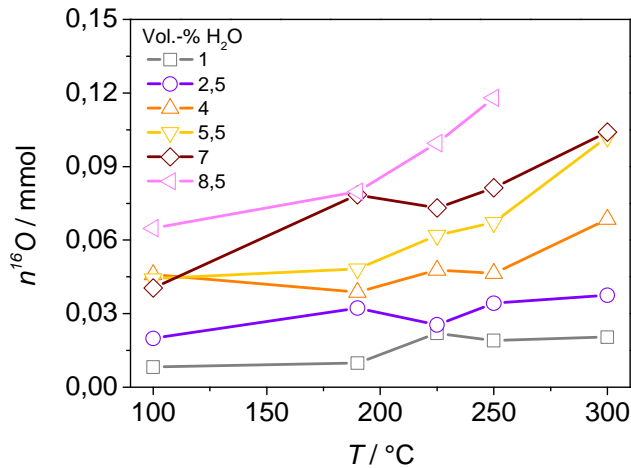


Abb. 6-11. Während der 15-minütigen Dosierung von  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  ausgetauschte Menge an unmarkiertem Sauerstoff  $n(^{16}\text{O})$  in Abhängigkeit der Temperatur, für verschiedene Wasserkonzentrationen.

Die Auftragung zeigt, dass mit steigender Temperatur der Ausbau an  $^{16}\text{O}$  aus dem Katalysator steigt. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen des Markierungsgrades von Acrolein, Acrylsäure und CO. Mit steigender Temperatur nimmt auch die Reoxidation des Katalysators durch unmarkierten Gasphasensauerstoff zu. Somit steht mehr  $^{16}\text{O}$  für die Oxidationsreaktion sowie den Sauerstoffaustausch zur Verfügung.

Des Weiteren ist zu erkennen, dass auch mit steigendem Wassergehalt die ausgebaute Menge an unmarkiertem Sauerstoff  $n(^{16}\text{O})$  zunimmt. Wie bereits erwähnt ist bekannt, dass die Mischoxid-Katalysatoren, die eine höhere Aktivität aufweisen, auch einem schnelleren Sauerstoffaustausch unterliegen. Die an dem Katalysator durchgeführten Performancetests zeigen, dass mit steigender Wasserkonzentration auch die Aktivität zunimmt. Bei vergleichbarer Temperatur wird also bei hohen Wasseranteilen mehr Acrolein umgesetzt, wodurch mehr Sauerstoff benötigt wird. Somit kann innerhalb des betrachteten Zeitraums von 15 Minuten, mehr unmarkierter Sauerstoff durch  $^{18}\text{O}$ -markiertem Sauerstoff im Gitter ersetzt werden und die ausgebaute Menge an  $^{16}\text{O}$  steigt.

## 6.2.2. Acroleinkonzentrationsvariation

Um den Nichtreaktionsbereich genauer zu erfassen, wurden  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Experimente mit verschiedenen Acroleinkonzentrationen (2,5, 5,0 und 10 Vol.-% Acrolein) zwischen 100 und 160 °C durchgeführt. Vor den jeweiligen SSITKA-Messungen wurde der Katalysator mit entsprechender Feedzusammensetzung mit zwei TPReaktions-Zyklen eingefahren. Die Performanceparameter Umsatz, Selektivität und Ausbeute der Messungen bei den drei verschiedenen Acroleinkonzentrationen sind in Abb. 6-12 dargestellt. Aufgetragen sind jeweils die Messdaten der zweiten Temperaturrampe.

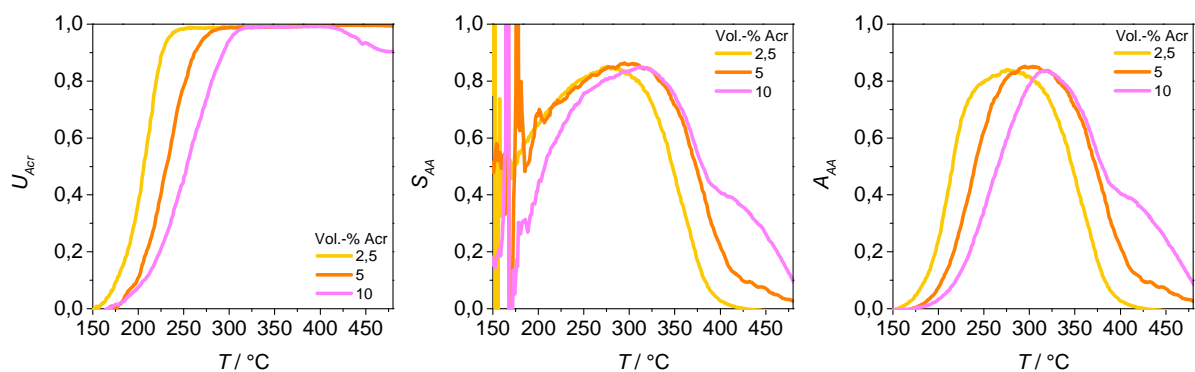


Abb. 6-12: Variation der Acroleinkonzentration. (a) Umsatz, (b) Selektivität, (c) Ausbeute der Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure, an 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  in Abhängigkeit der Schüttungstemperatur. Feedzusammensetzung: (a) 2,5, (b) 5,0, (c) 10 Vol.-% Acrolein sowie 10 Vol.-%  $\text{O}_2$  und 7 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Auf den ersten Blick ist zu erkennen, dass mit steigender Acroleinkonzentration die Kurven der einzelnen Performanceparameter zu höheren Temperaturen verschoben sind. So wird ein mittlerer Umsatz von 50 % bei einer Acroleinkonzentration von 2,5 Vol.-% bereits bei 206 °C erreicht. Bei 5 Vol.-% dagegen erst bei 231 °C und bei 10 Vol.-% erst bei 253 °C. Das gleiche Verhalten lässt sich auch bei der Ausbeute an Acrylsäure beobachten. Zwischen den einzelnen Ausbeutemaxima der Messungen mit unterschiedlichen Acroleinkonzentrationen liegen jeweils circa 20 °C.

Der Vergleich der Umsätze bei gleicher Temperatur erlaubt es, die umgesetzt Menge an Acrolein pro Zeiteinheit zu ermitteln. Beispielsweise ergeben sich für die Messungen mit unterschiedlichen Acroleinkonzentrationen bei einer Temperatur von 206 °C folgende Umsätze:

Tabelle 6-1: Umgesetzte Menge an Acrolein bei einer Temperatur von 206 °C, der TPReaktionen mit unterschiedlichen Acroleinkonzentrationen.

$\varphi_{Acr}^{ein} / \text{Vol.}\%$	$U_{Acr}$	$\varphi_{Acr}^{umgesetzt} / \text{Vol.}\%$	$\dot{n}_{Acr}^{umgesetzt} / \text{mmol s}^{-1}$
2,5	0,50	1,20	$1,64 \cdot 10^{-4}$
5,0	0,19	0,95	$1,30 \cdot 10^{-4}$
10	0,10	1,00	$1,37 \cdot 10^{-4}$

Unter der Berücksichtigung, dass die einzelnen Messungen an jeweils frisch eingewogenem Katalysator durchgeführt wurden, kann im Rahmen der Fehlergenauigkeit festgestellt werden, dass während der drei Messungen absolut die gleiche Acroleinmenge pro Zeiteinheit umgesetzt wurde. Das heißt, es wird bei einer Messung in Gegenwart von 2,5 Vol.-% Acrolein innerhalb der gleichen Zeit genauso viel Acrolein umgesetzt, wie bei einer Messung mit 5 oder 10 Vol.-% Acrolein im Feed. Daraus folgt, dass die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion konstant ist und nicht vom Volumenanteil des Acroleins abhängt. Zwischen 2,5 und 10 Vol.-% Acrolein nimmt die Reaktionsordnung näherungsweise einen Wert von null an.

### ***Konzentrationsverläufe***

Die mittels TPReaktion eingefahren Katalysatorproben, wurden vor Beginn des eigentlichen Isotopenaustauschs mit Reaktionsgas über mehrere Stunden eingefahren. Der Feed setzte sich dabei aus 10 Vol.-% O<sub>2</sub>, 7 Vol.-% H<sub>2</sub>O und 2,5, 5,0 oder 10 Vol.-% Acrolein zusammen. Die Experimente wurden bei Temperaturen im Bereich zwischen 100 und 160 °C durchgeführt. Sobald sich der stationäre Zustand einstellte, wurde H<sub>2</sub><sup>16</sup>O sprunghaft gegen sein Isotopolog H<sub>2</sub><sup>18</sup>O ausgetauscht. Die aus den SSITKA-Messungen erhaltenen Konzentrationsprofile sind in einem Zeitraum von 0 bis 2100 Sekunden dargestellt. Anhand der Messungen bei 120 °C sollen die Konzentrationsprofile für die drei unterschiedlichen Acroleinkonzentrationen diskutiert werden. Im Allgemeinen findet in diesem Temperaturbereich keine Acroleinumsetzung zu Oxygenaten statt. Aufgrund dessen werden nur die Volumenanteile der Edukte Acrolein, Sauerstoff und Wasser betrachtet.

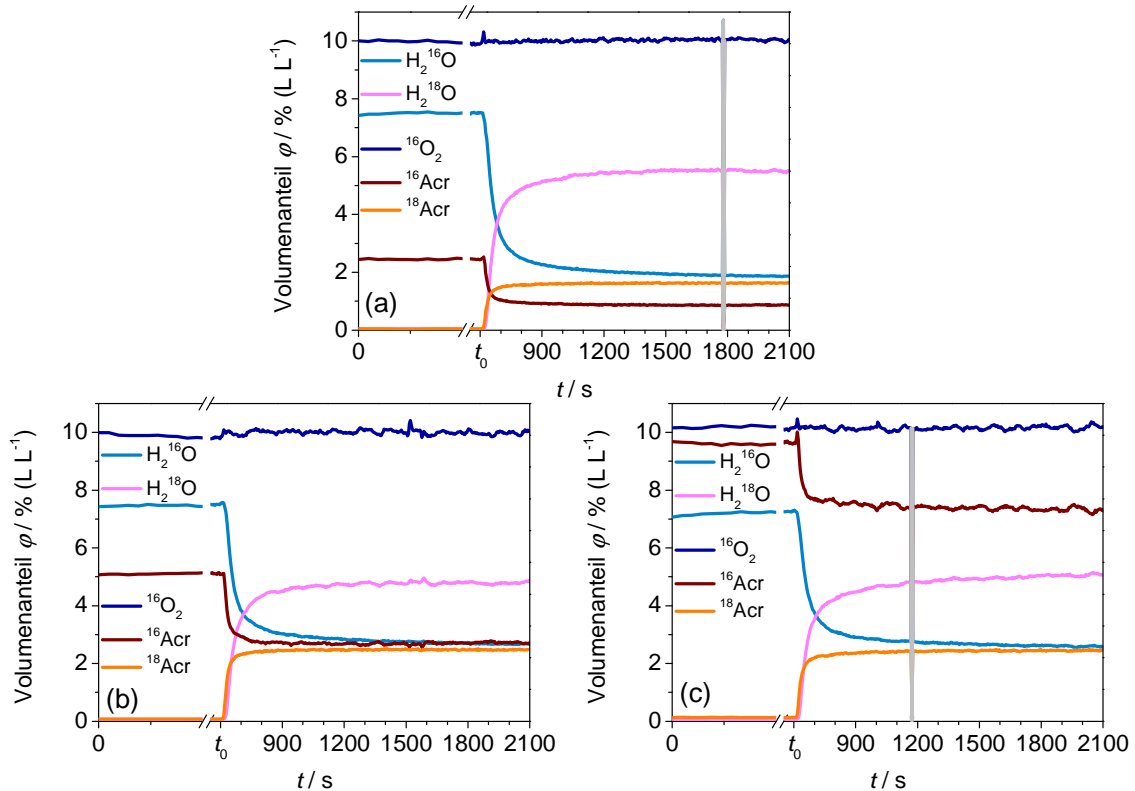


Abb. 6-13: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Experiments an  $50 \text{ mg Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  bei einer Reaktortemperatur von  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . a) 2,5 Vol.-% Acrolein, b) 5,0 Vol.-% Acrolein und c) 10 Vol.-% Acrolein.

Die Konzentrationsprofile zeigen, dass bei allen drei Acroleinkonzentrationen ein Sauerstoffaustausch zwischen Wasser und Acrolein stattfindet. Jedoch fällt auf, dass bei 2,5 Vol.-% Acrolein rund 67 % des eingespeisten Acroleins seinen Sauerstoff austauscht. Bei 5,0 Vol.-% sind es noch 49 % und bei 10 Vol.-% nur noch 26 %. Dieser Sachverhalt soll im Folgenden unter Berücksichtigung des Markierungsgrades näher betrachtet werden.

### **Markierungsgrad**

Abb. 6-14 zeigt den Verlauf des Acroleinmarkierungsgrades in Abhängigkeit von der Schüttungstemperatur, für die drei verschiedenen Acroleinkonzentrationen. Für alle Konzentrationen ist zu beobachten, dass der Markierungsgrad zwischen  $100$  und  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  einen ähnlichen Verlauf ausweist. Der Vergleich der Werte bei einer Temperatur lässt jedoch erkennen, dass je höher der angebotene Acroleinanteil ist, desto niedriger ist der Markierungsgrad.

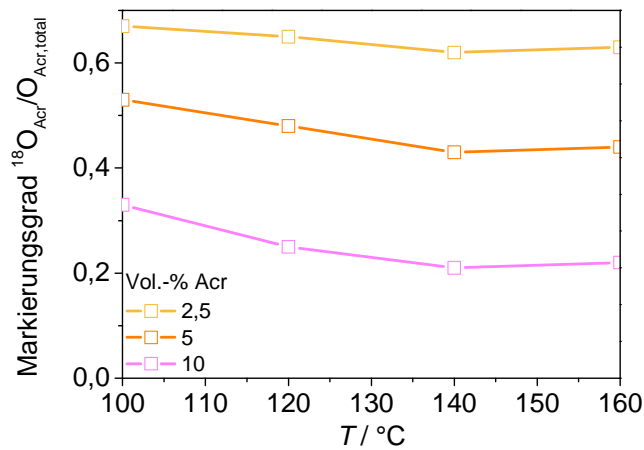


Abb. 6-14: Markierungsgrad von Acrolein nach 25 Minuten unter  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  – in Abhängigkeit der Schüttungstemperatur für die drei verschiedenen Acroleinkonzentrationen.

Wie in Kapitel 5.2 beschrieben, bildet der Markierungsgrad das Verhältnis zwischen  $^{18}\text{O}$ -markierter Komponente zur Summe aller Isotopologen der betrachteten Komponente. Wird nun, bei gleichbleibender Menge an zur Verfügung stehendem  $^{18}\text{O}$ -markiertem Sauerstoff die Acroleinmenge erhöht, erhöht sich gleichzeitig auch der Anteil an zugeführtem  $^{16}\text{O}$ -markiertem Sauerstoff. Das heißt, dass bei einer Messung mit 10 Vol.-% Acrolein auch mehr  $^{16}\text{O}$  in das Gesamtsystem eingeführt wird als bei einer Messung mit 2,5 Vol.-% Acrolein. Somit ist das Verhältnis von  $^{18}\text{O}$  zu  $^{16}\text{O}$  bei kleinen Acroleinmengen höher, wodurch auch der Markierungsgrad größere Werte annehmen kann als bei Messungen mit höheren Acroleinkonzentrationen.

Für eine Temperatur von 100 °C ergeben sich für die verschiedenen Feedacroleinkonzentrationen folgende Volumenanteile an  $^{18}\text{O}$ -markiertem Acrolein:

Tabelle 6-2: Volumenanteil an  $^{18}\text{Acr}$  für die verschiedenen Konzentrationen an  $^{16}\text{Acr}$ .  $T = 100$  °C.

$\varphi_{^{16}\text{Acr}}^{\text{ein}} / \text{Vol.-%}$	Markierungsgrad	$\varphi_{^{18}\text{Acr}}^{\text{aus}} / \text{Vol.-%}$
2,5	0,67	1,68
5,0	0,53	2,65
10	0,33	3,30



Die aus den Messungen erhaltenen Werte lassen erkennen, dass je höher die eingespeiste Acroleinmenge ist, desto höher ist auch die gebildete Menge an  $^{18}\text{O}$ -Acrolein. Diese Beobachtungen lassen sich anschaulich dadurch erklären, dass je mehr Acrolein angeboten wird, desto mehr steht auch an der Katalysatoroberfläche zur Verfügung, um an einem Sauerstoffaustausch teilzunehmen. Zwar nimmt der Volumenanteil an  $^{18}\text{O}$ -Acrolein mit steigender Acroleinkonzentration zu, die Auftragung des Volumenanteils an  $^{18}\text{O}$ -markiertem Acrolein gegen den eingespeisten Volumenanteil an  $^{16}\text{O}$ -markiertem Acrolein (Abb. 6-15) zeigt jedoch, dass die globale Menge an ausgetauschtem Acrolein mit steigender Acroleineingangskonzentration stagniert.

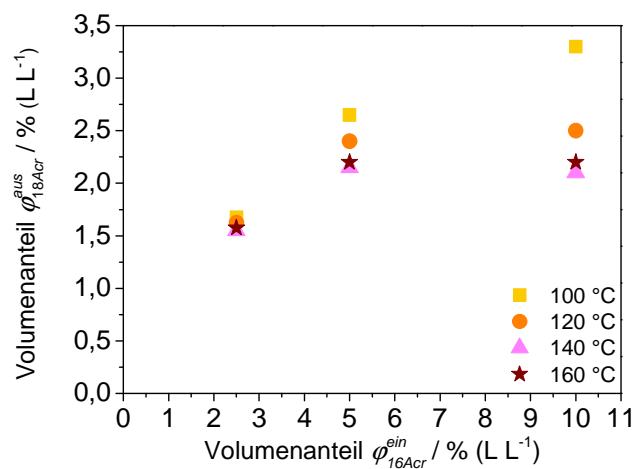


Abb. 6-15: Aus  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Messungen berechneter ausgetauschter Volumenanteil an  $^{18}\text{O}$ -Acrolein gegen den eingespeisten Volumenanteil an  $^{16}\text{O}$ -Acrolein für verschiedenen Temperaturen.

Auch bei höheren Temperaturen (120, 140 und 160 °C) ist mit steigender Acroleinkonzentration eine Sättigung zu beobachten. Sowohl bei 140 °C als auch bei 160 °C ist zu erkennen, dass der Volumenanteil an  $^{18}\text{O}$ -Acrolein bei Acroleinkonzentrationen größer als 10 Vol.-% wieder abnimmt. Um diesbezüglich genauerer Aussagen zu treffen, müssten Messungen mit höheren Feedacroleinanteilen (> 10 Vol.-%) durchgeführt werden.

Für alle Temperaturen ist jedoch zu erkennen, dass die hier gemessene globale mittlere Austauschrate nicht linear von dem eingespeisten Volumenanteil an Acrolein abhängt. Diese Beobachtung widerspricht einem Geschwindigkeitsansatz, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit des Acroleins ausschließlich von der Bedeckung der Katalysatoroberflächen mit Hydroxylgruppen abhängt. Würde dieser Fall vorliegen, so würde der Volumenanteil von  $^{18}\text{O}$ -Acrolein linear von dem Eingangsvolumenanteil an  $^{16}\text{O}$ -Acrolein abhängen.

Um die Reaktionsordnung bezüglich des Edukts Acrolein genauer zu studieren, wurde ein Gedankenexperiment aufgestellt, dass durch das Gleichgewicht in Gleichung 6-1 beschrieben wird. Dabei basiert das Experiment auf den Endwerten des Volumenanteils von  $^{18}\text{Acr}$  bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  und auf der Annahme, dass nach 25 Minuten stationäre Bedingungen am Katalysator erfüllt sind.



Die Bildung von  $^{18}\text{O}$ -markiertem Acrolein wird durch den direkten Austausch zwischen  $^{16}\text{O}$ -markiertem Acrolein und  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  als Gleichgewichtsreaktion beschrieben. In einem ersten Ansatz wurde versucht das Gleichgewicht mit einem Potenzansatz zu beschreiben, wohlweislich, dass ein solcher Ansatz durch die Vorgänge am Katalysator nicht gültig sein kann. Bei dem angewendeten Potenzansatz geht die Abhängigkeit von der Wasserkonzentration mit der Ordnung  $m$  und die Abhängigkeit von der Acroleinkonzentration mit der Ordnung  $n$  ein. Für einen Rohrreaktor (idealer PFR) ergibt sich folgender Geschwindigkeitsansatz:

$$\frac{dc_{^{18}\text{Acr}}}{d\tau} = k_1 \cdot c_{\text{H}_2^{18}\text{O}}^m \cdot c_{^{16}\text{Acr}}^n - k_2 \cdot c_{\text{H}_2^{16}\text{O}}^m \cdot c_{^{18}\text{Acr}}^n \quad \mathbf{6 - 2}$$

$c_{^{16}\text{Acr}}$ : Konzentration vom  $^{16}\text{Acrolein}$

$k_2$ : Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion

$c_{^{18}\text{Acr}}$ : Konzentration von  $^{18}\text{Acrolein}$

$m$ : Reaktionsordnung

$c_{\text{H}_2^{16}\text{O}}$ : Konzentration von  $\text{H}_2^{16}\text{O}$

$n$ : Reaktionsordnung

$c_{\text{H}_2^{18}\text{O}}$ : Konzentration von  $\text{H}_2^{18}\text{O}$

$\tau$ : Verweilzeit

$k_1$ : Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion

Da die Wasserkonzentration und die der Reaktion zugrundeliegende Chemie für Hin- und Rückreaktion konstant sind, können die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  gleichgesetzt und durch die Konstante  $k$  ausgedrückt werden.

$$k_1 = k_2 = k \quad \mathbf{6 - 3}$$

Die Gleichung 6-1 zugrundeliegende Bilanzierungen ergeben folgende Zusammenhänge:

$$c_{0,H_2^{16}O} = c_{H_2^{18}O} + c_{H_2^{16}O} \quad \mathbf{6 - 4}$$

$$c_{0,^{16}Acr} = c_{^{16}Acr} + c_{^{18}Acr} \quad \mathbf{6 - 5}$$

$$c_{0,^{16}Acr} = c_{^{16}Acr} + c_{H_2^{16}O} \quad \mathbf{6 - 6}$$

$c_{0,H_2^{16}O}$ : Eingangskonzentration von  $H_2^{16}O$

$c_{0,^{16}Acr}$ : Eingangskonzentration von  $^{16}Acrolein$

Eine Substitution der drei Variablen  $c_{H_2^{18}O}$ ,  $c_{H_2^{16}O}$  und  $c_{^{16}Acr}$  ermöglicht es die Differentialgleichung 6-2 nur noch in Abhängigkeit einer Variablen, hier:  $c_{^{18}Acr}$ , zu formulieren.

$$c_{H_2^{18}O} = c_{0,H_2^{16}O} - c_{^{18}Acr} \quad \mathbf{6 - 7}$$

$$c_{H_2^{16}O} = c_{^{18}Acr} \quad \mathbf{6 - 8}$$

$$c_{^{16}Acr} = c_{0,^{16}Acr} - c_{^{18}Acr} \quad \mathbf{6 - 9}$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung 6-3, der Substitutionsergebnisse und der Voraussetzung stationärer Bedingungen, ergibt sich folgender Potenzansatz für die Bildungsrate der Komponente  $^{18}Acr$ :

$$\frac{dc_{^{18}Acr}}{d\tau} = k \cdot (c_{0,H_2O} - c_{^{18}Acr})^m \cdot (c_{0,Acr} - c_{^{18}Acr})^n - k \cdot c_{^{18}Acr}^{m+n} \quad \mathbf{6 - 10}$$

Die Lösung der Differentialgleichung erfolgte auf numerischem Weg unter Anwendung des expliziten Euler Verfahrens ( $\tau = 0,13$  s;  $\Delta\tau = 0,001$  s). Die numerische Anpassung zeigt, dass unter den vorgegebenen Ordnungen  $m = 1$  und  $n = 0,5$  und einem gefitteten  $k$ -Wert von  $125 \text{ s}^{-1}$  die gemessenen Werte durch den Potenzansatz beschrieben werden können. Die

Auftragung der gemessenen Werte und der Lösung des Potenzansatzes sind Abb. 6-16 zu entnehmen.

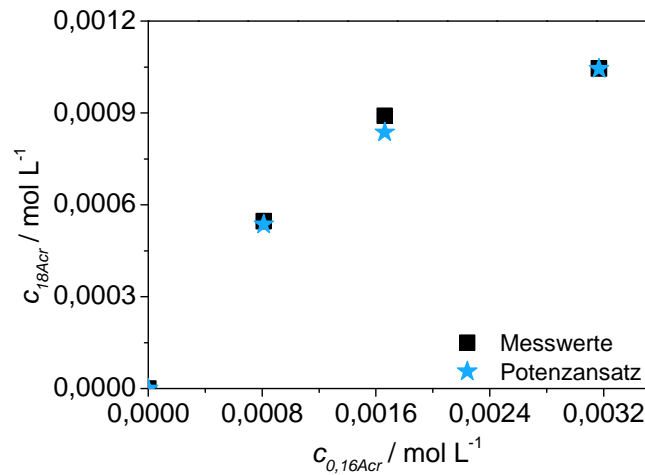


Abb. 6-16: Auftragung der gemessenen Werte und der mittels des Potenzansatzes erhaltenen Werte für die Konzentration an  $^{18}\text{Acr}$  gegen die Eingangskonzentration an  $^{16}\text{Acr}$ .  $T = 100\text{ °C}$ .

Die numerische Lösung des Potenzansatzes ergibt für Wasser eine Reaktionsordnung von  $m = 1$  und für Acrolein eine Ordnung von  $n = 0,5$ . Dieses Ergebnis zeigt, dass die Bildungsgeschwindigkeit von  $^{18}\text{O}$ -markiertem Acrolein sowohl von der Acrolein- als auch der Wasserkonzentration abhängt. Ein Reaktionsmodell, was die Oberflächenreaktion zweier adsorbierter Spezies beschreibt ist der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. Für das untersuchte Gleichgewicht (Gleichung 6-1) muss dabei die Ad- und Desorption von zwei chemischen Komponenten (Acrolein und Wasser) mit jeweils zwei Isotopologen ( $^{16}\text{Acr}$ ,  $^{18}\text{Acr}$ ,  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ) berücksichtigt werden. Daraus ergeben sich vier Ad- und Desorptionsgleichgewichte. Abb. 6-17 zeigt schematisch die Austauschreaktion für diesen modifizierten Langmuir-Hinshelwood-Ansatz.

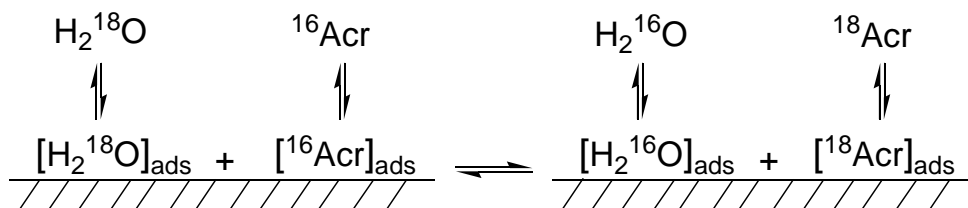


Abb. 6-17: Schematische Darstellung eines modifizierten Langmuir-Hinshelwood-Ansatzes unter der Berücksichtigung von vier Ad- und Desorptionsgleichgewichten.

Unter der Annahme, dass sich der Katalysator unter stationären Bedingungen befindet und nur stationäre Werte gefittet werden, sind die der Berechnung zugrundeliegenden Gasphasenbilanzen gültig (Kapitel 9.2). Die Konzentration der Komponente  $^{18}\text{Acr}$  kann mit Hilfe des modifizierten Langmuir-Hinshelwood-Modells mittels folgender Gleichung berechnet werden (Herleitung: Kapitel 9.2):

$$c_{^{18}\text{Acr}} = \frac{c_{\text{O},\text{H}_2^{18}\text{O}} \cdot c_{\text{O},^{16}\text{Acr}}}{c_{\text{O},\text{H}_2^{18}\text{O}} + c_{\text{O},^{16}\text{Acr}}} \cdot \left( 1 - \exp \left( - \frac{k \cdot K_{\text{Acr}} \cdot K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (c_{\text{O},\text{H}_2^{18}\text{O}} + c_{\text{O},^{16}\text{Acr}})}{(K_{\text{Acr}} \cdot c_{\text{O},^{16}\text{Acr}} + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{O},\text{H}_2^{18}\text{O}} + 1)^2 \cdot \tau} \right) \right) \quad 6 - 12$$

$K_{\text{Acr}}$ : Gleichgewichtskonstante der Acrolein Ad- und Desorption

$K_{\text{H}_2\text{O}}$ : Gleichgewichtskonstante der Wasser Ad- und Desorption

Nach Anpassung der Parameter  $k$ ,  $K_{\text{Acr}}$  und  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  ergeben sich die über den modifizierten Langmuir-Hinshelwood-Ansatz berechneten Konzentrationen an  $^{18}\text{Acr}$ , die in Abb. 6-18 dargestellt sind. Es zeigt sich, dass die experimentellen Daten für eine Temperatur von 100 °C mit Hilfe einer modifizierten Langmuir-Hinshelwood-Kinetik beschrieben werden können.

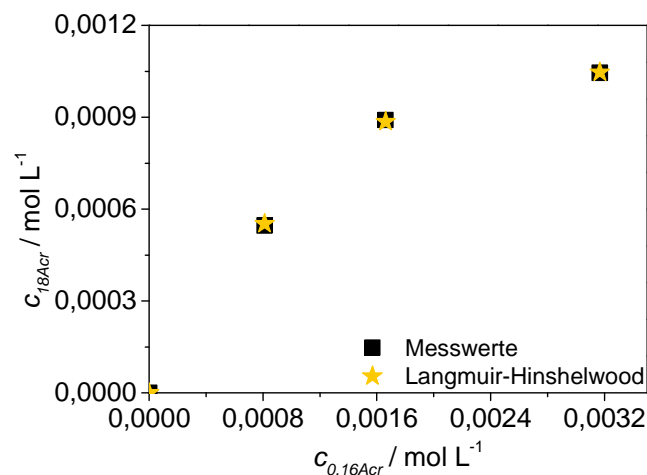


Abb. 6-18: Auftragung der gemessenen Werte und der mittels des Langmuir-Hinshelwood-Ansatzes erhaltenen Werte für die Konzentration an  $^{18}\text{Acr}$  gegen die Eingangskonzentration an  $^{16}\text{Acr}$ .  $T = 100 \text{ °C}$ .

Um diesen Zusammenhang auch für die höheren Temperaturen detailliert zu beschreiben und die Qualität der Ergebnisse zu bewerten, bedarf es weiterer mathematischer Modellierungen, die jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit waren.

---

Zu Beginn dieses Kapitels wurde mit Hilfe von TPReaktionen die umgesetzte Menge an Acrolein für verschiedene Acroleineingangskonzentrationen ermittelt. Bei einer Temperatur von 206 °C wird nur rund 1 Vol.-% Acrolein umgesetzt. Dabei ist die umgesetzte Menge an Acrolein unabhängig von der Acroleinkonzentration im Feed. Im Gegensatz dazu zeigen die SSITKA-Messungen, dass schon bei 100 °C, je nach eingespeistem Acroleinanteil, bis zu 3,3 Vol.-% an der Austauschreaktion zu  $^{18}\text{Acr}$  beteiligt sind. Die Austauschreaktion, die an der Katalysatoroberfläche stattfindet, ist demnach schneller als die Oxidationsreaktion und das schon bei Temperaturen weit unterhalb des Einsetzens der Acroleinoxidation.

Der Einfluss der Acroleinkonzentration auf die Selektivoxidation von Acrolein an Mo/V/W-Mischoxidkatalysatoren wurde mit Hilfe von TPReaktionen und  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Experimenten untersucht. Im Rahmen der TPReaktionen mit unterschiedlichen Acroleinanteilen zeigte sich, dass sich die Verläufe der Performanceparameter Ausbeute, Selektivität und Umsatz mit steigender Acroleinkonzentration zu höheren Temperaturen verschieben. Dies erweckt den Anschein, dass die Performance des Katalysators sinkt. Wird jedoch die umgesetzte Menge an Acrolein pro Zeiteinheit berechnet, dies entspricht der global betrachteten Umsatzrate, so zeigt sich, dass unabhängig der Eingangskonzentration immer die gleiche Menge an Acrolein umgesetzt wird. Für den untersuchten Bereich zwischen 2,5 und 10 Vol.-% Acrolein hängt die Oxidationsreaktion nicht von der Acroleinkonzentration ab. Die Oxidation kann demnach durch eine Reaktion nullter Ordnung bezüglich Acrolein beschrieben werden. Ein Erklärungsansatz dafür wäre, dass die Aktivität des Katalysators von der Konzentration an Adsorptionsplätzen abhängt, die auf dem Mischoxid zur Verfügung steht. Die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten TPReaktionen mit unterschiedlichen Acroleinkonzentrationen wurden alle mit ein und derselben Wasserkonzentration von 7 Vol.-% durchgeführt. Dementsprechend war auch die Bedeckung der Katalysatoroberfläche mit Hydroxylgruppen gleich. Weiterführende Messungen mit Wasservolumenanteilen unter und über 7 Vol.-% könnten zeigen, ob im Rahmen der Acroleinvariation die umgesetzte Menge an Acrolein von der Bedeckung der Mischoxidoberfläche mit OH-Gruppen abhängt.

Um den Sauerstoffaustausch im Nichtreaktionsbereich zu untersuchen, wurden  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Experimente mit unterschiedlichen Acroleinkonzentrationen durchgeführt. Die Messungen zeigen, dass der Markierungsgrad des Acroleins mit steigender Eingangskonzentration abnimmt. Dieser Sachverhalt lässt sich dadurch erklären, dass mit steigender Acroleinmenge auch mehr  $^{16}\text{O}$ -markierter Sauerstoff in das Gesamtsystem eingeführt wird. Wird die Menge an ausgetauschtem Acrolein zu  $^{18}\text{Acr}$  betrachtet ist zu erkennen, dass die

---

Austauschrate von 2,5 zu 10 Vol.-% eingespeistem Acrolein zunimmt. Der Verlauf des Volumenanteils an  $^{18}\text{Acr}$  gegen die Feedacroleinkonzentration ist dabei nicht linear. Ob die Beschreibung der globalen Austauschrate durch eine Langmuir-Hinshelwood-Kinetik zutrifft müssen weitere Experimente und mathematische Modellierungen zeigen.

Des Weiteren zeigt der Vergleich der TPReaktions- und SSITKA-Experimente, dass die umgesetzte Menge an Acrolein im Reaktionsbereich niedriger ist als die ausgetauschte Menge an Acrolein. Demnach läuft die Austauschreaktion im Nichtreaktionsbereich schneller ab als die Umsetzung von Acrolein.

### 6.3. DRIFTS

Die DRIFT-spektroskopischen Untersuchungen der Mischoxidoberfläche unter Variation verschiedenen Reaktionsparameter, wie Temperatur und Konzentration, ermöglichen es über die auf der Katalysatoroberfläche vorliegenden Adsorbate Rückschlüsse auf den Mechanismus der Acroleinoxidation zu ziehen. Dabei wurde unter anderem die mit der Wasseradsorption verbundene Ausbildung von Hydroxylgruppen untersucht. Auch die auf den SSITKA-Experimenten basierenden mechanistischen Überlegungen sowie die Bildung des postulierten Oberflächenacetals wurden näher untersucht. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen des Katalysatorsystem  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  in Gegenwart verschiedener Sondenmoleküle, wie Wasser, Acrolein und Acrylsäure, bei verschiedenen Temperaturen vorgestellt.

#### 6.3.1. $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$

Metalloxide weisen im mittleren Infrarotbereich Schwingungsbanden auf. Das Spektrum in Abb. 6-19 zeigt die Bandenlagen des in dieser Arbeit untersuchten Mischoxids  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ . Das Spektrum zeigt eine Katalysatorprobe bei 100 °C unter Stickstoff, die bei 300 °C für eineinhalb Stunden mit 10 Vol.-% Sauerstoff behandelt wurde.

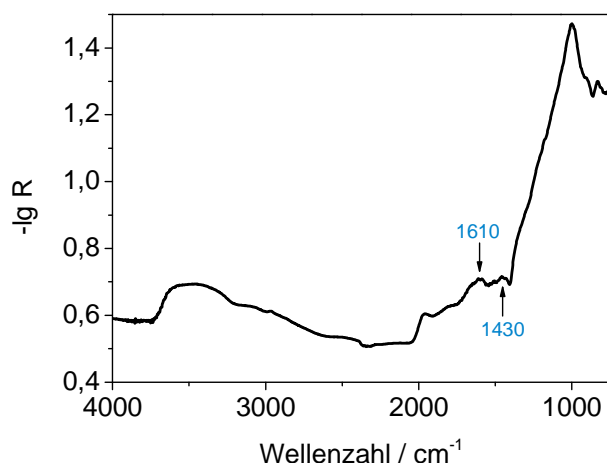


Abb. 6-19: DRIFT-Spektrum des Katalysatorsystems  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  bei 100 °C unter  $\text{N}_2$ .

Das Spektrum des Mischoxids zeigt eine breite Bande um 3500  $\text{cm}^{-1}$ , die der Valenzschwingung von Hydroxylgruppen zugeordnet werden kann. Die Deformationsschwingung der OH-Gruppen liegt bei 1430  $\text{cm}^{-1}$ . Eine weitere Bande bei 1610  $\text{cm}^{-1}$  wird durch die Deformationsschwingung von physisorbiertem Wasser hervorgerufen. Unterhalb von



1000  $\text{cm}^{-1}$  treten Metall-Sauerstoff-Schwingungen auf. Eine exakte Zuordnung der Banden gestaltet sich schwierig, da es in diesem Schwingungsbereich zu einer Vielzahl an Überlagerungen der einzelnen Banden kommt.

### 6.3.2. Wasseradsorption

Während der Behandlung des Katalysators mit unterschiedlichen Wasserkonzentrationen, zeichnen sich zwei IR-Banden ab, die die Schwingungen von Hydroxylgruppen beschreiben. In der Region zwischen 3650 und 3000  $\text{cm}^{-1}$  finden sich die Valenzschwingungen der OH-Gruppen. Im Wellenzahlenbereich um 1428  $\text{cm}^{-1}$  treten hingegen die Deformationsschwingungen der Hydroxylgruppen auf. Eine weitere IR-Bande um 1613  $\text{cm}^{-1}$  kann der Deformationsschwingung von physisorbierten Wasser zugeordnet werden. Abb. 6-20 zeigt die Spektren des Katalysatorsystems  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  bei 100 °C in Gegenwart verschiedener Wasserkonzentrationen (1 bis 10 Vol.-%).

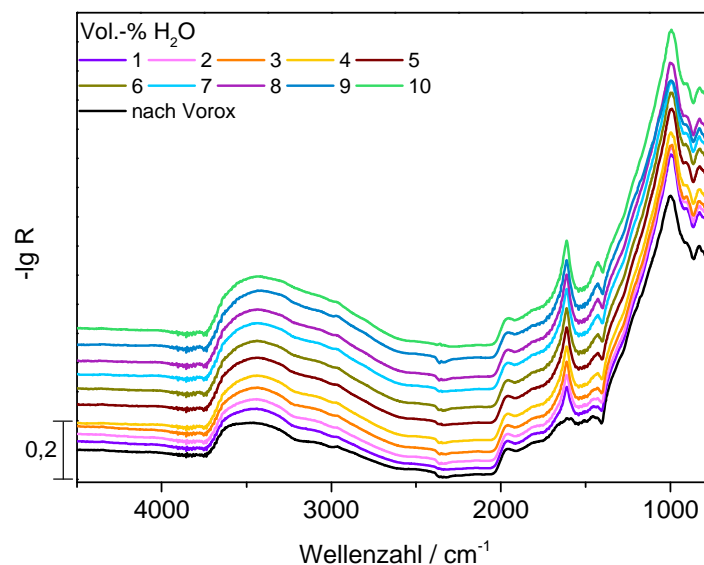


Abb. 6-20: DRIFT-Spektren des Katalysatorsystems  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  bei 100 °C, in Gegenwart verschiedener Wasserkonzentrationen und nach der Voroxidation. Die Spektren sind auf der y-Achse verschoben. Referenz: Gold.

Die Adsorption von Wasser führt demnach zu mindestens zwei verschiedenen Adsorbaten auf der Mischoxidoberfläche. Zum einen findet eine physikalische Adsorption des Wassers statt, die durch die  $\delta$ -Schwingung bei 1613  $\text{cm}^{-1}$  beschrieben wird. Des Weiteren findet auch eine dissoziative Wasseradsorption statt, wodurch OH-Gruppen auf der Oberfläche ausgebildet

werden. Mit zunehmender Wasserkonzentration nehmen auch die Intensitäten der Valenz- und Deformationsschwingungsbanden zu. Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, dass die Bedeckung der Katalysatoroberfläche durch Hydroxylgruppen mit dem Feedwasseranteil korreliert.

Um das Anwachsen der OH-Banden genauer zu untersuchen, wurden die Flächen bzw. die Integrale unter den charakteristischen Schwingungsbanden ermittelt und miteinander verglichen. Die basislinienkorrigierten Integrale der Bande um  $3500\text{ cm}^{-1}$  liefern weitere Informationen zum Adsorptionsverhalten des Wassers und der Bedeckung der Katalysatoroberfläche. Um nun Informationen über das adsorbierte Wasser und die sich ausbildenden Hydroxylgruppen zu erhalten, ist es notwendig das Bandenintegral der Messung des unbehandelten Katalysators abzuziehen, da das Mischoxid auch ohne zusätzliche Wasserzufuhr Hydroxylgruppen trägt bzw. beinhaltet. Dafür wurde das Integral der Messung nach der Voroxidation berechnet und von den Integralen der Messungen in Wassergegenwart abgezogen. Die um den sogenannten Nullwert korrigierten Bandenintegrale für die verschiedenen Wasserkonzentrationen sind in Abb. 6-21 dargestellt.

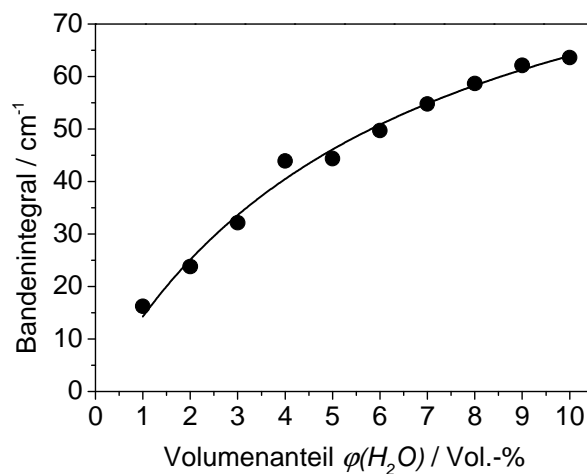


Abb. 6-21: Bandenintegral der Hydroxylgruppen zwischen  $3737$  und  $2578\text{ cm}^{-1}$  bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , in Abhängigkeit der Wasserkonzentration. Kurve: auf den Messdaten basierender Langmuir-Fit.

Wie erwartet, korrelieren die Integrale der OH-Schwingungsbande mit der Wasserkonzentration des Reaktionsgases. Sowohl die Intensität der Hydroxylbanden als auch die Bedeckung der Katalysatoroberfläche mit OH-Gruppen nehmen mit steigender Wasserkonzentration zu. Dabei ist zu beobachten, dass der Anstieg des Bandenintegrals bei höheren Wassergehalten abflacht und ein Sättigungsverhalten zeigt. Dies erklärt sich durch ein Adsorptionsgleichgewicht zwischen Wasser und der Katalysatoroberfläche. Unter der

Annahme, dass das Integral einer spektroskopischen Bande ( $I_{IR}$ ) über einen Proportionalitätsfaktor  $F$  mit dem Bedeckungsgrad ( $\theta_{OH}$ ) verknüpft ist, kann das Adsorptionsgleichgewicht auf folgendem Weg beschrieben werden:

$$I_{IR} = F \cdot \theta_{OH} \quad \mathbf{6 - 13}$$

An dieser Stelle stellt sich die Frage, ob für die weiteren Berechnungen mit Kubelka-Munk-transformierten Daten gearbeitet werden müsste. Dafür müsste jedoch die komplex Aufgabe bewältigt werden ein Modellsystem zu schaffen, das dem in dieser Arbeit verwendeten System ähnlich ist. Auf Grund dieser Komplexität wurde für die weiteren Berechnungen mit den nicht transformierten Daten gearbeitet.

Wird für das beschriebene Adsorptionsgleichgewicht von einem einfachen Adsorptionsverhalten nach Langmuir ausgegangen, kann der Bedeckungsgrad der Hydroxylgruppen wie folgt definiert werden:

$$\theta_{OH} = \frac{K \cdot c_{H_2O}}{1 + K \cdot c_{H_2O}} \quad \mathbf{6 - 14}$$

$$K = \frac{k^{ads}}{k^{des}} = \frac{k_0^{ads} \cdot e^{\frac{-E_A^{ads}}{R \cdot T}}}{k_0^{des} \cdot e^{\frac{-E_A^{des}}{R \cdot T}}} = k' \cdot e^{\frac{(-\Delta E_A)}{R \cdot T}} \quad \mathbf{6 - 15}$$

Unter Berücksichtigung dieser beiden Zusammenhänge ergibt sich Gleichung 6-13 zu:

$$I_{IR} = F \cdot \theta_{OH} = F \cdot \frac{k' \cdot e^{\frac{(-\Delta E_A)}{R \cdot T}} \cdot c_{H_2O}}{1 + k' \cdot e^{\frac{(-\Delta E_A)}{R \cdot T}} \cdot c_{H_2O}} \quad \mathbf{6 - 16}$$

$c_{H_2O}$ : Wasserkonzentration

$\Delta E_A$ : Adsorptionsenthalpie

$E_A^{ads}$ : Aktivierungsenergie der Adsorption

$k^{ads}$ : Geschwindigkeitskonstante der Adsorption

$k^{des}$ : Geschwindigkeitskonstante der Desorption

$k_0^{ads}$ : Präexponentieller Faktor der Adsorption

---

$E_A^{des}$ : Aktivierungsenergie der Desorption

$k_0^{des}$ : Präexponentieller Faktor der Desorption

$F$ : Proportionalitätsfaktor

$R$ : universelle Gaskonstante

$I_{IR}$ : Integral

$T$ : abs. Temperatur

$K$ : Gleichgewichtskonstante

$\theta_{OH}$ : Bedeckungsgrad der OH-Gruppen

$k'$ : Konstante

Durch die Anpassung der Messdaten an Gleichung 6-16 ergibt sich der in Abb. 6-21 dargestellte Fit. Der erhaltene Plot zeigt, dass die Adsorption des Wassers mittels einer Langmuir-Isothermen beschrieben werden kann. Auch die Sättigung die sich bei höheren Wasseranteilen auszubilden scheint, wird in Rahmen dieses Adsorptionsmodells erfasst.

Schon bei den TPReaktionen mit unterschiedlichen Feedwasseranteilen (Kapitel 6.1.1) zeigte sich, dass der positive Einfluss des Wassers auf die Performance der Acroleinoxidation bei höheren Konzentrationen stagnierte. Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, dass die Aktivität des Katalysators mit der Oberflächenbelegung durch OH-Gruppen zusammenhängt. Auch die Isotopenaustauschexperimente mit  $H_2^{16}O$  und  $H_2^{18}O$  führten zu der Annahme, dass die Hydroxylgruppen eine zentrale Rolle während der Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure spielen. Dieser Zusammenhang soll im Folgenden näher diskutiert werden.

### ***SSITKA – DRIFTS-Korrelation***

Die aus den spektroskopischen Daten gewonnene Information, dass Wasser unter dissoziativer Adsorption Hydroxylgruppen auf der Katalysatoroberfläche ausbildet, soll nun mit den Ergebnissen der SSITKA-Experimente in Verbindung gebracht werden.

Die Abhängigkeit der Belegung der Mischoxidoberfläche durch OH-Gruppen von der Feedwasserkonzentration (Abb. 6-21) zeigt, dass mit zunehmender Wasserkonzentration auch das Integral der OH-Schwingungsbande ansteigt. Auch der Markierungsgrad des Acroleins, der aus Isotopenaustauschexperimenten ermittelt wurde, zeigt eine ähnliche Abhängigkeit von der eingespeisten Wasserkonzentration wie das OH-Bandenintegral. In der folgenden Abbildung (Abb. 6-22) sind der Acroleinmarkierungsgrad und das Integral der Hydroxylbande gegen die Wasserkonzentration des Reaktionsgases aufgetragen. Sowohl die DRIFTS-Messungen als auch die SSITKA-Experimente wurden bei einer Temperatur von 100 °C durchgeführt und beschreiben somit den Nichtreaktionsbereich der Acroleinoxidation, in dem global noch keine Umsetzung stattfindet. Dabei zeigt der Markierungsgrad des Acroleins den gleichen Verlauf wie das Integral der OH-Bande.

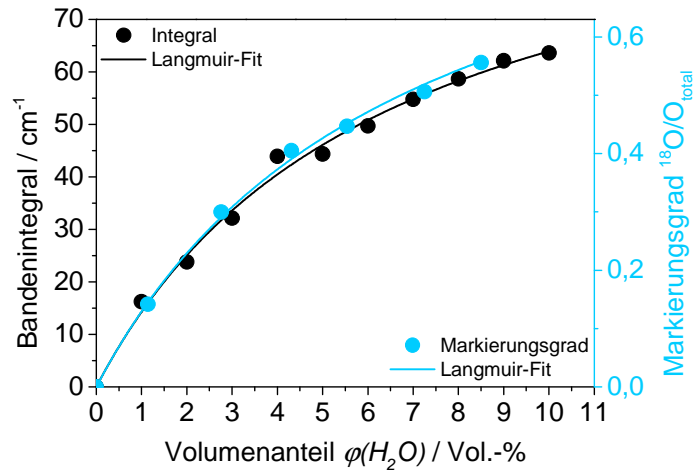


Abb. 6-22: Vergleich der Ergebnisse aus zwei unterschiedlichen Methoden. Bandenintegral (zwischen 3735 und 2578  $cm^{-1}$ ) der Hydroxylgruppen (schwarz) aus DRIFTS-Untersuchungen und Acroleinmarkierungsgrad (blau) aus SSITKA-Untersuchungen bei jeweils 100 °C, in Abhängigkeit der Wasserkonzentration. Schwarze Kurve: auf den DRIFTS-Daten basierender Langmuir-Fit. Blaue Kurve: auf den SSITKA-Daten basierender Langmuir-Fit.

Ähnlich dem Verlauf des Integrals kann auch der Markierungsgrad über einen Langmuir-Ansatz beschrieben werden. Dabei wird die Beladung einer Oberfläche in Abhängigkeit von der Konzentration der zu adsorbierenden Komponente ausgedrückt (Gleichung 6-17).

$$\theta_i = F \cdot \frac{K \cdot c_i}{1 + K \cdot c_i}$$

6 – 17

$c_i$ : Konzentration der Komponente  $i$

$K$ : Gleichgewichtskonstante

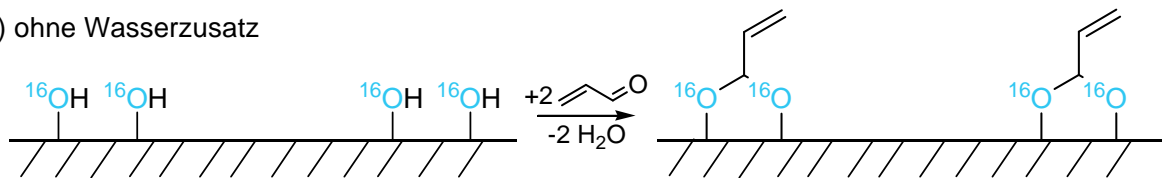
$F$ : Proportionalitätsfaktor

$\theta_i$ : Bedeckungsgrad der Komponente  $i$

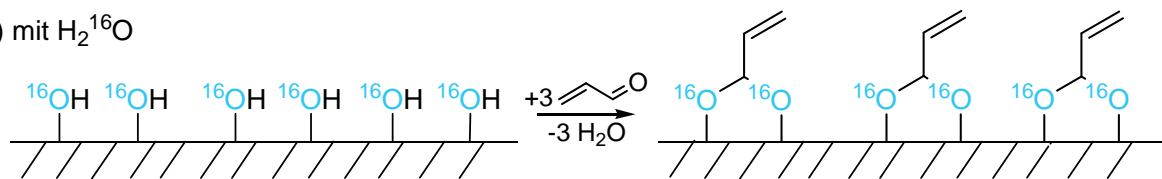
Der Langmuir-Ansatz kann somit die maximale Belegung einer Sorptionsoberfläche abbilden und den Verlauf einer Adsorption in eine Sättigung beschreiben. Auf diesem Weg kann das Ad- und Desorptions-Gleichgewicht zwischen Wasser und der Mischoxidoberfläche erfasst werden. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Bildung von OH-Gruppen, ausgehend von Wasser, einen Bindungsbruch voraussetzt. Diese mögliche dissoziative Adsorption müsste dann auch durch den Langmuir-Ansatz berücksichtigt werden. Für den ersten Moment jedoch können das Bandenintegral der Hydroxylgruppen und der Markierungsgrad des Acroleins mittels einer einfachen Langmuir-Isotherme beschrieben werden.

Auch erlaubt eine Kombination der beiden Methoden, DRIFTS und SSITKA, eine Quantifizierung der Acrolein-Adsorptionszentren. Durch das im Reaktionsgas enthaltene Wasser werden zusätzlich Hydroxylgruppen auf dem Katalysator ausgebildet. Diese können über die Intensität der OH-Schwingungsbande bzw. über deren Flächenintegral erfasst und ins Verhältnis zueinander gesetzt werden. Die aus den SSITKA-Experimenten gewonnene Annahme, dass OH-Gruppen als Acrolein-„Ankerplätze“ fungieren, kann mit Hilfe der SSITKA-DRIFTS-Korrelation bestätigt werden. Der gleiche Verlauf der beiden Größen (OH-Bandenintegral und Acroleinmarkierungsgrad) zeigt, dass an den auf der Oberfläche ausgebildeten Hydroxylgruppen die Acroleinadsorption stattfindet. An diesen Zentren vollzieht sich auch der Sauerstoffaustausch zwischen Acrolein und Wasser, dessen Ausmaß sich im Markierungsgrad widerspiegelt. Das während des Isotopenaustauschs dosierte  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  adsorbiert zum Teil dissoziativ auf der Mischoxidoberfläche, wodurch  $^{18}\text{OH}$ -Gruppen gebildet werden. Je mehr  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  also im Reaktionsgas enthalten ist, desto mehr  $^{18}\text{O}$ -markierte Hydroxylgruppen bilden sich auf der Oberfläche aus und stehen als Acroleinankerplatz zur Verfügung. Die Belegung des Mischoxids mit OH-Gruppen in An- und Abwesenheit von Wasser ist schematisch in Abb. 6-23 dargestellt.

a) ohne Wasserezusatz



b) mit  $\text{H}_2^{16}\text{O}$



c) mit  $\text{H}_2^{18}\text{O}$

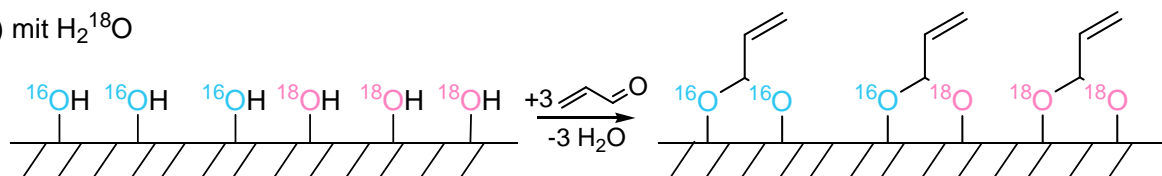


Abb. 6-23: Schematische Darstellung der Belegung der Katalysatoroberfläche durch OH-Gruppen und daran stattfindende Acroleinadsorption. Situation der Oberflächenhydroxylgruppen: a) ohne Wasserezusatz, b) mit  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  im Feed, c) mit  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  im Feed.

---

Fall a) skizziert die Katalysatoroberfläche ohne die Anwesenheit von Wasser im Reaktionsgas. Auch ohne den Zusatz von Wasser trägt das Mischoxid Hydroxylgruppen, die sich während der Präparation ausgebildet haben. Eine komplette Eliminierung dieser OH-Gruppen ist jedoch unter gewöhnlichen Laborbedingungen nicht möglich, da die Struktur des Katalysators bei Temperaturen  $> 500\text{ °C}$  irreversibel zerstört wird. Wird das Mischoxid mit Acrolein behandelt, ohne die zusätzliche Gegenwart von Wasser, kann Acrolein an diesen OH-Gruppen unter Abspaltung von Wasser adsorbieren. Dabei bildet sich eine acetalische Oberflächenpezies aus, die das zentrale Intermediat der Acroleinoxidation darstellt (Kapitel 6.3.3). Wird dem Feed Wasser zugesetzt (Abb. 6-23 b), so können sich weitere OH-Gruppen auf dem Mischoxid ausbilden. Diese zusätzlichen OH-Gruppen können nun auch als Acrolein-ankerplätze fungieren. Im Vergleich zu Fall a) stehen somit mehr Hydroxylgruppen auf der Oberfläche zur Verfügung, wodurch auch mehr Acroleinmoleküle adsorbieren können. In Gegenwart von  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  bilden sich  $^{18}\text{O}$ -markierte OH-Gruppen auf dem Katalysator aus. Mit der Dosierung von Acrolein entstehen auf diesem Weg acetalische Intermediate, die entweder zwei  $^{18}\text{O}$ -markierte Sauerstoffe, einen  $^{18}\text{O}$ - und einen  $^{16}\text{O}$ -markierten Sauerstoff oder natürlich zwei  $^{16}\text{O}$ -markierte Sauerstoffe tragen. Über diese Zwischenstufe kann durch ein Adsorptionsgleichgewicht  $^{18}\text{O}$ -markiertes Acrolein gebildet werden. Die Konzentration dieses Isotopologen bestimmt letztendlich auch das Ausmaß des Markierungsgrades. Aus dem Markierungsgrad und dem Bandenintegral der OH-Gruppen können die Adsorption von Wasser und die Bildung von Hydroxylgruppen auf der Mischoxidoberfläche detailliert untersucht werden. Die Kombination der beiden Methoden ermöglicht hierbei die Bestätigung der OH-Gruppen als Acrolein-Adsorptionsplätze. Hierbei spielt die Ausbildung des Oberflächenacetals eine zentrale Rolle. DRIFT-spektroskopische Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von Acrolein und Acrylsäure, sollen im Folgenden zur Aufklärung und Bestätigung dieser Struktur beitragen.

### 6.3.3. Acroleinadsorption

Die spektroskopische Untersuchung der Acroleinadsorption soll der Analyse der sich auf der Katalysatoroberfläche ausbildenden Acrolein-Oberflächenpezies dienen. Dabei sollen die von Andrushkevich [And993] postulierten Spezies (Tabelle 3-1) der ersten Zuordnung dienen. Im Gegensatz zu den in der Literatur durchgeführten Messungen, soll in dieser Arbeit auch der Einfluss des Wassers auf die Adsorbatstruktur und die Ausbildung des Oberflächenacetals untersucht werden. Des Weiteren liegt das in dieser Arbeit verwendete Katalysatorsystem nicht in geträgerter Form sondern als Vollkatalysator vor. Auf diesem Weg ist es möglich die

Wechselwirkung zwischen den Adsorbaten und dem Mischoxid ohne eine Beteiligung des Trägermaterials zu untersuchen. Dies ermöglicht die Beobachtung der an der Acrolein-oxidation beteiligten Oberflächenintermediate, die zur Aufklärung des Katalysemechanismus beitragen können.

Die in Kapitel 6.2.1 vorgestellten  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Experimente haben gezeigt, dass Wasser und Acrolein schon bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen ihren Sauerstoff austauschen können. Um diese Austauschreaktion und das dabei postulierte Oberflächenacetal zu beobachten, wurden DRIFT-spektroskopische Messungen in Gegenwart von Acrolein bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach der Voroxidation des Katalysators wurde dieser unter Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend mit 5 Vol.-% Acrolein beaufschlagt. Die Spektrenaufnahme erfolgte 15, 35, 60 und 120 Minuten nach Beginn der Acroleindosierung. Die zu unterschiedlichen Zeitpunkten in Gegenwart von Acrolein aufgenommenen Spektren sind Abb. 6-24 zu entnehmen.

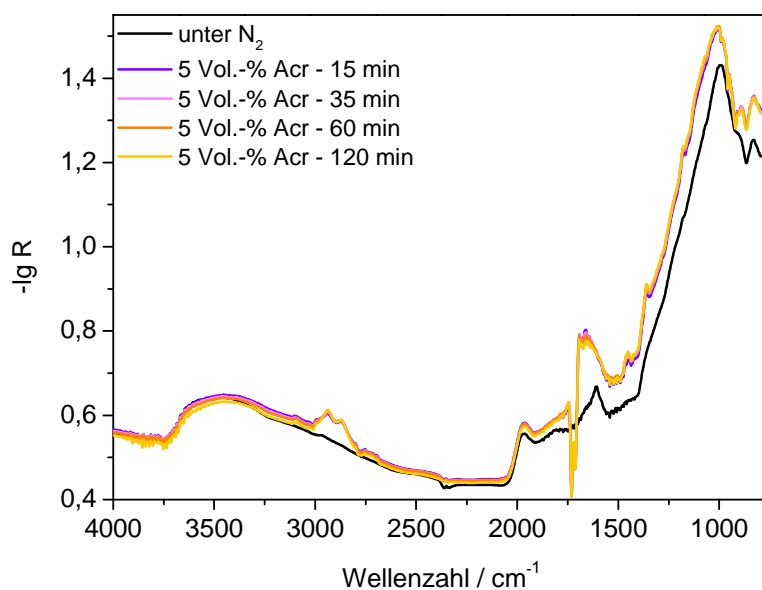


Abb. 6-24: DRIFT-Spektren des Katalysatorsystems  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  bei Raumtemperatur, in Gegenwart von 5 Vol.-% Acrolein, nach unterschiedlichen Dosierungszeiten. Referenz: Gold.

Bei der Acroleindosierung treten im Spektrum der Mischoxidoberfläche unterschiedliche Adsorbatbanden auf. Die Banden können dabei Schwingungen einzelner Gruppen verschiedener Oberflächenspezies zugeordnet werden. Die im Wellenzahlenbereich zwischen 3000 und 2700  $\text{cm}^{-1}$  auftretenden Banden werden durch CH-Schwingungen von CH- und  $\text{CH}_2$ -Gruppen hervorgerufen. Weitere stark ausgeprägte Banden sind auch zwischen 1700 und



1000  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten. Ihre Zuordnung soll im nachfolgenden Abschnitt erfolgen. Die beiden mit einer negativen Intensität auftretenden Banden bei 1731 und 1713  $\text{cm}^{-1}$  sind Gasphasenbanden des Acroleins.

Auch im Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereich unterhalb von 1000  $\text{cm}^{-1}$  sind Veränderungen gegenüber dem Spektrum unter Stickstoff zu erkennen (Abb. 6-25). Überlagerungen der Schwingungen der einzelnen Metall-Sauerstoff-Spezies machen eine detaillierte Bandenzuordnung in diesem Bereich jedoch schwer. Nichtsdestotrotz ist eine Änderung der Banden in Acroleingegenwart auszumachen. Durch die Acroleindosierung ist eine Intensitätsabnahme um 992  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten. Auch zwischen 960 und 860  $\text{cm}^{-1}$  zeigen die Spektren unter Acrolein eine veränderte Bandenstruktur gegenüber der Messung unter Stickstoff.

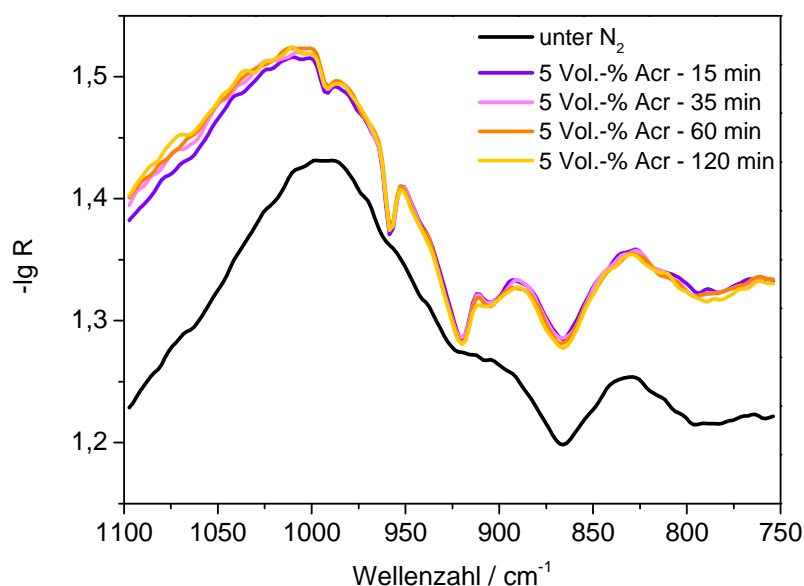


Abb. 6-25: Ausschnitt der DRIFT-Spektren des Katalysatorsystems  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  bei Raumtemperatur, in Gegenwart von 5 Vol.-% Acrolein, nach unterschiedlichen Dosierungszeiten. Referenz: Gold.

Diese Beobachtung würde die mechanistischen Vorschläge zur Acroleinadsorption (Abb. 6-10) an ein sauerstoffverbrückendes Metallzentrum unterstützen. Die Adsorption des Acroleins an ein Metalloxid, führt zu einer Öffnung der Sauerstoffbrücke, wodurch es zu einer Änderung der einzelnen Schwingungsmodi kommt. Die durch die SSITKA-Experimente getroffene Annahme, dass Acrolein direkt an eine Metalloxid-Spezies adsorbiert, kann demnach mit Hilfe DRIFT-spektroskopischer Untersuchungen untermauert werden.

Die Banden im Schwingungsbereich zwischen  $1700$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$  liefern Informationen darüber, welche Oberflächenspezies des Acroleins auf dem Mischoxid vorliegen (Abb. 6-26). Die bei  $1358\text{ cm}^{-1}$  auftretende Bande kann der  $\delta$ -Schwingung der CH-Gruppe zugeordnet werden. Der Literatur zufolge [And1993] wird diese Schwingung sowohl bei koordinativ gebundenem Acrolein (SI-II) als auch bei über Wasserstoffbrücken gebundenem Acrolein (SI-I) beobachtet. Weitere Banden, die für die Ausbildung von SI-I sprechen, sind die Schwingung der Carbonylgruppe bei  $1691\text{ cm}^{-1}$  und die der C-C-Doppelbindung bei  $1631\text{ cm}^{-1}$ . Letztere kann auch durch die Ausbildung von SI-II hervorgerufen werden. Ein weiterer Beleg für die Anwesenheit von koordinativ gebundenem Acrolein ist die Bande bei  $1665\text{ cm}^{-1}$ , die die C=O-Schwingung dieser Oberflächenspezies repräsentiert.

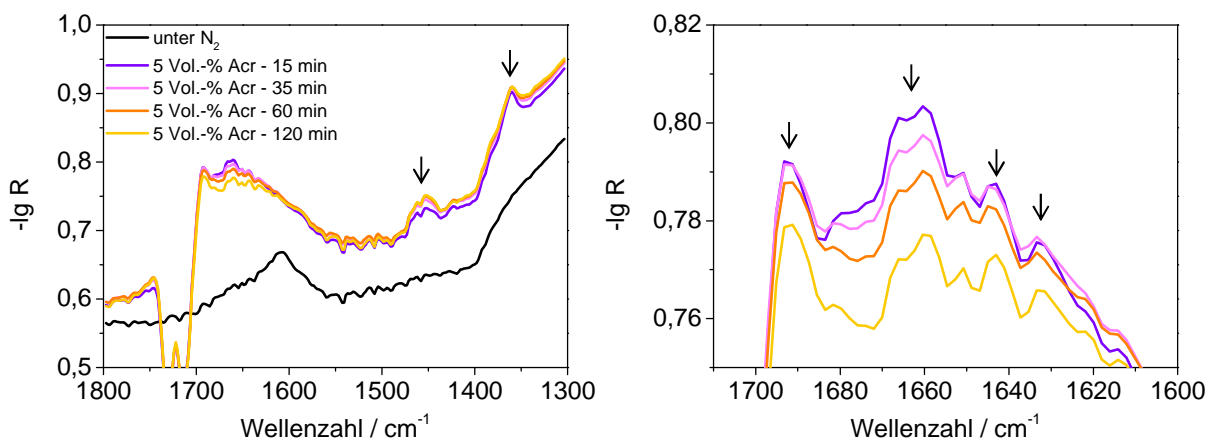


Abb. 6-26: Ausschnitt der DRIFT-Spektren des Katalysatorsystems  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  bei Raumtemperatur, in Gegenwart von 5 Vol.-% Acrolein. Unterschiedliche Dosierungszeiten. Referenz: Gold.

Die Existenz einer dritten Oberflächenspezies kann aufgrund der isoliert liegenden Doppelbande bei  $1461$  und  $1452\text{ cm}^{-1}$  angenommen werden. Ein Blick auf Tabelle 3-1 zeigt, dass diese Bandenlagen am ehesten der symmetrischen Schwingung der  $\text{COO}^-$ -Gruppe des Oberflächenacrylats (SI-IV) zugeordnet werden können. Da jedoch die asymmetrische Schwingung der Carboxylatgruppe fehlt ( $\nu_{\text{as,COO}^-} = 1520\text{ cm}^{-1}$ ), spricht dies gegen die Anwesenheit einer Acrylatspezies. Die Frage, welche Gruppe diese Schwingung noch hervorrufen könnte, führt zur Spezies des Oberflächenacetals. Schon die Ergebnisse der  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Experimente ließen auf die Ausbildung des Acetals schließen. Die symmetrische Schwingung der  $\text{COO}$ -Einheit des Acetals kann demnach den Banden bei  $1461$  und  $1452\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Die Tatsache, dass es sich hierbei um eine Doppelbande handelt, könnte durch eine Beteiligung verschiedener Metalle (Molybdän oder Vanadium), an der Ausbildung des Oberflächenacetals erklärt werden. Die Schwingung der C-C-

Doppelbindung des Acetals liegt bei  $1643\text{ cm}^{-1}$ . Die Bande bei  $1358\text{ cm}^{-1}$  kann, neben den Spezies SI-I und SI-II, auch der CH-Gruppe des Acetals zugeordnet werden. Ein weiteres Indiz, das für die Bildung einer acetalischen Spezies spricht, ist die zu beobachtende Veränderung des Metall-Sauerstoff-Schwingungsbereiches. Durch eine Adsorption von Acrolein an ein Metallzentrum oxidischer Natur wird die Sauerstoffbrücke des Oxids aufgebrochen. Dieser Bruch führt letztendlich zu einer Änderung der M-O-Schwingungen, was spektroskopisch verfolgt werden kann.

Im Allgemeinen kann beobachtet werden, dass Acrolein bei Raumtemperatur mindestens drei verschiedene Spezies auf der Mischoxidoberfläche ausbildet (Abb. 6-27). Sowohl über Wasserstoffbrücken als auch koordinativ gebundenes Acrolein lassen sich mittels DRIFT-Spektroskopie nachweisen. Diese beiden Spezies wurden auch schon von Andrushkevich [And1993] beobachtet. Weiterhin lassen sich Banden einer acetalischen Oberflächenspezies zuordnen. Die Beobachtung dieser Spezies ist neu und bis dato noch nicht literaturbekannt. Der spektroskopische Nachweis und somit auch der Beleg der Existenz des Oberflächenacetals ergänzen die mechanistischen Überlegungen der  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Experimente. Ob und wann Umwandlungen der einzelnen Spezies ineinander stattfinden, soll im Folgenden im Rahmen einer Temperaturvariation ermittelt werden.

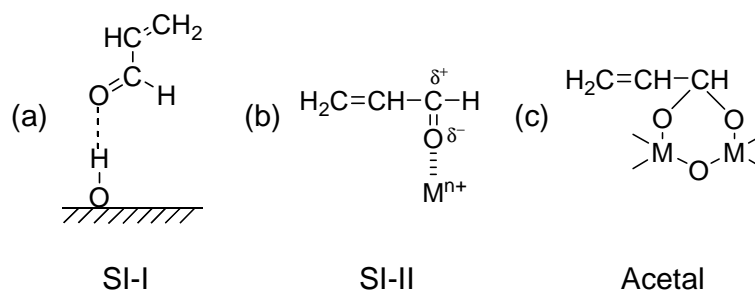


Abb. 6-27: Postulierte Acroleinspezies, die sich bei Raumtemperatur auf der Mischoxidoberfläche ausbilden.

### *Temperaturvariation*

Um die Oberflächenspezies des Acroleins und ihre mögliche Umwandlung ineinander nachzuverfolgen, wurden im Rahmen dieser Arbeit DRIFT-Spektren unter 5 Vol.-% Acrolein bei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur, 100, 150, 200, 250 und  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) aufgenommen. Die erhaltenen Daten sind Abb. 6-28 zu entnehmen. Auf den ersten Blick fällt sofort auf, dass bei allen Temperaturen ausgeprägte Adsorbatbanden auf der Mischoxid-

oberfläche zu beobachten sind. Auch ist zu erkennen, dass sich mit zunehmender Temperatur neue Banden ausbilden. Jedoch ist auch ein Rückgang anderer Banden zu verzeichnen.

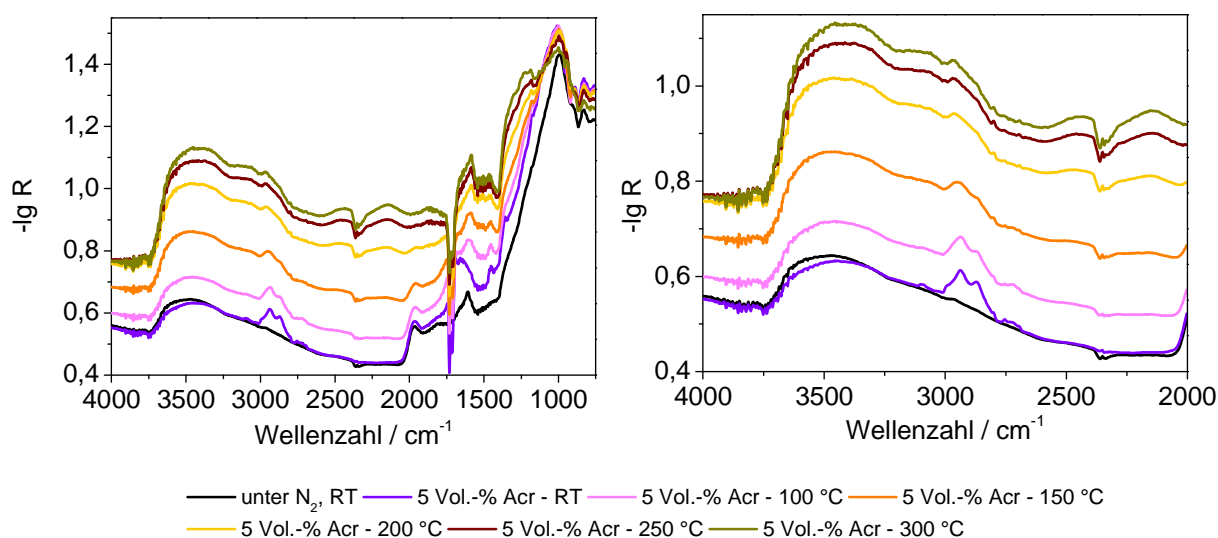


Abb. 6-28: Links: DRIFT-Spektren des Katalysatorsystems  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  in Gegenwart von 5 Vol.-% Acrolein bei verschiedenen Temperaturen. Referenz: Gold. Rechts: Ausschnitt der DRIFT-Spektren.

Die Betrachtung des CH-Schwingungsbereiches zwischen  $3100$  und  $2700\text{ cm}^{-1}$  zeigt, dass mit steigender Temperatur die Banden bei  $2938$  und  $2871\text{ cm}^{-1}$  an Intensität verlieren. Bei  $300\text{ °C}$ , ist die Bande bei  $2871\text{ cm}^{-1}$  nur noch als schwache Schulter auszumachen. Die Bande, die bei Raumtemperatur noch bei  $2938\text{ cm}^{-1}$  auftritt, wird mit zunehmender Temperatur zu höheren Wellenzahlen verschoben. Bei  $300\text{ °C}$  liegt sie bereits bei  $2969\text{ cm}^{-1}$ . Diese Verschiebung deutet darauf hin, dass sich mit zunehmender Temperatur ein weiterer Komplex ausbildet, der eine CH- bzw. eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe trägt. Dafür würde das Acrylat in Frage kommen, das den Oberflächenvorläufer der Acrylsäure darstellt. Da das Acrylat und das Acetal recht ähnliche Bandenlagen aufweisen, kann davon ausgegangen werden, dass die sich zu  $2969\text{ cm}^{-1}$  verschiebende Bande (bei  $2938\text{ cm}^{-1}$ ) der  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Acetals zugeordnet werden könnte.

Neben der Abnahme im CH-Schwingungsbereich um  $2900\text{ cm}^{-1}$  ist auch eine Abnahme der CH-Biegeschwingung bei  $1361\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Der Intensitätsrückgang dieser Schwingungsbanden lässt vermuten, dass mit steigender Temperatur die drei Acroleinadsorbate (SI-I, SI-II und Acetal) entweder von der Oberfläche desorbieren oder in andere Spezies umgewandelt werden. Auch der Rückgang der Bande bei  $1691\text{ cm}^{-1}$ , die die  $\text{C}=\text{O}$ -Schwingung des SI-I beschreibt, zeigt einen Rückgang dieses Oberflächenkomplexes an. Für eine Verringerung der acetalischen Spezies spricht außerdem

die Intensitätsabnahme der symmetrischen Streckschwingung der COO-Gruppe bei 1461 und 1452  $\text{cm}^{-1}$ . Jedoch sind auch bei höheren Temperaturen noch Schwingungsbanden des Oberflächenacetals zu beobachten. Im Gegensatz dazu verschwinden die Banden des über Wasserstoffbrücken gebundenen Acroleins schon vollständig bei einer Temperaturerhöhung auf 100  $^{\circ}\text{C}$ . Diese Beobachtung deckt sich mit den Daten der Literatur [And1993]. Dort ist der Temperaturbereich, in dem diese Oberflächenspezies detektiert werden kann, mit 25 bis 50  $^{\circ}\text{C}$  angegeben.

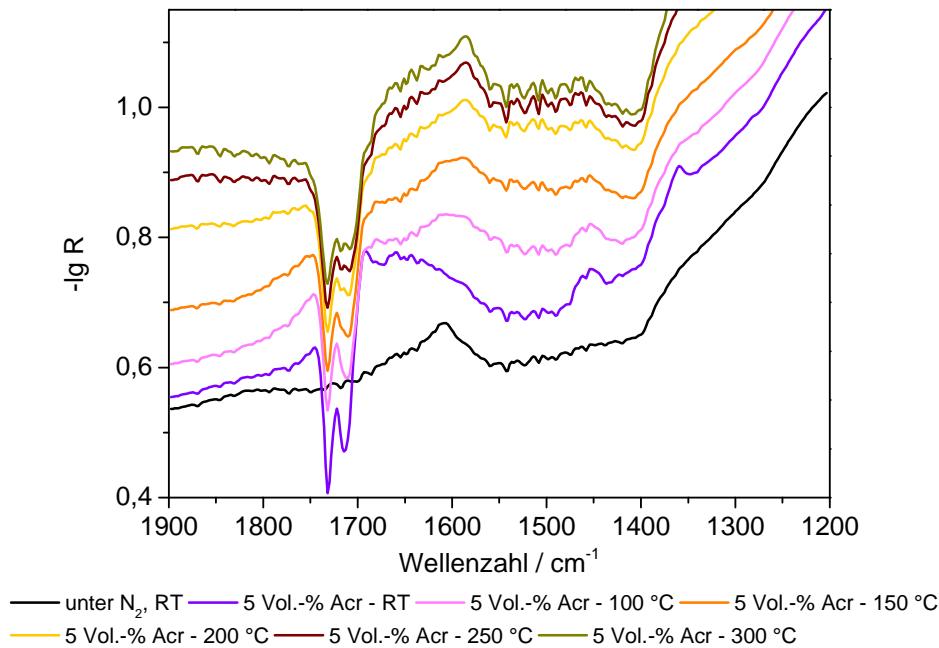


Abb. 6-29: Ausschnitt der DRIFT-Spektren des Katalysatorsystems  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  in Gegenwart von 5 Vol.-% Acrolein bei verschiedenen Temperaturen. Referenz: Gold.

Bei vergrößerter Betrachtung des Wellenzahlenbereiches zwischen 1800 und 1200  $\text{cm}^{-1}$  ist noch einmal deutlich zu erkennen, wie die Bande der symmetrischen Streckschwingung des Acetals (1461 & 1452  $\text{cm}^{-1}$ ) mit steigender Temperatur abnimmt. Im Kontrast dazu, steht das Wachstum einer Bande bei 1586  $\text{cm}^{-1}$ , die ab einer Temperatur von 200  $^{\circ}\text{C}$  deutlich ausgeprägt ist. Diese Bande kann Coke-Spezies zugeordnet werden [Sou1995], die sich auf dem Mischoxid ausbilden. Zu Coke-Ablagerungen kommt es unter anderem durch die Bildung von Oberflächenkondensaten. Diese Ablagerungen können dabei Aktivzentren auf der Katalysatoroberfläche blockieren. Diese Zentren stehen dann nicht mehr für die katalytische Reaktion zur Verfügung, wodurch es zu einer Desaktivierung des Katalysators kommen kann. Des Weiteren ist die Bildung von Kohlenstoffdioxid zu beobachten, dessen Gasphasenbanden (2362 und 2345  $\text{cm}^{-1}$ ) ab einer Temperatur von 200  $^{\circ}\text{C}$  deutlich zu erkennen sind und mit

steigender Temperatur zunehmen. CO<sub>2</sub> kann dabei durch die Verbrennung von Acrolein an der Katalysatoroberfläche entstehen.

### *Konzentrationsvariation*

Die spektroskopische Analyse der Mischoxidoberfläche in Gegenwart verschiedener Acroleinkonzentrationen soll im Folgenden diskutiert werden. Dafür wurde der Katalysator bei unterschiedlichen Temperaturen in Gegenwart von 2,5, 5,0, 7,5 und 10 Vol.-% Acrolein untersucht. Die nachfolgende Abbildung zeigt die Spektren für eine Temperatur von 71 °C.

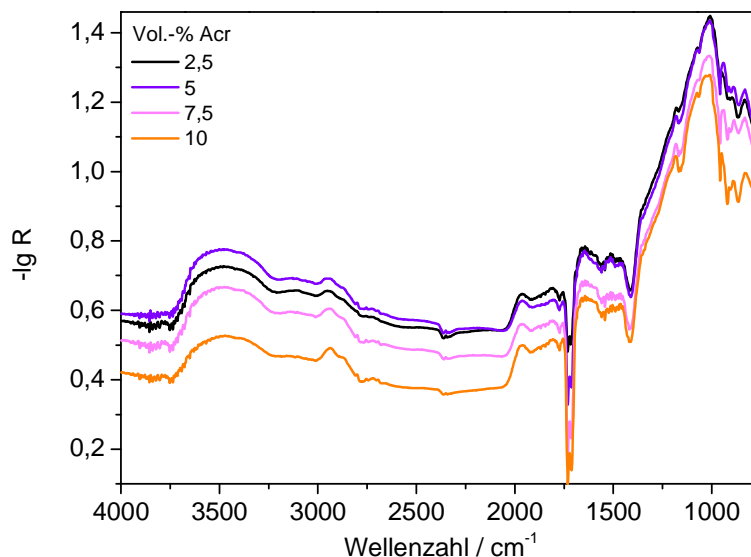


Abb. 6-30: DRIFT-Spektren des Katalysatorsystems Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> bei 71 °C in Gegenwart verschiedener Acroleinkonzentrationen (2,5, 5,0, 7,5 & 10 Vol.-%). Referenz: Gold.

Da die Banden im Wellenzahlenbereich unter 2000 cm<sup>-1</sup> eine Vielzahl verschiedener Schwingungen beschreiben, soll an dieser Stelle das Augenmerk auf die Banden um 3000 cm<sup>-1</sup> gelegt werden. In diesem Bereich treten die Schwingungen der CH- bzw. CH<sub>2</sub>-Gruppe auf. Bei einer Temperatur von 71 °C kann diese Bande zwei Acroleinkomplexen zugeordnet werden. Auf der einen Seite koordinativ gebundenem Acrolein und auf der anderen Seite der acetalischen Oberflächenspezies. Über Wasserstoffbrücken gebundenes Acrolein kann bei dieser Temperatur nicht beobachtet werden. Die DRIFT-Spektren zeigen, dass die CH-Schwingungsbande mit steigender Acroleinkonzentration zunimmt. Je höher die Acroleinmenge, desto detaillierter ist die Ausbildung der Banden bei 2935 und 2871 cm<sup>-1</sup>. Der

Trend der Intensitätszunahme der Schwingungsbanden und die damit verbundene steigende Oberflächenkonzentration der Acroleinspezies, kann unter Zuhilfenahme der Bandenintegrale dargestellt werden. Die Integrale für den Wellenzahlenbereich zwischen  $3014$  und  $2773\text{ cm}^{-1}$  sind in Abb. 6-31 abgebildet.

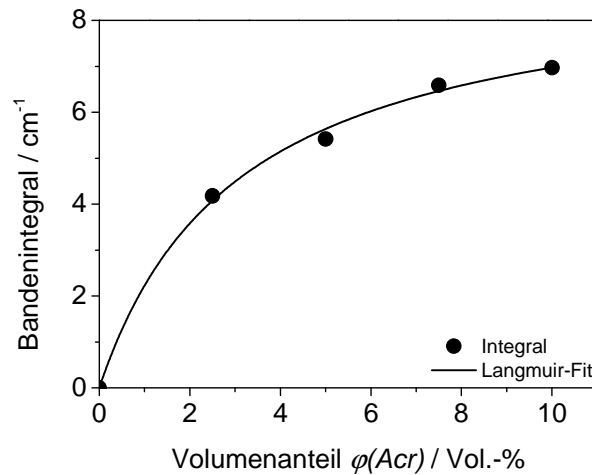


Abb. 6-31: Bandenintegral der CH-Schwingung bei  $71\text{ °C}$  in Abhängigkeit der Acroleinkonzentration. Kurve: auf den Messdaten basierender Langmuir-Fit.

Die Bandenintegrale zeigen ebenso wie der Blick auf die Spektren, dass mit steigender Acroleinkonzentration auch die Intensität der CH-Schwingung zunimmt. Somit liegt auch eine größere Anzahl von Spezies auf der Mischoxidoberfläche vor, die diese Gruppe tragen. Die Acroleinadsorption kann demnach auch mit Hilfe eines Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichts beschrieben werden. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Belegung der Oberfläche durch Acroleinadsorbate, mit steigender Konzentration zunimmt bis keine freien Adsorptionsplätze mehr zur Verfügung stehen.

Neben der Messung bei  $71\text{ °C}$ , wurden auch Spektren bei höheren Temperaturen aufgenommen. Der Verlauf der Integrale der CH-Schwingung ist Abb. 6-32 zu entnehmen. Neben den Integralen sind auch die auf den Messdaten basierenden Lagmuir-Fits mit aufgetragen.

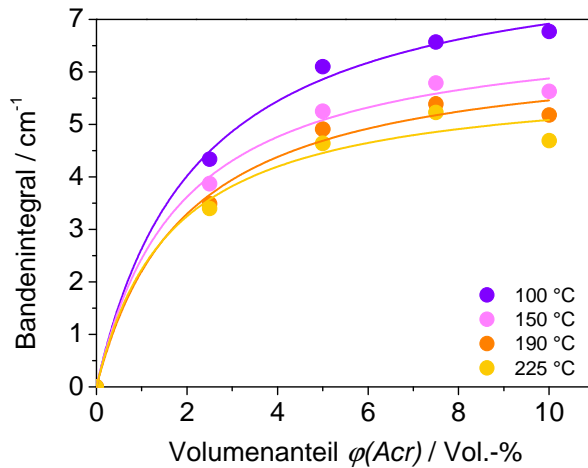


Abb. 6-32: Bandenintegral der CH-Schwingung bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit der Acroleinkonzentration. Kurven: auf den Messdaten basierende Langmuir-Fits.

Auch diese Auftragung zeigt, dass mit steigender Temperatur bei gleichbleibender Acroleinkonzentration das Bandenintegral und somit die Intensität der CH-Schwingung abnimmt. Dies lässt sich durch die zuvor beschriebene mögliche Umwandlung bzw. Desorption der Oberflächenspezies erklären. Des Weiteren lassen die konzentrationsabhängigen Integralverläufe ein langmuirartiges Adsorptionsverhalten des Acroleins vermuten. Ab 150 °C jedoch scheint das Bandenintegral von 7,5 auf 10 Vol.-% Acrolein leicht abzunehmen. Ob sich dieses Verhalten bei höheren Acroleinkonzentrationen fortsetzt, oder ob die Abweichungen im Rahmen der Fehlergenauigkeit liegen, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

Neben der CH-Schwingung und der symmetrischen Schwingung der COO-Gruppe liefern die Spektren bei verschiedenen Acroleinkonzentrationen ein weiteres Indiz für die Existenz des Oberflächenacetals. Ein möglicher Weg, der zur Ausbildung des Acetals führt, ist die Wechselwirkung zwischen Acroleinmolekülen der Gasphase und Oberflächenhydroxylgruppen des Katalysators. Durch die Adsorption von Acrolein sinkt somit die Konzentration der OH-Gruppen. Bei einer deutlichen Abnahme der Anzahl der OH-Gruppen sollte dies auch spektroskopisch zu beobachten sein. Die Spektren in Abb. 6-33 zeigen den OH-Valenzschwingungsbereich des Mischoxids  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  bei 71 °C in Gegenwart verschiedener Acroleinkonzentrationen. Für eine erleichterte Betrachtung sind die Spektren auf der y-Achse verschoben.



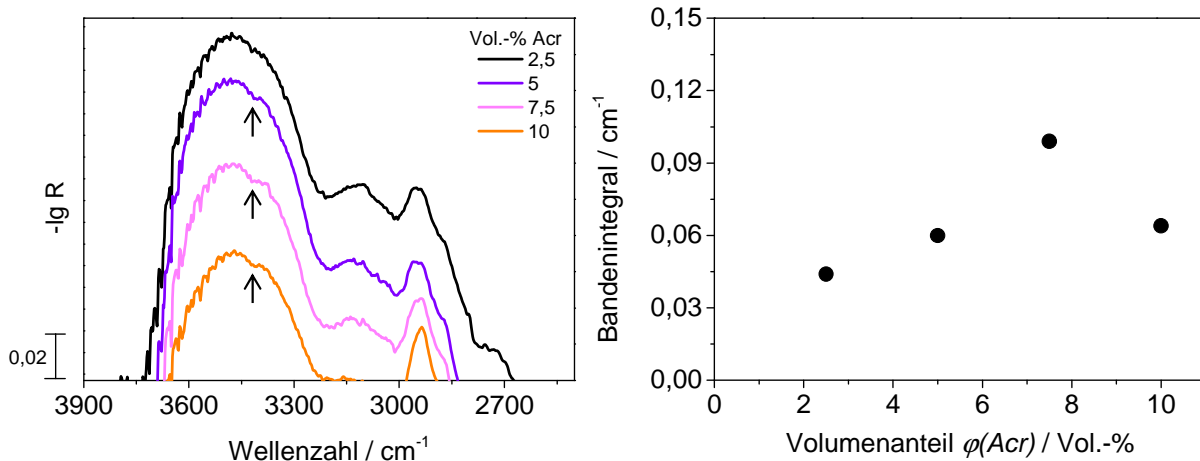


Abb. 6-33: Links: Ausschnitt der DRIFT-Spektren des Katalysatorsystems  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0.5}\text{O}_x$  bei 71 °C in Gegenwart verschiedener Acroleinkonzentrationen (2,5, 5, 7,5 & 10 Vol.-%). Die Spektren sind auf der y-Achse verschoben. Referenz: Gold. Rechts: Bandenintegral zwischen 3453 und 3399  $\text{cm}^{-1}$ .

Das schwarze Spektrum, das die Messung in Gegenwart von 2,5 Vol.-% Acrolein repräsentiert, lässt einen Rückgang der OH-Gruppen nur erahnen. Bei 5,0 Vol.-% und noch eindeutiger bei 7,5 und 10 Vol.-% Acrolein ist eine Abnahme im Bereich um 3412  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten. Um die Intensitätsabnahme besser beurteilen zu können, wurde das Bandenintegral zwischen 3453 und 3399  $\text{cm}^{-1}$  gebildet. Der Verlauf zeigt, dass mit steigender Acroleinkonzentration auch das Bandenintegral zunimmt. Das heißt wiederum, dass der Intensitätsrückgang im OH-Schwingungsbereich mit steigendem Acroleinanteil abnimmt. Um zu klären ob der Wert des Integrals bei 7,5 Vol.-% Acrolein nur ein Ausreißer ist, bedarf es weiterer Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt wurden.

Der Trend des Verlaufs deutet jedoch darauf hin, dass die Hydroxylgruppen der Katalysatoroberfläche, deren Schwingungen in diesem Frequenzbereich liegen, eine Intensitätsabnahme erfahren. Je mehr Acrolein in der Gasphase angeboten wird, desto mehr kann auch an die OH-Gruppen des Mischoxids adsorbieren. Die Adsorption verringert dabei die Anzahl der Oberflächenhydroxylgruppen, was wiederum in den DRIFT-Spektren zum Ausdruck kommt. Diese Beobachtungen sind ein weiterer Beleg dafür, dass die Adsorption von Acrolein zur Ausbildung eines Oberflächenacetals führen kann.

### 6.3.4. Acrolein und Wasser

Um die gemeinsame Adsorption von Wasser und Acrolein zu studieren, wurden DRIFT-spektroskopische Messungen in Gegenwart von 5 Vol.-% Acrolein und 7 Vol.-% Wasser durchgeführt. Diese Untersuchungen sollen das Adsorptionsverhalten der  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Experimente widerspiegeln und die mechanistischen Vorschläge zu den Isotopentauschreaktionen untermauern. Abb. 6-34 zeigt die unter Acrolein und Wasser aufgenommenen Spektren bei verschiedenen Temperaturen. Ausschnittsweise Vergrößerungen sind in Abb. 6-35 dargestellt.

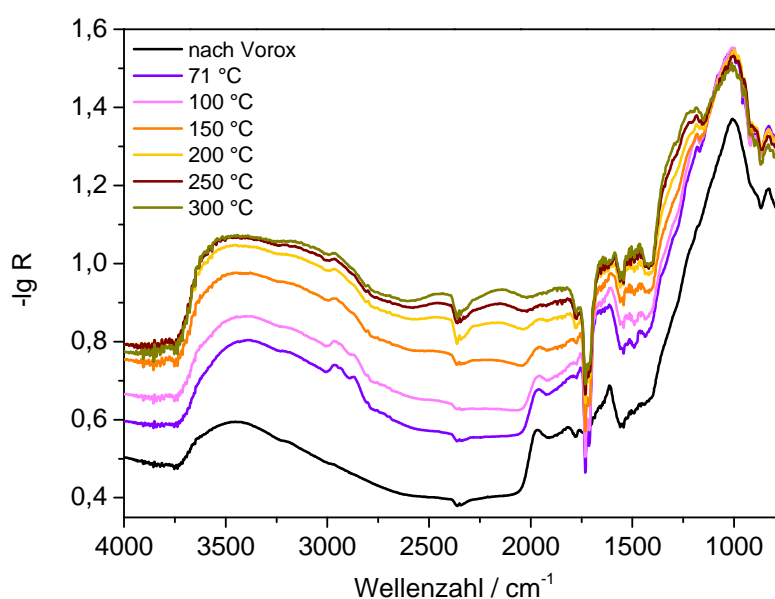


Abb. 6-34: DRIFT-Spektren des Katalysatorsystems  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  in Gegenwart von 5 Vol.-% Acrolein und 7 Vol.-% Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Referenz: Gold.

Im CH-/CH<sub>2</sub>-Schwingungsbereich treten bei 71 °C drei sich überlagernde Banden bei 2965, 2937 und 2870  $\text{cm}^{-1}$  auf. Mit steigender Temperatur gehen alle drei Banden zurück, wobei die bei 2965  $\text{cm}^{-1}$  bei 300 °C noch am ausgeprägtesten ist. Die  $\delta$ -Schwingung der CH-Gruppe bei 1360  $\text{cm}^{-1}$  ist schon bei niedrigen Temperaturen nur als schwache Schulter auszumachen. Im Wellenzahlenbereich, in dem die Schwingungen der COO-Gruppe liegen, treten mehrere Banden auf. Wie schon bei der Messung unter Acrolein (ohne Wasser) wachsen Banden bei 1463 und 1453  $\text{cm}^{-1}$  auf. Diese konnten der symmetrischen Schwingung der COO-Gruppe und somit dem Oberflächenacetal zugeordnet werden.

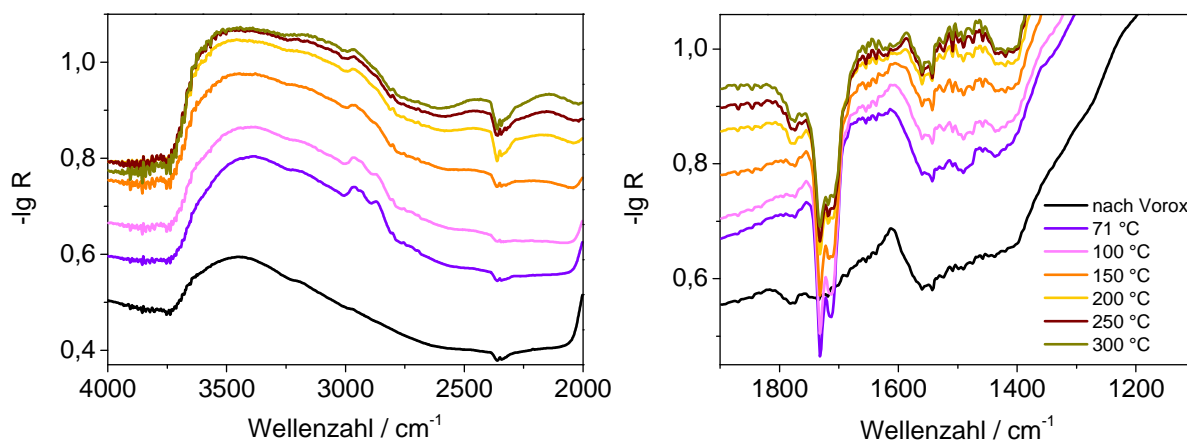


Abb. 6-35: Ausschnitt der DRIFT-Spektren des Katalysatorsystems  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  in Gegenwart von 5 Vol.-% Acrolein und 7 Vol.-% Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Referenz: Gold.

Neben den Acetalschwingungen treten nun in Wassergegenwart auch Banden der asymmetrischen Schwingung der Carboxylatgruppe des Acrylats (zwischen  $1540$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$ ) auf. Die Ausprägung der Banden nimmt mit steigender Temperatur zu. Auch die Schwingung der C-C-Doppelbindung des Acrylats bei  $1633\text{ cm}^{-1}$  ist bei hohen Temperaturen zu erkennen. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass sich mit zunehmender Temperatur das Oberflächenacrylat ausbildet. Durch den Intensitätsrückgang im CH-Streck- und Biegeschwingungsbereich kann davon ausgegangen werden, dass sowohl koordinativ gebundenes Acrolein als auch das Oberflächenacetal durch eine Temperaturerhöhung in das Acrylat umgewandelt werden.

Neben der Ausbildung des Acrylats können die bei niedrigeren Temperaturen vorliegenden Oberflächenkomplexe auch in Coke umgewandelt werden. Die Cokebande bei  $1587\text{ cm}^{-1}$  deutet stark auf die Bildung von Oberflächenkondensaten hin. Des Weiteren ist ab  $150\text{ °C}$  die einsetzende Entwicklung von  $\text{CO}_2$  ( $2363$  und  $2343\text{ cm}^{-1}$ ) zu beobachten.

Um den Einfluss des Wassers auf die Adsorption des Acroleins besser zu erfassen, wurden die Spektren der Messung mit und ohne Wasser miteinander verglichen. Der Vergleich wurde sowohl für den Nichtreaktionsbereich (Abb. 6-36,  $100\text{ °C}$ ) als auch für den Bereich der Acroleinumsetzung (Abb. 6-37,  $200\text{ °C}$ ) erstellt.

Der Vergleich der Messungen bei  $100\text{ °C}$  zeigt deutliche Unterschiede in der Bandenstruktur der beiden Spektren. Vor allem im Wellenzahlenbereich zwischen  $2000$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$  treten

unterschiedliche Adsorbatbanden auf. Beide Spektren weisen die COO-Schwingung des Acetals bei 1463 und 1453  $\text{cm}^{-1}$  auf. Dagegen ist die charakteristische Schwingung der Carboxylatgruppe des Oberflächenacrylats (1540 – 1500  $\text{cm}^{-1}$ ) nur in Gegenwart von Wasser zu beobachten und das schon bei Temperaturen von 100 °C, bei denen noch kein Acrolein umgesetzt wird.

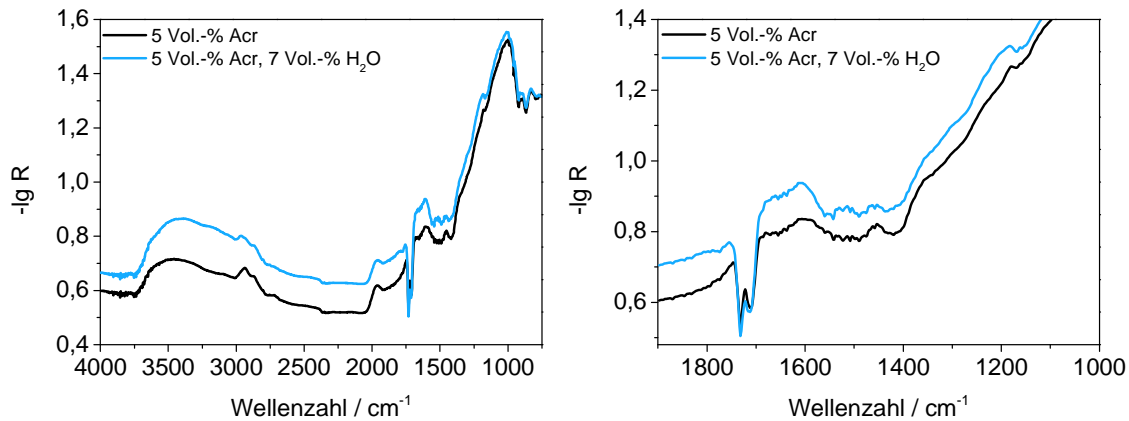


Abb. 6-36: DRIFT-Spektren-Vergleich des Katalysatorsystems  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  bei 100 °C. Schwarze Kurve: 5 Vol.-% Acrolein. Blaue Kurve: 5 Vol.-% Acrolein & 7 Vol.-% Wasser.

Der Spektrenvergleich (Abb. 6-37) der Messungen im Reaktionsbereich bei 200 °C zeigt, dass sich die Bandenstrukturen im Wellenzahlenbereich zwischen 2000 und 1000  $\text{cm}^{-1}$  angleichen. Das Spektrum der Messung in Gegenwart von Acrolein weist nun auch schwach ausgeprägte Banden der Carboxylatgruppe des Acrylats auf. Es kann demnach davon ausgegangen werden, dass in Gegenwart von Acrolein und Wasser die Ausbildung des Acrylats schon bei niedrigeren Temperaturen stattfindet, als in Gegenwart von Acrolein.

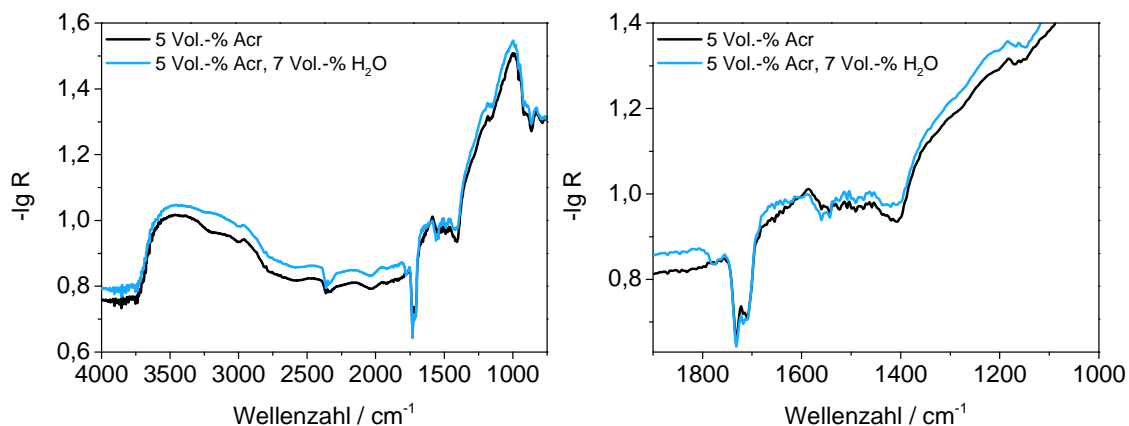


Abb. 6-37: DRIFT-Spektren-Vergleich des Katalysatorsystems  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  bei 200 °C. Schwarze Kurve: 5 Vol.-% Acrolein. Blaue Kurve: 5 Vol.-% Acrolein & 7 Vol.-% Wasser.

### 6.3.5. Acrolein und Sauerstoff

Zur spektroskopischen Untersuchung der Acroleinoxidation zu Acrylsäure wurden Spektren unter Reaktionsgas bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Der Feed setzte sich dabei aus 5 Vol.-% Acrolein und 10 Vol.-% Sauerstoff zusammen. Die resultierenden Spektren sind Abb. 6-38 zu entnehmen.

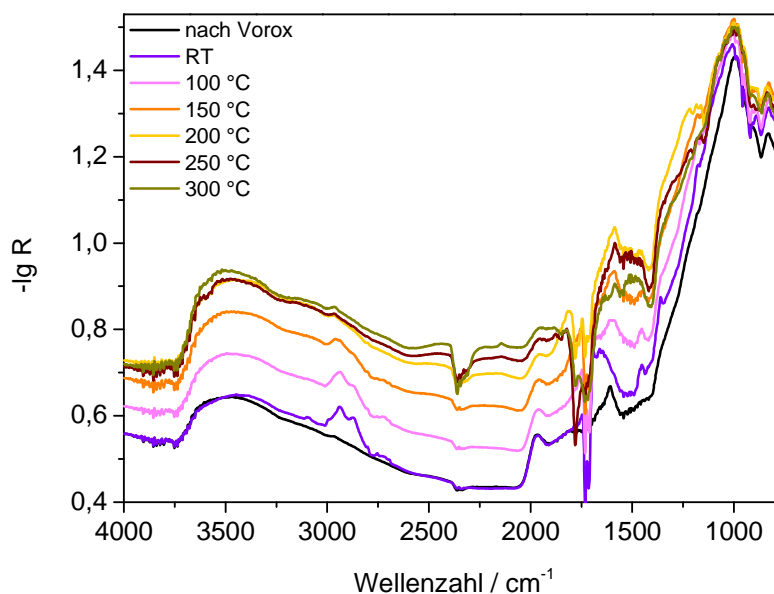


Abb. 6-38: DRIFT-Spektren des Katalysatorsystems  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  in Gegenwart von 5 Vol.-% Acrolein und 10 Vol.-% Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen. Referenz: Gold.

Bei Raumtemperatur bilden sich, gleich der Acroleinmessung ohne Sauerstoff, wieder die drei Oberflächenspezies SI-I, SI-II und das Acetal aus. Die C=O-Schwingung des über Wasserstoffbrücken gebundenen Acroleins liegt bei  $1691\text{ cm}^{-1}$  und die des koordinativ gebundenen Acroleins bei  $1660\text{ cm}^{-1}$ . Auch die charakteristische Schwingung der COO-Gruppe des Acetals bei  $1461$  und  $1453\text{ cm}^{-1}$  ist zu erkennen. Ebenso treten die zu den Spezies zugehörigen Banden der CH- und  $\text{CH}_2$ -Schwingungen bei  $2938$ ,  $2871$  und  $1360\text{ cm}^{-1}$  auf. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Intensität der beschriebenen Banden ab, was damit zusammenhängt, dass die Acroleinkomplexe von der Mischoxidoberfläche desorbieren oder sich in andere Spezies umwandeln.

Ab einer Temperatur von  $200\text{ °C}$  ist die Bildung von Acrylsäure (Abb. 6-39) zu beobachten. Die Gasphasenbanden mit der charakteristischen Schwingung der Carbonylgruppe bei  $1779$  und  $1763\text{ cm}^{-1}$  weisen im Gegensatz zu den Adsorbatbanden eine negative Intensität auf. Mit

steigender Temperatur nehmen die Banden der Acrylsäure jedoch wieder ab. Auch die Gasphasenbanden des Acroleins erfahren mit zunehmender Temperatur einen Intensitätsrückgang. Dies kann durch die Umsetzung von Acrolein zu Acrylsäure und Coke-Spezies kommen. Natürlich kann auch die auf der Mischoxidoberfläche gebildete Acrylsäure in Coke umgewandelt werden. Die Cokebanden bilden sich ungefähr ab einer Temperatur von 150 °C aus. Durch die Anwesenheit von Gasphasensauerstoff, werden die Cokeablagerungen bei höheren Temperaturen wieder abgebrannt. Dies zeigt sich in der vermehrten Entwicklung von CO<sub>2</sub> (2362 und 2343 cm<sup>-1</sup>) und in der Abnahme der Cokebande bei 1585 cm<sup>-1</sup>.

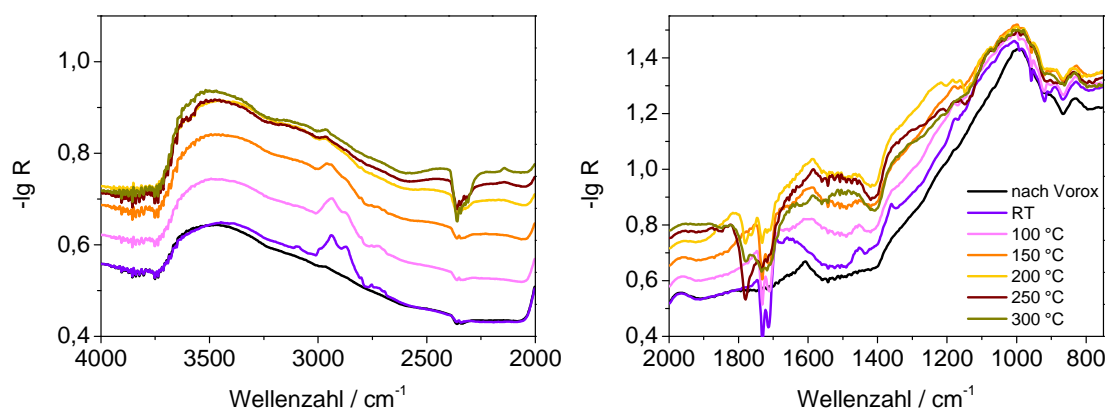


Abb. 6-39: Ausschnitt der DRIFT-Spektren des Katalysatorsystems Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> in Gegenwart von 5 Vol.-% Acrolein und 10 Vol.-% Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen. Referenz: Gold.

Mit der Bildung von Acrylsäure treten jedoch auch Adsorbatbanden bei 1536, 1531 und 1515 cm<sup>-1</sup> auf. Diese Banden können der asymmetrischen Schwingung der Carboxylatgruppe des Oberflächenacrylats zugeordnet werden. Auch die Schwingungen der C-C-Doppelbindung des Acrylats zwischen 1643 und 1633 cm<sup>-1</sup> sind bei 200 °C zu beobachten. Mit Erhöhung der Temperatur auf 250 und letztlich 300 °C prägen sich die Acrylatbanden deutlicher aus. Mit steigender Temperatur steigt auch die oxidative Umsetzung von Acrolein zu Acrylsäure. Die gebildete Acrylsäure kann in einem nächsten Schritt von der Mischoxidoberfläche desorbieren, wodurch es zum Auftreten der Gasphasenbanden der Säure kommt. Die gasförmige Acrylsäure kann natürlich auch wieder an den Katalysator readsorbieren. Sowohl durch die Readsorption als auch durch die Umwandlung von Acrolein-Oberflächenspezies kann es zur Ausbildung von Acrylatspezies kommen, deren Banden spektroskopisch erfasst werden können. Um im Folgenden das Adsorptionsverhalten der Acrylsäure und die sich ausbildenden Oberflächenspezies zu studieren, wurden DRIFTS-Untersuchungen des Mischoxides in Gegenwart von Acrylsäure durchgeführt.

### 6.3.6. Acrylsäureadsorption

Die im vorherigen Kapitel diskutierte Acrylatbildung soll nun anhand der direkten Adsorption von Acrylsäure genauer beleuchtet werden. Dafür wurde der voroxidierte Katalysator mit 3,5 Vol.-% Acrylsäure in Stickstoff beaufschlagt und bei verschiedenen Temperaturen vermessen. Die resultierenden Spektren sind in Abb. 6-40 und deren Ausschnittsvergrößerung in Abb. 6-41 aufgeführt.

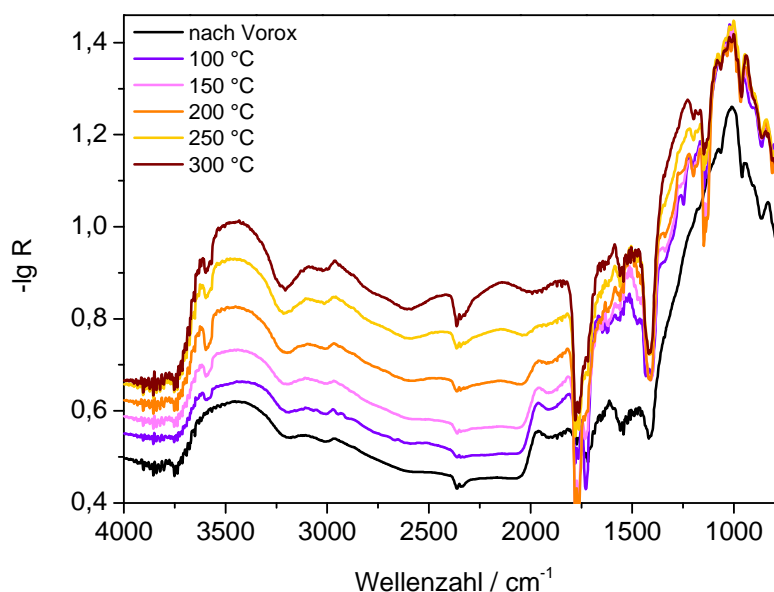


Abb. 6-40: DRIFT-Spektren des Katalysatorsystems  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  in Gegenwart von 3,5 Vol.-% Acrylsäure bei verschiedenen Temperaturen. Referenz: Gold.

Im Gegensatz zum Acrolein weisen die in Acrylsäuregegenwart vermessenen Spektren deutlich mehr Gasphasenbanden auf. Neben der Schwingung der Carbonylgruppe (1780 und 1762  $\text{cm}^{-1}$ ) treten weitere Banden negativer Intensität bei 3594, 1410 und 1140  $\text{cm}^{-1}$  auf.

Im Wellenzahlenbereich zwischen 4000 und 2000  $\text{cm}^{-1}$  heben sich im Gegensatz zum Referenzspektrum (unter  $\text{N}_2$ ) zwei Bandenlagen hervor. Die negative Bande bei 3594  $\text{cm}^{-1}$  kann der Streckschwingung der OH-Gruppe der Acrylsäure zugeordnet werden. Die nur schwach ausgeprägten Adsorbatbanden bei 2970 und 2928  $\text{cm}^{-1}$  repräsentieren die CH- bzw.  $\text{CH}_2$ -Schwingungen adsorbierter Acrylsäurespezies. Mit zunehmender Temperatur ist eine Intensitätsabnahme dieser Banden zu beobachten. Die Bande bei 2928  $\text{cm}^{-1}$  entwickelt sich schon bei 150 °C zur Schulter. Auch ist für beide Banden eine leichte Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen zu verzeichnen.

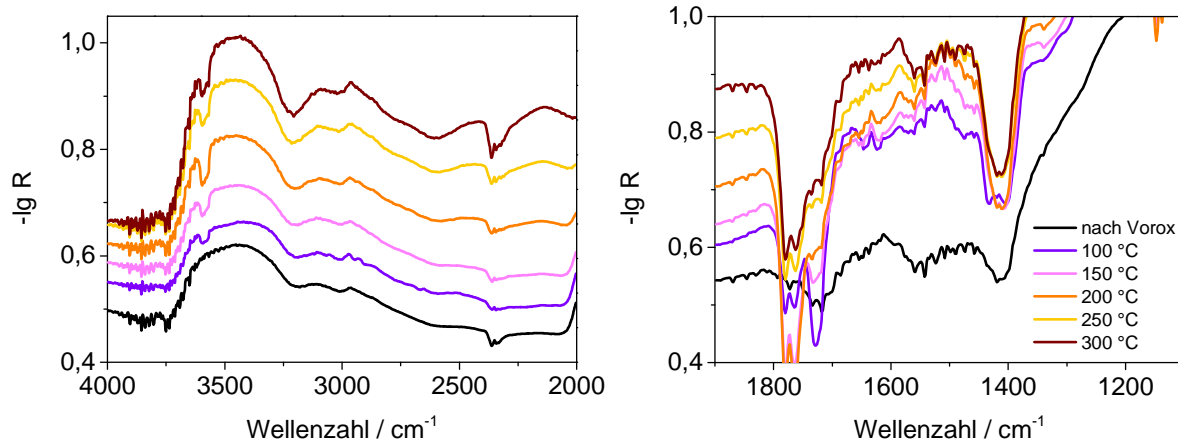


Abb. 6-41: Ausschnitt der DRIFT-Spektren des Katalysatorsystems  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  in Gegenwart von 3,5 Vol.-% Acrylsäure bei verschiedenen Temperaturen. Referenz: Gold.

Der Wellenzahlenbereich zwischen  $1900$  und  $1100\text{ cm}^{-1}$  zeigt wesentlich mehr und auch ausgeprägtere Banden. Die Banden negativer Intensität können alle gasförmiger Acrylsäure zugeordnet werden. Bei  $100\text{ °C}$  sind vor allem zwei Banden zu beobachten, die die Ausbildung eines Oberflächenacrylats belegen. Zum einen die Bande der Schwingung der C-C-Doppelbindung bei  $1633\text{ cm}^{-1}$  und zum anderen die asymmetrische Schwingung der Carboxylatgruppe zwischen  $1540$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Die Intensität der symmetrischen Schwingung um  $1450\text{ cm}^{-1}$  ist dagegen deutlich schwächer. Bis einschließlich  $200\text{ °C}$  ist die Schwingung der C-C-Doppelbindung zu erkennen. Die Intensität dieser Bande geht mit steigender Temperatur zurück und ist bei  $300\text{ °C}$  kaum noch ausmachbar. Auch die deutliche Ausprägung der asymmetrischen Carboxylatschwingung geht mit steigender Temperatur verloren. Mit dem Rückgang der Acrylatbanden ist ab  $200\text{ °C}$  ein Anwachsen der Cokebande bei  $1585\text{ cm}^{-1}$  zu verzeichnen. Neben der Cokebildung, ist auch eine Entwicklung von  $\text{CO}_2$  ( $2363$  und  $2343\text{ cm}^{-1}$ ) zu beobachten. Die spektroskopische Untersuchung der Acrylsäureadsorption an das Mischoxid  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  zeigt, dass es zu einer Ausbildung von Oberflächenacrylaten kommt. Die Schwingungsbanden des Acrylats unterscheiden sich dabei von denen des postulierten Oberflächenacetals, das nur in Gegenwart von Acrolein beobachtet wird.

Die DRIFT-spektroskopischen Untersuchungen zur Adsorption von Acrolein und Acrylsäure ergaben, dass beide Moleküle charakteristische Adsorbatbanden auf der Mischoxidoberfläche ausbilden.

Die Acroleinadsorption zeigte, dass sich bei Raumtemperatur neben den literaturbekannten Oberflächenspezies wie dem über Wasserstoffbrücken gebundenem Acrolein und dem



---

koordinativ gebundenen Acrolein auch eine weitere Spezies ausbildet, deren Banden einem Oberflächenacetal zugeordnet werden können. Dieses Acetal bildet das zentrale Intermediat des Katalysemechanismus der Acroleinoxidation, der mit Hilfe von SSITKA-Messungen aufgestellt wurde. Die spektroskopische Beobachtung der Acetalbanden untermauert somit den vorgeschlagenen Mechanismus.

Die Adsorption von Acrolein bei unterschiedlichen Temperaturen zeigte, dass sich mit zunehmender Temperatur (ab  $\sim 200$  °C) neue Adsorbatbanden ausbilden. Diese Banden können dem Oberflächenacrylat zugeordnet werden, das sich durch die Umwandlung der Acroleinspezies ausbildet und als Oberflächenvorläufer der Acrylsäure gesehen werden kann.

Im Rahmen der Acroleinadsorption wurde auch eine Konzentrationsvariation durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen, dass die Adsorption von Acrolein mittels einer Langmuir-Isothermen beschrieben werden kann. Auch ist mit zunehmender Acroleinkonzentration zu beobachten, dass eine Bande im OH-Schwingungsbereich ( $3412\text{ cm}^{-1}$ ) zurückgeht. Diese Beobachtungen untermauern die Annahme, dass die Adsorption von Acrolein an den Oberflächenhydroxylgruppen des Mischoxids stattfindet. Je mehr Acrolein angeboten wird, desto mehr kann an OH-Gruppen adsorbieren, wodurch deren charakteristische Schwingungsbande an Intensität verliert. Auch dieses Ergebnis ist ein weiterer Beleg für die Acetalbildung aus Acrolein und den Oberflächen-OH-Gruppen des Katalysators.

Die Messungen in Gegenwart von Acrolein und Wasser zeigen im Gegensatz zur Messung unter Acrolein, dass sich schon bei  $71$  °C Banden des Acrylats ausbilden. Das heißt, dass sich in Wassergegenwart die Acroleinspezies auf der Oberfläche schon bei niedrigeren Temperaturen in das Acrylat umwandeln als bei den Messungen bei denen ausschließlich Acrolein dosiert wird.

Auch unter Reaktionsgas (Acrolein und Sauerstoff) ist die Ausbildung von Acrylatbanden ab einer Temperatur von  $150$  °C zu beobachten. Die Bildung von Acrylsäure kann ab  $200$  °C durch das Auftreten von Gasphasenbanden nachgewiesen werden.

Die Untersuchungen zur Adsorption mit dem Produkt Acrylsäure zeigten, dass sich Oberflächenacrylate auf dem Mischoxid ausbilden. Dabei sind jedoch keine Banden zu beobachten, die dem Acetal zugeordnet werden können. Folglich findet, dies entspricht auch den Erwartungen, die Bildung der acetalischen Oberflächenspezies nur in Gegenwart von Acrolein statt.



---

## 7. Zusammenfassung

---

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die mischoxidkatalysierte Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure untersucht. Aus vorangegangenen Studien ist bekannt, dass Wasser einen positiven Einfluss auf die katalytische Performance der Oxidationsreaktion hat. So werden beispielsweise bei kinetischen Messungen, die in Gegenwart von Wasser durchgeführt wurden, höhere Umsätze an Acrolein und höhere Ausbeuten an Acrylsäure erzielt als bei Messungen ohne Wasser im Reaktionsgas. Die Ergebnisse führten zu der Annahme, dass Wasser reversibel Hydroxylgruppen auf der Mischoxidoberfläche ausbildet, die als Adsorptionszentren für Acrolein fungieren können.

Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung der Funktion und Bedeutung der auf einem Mischoxidkatalysator vorliegenden OH-Gruppen. Für diese Untersuchungen wurde ein hydrothermal präpariertes Mischoxid der formalen Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  eingesetzt. Mittels kinetischer Untersuchungen, insbesondere Isotopenaustauschexperimenten, wurden das Aktivitätsverhalten des Katalysators und mechanistische Fragestellungen analysiert. Das Adsorptionsverhalten der Komponenten Wasser, Acrolein und Acrylsäure wurde mittels IR-Spektroskopie erfasst. Auch dienten die spektroskopischen Untersuchungen dazu Oberflächenintermediate zu charakterisieren, die im Reaktionsmechanismus der Acroleinoxidation eine zentrale Rolle spielen.

Mit Hilfe von temperaturprogrammierten Reaktionen wurde das Performanceverhalten der mischoxidkatalysierten Oxidation von Acrolein untersucht. Die Messungen zeigen, dass **in Gegenwart von Wasser sowohl der Umsatz als auch die Ausbeute an Acrylsäure erhöht** werden. Der Zusatz von 7 Vol.-% Wasser bewirkt eine Steigerung der Acrylsäureausbeute von 73 auf 86 %. Dabei wird das Ausbeutemaximum in Wassergegenwart 30 °C früher durchschritten als bei Messungen ohne Wasser. Im Gegensatz zur Selektivoxidation geht aus den Selektivitätsverläufen der Nebenprodukte Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid hervor, dass die **Totaloxidation vom Wasserzusatz unbeeinflusst** bleibt. Sowohl für CO als auch für CO<sub>2</sub> werden aus den Messungen ohne und mit Wasser identische Selektivitätsverläufe erhalten. Da durch den Wasserzusatz die Aktivzentren der Katalysatoroberfläche modifiziert werden besteht Grund zur Annahme, dass die Partial- und die Totaloxidation an verschiedenen Zentren ablaufen. Durch den Zusatz von Wasser werden die Zentren, die die Selektivoxidation katalysieren modifiziert bzw. es können sich zusätzliche Zentren auf der Oberfläche ausbilden. Da nun mehr Aktivzentren zur Verfügung stehen kann auch mehr Acrolein zu Acrylsäure umgesetzt werden. **Hydroxylgruppen werden dabei als**

---

**Adsorptionszentren angesehen**, die sich durch dissoziative Adsorption von Wasser ausbilden.

TPReaktionen zeigen, dass bei Variation des Wasseranteils der Einfluss des Wassers mit steigender Konzentration stagniert und eine weitere Verbesserung der Katalysatoraktivität nicht mehr erreicht wird. Diese Sättigung erklärt sich durch ein **Adsorptionsgleichgewicht zwischen Wasser und der Katalysatoroberfläche**.

Um detaillierte Informationen über den Wassereinfluss zu erhalten und die Teilnahme des Wassers am Katalysemechanismus zu untersuchen, wurden Isotopenaustauschexperimente bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Wasserkonzentrationen durchgeführt. Die Ergebnisse der  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Experimente, die im Reaktionsbereich ( $U_{Acr} \neq 0$ ) durchgeführt wurden, zeigen, dass der  **$^{18}\text{O}$ -markierte Sauerstoff des Wassers in alle Oxidationsprodukte eingebaut wird**. Neben den einfach markierten bzw. gemischt markierten Spezies ( $^{1618}\text{AA}$ ,  $^{1618}\text{CO}_2$ ,  $^{18}\text{CO}$ ) werden von Acrylsäure und Kohlenstoffdioxid auch die doppelt markierten Isotopologen ( $^{1818}\text{AA}$  und  $^{1818}\text{CO}_2$ ) gebildet. **Des Weiteren wird auch die Bildung von  $^{18}\text{O}$ -markiertem Acrolein beobachtet**. Bemerkenswert ist, dass auch im Nichtreaktionsbereich ( $U_{Acr} = 0$ )  $^{18}\text{Acrolein}$  gebildet wird. Unter der Annahme, dass Wasser dissoziativ auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert, können sich zusätzliche OH-Gruppen auf der Katalysatoroberfläche ausbilden. Diese OH-Gruppen können nun auch als Acrolein-Ankerplätze fungieren. **Durch eine reversible Adsorption von Acrolein an die Hydroxylgruppen des Mischoxids kann ein Sauerstoffaustausch zwischen Wasser und Acrolein stattfinden**. Auf diesem Weg findet der Einbau des Wassersauerstoffatoms in das Acroleinmolekül statt. Die postulierte Zwischenstufe, die sich durch die Interaktion von Acrolein und den OH-Gruppen ausbildet, ist ein Oberflächenacetal. Im Rahmen der Wasserkonzentrationsvariation hat sich gezeigt, dass der Markierungsgrad des Acroleins mit steigendem Wasseranteil zunimmt. Dies führt zu der Annahme, dass der Markierungsgrad auch von der Anzahl der Oberflächenhydroxylgruppen abhängt, da diese als Acrolein-Adsorptionsplätze fungieren. Diese Abhängigkeit wurde mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie genauer untersucht. Ein besonderes Augenmerk wurde auf das Adsorptionsverhalten der Komponenten Wasser, Acrolein und Acrylsäure gelegt, welches mittels IR-Spektroskopie erfasst wurde.

Die spektroskopischen Messungen wurden bei einer Temperatur von  $100\text{ }^\circ\text{C}$  und unterschiedlichen Wasserkonzentrationen durchgeführt. **Die Ergebnisse zeigen, dass Wasser zwei unterschiedliche Spezies auf der Mischoxidoberfläche ausbildet**. Zum einen physisorbiertes Wasser und zum anderen Hydroxylgruppen, deren Bildung eine dissoziative

---

Adsorption voraussetzt. Des Weiteren ist zu beobachten, dass die Bande der Oberflächen-OH-Gruppen mit steigendem Feedwasseranteil zunimmt. Der Vergleich **des Integrals** der OH-Bande mit dem **Markierungsgrad** des Acroleins der SSITKA-Experimente zeigt, dass beide Größen einen **ähnlichen Verlauf** aufweisen und mit Hilfe eines Adsorptionsverhaltens nach Langmuir beschrieben werden können. **Die Kombination der beiden Methoden ermöglicht hierbei die Bestätigung der OH-Gruppen als Acrolein-Adsorptionsplätze.**

Im Rahmen der kinetischen Untersuchungen wurden auch Acroleinkonzentrationsvariationen durchgeführt. Die TPReaktionen mit unterschiedlichen Acroleinanteilen zeigen, dass für jede Konzentration die umgesetzte Menge Acrolein pro Zeiteinheit gleich ist. In einem Bereich zwischen 2,5 und 10 Vol.-% Acrolein hängt die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit der Acroleinoxidation demnach nicht von der Acroleinkonzentration ab und kann durch eine Reaktion nullter Ordnung beschrieben werden.

Auch wurden  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Experimente mit gleichen Wasser- jedoch unterschiedlichen Acroleinanteilen durchgeführt. Der Vergleich der Markierungsgrade der Messungen bei derselben Temperatur zeigt, dass von 2,5 auf 10 Vol.-% Acrolein der Acroleinmarkierungsgrad abnimmt. Dies lässt sich unter anderem dadurch erklären, dass mit höherer Acroleineingangskonzentration auch der Eintrag an  $^{16}\text{O}$ -markiertem Sauerstoff erhöht wird. Somit ist das Verhältnis von  $^{18}\text{O}$  zu  $^{16}\text{O}$  bei größeren Acroleinmengen kleiner, wodurch auch der Markierungsgrad kleinere Werte annehmen kann als bei einer Messung mit kleineren Acroleinkonzentrationen. Des Weiteren wurde aus den SSITKA-Experimenten der Volumenanteil an  $^{18}\text{O}$ -markiertem Acrolein erhalten, der mit steigender Eingangskonzentration an Acrolein zunimmt. Ein erster Versuch diesen Zusammenhang zu beschreiben wurde über einen Potenzansatz realisiert, bei dem die Wasserkonzentrationen mit einer Ordnung von 1 und die Acroleinkonzentration mit einer Ordnung von 0,5 in die Bildungsrate von  $^{18}\text{Acr}$  eingeht. Zwar ist eine Beschreibung der Messwerte über diesen Potenzansatz möglich, jedoch werden durch den Ansatz nicht alle am Katalysator ablaufenden Vorgänge berücksichtigt. Ein zweites Modell, das das Ad- und Desorptionsgleichgewicht der vier Komponenten  $^{16}\text{Acr}$ ,  $^{18}\text{Acr}$ ,  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  und  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  beschreibt, ist ein modifizierter Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, durch den die experimentellen Daten der Messungen bei 100 °C beschrieben werden können. Ob dieser Ansatz jedoch auch für höhere Temperaturen und Acroleinkonzentrationen zutrifft, müssen weitere Experimente und mathematische Modellierungen zeigen.

Die sich bei der Adsorption von Acrolein und Acrylsäure ausbildenden Oberflächenspezies wurden mit Hilfe der DRIFT-Spektroskopie untersucht. Dabei galt es hauptsächlich die

---

postulierte Zwischenstufe des Katalysemechanismus, der auf den Ergebnissen der SSITKA-Experimente aufbaut, zu detektieren und analysieren. Die Spektren der Acroleinadsorption bei Raumtemperatur zeigen, dass sich mindestens drei unterschiedliche Spezies auf der Mischoxidoberfläche ausbilden. Neben über Wasserstoffbrücken gebundenem Acrolein und koordinativ gebundenem Acrolein, die beide literaturbekannt sind, konnten Banden einer dritten, neuen Spezies beobachtet werden. Diese **Banden können den Schwingungen eines Oberflächenacetals zugeordnet werden** und sind bei einer Temperaturerhöhung noch bis ~200 °C gut zu erkennen. Diese Ergebnisse untermauern den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus und belegen die Existenz des Oberflächenacetals.

Mit zunehmender Temperatur bilden sich neue Adsorbatbanden aus, die einer Acrylatspezies zugeordnet werden können, das als Oberflächenvorläufer der Acrylsäure angesehen werden kann. Wird zusätzlich Wasser dosiert, kann die Ausbildung der Acrylatbanden schon bei 71 °C beobachtet werden. Die **Umwandlung der Acroleinoberflächenspezies in das Acrylat** findet demnach in Wassergegenwart schon bei niedrigeren Temperaturen statt.

Um die Acrylatbildung und die Adsorption von Acrylsäure genauer zu beleuchten, wurden Spektren in Gegenwart von Acrylsäure aufgenommen. Die Messungen zeigen die charakteristischen Schwingungsbanden der Acrylatspezies. Es werden jedoch keine Banden beobachtet, die dem Oberflächenacetal zugeordnet werden können. Die Ausbildung des Acetals findet demnach ausschließlich in Gegenwart von Acrolein statt.

Basierend auf den Ergebnissen der TPReaktionen, der H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA-Experimente und den DRIFT-spektroskopischen Untersuchungen konnten neue Informationen gewonnen werden, die die mechanistischen Überlegungen der Acroleinoxidation ergänzen. Die dissoziative Adsorption von Wasser führt zur Bildung von zusätzlichen Oberflächen-OH-Gruppen und damit zu einer verstärkten Adsorption von Acrolein. Das sich dabei ausbildende Oberflächenacetal konnte im Rahmen dieser Arbeit spektroskopisch beobachtet und als zentrale Zwischenstufe des Katalysemechanismus bestätigt werden. Auch die Umwandlung der Acroleinoberflächenspezies in das Acrylat, das als Oberflächenvorläufer der Acrylsäure gesehen werden kann, konnte spektroskopisch erfasst werden. Das Acrylat und das Acetal weisen dabei jeweils charakteristische Schwingungsbanden auf, was eine IR-spektroskopische Differenzierung der beiden Spezies möglich macht (Abb. 7-1).

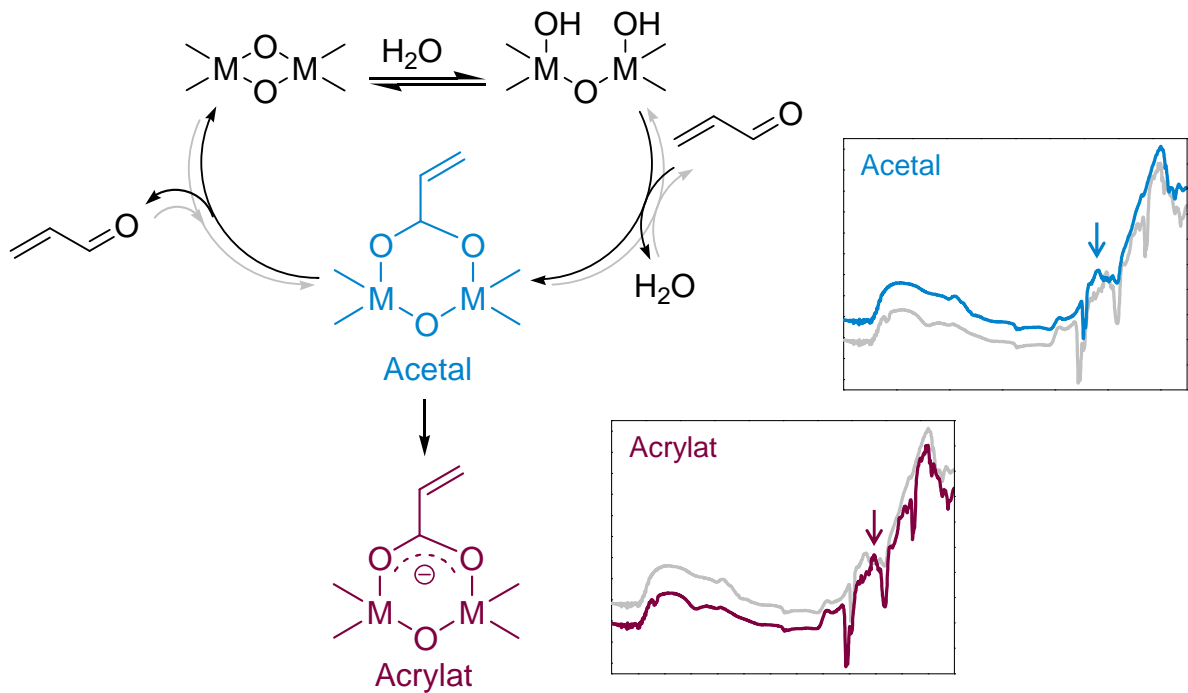


Abb. 7-1: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen mechanistischen Überlegungen und spektroskopischen Beobachtungen.

Um den Zusammenhang zwischen katalytischer Aktivität und der Anzahl an Oberflächen-OH-Gruppen genauer zu studieren sind Untersuchungsmethoden notwendig, die eine Quantifizierung der Hydroxylgruppen erlauben. Denkbar wären dabei Festkörper-NMR-Untersuchungen oder Titrationsmessungen, die gezielt auf OH-Gruppen ansprechen. Der Vorgang der Acroleinadsorption und die H-Abstraktion während der Umwandlung zum Acrylat ließen sich spektroskopisch mit isotonenmarkierten Spezies detaillierter untersuchen.





---

## 8. Literaturverzeichnis

---

- [Ai1998] M. Ai, *Catal. Today* **1998**, *42*, 297-301.
- [And1991] T. V. Andrushkevich, G. Y. Popova, *Russian Chemical Reviews* **1991**, *60*, 1023-1034.
- [And1993] T. V. Andrushkevich, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1993**, *35*, 213-259.
- [Arp2010] H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 5<sup>th</sup> Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [Ble1965] W. R. Blevin, W. J. Brown, *J. Sci. Instrum.* **1965**, *42*, 385-389.
- [Böh1997] R. Böhling, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **1997**.
- [Bor2001] E. Bordes, *Top. Catal.* **2001**, *15*, 131-137.
- [Bri1988] P. J. Brimmer, P. R. Griffiths, *Appl. Spectrosc.* **1988**, *42*, 242-247.
- [Bru2008] BRUKER OPITC GmbH, *Zubehörhandbuch-A131-0100/TQ*, Ettlingen, **2008**.
- [Bru2010] BRUKER OPITC GmbH, *Benutzerhandbuch-VERTEX 70*, Ettlingen, **2010**.
- [Die2001] M. Dieterle, G. Mestl, J. Jäger, Y. Uchida, H. Hibst, R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *174*, 169-185.
- [Dro1999] A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß, H. Vogel, *GIT Laborfachzeitschrift* **1999**, *43*, 476-479.
- [Dro2011] A. Drochner, P. Kampe, N. Blickhan, T. Jekewitz, H. Vogel, *Chem. Ing. Tech.* **2011**, *83*, 1667-1680.
- [Dro2014] A. Drochner, P. Kampe, N. Menning, N. Blickhan, T. Jekewitz, H. Vogel, *Chem. Eng. Tech.* **2014**, *37*, 398-408.
- [End2009] S. Endres, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2009**.
- [Ere1979] E. M. Erenburg, T. V. Andrushkevich, G. Y. Popova, A. A. Davydov, V. M. Bondareva, *React. Kinet. Catal. Lett* **1979**, *12*, 5-11.
- [Est2002] M. Estenfelder, H.-G. Linz, *J. Catal.* **2002**, *209*, 177-185.
- [Fal1983] J. L. Falconer, J. A. Schwarz, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* **1983**, *25*, 141-227.

- 
- [Fea1967] W. R. Fearheller, Jr. and J. E. Katon, *Spectrochim. Acta* **1967**, 23A, 2225-2232.
- [Feh2000] M. Fehlings, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2000**.
- [Ful1978] M. P. Fuller, P. R. Griffiths, *Analytical Chemistry* **1978**, 50, 1907-1910.
- [Gau2003] G. Gauglitz, T. Vo-Dinh, *Handbook of Spectroscopy – Volume 1*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [Gra1979] R. Grabowski, J. Haber, J. Sloczynski, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1979**, 12, 119-124.
- [Gra2001] R. K. Grasselli, *Top. Catal.* **2001**, 15, 93-101.
- [Gra2003] R. K. Grasselli, J. D. Burrington, D. J. Buttrey, P. DeSanto Jr., C. G. Lugmair, A. F. Volpe Jr., T. Weingand, *Top. Catal.* **2003**, 23, 5-22.
- [Hag2006] J. Hagen, *Industrial Catalysis – A Practical Approach*, zweite Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [Har] Harrick Scientific Corporation, *Gerätebeschreibung*; Ossining, New York, USA.
- [Hir1968] K. Hirota, Y. Kera, S. Teratani, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 3133-3141.
- [Hol2007] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [Jek2012a] T. Jekewitz, N. Blickhan, S. Endres, A. Drochner, H. Vogel, *Catal. Commun.* **2012**, 20, 25-28.
- [Jek2012b] T. Jekewitz, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2012**.
- [Kam2007] P. Kampe, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2007**.
- [Kor1964] G. Kortüm, H. Delfs, *Spectrochim. Acta.* **1964**, 20, 405-413.
- [Kub1931] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Techn. Phys.* **1931**, 12, 593-601.
- [Kub1948] P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.* **1948**, 38, 448-457; *errata J. Opt. Soc. Am.* **1948**, 38, 1067.
- [Kub1972] L. Kubelkova, F. Trifiro, *J. Catal.* **1972**, 26, 242-246.
- [Kun2003] J. Kunert, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2003**.
- [Lin2001] M. M. Lin, *Appl. Catal. A: General* **2001**, 207, 1-16.

- 
- [Mar1954] P. Mars, D. van Krevelen, *Spec. Supp. Chem. Eng. Sci.* **1954**, 3, 41-59.
- [Mes2000] G. Mestl, C. Linsmeier, R. Gottschall, M. Dieterle, J. Find, D. Herein, J. Jäger, Y. Uchida, R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 162, 463-492.
- [Mor1973] Y. Moro-Oka, T. Ohhata, Y. Takita, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1973**, 46, 681-682.
- [Mor1978] O. S. Morozova, B. V. Rozentuller, M. Yu. Kutyrev, A. A. Kadushin, L. Ya. Margolis, O. V. Krylov, *Bulletin of the Academy of Science of the USSR / Division of Chemical Science* **1978**, 466-472.
- [Ngu2010] T. T. D. Nguyen, *Diplomarbeit*, Technische Universität Darmstadt, **2010**.
- [Niw1982] W. Niwa, Y. Tanaka, Y. Muzanami, *J. Colloid and Interface Science* **1982**, 89, 571-573.
- [Noj1995] N. Nojiri, Y. Sakai, Y. Watanabe, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1995**, 34, 145-178.
- [Ost1894] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1894**, 15, 705.
- [Ott2004] J. Ott, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2004**.
- [Pet2010] T. Petzold. *Diplomarbeit*, Technische Universität Darmstadt, **2010**.
- [Pop2012] G. Y. Popova, Y. A. Chesalov, E. M. Sadvskaya, T. V. Andrushkevich, *J. Mol. Catal. A* **2012**, 357, 148-153.
- [Res2012] Research and Markets, *Global and Chinese Acrylic Acid and Esters Industry Report, 2012-1015*, [www.researchandmarkets.com](http://www.researchandmarkets.com), **2012**.
- [Sal1995] Y. A. Saleh-Alhamed, R. R. Hudgins, P. L. Silveston, *Appl. Catal. A: General* **1995**, 127, 177-199.
- [Sch1990] J. A. Schwarz, J. L. Falconer, *Catal. Today* **1990**, 7, 1-92.
- [Ser1987] E. M. Serwicka, J. B. Black, J. B. Goodenough, *J. Catal.* **1987**, 106, 23-37.
- [Sha1995] S. L. Shannon, J. G. Goodwin, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 677-695.
- [Smi2011] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Second Edition*, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, USA, **2011**.

- 
- [Sou1995] B. W. L. Southward, J. S. Vaughan, C. T. O'Connor, *J. Catal.* **1995**, *153*, 293-303.
- [Sup2005] W. Y. Suprun, D. P. Sabde, H.-K. Schädlich, B. Kubias, H. Papp, *Appl. Catal. A: General* **2005**, *289*, 66-73.
- [Sup2011] W. Suprun, E. M. Sadovskaya, C. Rüdinger, H.-J. Eberle, M. Lutecki, H. Papp, *Appl. Catal. A: General* **2011**, *391*, 125-136.
- [Tam1964] K. Tamaru, *Adv. Catal.* **1964**, *15*, 65-90.
- [Tic1976] J. Tichy, A. A. Davydov, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1976**, *41*, 835-838.
- [Tic1986] J. Tichy, J. Svachula, J. Machek, N. C. Allachverdova, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1986**, *31*, 159-166.
- [Tri1970] F. Trifiro, L. Kubelkova, I. Pasquon, *J. Catal.* **1970**, *19*, 121-126.
- [Ull2011] T. Ohara, T. Sato, N. Shimizu, G. Prescher, H. Schwind, O. Weiberg, K. Marten, H. Greim, *Acrylic Acid and Derivates, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2011**.
- [Vol1972] V. L. Volkov, G. S. Tynkacheva, A. A. Fotiev, E. V. Tkachenko, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1972**, *17*, 1469.
- [Woo1976] B. E. Wood, J. G. Pipes, A. M. Smith, J. A. Roux, *Applied Optics*, **1976**, *15*, 940-950.
- [Yu1991] J.-S. Yu, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6648-6653.
- [Zhd1968] K. P. Zhdanova, N. I. Popova, *Kinet. Catal.* **1968**, *9*, 326-331.

## 9. Anhang

### 9.1. H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA – H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-Konzentrationsvariation

#### 9.1.1. 1 Vol.-% H<sub>2</sub>O

##### Reaktortemperatur 100 °C

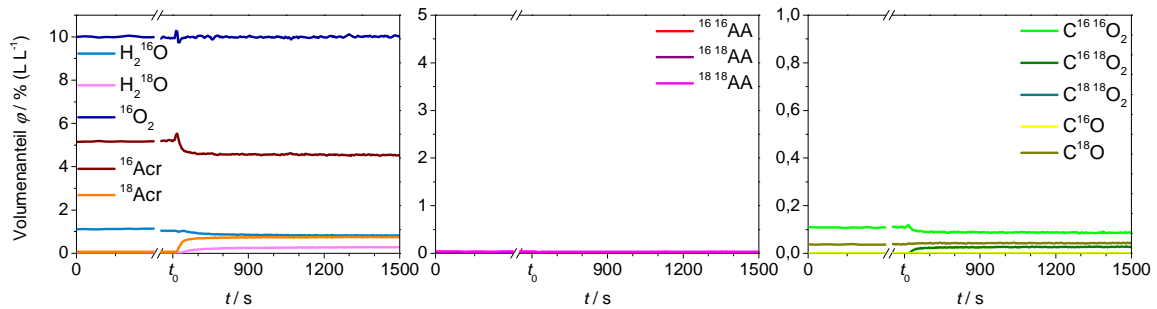


Abb. 9-1: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA-Experiments mit 1 Vol.-% Wasser an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> bei einer Reaktortemperatur von 100 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

##### Reaktortemperatur 190 °C

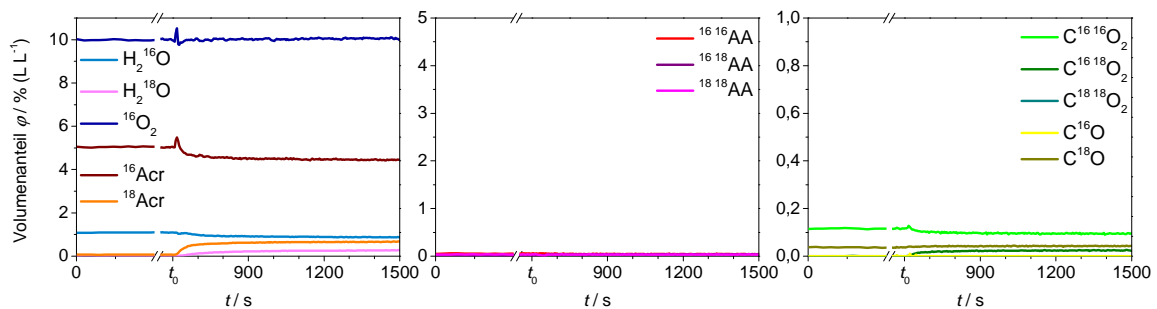


Abb. 9-2: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA-Experiments mit 1 Vol.-% Wasser an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> bei einer Reaktortemperatur von 190 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

##### Reaktortemperatur 225 °C

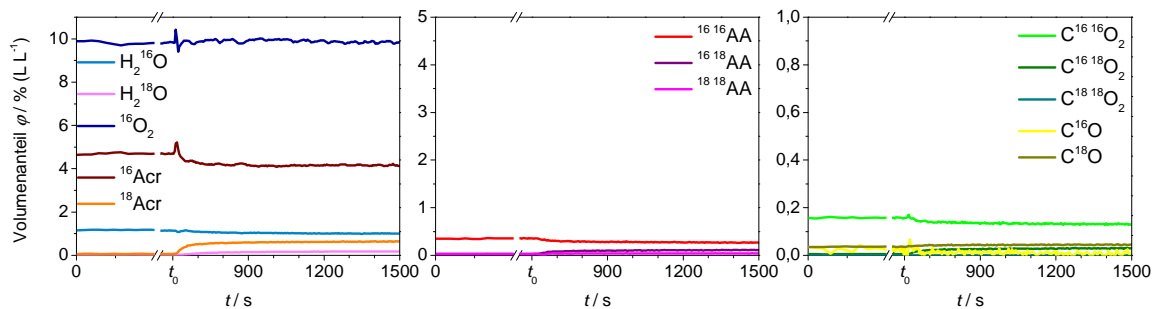


Abb. 9-3: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA-Experiments mit 1 Vol.-% Wasser an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> bei einer Reaktortemperatur von 225 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

## Reaktortemperatur 250 °C

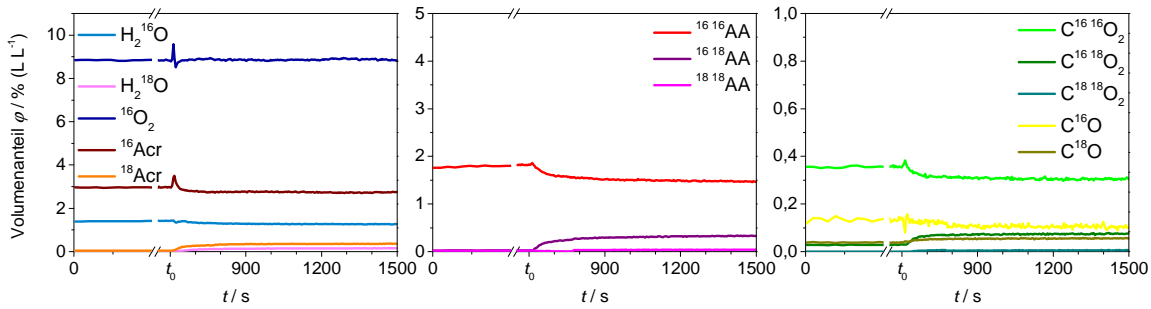


Abb. 9-4: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines  $H_2^{18}O$ -SSITKA-Experiments mit 1 Vol.-% Wasser an 50 mg  $Mo_8V_2W_{0,5}O_x$  bei einer Reaktortemperatur von 250 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

## Reaktortemperatur 300 °C

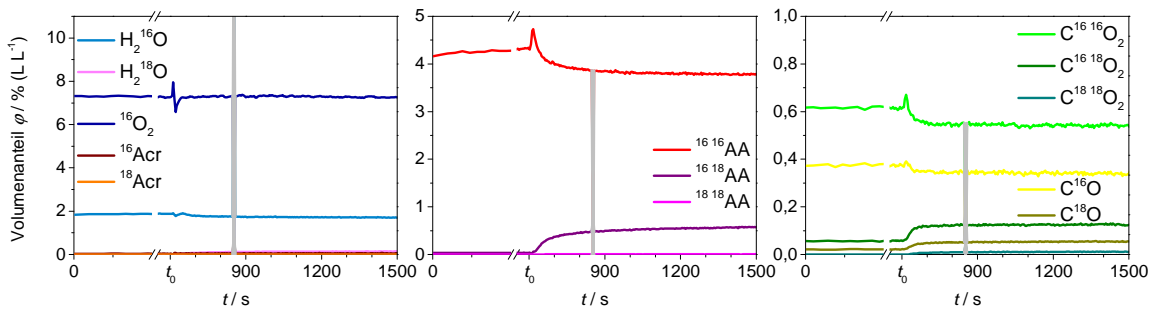


Abb. 9-5: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines  $H_2^{18}O$ -SSITKA-Experiments mit 1 Vol.-% Wasser an 50 mg  $Mo_8V_2W_{0,5}O_x$  bei einer Reaktortemperatur von 300 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

## 9.1.2. 2,5 Vol.-% $H_2O$

### Reaktortemperatur 100 °C

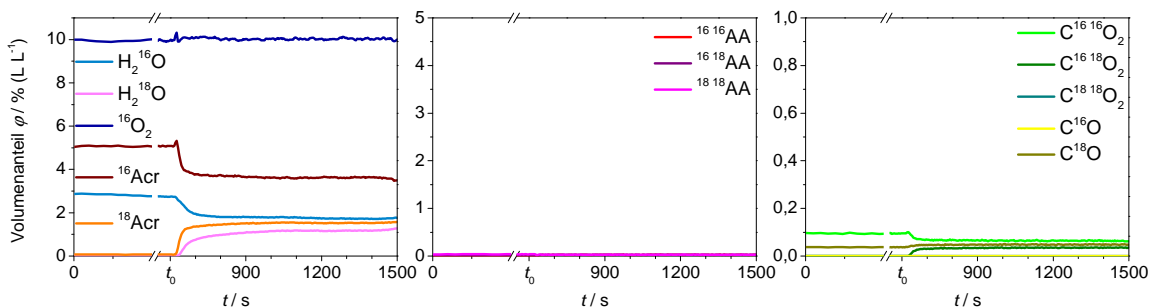


Abb. 9-6: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines  $H_2^{18}O$ -SSITKA-Experiments mit 2,5 Vol.-% Wasser an 50 mg  $Mo_8V_2W_{0,5}O_x$  bei einer Reaktortemperatur von 100 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

## Reaktortemperatur 190 °C

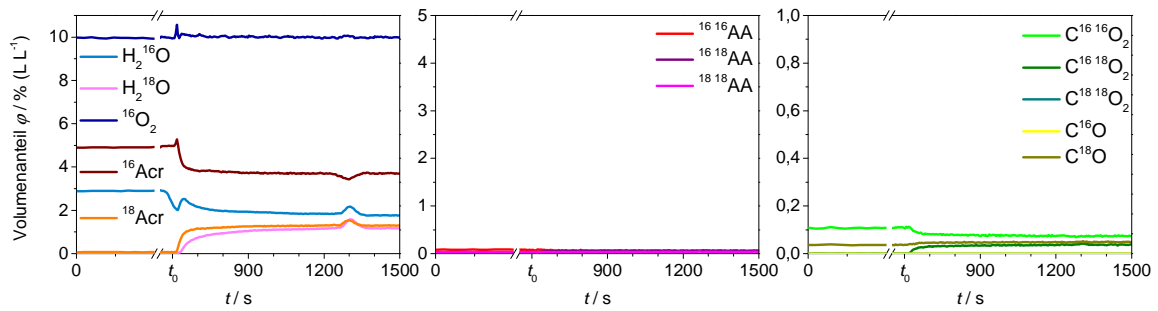


Abb. 9-7: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA-Experiments mit 2,5 Vol.-% Wasser an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> bei einer Reaktortemperatur von 190 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

## Reaktortemperatur 225 °C

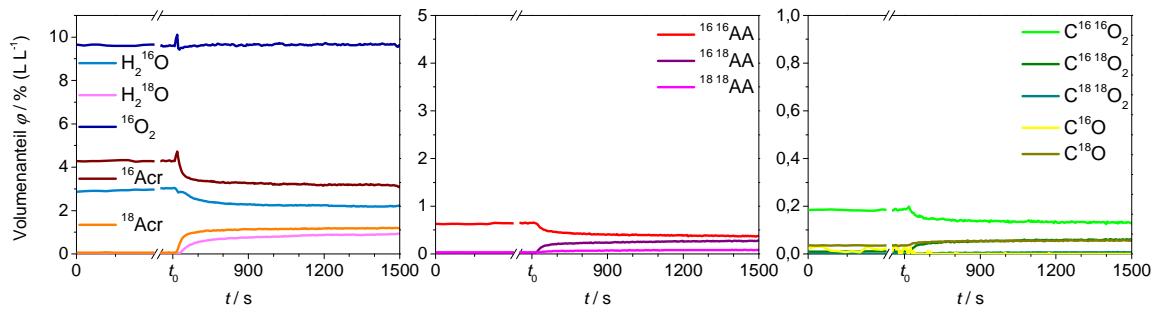


Abb. 9-8: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA-Experiments mit 2,5 Vol.-% Wasser an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> bei einer Reaktortemperatur von 225 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

## Reaktortemperatur 250 °C

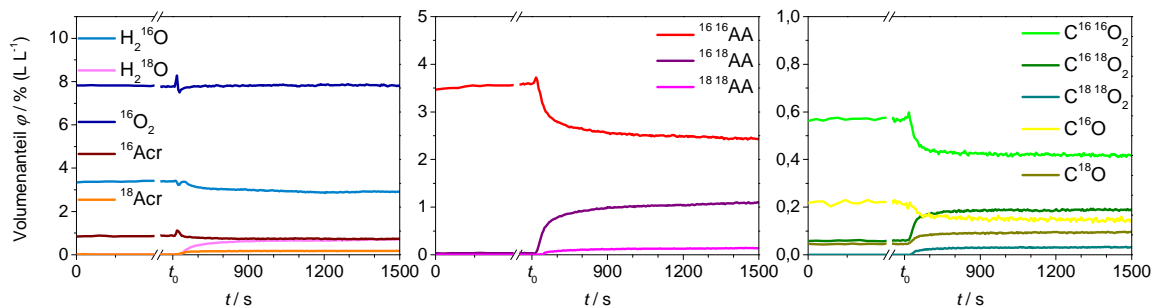


Abb. 9-9: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA-Experiments mit 2,5 Vol.-% Wasser an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> bei einer Reaktortemperatur von 250 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

## Reaktortemperatur 300 °C

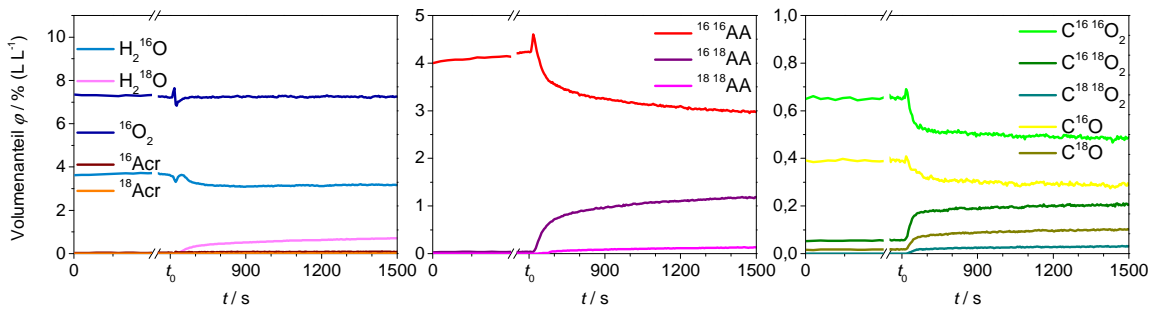


Abb. 9-10: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA-Experiments mit 2,5 Vol.-% Wasser an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> bei einer Reaktortemperatur von 300 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

### 9.1.3. 4 Vol.-% H<sub>2</sub>O

## Reaktortemperatur 100 °C

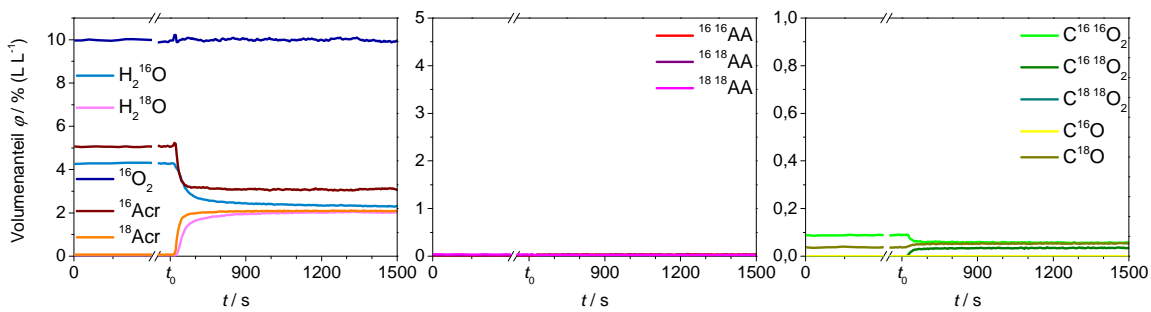


Abb. 9-11: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA-Experiments mit 4 Vol.-% Wasser an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> bei einer Reaktortemperatur von 100 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

## Reaktortemperatur 190 °C

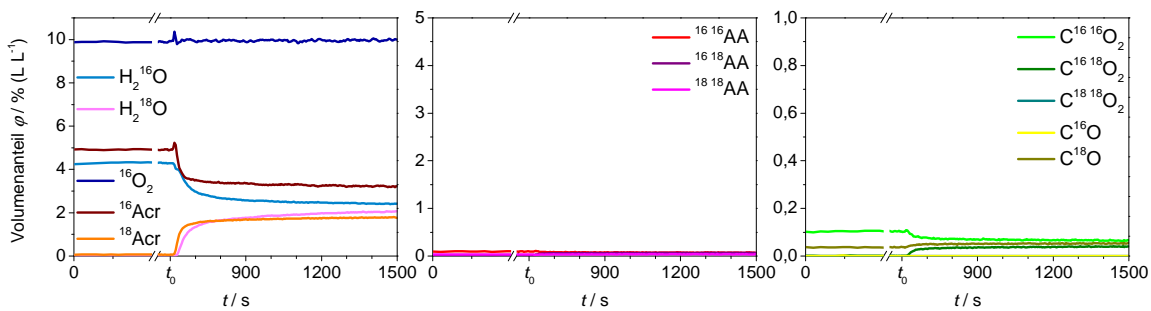


Abb. 9-12: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA-Experiments mit 4 Vol.-% Wasser an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> bei einer Reaktortemperatur von 190 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.



## Reaktortemperatur 225 °C

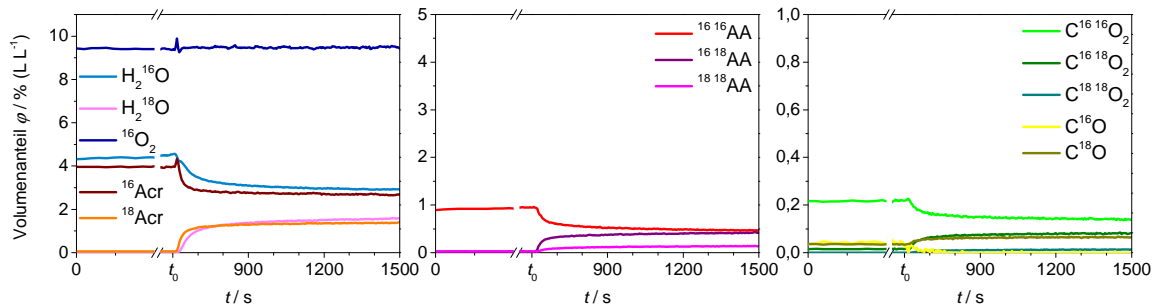


Abb. 9-13: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Experiments mit 4 Vol.-% Wasser an 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  bei einer Reaktortemperatur von 225 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

## Reaktortemperatur 250 °C

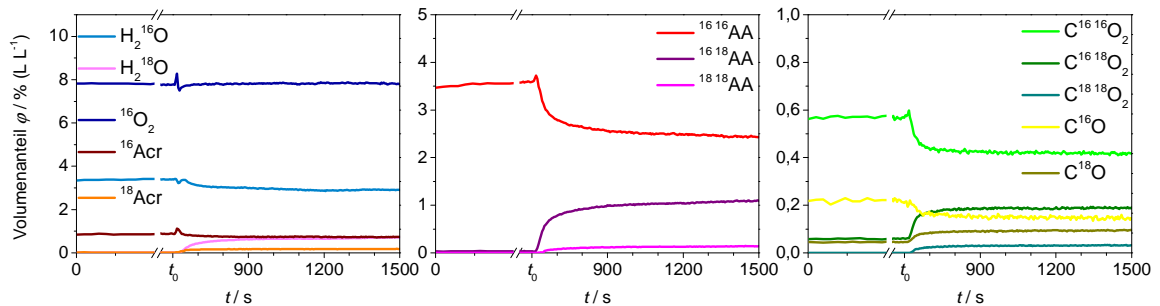


Abb. 9-14: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Experiments mit 4 Vol.-% Wasser an 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  bei einer Reaktortemperatur von 250 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

## Reaktortemperatur 300 °C

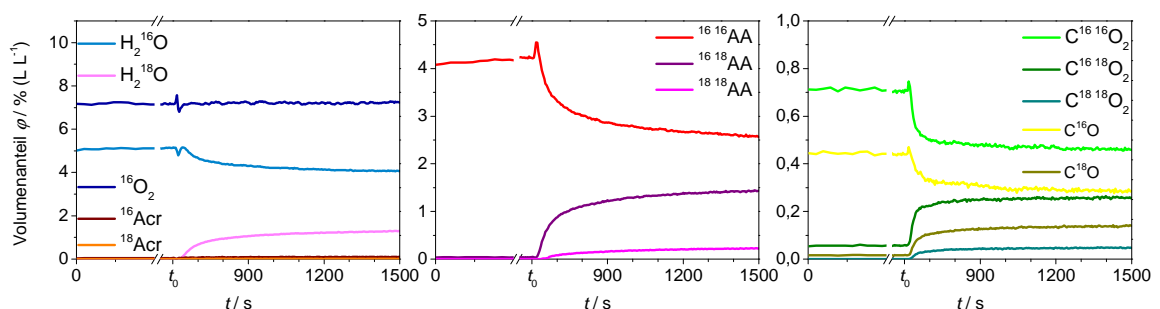


Abb. 9-15: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Experiments mit 4 Vol.-% Wasser an 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  bei einer Reaktortemperatur von 300 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

## 9.1.4. 5,5 Vol.-% H<sub>2</sub>O

### Reaktortemperatur 100 °C

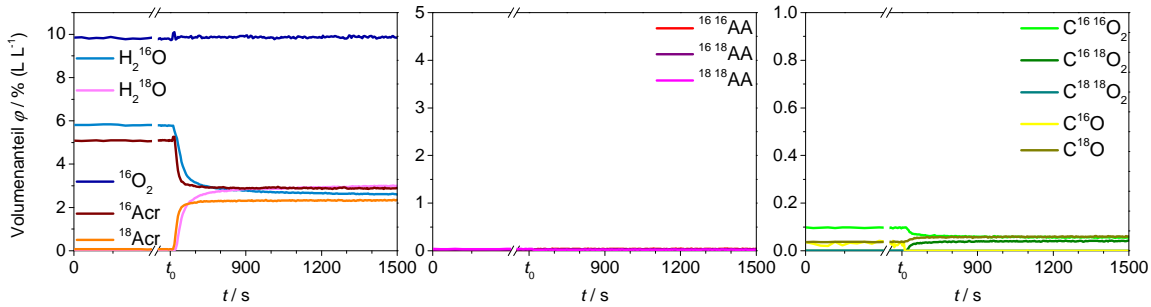


Abb. 9-16: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA-Experiments mit 5,5 Vol.-% Wasser an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> bei einer Reaktortemperatur von 100 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

### Reaktortemperatur 190 °C

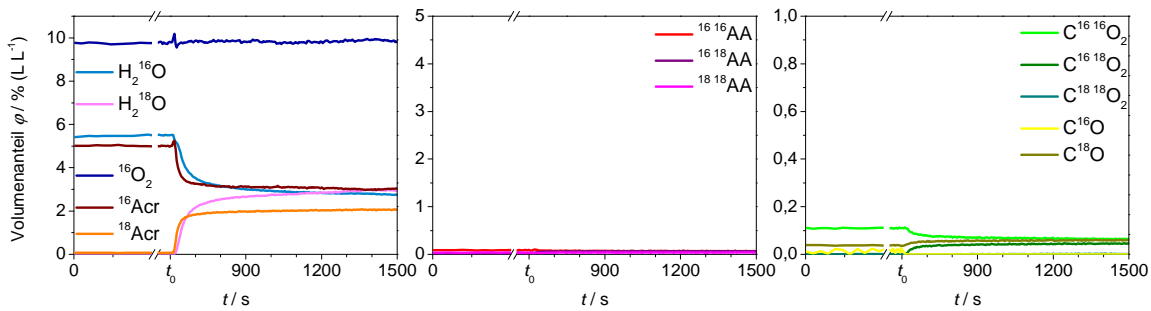


Abb. 9-17: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA-Experiments mit 5,5 Vol.-% Wasser an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> bei einer Reaktortemperatur von 190 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

### Reaktortemperatur 225 °C

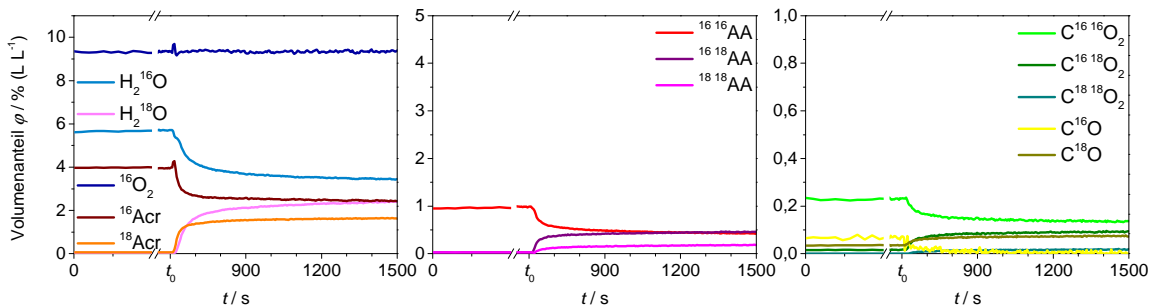


Abb. 9-18: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA-Experiments mit 5,5 Vol.-% Wasser an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> bei einer Reaktortemperatur von 225 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

## Reaktortemperatur 250 °C

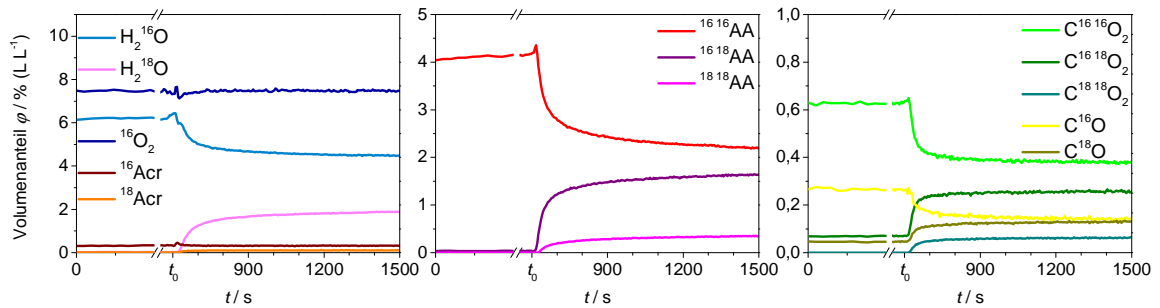


Abb. 9-19: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA-Experiments mit 5,5 Vol.-% Wasser an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> bei einer Reaktortemperatur von 250 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

## Reaktortemperatur 300 °C

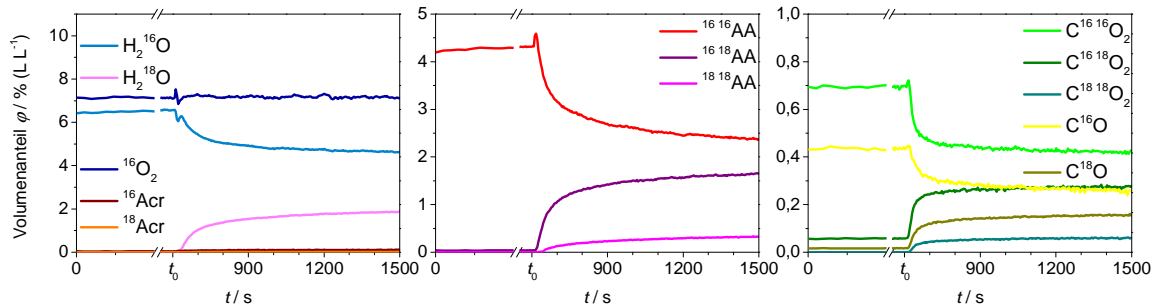


Abb. 9-20: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA-Experiments mit 5,5 Vol.-% Wasser an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> bei einer Reaktortemperatur von 300 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

### 9.1.5. 7 Vol.-% H<sub>2</sub>O

## Reaktortemperatur 100 °C

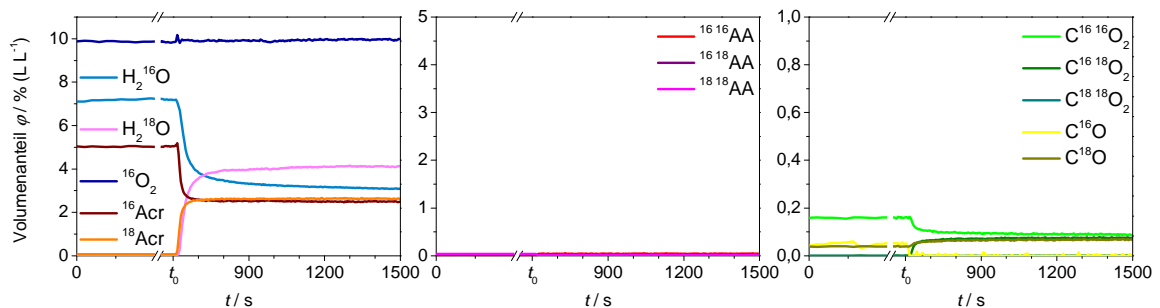


Abb. 9-21: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA-Experiments mit 7 Vol.-% Wasser an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> bei einer Reaktortemperatur von 100 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

## Reaktortemperatur 190 °C

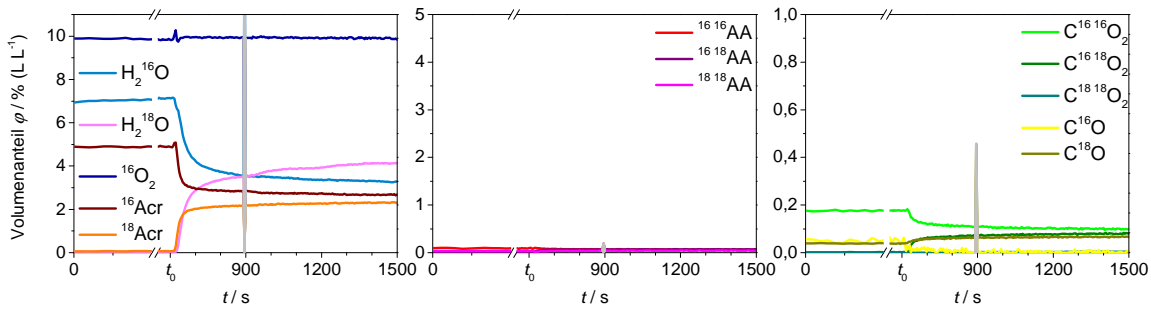


Abb. 9-22: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Experiments mit 7 Vol.-% Wasser an 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  bei einer Reaktortemperatur von 190 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

## Reaktortemperatur 225 °C

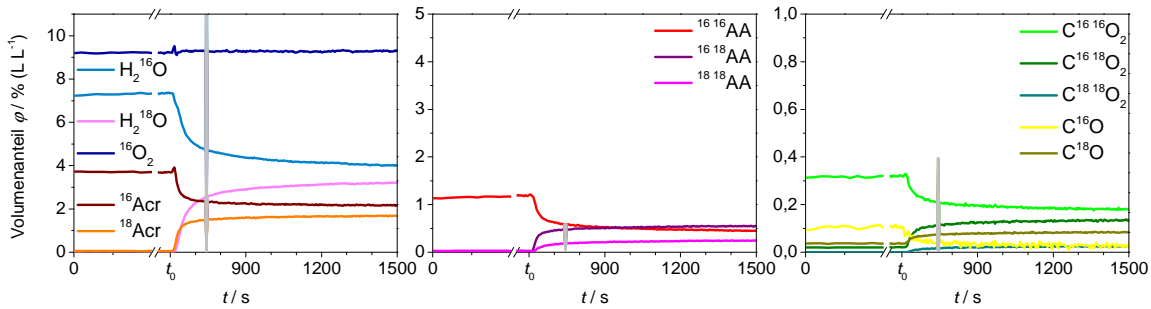


Abb. 9-23: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Experiments mit 7 Vol.-% Wasser an 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  bei einer Reaktortemperatur von 225 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

## Reaktortemperatur 250 °C

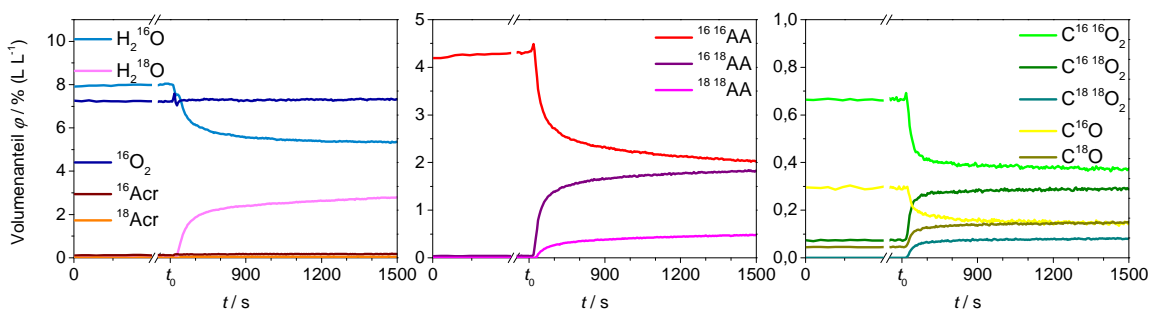


Abb. 9-24: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -SSITKA-Experiments mit 7 Vol.-% Wasser an 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  bei einer Reaktortemperatur von 250 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

## Reaktortemperatur 300 °C

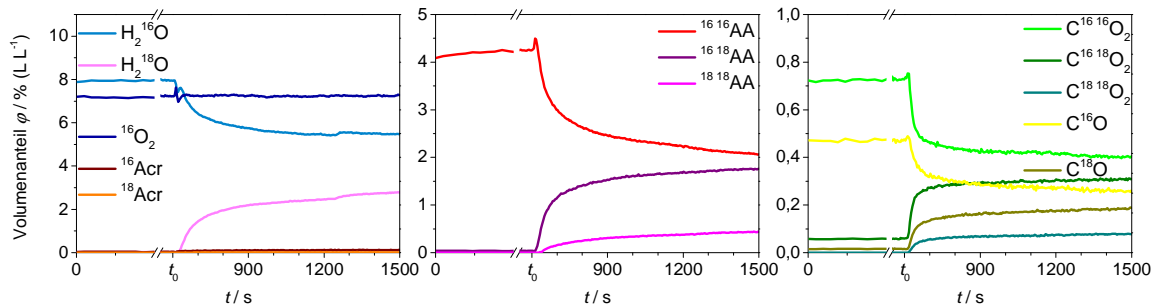


Abb. 9-25: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA-Experiments mit 7 Vol.-% Wasser an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> bei einer Reaktortemperatur von 300 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

### 9.1.6. 8,5 Vol.-% H<sub>2</sub>O

## Reaktortemperatur 100 °C

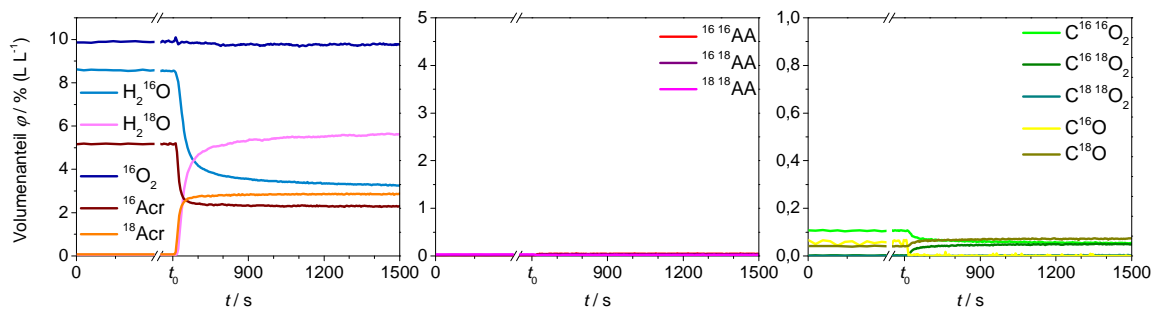


Abb. 9-26: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA-Experiments mit 8,5 Vol.-% Wasser an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> bei einer Reaktortemperatur von 100 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

## Reaktortemperatur 190 °C

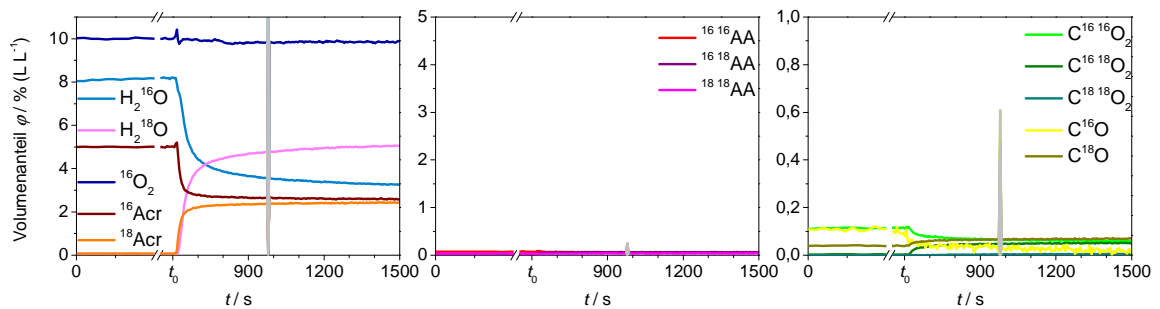


Abb. 9-27: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-SSITKA-Experiments mit 8,5 Vol.-% Wasser an 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> bei einer Reaktortemperatur von 190 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

## Reaktortemperatur 225 °C

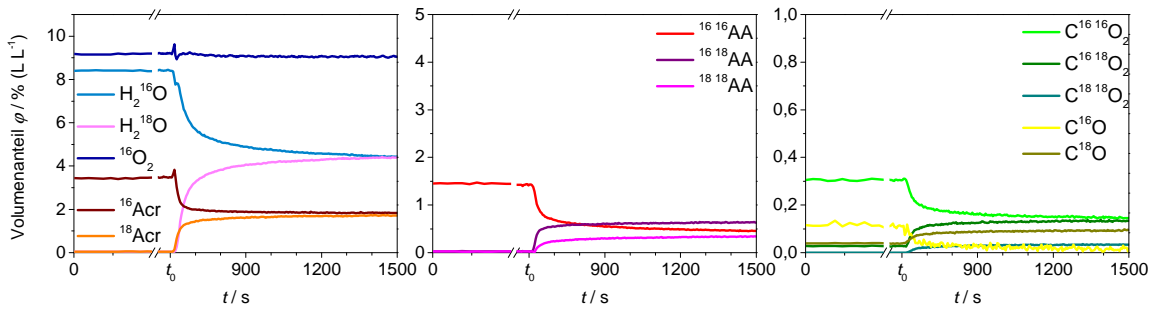


Abb. 9-28: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines  $H_2^{18}O$ -SSITKA-Experiments mit 8,5 Vol.-% Wasser an 50 mg  $Mo_8V_2W_{0,5}O_x$  bei einer Reaktortemperatur von 225 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

## Reaktortemperatur 250 °C

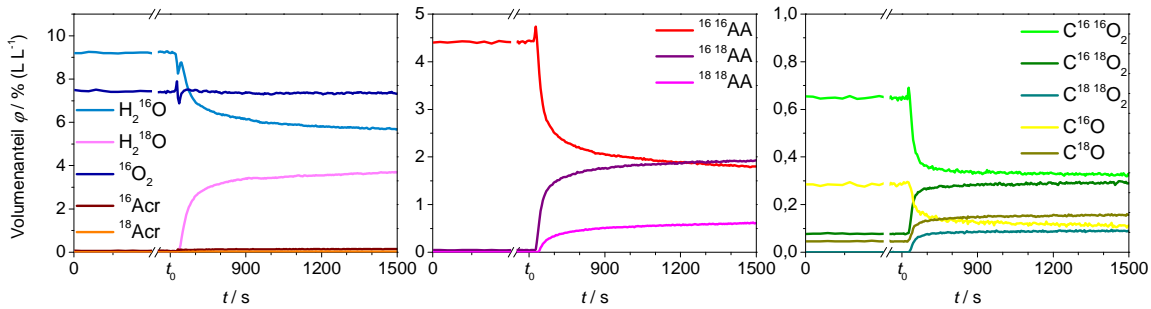
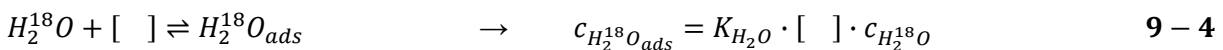
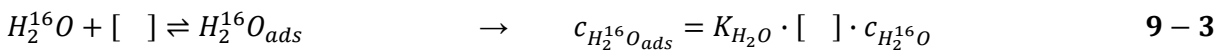
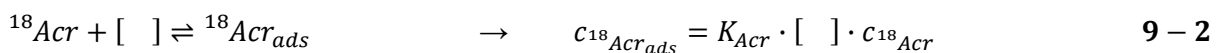
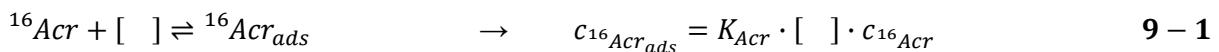


Abb. 9-29: Konzentrationsverläufe im Rahmen eines  $H_2^{18}O$ -SSITKA-Experiments mit 8,5 Vol.-% Wasser an 50 mg  $Mo_8V_2W_{0,5}O_x$  bei einer Reaktortemperatur von 250 °C. **Links:** Wasser- und Acrolein-Isotopologe. **Mitte:** Acrylsäure-Isotopologe. **Rechts:** Kohlenmonoxid- und Kohlendioxid-Isotopologe.

## 9.2. Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsmodell

Die dem Langmuir-Hinshelwood-Modell zugrunde liegenden Ad- und Desorptionsgleichgewichte der einzelnen Komponenten können den Gleichungen 9-1 bis 9-4 entnommen werden.



Aus der Summe der Belegung der Katalysatoroberfläche mit adsorbierten Spezies und die Anzahl freier Adsorptionszentren ergibt sich die Gesamtzahl der Adsorptionszentren  $[\ ]_0$ :

$$c_{16_{Acr_{ads}}} + c_{18_{Acr_{ads}}} + c_{H_2^{16}O_{ads}} + c_{H_2^{18}O_{ads}} + [\ ] = [\ ]_0 \quad 9 - 5$$

Unter Berücksichtigung dieses Zusammenhangs und den Konzentrationen der adsorbierten Komponenten (Gleichung 9-1 bis 9-4) berechnet sich exemplarisch der Bedeckungsgrad von  $^{18}$ Acrolein nach:

$$\theta_{18_{Acr}} = \frac{c_{18_{Acr_{ads}}}}{c_{18_{Acr_{ads}}} + c_{16_{Acr_{ads}}} + c_{H_2^{16}O_{ads}} + c_{H_2^{18}O_{ads}} + [\ ]} \quad 9 - 6$$

$$\theta_{18_{Acr}} = \frac{K_{Acr} \cdot [\ ] \cdot c_{18_{Acr}}}{K_{Acr} \cdot [\ ] \cdot c_{18_{Acr}} + K_{Acr} \cdot [\ ] \cdot c_{16_{Acr}} + K_{H_2O} \cdot [\ ] \cdot c_{H_2^{16}O} + K_{H_2O} \cdot [\ ] \cdot c_{H_2^{18}O} + [\ ]} \quad 9 - 7$$

$$\theta_{18_{Acr}} = \frac{K_{Acr} \cdot c_{18_{Acr}}}{K_{Acr} \cdot c_{18_{Acr}} + K_{Acr} \cdot c_{16_{Acr}} + K_{H_2O} \cdot c_{H_2^{16}O} + K_{H_2O} \cdot c_{H_2^{18}O} + 1} \quad 9 - 8$$

Analog dazu können die Bedeckungsgrade der Komponenten  $^{16}$ Acrolein  $H_2^{16}O$  und  $H_2^{18}O$  erhalten werden:

$$\theta_{16_{Acr}} = \frac{K_{Acr} \cdot c_{16_{Acr}}}{K_{Acr} \cdot c_{18_{Acr}} + K_{Acr} \cdot c_{16_{Acr}} + K_{H_2O} \cdot c_{H_2^{16}O} + K_{H_2O} \cdot c_{H_2^{18}O} + 1} \quad 9 - 9$$

$$\theta_{H_2^{16}O} = \frac{K_{H_2O} \cdot c_{H_2^{16}O}}{K_{Acr} \cdot c_{18_{Acr}} + K_{Acr} \cdot c_{16_{Acr}} + K_{H_2O} \cdot c_{H_2^{16}O} + K_{H_2O} \cdot c_{H_2^{18}O} + 1} \quad 9 - 10$$

$$\theta_{H_2^{18}O} = \frac{K_{H_2O} \cdot c_{H_2^{18}O}}{K_{Acr} \cdot c_{18_{Acr}} + K_{Acr} \cdot c_{16_{Acr}} + K_{H_2O} \cdot c_{H_2^{16}O} + K_{H_2O} \cdot c_{H_2^{18}O} + 1} \quad 9 - 11$$

Der Sauerstoffaustausch zwischen Acrolein und Wasser (vgl. Gleichung 6-1) wird als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt angesehen. Somit ergibt sich die zeitliche Änderung der Konzentration an  $^{18}\text{O}$ -markiertem Acrolein zu:

$$\frac{d^{18}\text{Acr}}{d\tau} = k \cdot (\theta_{16\text{Acr}} \cdot \theta_{\text{H}_2^{18}\text{O}} - \theta_{18\text{Acr}} \cdot \theta_{\text{H}_2^{16}\text{O}}) \quad 9 - 12$$

$$\frac{d^{18}\text{Acr}}{d\tau} = k \cdot \frac{K_{\text{Acr}} \cdot c_{16\text{Acr}} \cdot K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2^{18}\text{O}} - K_{\text{Acr}} \cdot c_{18\text{Acr}} \cdot K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2^{16}\text{O}}}{\left(K_{\text{Acr}} \cdot c_{18\text{Acr}} + K_{\text{Acr}} \cdot c_{16\text{Acr}} + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2^{16}\text{O}} + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2^{18}\text{O}} + 1\right)^2} \quad 9 - 13$$

$$\frac{d^{18}\text{Acr}}{d\tau} = k \cdot \frac{K_{\text{Acr}} \cdot c_{16\text{Acr}} \cdot K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2^{18}\text{O}} - K_{\text{Acr}} \cdot c_{18\text{Acr}} \cdot K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2^{16}\text{O}}}{\left(K_{\text{Acr}} \cdot (c_{18\text{Acr}} + c_{16\text{Acr}}) + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (c_{\text{H}_2^{16}\text{O}} + c_{\text{H}_2^{18}\text{O}}) + 1\right)^2} \quad 9 - 14$$

Die Bilanzierung über die Konzentrationen der einzelnen Komponenten und die Substitution der drei Variablen  $c_{\text{H}_2^{18}\text{O}}$ ,  $c_{16\text{Acr}}$  und  $c_{\text{H}_2^{16}\text{O}}$  ermöglicht es die Differentialgleichung 9-14 nur noch in Abhängigkeit einer Variablen, hier:  $c_{18\text{Acr}}$  zu formulieren (Gleichung 9-18).

$$c_{0,\text{H}_2^{18}\text{O}} = c_{\text{H}_2^{18}\text{O}} + c_{\text{H}_2^{16}\text{O}} \quad \rightarrow \quad c_{\text{H}_2^{18}\text{O}} = c_{0,\text{H}_2^{18}\text{O}} - c_{18\text{Acr}} \quad 9 - 15$$

$$c_{0,16\text{Acr}} = c_{16\text{Acr}} + c_{18\text{Acr}} \quad \rightarrow \quad c_{16\text{Acr}} = c_{0,16\text{Acr}} - c_{18\text{Acr}} \quad 9 - 16$$

$$c_{0,16\text{Acr}} = c_{16\text{Acr}} + c_{\text{H}_2^{16}\text{O}} \quad \rightarrow \quad c_{\text{H}_2^{16}\text{O}} = c_{18\text{Acr}} \quad 9 - 17$$

$$\frac{d^{18}\text{Acr}}{d\tau} = k \cdot \frac{K_{\text{Acr}} \cdot (c_{0,16\text{Acr}} - c_{18\text{Acr}}) \cdot K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (c_{0,\text{H}_2^{18}\text{O}} - c_{18\text{Acr}}) - K_{\text{Acr}} \cdot K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (c_{18\text{Acr}})^2}{\left(K_{\text{Acr}} \cdot c_{0,16\text{Acr}} + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{0,\text{H}_2^{18}\text{O}} + 1\right)^2} \quad 9 - 18$$

Mittels mathematischer Umformungen und der Zusammenfassung einzelner Terme kann der zeitliche Verlauf der  $^{18}\text{Acroleinkonzentration}$  in vereinfachter Form (Gleichung 9-24) dargestellt werden.



$$\frac{d^{18}Acr}{d\tau} = k \cdot \frac{K_{Acr} \cdot K_{H_2O} \left( c_{0,^{16}Acr} \cdot c_{0,H_2^{18}O} - c^{18}Acr \cdot (c_{0,^{16}Acr} + c_{0,H_2^{18}O}) + (c^{18}Acr)^2 \right) - K_{Acr} \cdot K_{H_2O} \cdot (c^{18}Acr)^2}{(K_{Acr} \cdot c_{0,^{16}Acr} + K_{H_2O} \cdot c_{0,H_2^{18}O} + 1)^2} \quad 9-19$$

$$\frac{d^{18}Acr}{d\tau} = k \cdot \frac{K_{Acr} \cdot K_{H_2O} \cdot c_{0,^{16}Acr} \cdot c_{0,H_2^{18}O} - K_{Acr} \cdot K_{H_2O} \cdot c^{18}Acr \cdot (c_{0,^{16}Acr} + c_{0,H_2^{18}O})}{(K_{Acr} \cdot c_{0,^{16}Acr} + K_{H_2O} \cdot c_{0,H_2^{18}O} + 1)^2} \quad 9-20$$

$$\frac{d^{18}Acr}{d\tau} = \frac{k \cdot K_{Acr} \cdot K_{H_2O} \cdot c_{0,^{16}Acr} \cdot c_{0,H_2^{18}O}}{(K_{Acr} \cdot c_{0,^{16}Acr} + K_{H_2O} \cdot c_{0,H_2^{18}O} + 1)^2} - \frac{k \cdot K_{Acr} \cdot K_{H_2O} \cdot (c_{0,^{16}Acr} + c_{0,H_2^{18}O})}{(K_{Acr} \cdot c_{0,^{16}Acr} + K_{H_2O} \cdot c_{0,H_2^{18}O} + 1)^2} \cdot c^{18}Acr \quad 9-21$$

$$A = \frac{k \cdot K_{Acr} \cdot K_{H_2O} \cdot c_{0,^{16}Acr} \cdot c_{0,H_2^{18}O}}{(K_{Acr} \cdot c_{0,^{16}Acr} + K_{H_2O} \cdot c_{0,H_2^{18}O} + 1)^2} \quad 9-22$$

$$B = \frac{k \cdot K_{Acr} \cdot K_{H_2O} \cdot (c_{0,^{16}Acr} + c_{0,H_2^{18}O})}{(K_{Acr} \cdot c_{0,^{16}Acr} + K_{H_2O} \cdot c_{0,H_2^{18}O} + 1)^2} \quad 9-23$$

$$\frac{d^{18}Acr}{d\tau} = A - B \cdot c^{18}Acr \quad 9-24$$

Die Integration dieser Differentialgleichung sowie das Einsetzen von Gleichung 9-22 und 9-23 in Gleichung 9-30 ergibt schließlich die Lösung des modifizierten Langmuir-Hinshelwood-Ansatzes, mit dessen Hilfe die Konzentration der Komponente  $^{18}Acr$  beschrieben werden kann.

$$\int_0^{c^{18}Acr} \frac{1}{A - B \cdot c^{18}Acr} \cdot dc^{18}Acr = \tau \quad 9-25$$

$$-\frac{1}{B} \cdot \ln(A - B \cdot c^{18}Acr) \Big|_0^{c^{18}Acr} = \tau \quad 9-26$$

$$-\frac{1}{B} \cdot \ln(A - B \cdot c^{18}Acr) + \frac{1}{B} \cdot \ln(A) = \tau \quad 9-27$$

$$\ln(A - B \cdot c^{18}Acr) = \ln(A) - B \cdot \tau \quad 9-28$$

$$A - B \cdot c^{18}Acr = A \cdot \exp(-B \cdot \tau) \quad 9-29$$

$$c^{18}Acr = \frac{A}{B} \cdot (1 - \exp(-B \cdot \tau)) \quad 9-30$$

$$c_{H_2O}^{18} = \frac{c_{O,^{16}Ac} \cdot c_{O,H_2^{18}O}}{c_{O,^{16}Ac} + c_{O,H_2^{18}O}} \cdot \left( 1 - \exp \left( - \frac{k \cdot K_{Ac} \cdot K_{H_2O} \cdot (c_{O,^{16}Ac} + c_{O,H_2^{18}O})}{(K_{Ac} \cdot c_{O,^{16}Ac} + K_{H_2O} \cdot c_{O,H_2^{18}O} + 1)^2 \cdot \tau} \right) \right) \quad 9 - 31$$

### 9.3. DRIFTS – Acroleinkonzentrationsvariation

#### 9.3.1. 100 °C

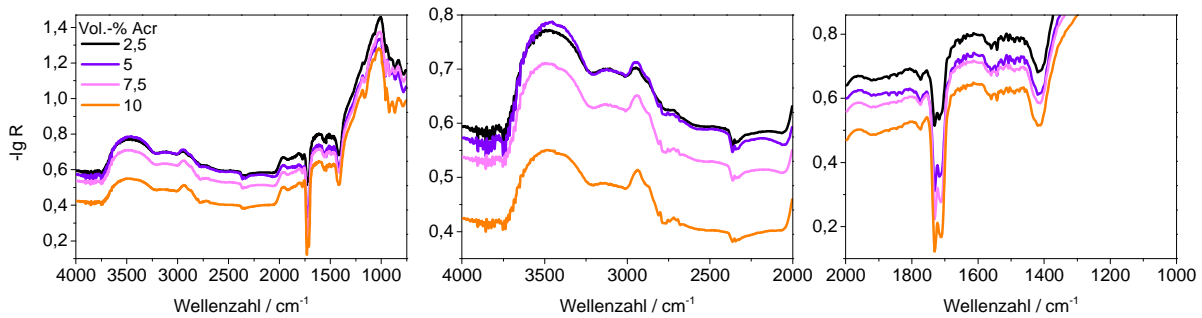


Abb. 9-30: DRIFT-Spektren des Katalysatorsystems  $Mo_8V_2W_{0.5}O_x$  bei 100 °C, in Gegenwart verschiedener Acroleinkonzentrationen (2,5, 5, 7,5 & 10 Vol.-%). Referenz: Gold. **Links:** Gesamtspektrum. **Mitte:** Ausschnitt zwischen 4000 und 2000  $cm^{-1}$ . **Rechts:** Ausschnitt zwischen 2000 und 1000  $cm^{-1}$ .

#### 9.3.2. 150 °C

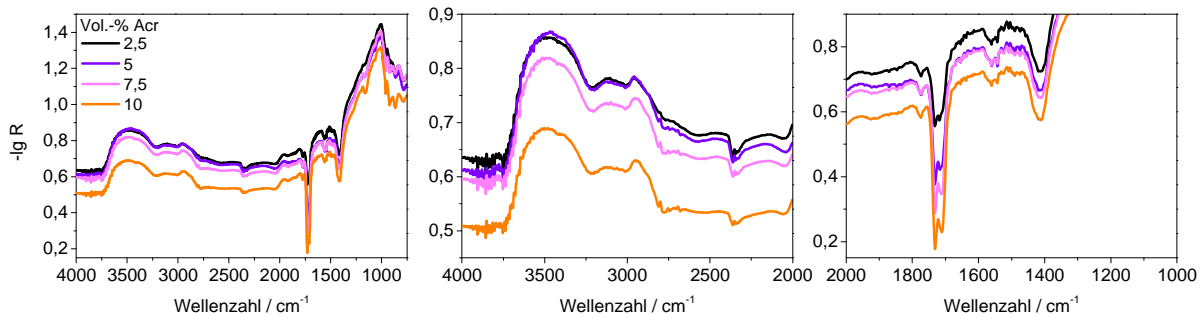


Abb. 9-31: DRIFT-Spektren des Katalysatorsystems  $Mo_8V_2W_{0.5}O_x$  bei 150 °C, in Gegenwart verschiedener Acroleinkonzentrationen (2,5, 5, 7,5 & 10 Vol.-%). Referenz: Gold. **Links:** Gesamtspektrum. **Mitte:** Ausschnitt zwischen 4000 und 2000  $cm^{-1}$ . **Rechts:** Ausschnitt zwischen 2000 und 1000  $cm^{-1}$ .

### 9.3.3. 190 °C

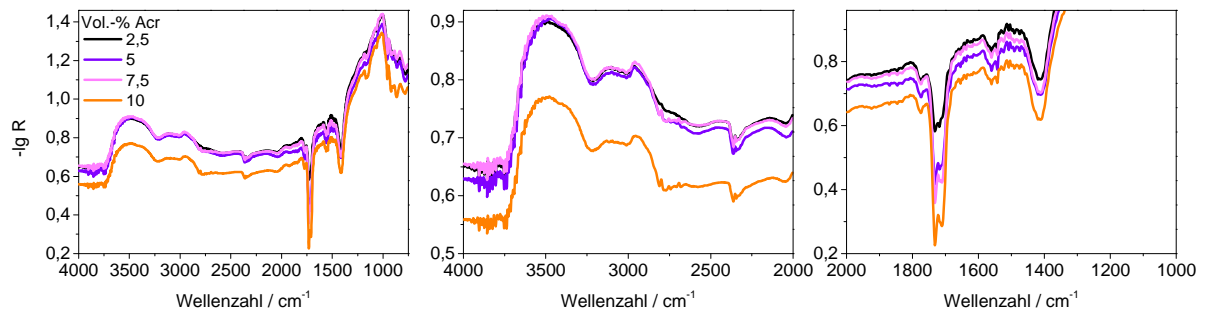


Abb. 9-32: DRIFT-Spektren des Katalysatorsystems  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  bei 190 °C, in Gegenwart verschiedener Acroleinkonzentrationen (2,5, 5, 7,5 & 10 Vol.-%). Referenz: Gold. **Links:** Gesamtspektrum. **Mitte:** Ausschnitt zwischen 4000 und 2000  $\text{cm}^{-1}$ . **Rechts:** Ausschnitt zwischen 2000 und 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 9.3.4. 225 °C

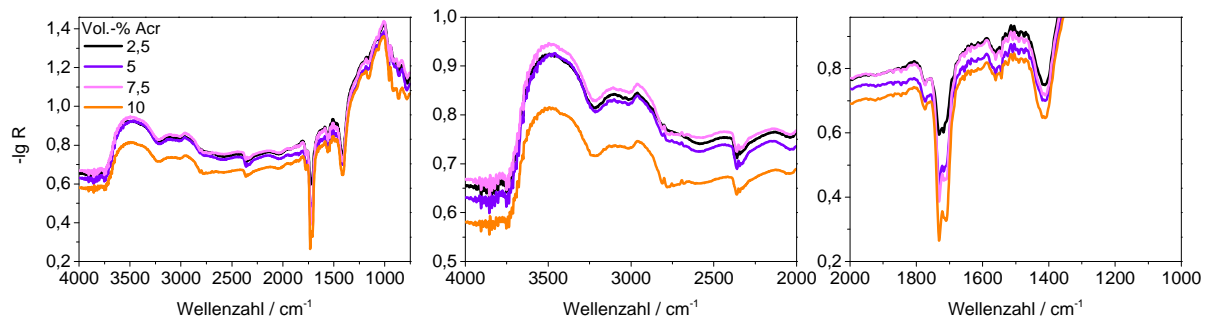


Abb. 9-33: DRIFT-Spektren des Katalysatorsystems  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$  bei 225 °C, in Gegenwart verschiedener Acroleinkonzentrationen (2,5, 5, 7,5 & 10 Vol.-%). Referenz: Gold. **Links:** Gesamtspektrum. **Mitte:** Ausschnitt zwischen 4000 und 2000  $\text{cm}^{-1}$ . **Rechts:** Ausschnitt zwischen 2000 und 1000  $\text{cm}^{-1}$ .



---

Tina Petzold  
Soderstraße 53  
64287 Darmstadt

## ERKLÄRUNG

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, 06.11.2014

Dipl.-Ing. Tina Petzold



---

Tina Petzold  
Soderstraße 53  
64287 Darmstadt

## ERKLÄRUNG

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, 06.11.2014

Dipl.-Ing. Tina Petzold





---

# LEBENS LAUF

## PERSÖNLICHE DATEN

Name: Tina Petzold  
Anschrift: Soderstraße 53  
64287 Darmstadt  
Geburtsdatum: 06.10.1985  
Geburtsort: Darmstadt

## SCHULISCHE AUSBILDUNG

Aug. 1992 – Jul. 1996 Besuch der Grundschule Schillerschule in Darmstadt  
Aug. 1996 – Jul. 2005 Besuch des Gymnasiums Viktoriaschule in Darmstadt

## STUDIUM

Okt. 2005 – Dez. 2010 Chemiestudium an der TU Darmstadt  
Abschluss als „Dipl.-Ing.“  
  
Jun. – Dez. 2010 Diplomarbeit  
am Ernst-Berl-Institut für Makromolekulare und Technische  
Chemie der TU Darmstadt  
Arbeitskreis: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel  
  
Titel: „*Studie zur Wasseradsorption an Mo/V/W-Mischoxid-  
katalysatoren via In-situ-DRIFT-Spektroskopie*“  
  
Feb. 2011 – Jan. 2015 Promotion  
am Ernst-Berl-Institut für Makromolekulare und Technische  
Chemie der TU Darmstadt  
Arbeitskreis: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

## TÄTIGKEITEN

Feb. 2011 – Jan. 2014 Wissenschaftliche Mitarbeiterin  
am Ernst-Berl-Institut für Makromolekulare und Technische  
Chemie der TU Darmstadt  
Arbeitskreis: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel  
  
Seit Sept. 2014 Laborleiterin bei Evonik Industries, Hanau

Darmstadt, 06.11.2014

Dipl.-Ing. Tina Petzold