

**Entwicklung und Optimierung neuartiger
Katalysatorsysteme für die partielle Oxidation von
o-Xylol mittels Hochdurchsatzmethoden**

INAUGURAL-DISSERTATION

**zur
Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen-Mathematischen Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg**

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Nadine Brem

aus Mühlhausen-Rettigheim

-2009-

Tag der mündlichen Prüfung 23.10.2009

**Entwicklung und Optimierung neuartiger Katalysatorsysteme
für die partielle Oxidation von o-Xylol mittels
Hochdurchsatzmethoden**

Gutachter: Prof. Dr. Peter Comba

Prof. Dr. Lutz Gade

Für meine Familie

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner dreijährigen Promotion an der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg in Zusammenarbeit mit der High Throughput Experimentation Company in Heidelberg.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Peter Comba für die hervorragende Betreuung meiner Arbeit, die interessanten Anregungen und Diskussionen in unseren Gruppenseminaren, die gewährten Freiräume sowie für sein mir entgegengebrachtes Vertrauen und seine Unterstützung.

Herzlichen Dank an den gesamten AK Comba und AK Linti für eine schöne Zeit, eine angenehme Atmosphäre und viele hilfreiche Diskussionen. Vielen Dank an Dr. Bodo Martin, Dr. Amsaveni Muruganatham sowie ein ganz besonderer Dank an Dr. Prabha Vadivelu für ihre endlose Geduld und Hilfe bei den quantenmechanischen Rechnungen.

Meinen Betreuern seitens der hte AG, Dr. Stephan Andreas Schunk und Dr. Jens Klein, danke ich für die hervorragende Betreuung, die konstruktive Kritik und natürlich für die Möglichkeit meine Dissertation bei der hte AG in Kooperation mit der Universität Heidelberg durchführen zu können.

Vielen Dank an alle Mitarbeiter der hte AG für die freundliche Aufnahme in ihr Team, ein angenehmes Arbeitsklima und viele lustige Stunden in und außerhalb der hte AG. Besonders danke ich Virginie Zöller, Tamara Gabriel, Oliver Köchel, Michael Ostmann und Steffen Pautler für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit an der A350 sowie dem gesamten Adminteam für ihre Unterstützung bei den verschiedenen Soft- und Hardwareproblemen und den amüsanten Mittagspausen. Desweiteren vielen Dank an meine Praktikanten und Diplomanden besonders an Spyridon Korres für die Unterstützung bei meiner Arbeit und die guten Ergebnisse.

Vielen Dank auch an meine Projektpartner des "NanoSelOx"-Projektes für die erfolgreiche und gute Kooperation sowie für die analytischen Untersuchungen der verschiedenen Katalysatorproben. Besonderer Dank an Dr. Andrey Karpov und Dr. Christine Deißler der BASF SE für interessante und aufschlussreiche Meetings und viele Diskussionen. An dieser Stelle auch vielen Dank an das Bundesministerium für Bildung und Forschung für die Förderung des "NanoSelOx"-Projektes (Förderkennzeichen 03X2007).

Meinem Freund Karsten Hey danke ich für seine Geduld und seine Unterstützung während der letzten drei Jahre.

Und last but not least ein besonderer Dank an meine Eltern für ihre Unterstützung und die Ermöglichung meines Studiums.

"Denk falsch, wenn du magst,
aber denk um Gottes willen für dich selber."

Doris Lessing

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung, Synthese und Testung neuartiger Katalysatorsysteme für die Gasphasenoxidation von o-Xylol mittels Hochdurchsatztechnologie. Unter Verwendung von Träger- und Vollkatalysatoren wurde versucht das Edukt o-Xylol mit hoher Selektivität zu einem Zwischenprodukt der Phthalsäureanhydrid-Synthese, bevorzugt o-Tolylaldehyd, umzusetzen. Aufbauend auf den vielversprechenden Ergebnissen der mit $\text{H}_4\text{Mo}_{12}\text{SiO}_{40}$ und Kupfer imprägnierten Trägerkatalysatoren der ersten getesteten Bibliotheken, wurden binäre Kupfermolybdate als Vollkatalysatoren mit unterschiedlichen Stöchiometrien synthetisiert und in unimprägnierter sowie in mit weiteren Elementen (B, Sb, Pb, Mo...) imprägnierter Form für die Partialoxidation eingesetzt. Bei den experimentellen Untersuchungen der unimprägnierten Oxide erzielte das Kupfermolybdat CuMoO_4 mit 64 % bei 10-15 % Umsatz die höchsten o-Tolylaldehydselektivitäten bei hohen Belastungen und o-Xylolkonzentrationen. Es zeigt sich eine starke Abhängigkeit der o-Tolylaldehydselektivität von der durch die Synthese- und Reaktionsbedingungen gebildeten Modifikation des Kupfermolybdats (Strukturwirkungsbeziehung). Die pulverdiffraktometrische Analyse des Oxides CuMoO_4 nach der Synthese über Gefrier- und Sprühtrocknung bestätigt das Vorliegen der low pressure Phase ($\alpha\text{-CuMoO}_4$ JCPDS: 73-0488 (C)), die sich durch die Reaktionsbedingungen im Reaktor in die mid pressure Phase ($\text{CuMoO}_4\text{-III}$ JCPDS: 77-0699) umwandelt. Diese Umwandlung ist in der Literatur lediglich bei wesentlich höheren Temperaturen und Drücken bekannt. Für die beobachtete Phasenumwandlung spielt das verwendete Konditionierungsprogramm eine entscheidende Rolle, da bei einer zu reduktiven Anfahrweise die Umwandlung des Katalysors verhindert und dadurch die o-Tolylaldehydselektivität erniedrigt wird. Die direkt über hydrothermale Synthese hergestellte mid pressure Modifikation bleibt auch nach der Reaktion erhalten und zeigt ähnliche maximale Selektivitäten wie die durch die Reaktion umgewandelte low pressure Phase. Durch Imprägnierung des Kupfermolybdatgrundmaterials $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_x$ mit einer Beladung von 0.095 wt.% Antimon kann die o-Tolylaldehydselektivität bei hohen Belastungen und o-Xylolkonzentrationen auf bis zu 71 % bei Umsätzen zwischen 10-16 % gesteigert werden. Die für die Kupfermolybdatsysteme erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass durch geeignete Wahl der Synthesemethode, des Konditionierungsprogramms, eventuellen weiteren Imprägnierungen und der Reaktionsbedingungen Katalysatorsysteme erhalten werden, die in der Lage sind o-Xylol selektiv in o-Tolylaldehyd und Kohlenstoffdioxid umzusetzen, ohne dass weitere Partialoxidations- oder Zersetzungsprodukte gebildet werden. Wird die Eduktkonzentration erniedrigt oder die Temperatur erhöht, verringert sich die o-Tolylaldehydselektivität und es kommt zunehmend zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte.

Durch Weiterentwicklung der binären Kupfermolybdate in ternäre Oxide bestehend aus Kupfer, Molybdän und einem weiteren Element (Nb, W, Bi, V, Fe, P, Sb, Ag) konnte für die ternären Systeme $\text{Cu}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}\text{Ag}_{0.4}$ und $\text{Cu}_{0.45}\text{Mo}_{0.45}\text{Ag}_{0.1}$ eine weitere Steigerung der o-Tolylaldehydselektivität auf bis zu 80 % bei 10-15 % Umsatz ohne das Auftreten weiterer Partialoxidations- oder Zersetzungsprodukte erzielt werden.

Abstract

The following thesis focusses on the selective gas phase oxidation of o-xylene to one of the intermediate products of the phthalic anhydride synthesis, preferably to o-tolyl aldehyde. Supported catalysts and also bulk catalysts were characterized with regard to their performance in the reaction in a high throughput reactor.

The promising experimental results of catalysts based on carriers impregnated with the heteropolyacid $H_4Mo_{12}SiO_{40}$ and copper lead to the development of binary copper molybdates using different synthesis methods, different stoichiometries and further modification with dopants (B, Sb, Pb, Mo...). Furthermore ternary catalysts with copper, molybdenum and one additional element (Nb, W, Bi, V, Fe, P, Sb, Ag) were synthesized and evaluated in the partial oxidation reaction of o-xylene.

The studies of unimpregnated copper molybdates show that the catalyst $CuMoO_4$ can achieve the highest o-tolyl aldehyde selectivity. Increased o-xylene concentrations and the high gas hourly space velocities (GHSV) lead to an increase in the o-tolyl aldehyde selectivity up to 64 % at conversions between 10-16 % for the catalytic system $CuMoO_4$. A strong dependency of the o-tolyl aldehyde selectivity on synthetic modifications of the oxide built by synthesis and reaction conditions can be observed. After synthesis (freeze drier, spray drier) and calcination the oxides built display low pressure modification ($\alpha-CuMoO_4$ JCPDS: 73-0488 (C)) which are transformed into mid pressure modification ($CuMoO_4$ -III JCPDS: 77-0699) by the reaction conditions used in the conditioning program. A highly reductive atmosphere during the conditioning program prevents the transfer of the modification and decreases the o-tolyl aldehyde selectivity. If the mid pressure modification is synthesized directly by hydrothermal synthesis and evaluated in the reactor, the modification remains stable and the selectivity observed is similar to the results of the catalysts which show a transformation of the low to mid pressure modification. The copper molybdate catalyst with the molar composition $Cu_6Mo_5O_x$ impregnated with 0.095 wt.% antimony shows increased o-tolyl aldehyde selectivity up to 71 % at high o-xylene concentration and high GHSV at conversions of 10 %. The experimental results of the unimpregnated and impregnated copper molybdates show that the selective oxidation of o-xylene to o-tolyl aldehyde and CO_2 without the presence of further partial oxidation or decomposition products when the composition of the oxide, the synthesis method, the conditioning program, further modification and reaction conditions are chosen appropriately. Reduced educt concentrations or increased temperatures lead to reduced o-tolyl aldehyde selectivity and increased selectivity of further undesired side products like CO_x .

The highest o-tolyl aldehyde selectivity of up to 80 % at a conversion between 10-15 % without further partial oxidation products or decomposition products was observed by using ternary oxides containing copper, molybdenum and silver ($Cu_{0.3}Mo_{0.3}Ag_{0.4}O_x$, $Cu_{0.45}Mo_{0.45}Ag_{0.1}O_x$).

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Theoretischer Teil	3
2.1. Heterogene Gasphasenkatalyse	3
2.1.1. Heterogen katalysierte Partialoxidation	3
2.1.2. Stofftransport	4
2.1.3. Mikrokinetische Reaktionsmechanismen	7
2.1.4. Industriell eingesetzte Reaktoren für die Durchführung von Partialoxidationsreaktionen	10
2.1.5. Katalysatorsynthese	12
2.1.6. Katalysatordeaktivierung	13
2.1.7. Einfluss von Acidität und Basizität der Katalysatoren auf Partialoxidationen	14
2.2. Das Wertprodukt Phthalsäureanhydrid	14
2.2.1. Industrielle PSA Synthese	15
2.2.2. Katalysatorsysteme	17
2.2.3. Reaktionsnetzwerk der PSA Synthese	18
2.2.4. Reaktionsmechanismen	19
2.2.5. Produkte und Nebenprodukte bei der Oxidationsreaktion von o-Xylol	20
2.3. Heteropolysäuren	21
2.4. Einsatz von Molybdaten in der Partialoxidation	26
2.5. Kombinatorische Chemie und Hochdurchsatztechnologie	29
3. Experimenteller Teil	34
3.1. Partielle Gasphasenoxidation von o-Xylol im Hochdurchsatzreaktor	34
3.1.1. Aufbau und Betrieb der Versuchsanlage	34
3.1.1.1. Befüllung der Liner	36
3.1.1.2. Hardwaresteuerung	36
3.1.2. Kalibrierung	37
3.1.2.1. Durchflusskontrolle	38
3.1.2.2. Edukte	38
3.1.2.3. Feedzusammensetzung	38
3.1.3. Versuchsablauf der katalytischen Tests	39
3.1.4. Konditionierungsphase	39
3.1.5. Online-Analytik	40
3.1.5.1. Aufbau und Art des verwendeten Gaschromatographen	40
3.1.5.2. Anpassen der GC-Methode	41
3.1.5.3. GC-Programm	41

3.1.5.4.	Kalibrierung des Gaschromatographen	42
3.1.5.5.	Auswertung der Chromatogramme	43
3.1.5.6.	myhte Datenbank	45
3.2.	Charakterisierung der Aktivmassen und Trägermaterialien	45
3.3.	Benennung der Aktivmassen	47
3.4.	Katalysatorsynthese	48
3.4.1.	Heteropolysäurehaltige Katalysatorsysteme: Trägerkatalysatoren	49
3.4.1.1.	Trägersynthese	49
3.4.1.2.	Analytische Untersuchung des Trägermaterials	50
3.4.1.3.	Imprägnierung des Trägers	51
3.5.	Katalysatorsynthese: Vollkatalysatoren	52
3.5.1.	Synthese von Vollkatalysatoren basierend auf Kupfer und Molybdän	53
3.5.1.1.	Synthese von CuMoO ₄ über Gefriertrocknung	54
3.5.1.2.	Synthese von CuMoO ₄ in der Wärme unter Rückfluss und Gefriertrocknung	55
3.5.1.3.	Synthese von CuMoO ₄ über Sprühtrocknung	55
3.5.1.4.	Kalzinierung der Kupfermolybdate	56
3.5.1.5.	Imprägnierung der Kupfermolybdate	57
3.5.1.6.	Hydrothermale Synthese von Kupfermolybdänoxid-Systemen	59
3.5.2.	Synthese von Trägerkatalysatoren basierend auf Kupfer und Molybdän	59
3.5.3.	Synthese von Vollkatalysatoren basierend auf Kupfer, Molybdän und einem weiteren Element	60
4.	Ergebnisse und Diskussion	62
4.1.	Experimentelle Ergebnisse der heteropolysäurehaltigen Katalysatoren	62
4.1.1.	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen der experimentellen Ergebnisse der heteropolysäurehaltigen Katalysatorsysteme	68
4.2.	Experimentelle und analytische Ergebnisse der Kupfermolybdate	68
4.2.1.	Analytische Ergebnisse der Kupfermolybdate vor und nach den katalytischen Tests im Reaktor	69
4.2.2.	Einfluss der Kupfermolybdatzusammensetzung auf die Katalysatorperformance	75
4.2.3.	Einfluss der Synthesemethode	78
4.2.4.	Einfluss der Kalzinierungsatmosphäre auf die Katalysatorperformance	81
4.2.5.	Experimentelle Ergebnisse der imprägnierten Kupfermolybdate	83
4.2.6.	Einfluss des Konditionierungsprogramms auf die Katalysatorperformance der Aktivmasse CuMoO ₄ bei der Evaluierung im Reaktor	95
4.2.7.	Einfluss der Belastung (GHSV) und der Feedzusammensetzung (o-Xylol, Sauerstoff, Wasser) auf die Katalysatorperformance der Aktivmasse CuMoO ₄ bei den experimentellen Tests im Reaktor	98
4.2.8.	Einfluss der Sauerstoffkonzentration	99

4.2.9. Einfluss der Wasserkonzentration	100
4.2.10. Einfluss der Belastung	100
4.2.11. Einfluss der o-Xylol-Konzentration	102
4.2.12. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von CuMoO_4	103
4.2.13. Thermische Analyse von CuMoO_4	103
4.2.14. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen der experimentellen Ergebnisse der binären Kupfermolybdate	104
4.3. Experimentelle Ergebnisse der ternären $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{M}_z$ -Oxide	106
4.3.1. $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Nb}_z$ -Oxide	109
4.3.2. $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{W}_z$ -Oxide	112
4.3.3. $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{V}_z$ -Oxide	114
4.3.4. $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Fe}_z$ -Oxide	116
4.3.5. $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Sb}_z$ -Oxide	118
4.3.6. $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{P}_z$ -Oxide	120
4.3.7. $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Bi}_z$ -Oxide	122
4.3.8. $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Ag}_z$ -Oxide	124
4.3.9. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen der experimentellen Ergebnisse der ternären Systeme	128
4.4. Abschätzung der Aktivierungsenergien	130
4.5. Quantenmechanische Rechnungen	131
5. Zusammenfassung	137
6. Ausblick	149
Literaturverzeichnis	150
Anhang	156
A. Synthese	157
B. Pulverdiffraktometrische Ergebnisse kupfermolybdänhaltiger Oxide	163
C. Pulverdiffraktogramme der ausgebauten Kupfermolybdate nach den Test im Reaktor	176
D. Experimentelle Ergebnisse der heteropolysäurehaltigen Trägerkatalysatoren	180
E. Experimentelle Ergebnisse der imprägnierten Kupfermolybdate	183
F. Experimentelle Ergebnisse der ternären Oxide	186

Abkürzungsverzeichnis

BMBF	Bundesministerium für Forschung und Bildung
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
GHSV	Raumgeschwindigkeit, Gasvolumen / Katalysatorvolumen und Stunde
GWP	Gesamtwertprodukte
h	Stunde
HPA	Heteropolysäuren
HPLC	High Pressure Liquid Chromatographie
ICDD	The International Centre for Diffraction Data
irrev.	Irreversibel
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
KW	Kohlenwasserstoff
LOI	Loss on Ignition
lp	Low pressure
MFC	Mass Flow Controller (Massenflussregler)
min	Minute
min.	Minimal
mp	Mid pressure
MSA	Maleinsäureanhydrid
n.h.	Nicht herstellbar
n.m.	Nicht messbar
n.v.	Nicht verzeichnet
NSE	New Setup Editor
o-PDA	o-Phthaldialdehyd
PLOT (Säule)	Porous Layer Open Tubular (Column)
PSA	Phthalsäureanhydrid
Reco	Research Control Regelventil
RF	Responsefaktor
S(P)	Selektivität zu dem Produkt P
Sdpt	Siedepunkt
Smpt	Schmelzpunkt
t	Tonnen
TCD	Thermal Conductivity Detector (Wärmeleitfähigkeitsdetektor)

TG	Thermische Gravimetrie
Vol.%	Volumenprozent
WP	Wertprodukte
wt.%	Gewichtsprozent
X	Umsatz
XRD	X-Ray Diffraction; Röntgenbeugung
Y	Ausbeute
z. a.	Zu aktiv
z. i.	Zu inaktiv

Konstanten

R	Allgemeine Gaskonstante	8.31451070	$\frac{\text{J}}{\text{molK}}$
h	Planksche Konstante	$6.626075 \cdot 10^{34}$	Js
k_B	Boltzmann Konstante	$1.38065812 \cdot 10^{-23}$	$\frac{\text{J}}{\text{K}}$

1. Einleitung und Zielsetzung

"Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, daß Körper durch ihre bloße Gegenwart und nicht durch ihre Verwandtschaft die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu wecken vermögen, so dass zufolge derselben in einem zusammengesetzten Körper die Elemente sich zu solchen anderen Verhältnissen ordnen, durch welche eine grössere elektrochemische Neutralisierung hervorgebracht wird."^[1] Jöns Jörg Berzelius 1835

1835 stellte Jöns Jörg Berzelius diese Definition eines Katalysators auf. Heute, beinahe 200 Jahre später, werden in über 70 % der industriell angewandten Verfahren Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion, Erniedrigung der Reaktionstemperatur und zur Lenkung der Reaktion zu einem bestimmten Produkt (Selektivität) eingesetzt und sind aus wirtschaftlicher Sicht auch nicht mehr wegzudenken.^[2] Die heterogen katalysierten Oxidationsreaktionen zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid und Formaldehyd sind nur einige Beispiele.

Neben den eigentlichen Zielprodukten entstehen bei katalytischen Oxidationen fast immer auch unerwünschte Totaloxidationsprodukte, wie die umweltschädlichen Gase Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid. Die generell zunehmende Umweltbelastung der letzten Jahre durch Treibhausgase (CO₂ (weltweit) 2001: 24.918 Milliarden t; 2007: 30.892 Milliarden t)^[3] zwingt auch die Industrie im Sinne des Kyoto Protokolles dazu effizientere und umweltschonendere Verfahren für chemische Prozesse zu entwickeln und technisch umzusetzen. Dies geschieht nicht nur durch die Weiterverarbeitung der entstehenden Abgase, sondern auch durch den Einsatz von verbesserten Katalysatoren.

Jedes Jahr werden Milliarden von Dollar in die Neu- und Weiterentwicklung von Katalysatorsystemen investiert, um durch Optimierung der bestehenden Katalysatoren oder Neuentwicklung von Katalysatoren die Ausbeute und somit die Selektivität an gewünschtem Produkt zu steigern. Auf diese Weise kann ein hoher wirtschaftlicher Vorteil erzielt und gleichzeitig die Bildung der umweltschädlichen Totaloxidationsprodukte CO und CO₂ gesenkt werden.

Im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Projektes "NanoSelOx" wird versucht die heterogen katalysierte Oxidationsreaktion von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid, einem wirtschaftlich wichtigen Rohstoff, zu optimieren. "NanoSelOx" steht dabei für Nanopartikuläre Katalysatoren in alternativen Reaktionsmedien zur Selektivoxidation alkylierter Aromaten. Das Ziel des Projektes ist es Katalysatorsysteme zu entwickeln, welche selektiv eines der partiell oxidierten Zwischenprodukte der Phthalsäureanhydridsynthese, bevorzugt o-Tolylaldehyd (**2**) oder o-Phthaldialdehyd (**3**), bilden (Abbildung 1.1). Die erhaltenen Partialoxidationsprodukte (o-Tolylaldehyd (**2**) bzw. o-Phthaldialdehyd (**3**)) der ersten Stufe können in einem zweiten Reaktionsschritt selektiv und in hoher Ausbeute mit einem konventionellen PSA Katalysator zu PSA umgesetzt werden. Das Hauptaugenmerk des Projektes liegt dabei auf zwei Zielbereichen bezüglich der Selektivitäten an Partialoxidationsprodukten für einen bestimmten Umsatzbereich. In diesen Zielbereichen, die zum einen zwischen 10-30 % Umsatz und zum anderen bei einem Umsatz größer 50 % liegen, sollen Selektivitäten eines partiell oxidierten Zwischenproduktes von über 95 % bzw. im zweiten Zielbereich von

1. Einleitung und Zielsetzung

über 90 % Gesamtwertproduktselektivität (Summenselektivität aller Partialoxidationsprodukte mit acht Kohlenstoffen, wie beispielsweise PSA, o-Tolylalkohol oder o-Tolylaldehyd) aus o-Xylol (1) erhalten werden.

Für die Katalyse der Oxidationsreaktion von o-Xylol zu den verschiedenen Partialoxidationsprodukten sollen neuartige Katalysatorsysteme, unter anderem auf nanopartikulärer Basis entwickelt, analysiert, in der Gasphase getestet und optimiert werden.

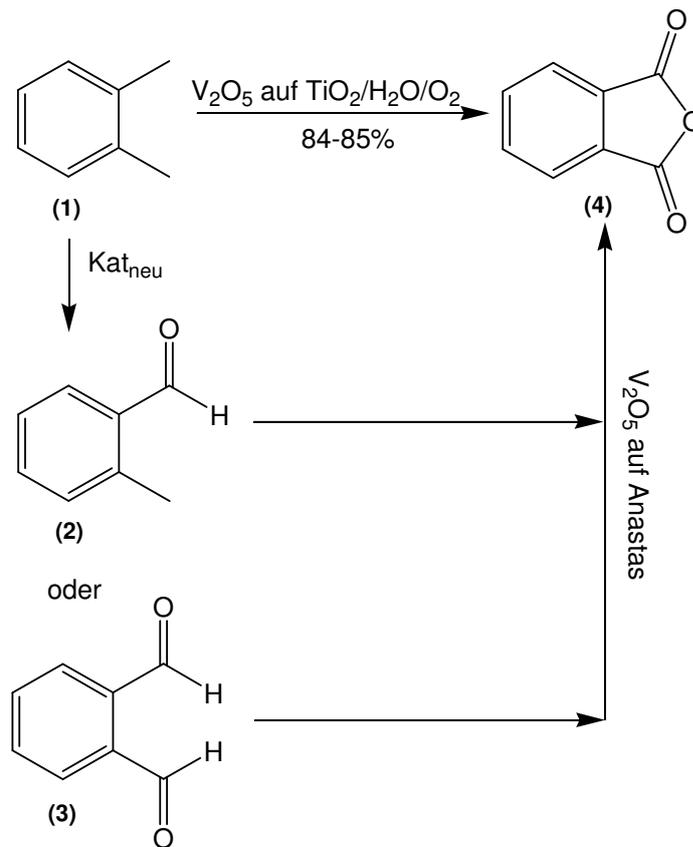


Abbildung 1.1.: Reaktionsweg von o-Xylol zu PSA mit dem konventionellen Katalysatorsystem Vanadiumpentoxid auf Anatas und unter Anwendung des neu entwickelten Katalysatorsystems Kat_{neu} .

2. Theoretischer Teil

2.1. Heterogene Gasphasenkatalyse

Unter heterogener Katalyse versteht man die Reaktion zwischen einem Katalysator und einem oder mehreren Reaktanden, bei der sich beide Stoffe in unterschiedlichen Aggregatzuständen befinden.^[2] In der heterogenen Gasphasenkatalyse handelt es sich dabei um einen festen Katalysator und gasförmige Reaktanden. Die eigentliche Reaktion findet an der Phasengrenze zwischen festem Katalysator und Gasphase statt, so dass die Katalysatoroberfläche in Größe und Beschaffenheit (Porosität) an die jeweilige Reaktion angepasst werden muss. Heterogene Katalysatorsysteme werden in vielen industriell angewandten Verfahren wie beispielsweise dem Claus Prozess, der Ammoniaksynthese oder der Schwefelsäuresynthese eingesetzt. Darüber hinaus finden sie auch Anwendung im täglichen Leben in Form von Abgaskatalysatoren.^[4]

2.1.1. Heterogen katalysierte Partialoxidation

Als Partialoxidation wird die Bildung von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen in organischen Molekülen durch katalytische Oxidation unter reinem Sauerstoff, Luft, Wasserstoffperoxid oder N_2O bezeichnet.^[5] Heterogen katalysierte Gasphasenpartialoxidationen zeigen im Vergleich zu Flüssigphasenoxidationen hohe Raumzeitausbeuten und eine leichtere Separation des gewünschten Produktes.^[6] Partialoxidationen von Kohlenwasserstoffen werden jedoch oftmals von der Bildung der Totaloxidationsprodukte Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid bestimmt, da diese die thermodynamisch bevorzugten Produkte darstellen. Durch geeignete Katalysatoren und geeignete Wahl der Reaktionsparameter ist es dennoch möglich hohe Selektivitäten an gewünschten Partialoxidationsprodukten zu erzielen. Die Bildung dieser Produkte bzw. der beschriebenen Totaloxidationsprodukte ist dabei stark von der Temperatur im Reaktor abhängig; insbesondere Folge- oder Parallelreaktionen limitieren die Reaktionen. Partialoxidationen spielen eine zentrale Rolle in der chemischen Industrie und Forschung

Tabelle 2.1.: Beispiele von industriell wichtigen Partialoxidationen.^[5]

Reaktion	Katalysator	Industrielle Anwendung
Ethen -> Ethylenoxid	Ag (geträgert)	Shell Prozess
Propen -> Acrolein	Na-Silikat/SiO ₂	Degussa Prozess
	Bi-Mo-Katalysatoren	Sohio Prozess
Acrolein -> Acrylsäure	Multimetallkatalysatoren (u.a. Mo, V, Te)	Nippon Shokubai
i-Buten/t-Butanol -> Methacrolein	Mo-Fe-Ni Oxide	Asahi
Methacrolein -> Methacrylsäure	Mo-V-P-O HPAs	
n-Butan -> MSA	(VO ₂)P ₂ O ₇	Alusuisse ALMA, Mitsubishi
o-Xylol -> PSA	V ₂ O ₅ /TiO ₂	BASF, Wacker

und werden vielfach eingesetzt (Tabelle 2.1).^[5]

2.1.2. Stofftransport

Bei einer katalytischen Reaktion wird ein Fluid im Inneren des Reaktors in Kontakt mit einem Katalysator gebracht. Dabei treten Fluid und Katalysator in Wechselwirkung. Bei der Umsetzung des Fluids am Katalysator wird zwischen Mikro- und Makrokinetik unterschieden.

Sowohl bei porösen als auch bei nichtporösen Aktivmassen ist der eigentlichen Reaktion ein Transport der Reaktanten aus der Gasphase an die Katalysatoroberfläche bzw. von dieser zurück in die Gasphase vor- bzw. nachgeschaltet. Man spricht von Stoffübergang auf molekularer Ebene (molekulare Diffusion). Innerhalb des Fluids erfolgt die Bewegung durch Konvektion. Um die einzelnen Körner des Katalysators ist ein Film, die sogenannte hydrodynamische Grenzschicht, ausgebildet. Treten Gasteilchen in diesen Bereich vor, so erfolgt der weitere Transport durch Diffusion u.a. auch ins Poreninnere bei Vorliegen von porösen Katalysatorsystemen. Poren erhöhen durch ihre zusätzliche innere Oberfläche (stark verästelte und teilweise miteinander verbundene Hohlräume), die um einige Größenordnungen größer ist als die äußere, die Gesamtoberfläche des Katalysatorkorns. Für die Reaktion an einer porösen Oberfläche werden folgende Schritte (Mikrokinetik: Schritte 4-6; Makrokinetik: Diffusionsschritte + Mikrokinetik) unterschieden:^[7]

1. Konvektiver Transport der Edukte
2. Äußere Diffusion: Diffusion durch eine hydrodynamische Grenzschicht
3. Innere Diffusion: Diffusion im Inneren der Pore (Porendiffusion)
4. Adsorption an den aktiven Zentren im Inneren der Poren (Chemisorption oder Physisorption)
5. Oberflächenreaktion zu den Produkten
6. Desorption der Reaktionsprodukte von der Oberfläche
7. Innere Diffusion der Produkte aus der Pore heraus
8. Äußere Diffusion der Produkte durch die hydrodynamische Grenzschicht
9. Konvektiver Transport der Produkte

Je nach Porendurchmesser werden nach einer Einteilung von IUPAC verschiedene Arten von Poren unterschieden: Mikroporen mit einem Porendurchmesser (d_p) $< 20 \text{ \AA}$, Mesoporen mit einem Durchmesser zwischen 20 \AA und 500 \AA sowie Makroporen mit einem Durchmesser $> 500 \text{ \AA}$.^[5] Ist der Porendurchmesser wesentlich größer (Makroporen) als die mittlere freie Weglänge der diffundierenden Moleküle, können sich diese darin analog dem Gasraum bewegen. Man spricht von Normaldiffusion und es gilt das 1. Ficksche Gesetz:^[2;8-11]

$$J = -D_e \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.1)$$

J stellt dabei die Teilchenstromdichte, $\frac{\partial c}{\partial x}$ einen Konzentrationsgradienten, c die Konzentration in $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ und x die Länge des durchströmten Körpers in Metern dar. D_e ist der temperatur- und druckabhängige Diffusionskoeffizient. [2:8]

Die Diffusion selbst wird jedoch stark durch die Porenstruktur beeinflusst, da Poren selbst keine ideale Zylinderform aufweisen, sondern vielmehr eine unregelmässige Form besitzen und mitunter labyrinthisch verbunden sind. Die Beeinflussung der Diffusion durch die Porenstruktur wird dabei durch den Faktor $\frac{\varepsilon_p}{\tau_p}$ beschrieben, wobei ε_p den Anteil der Porenöffnung an der gesamten äußeren Oberfläche des Katalysators darstellt. Typische Werte für ε_p liegen dabei zwischen 0.2 und 0.7. Die labyrinthische Verknüpfung wird durch den sogenannten Labyrinthfaktor $\frac{1}{\tau_p}$ beschrieben und besitzt in der Regel Werte zwischen 3 und 7. τ_p kann lediglich experimentell bestimmt werden, wird jedoch oftmals in Form einer Näherung angegeben. Es ergibt sich der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} :

$$D_{\text{eff}} = D_e \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

Ist der Porendurchmesser kleiner als die mittlere freie Weglänge wird der Impuls mit einer größeren Wahrscheinlichkeit an die Porenwand abgegeben anstatt an ein weiteres Fluidmolekül. In diesem Fall spricht man von Knudsen-Diffusionsstrom (Knudsen-Strömung). Dabei wird der pro Zeiteinheit diffundierende Strom durch den Knudsen-Diffusionskoeffizienten D_{eff}^K beschrieben.

$$D_{\text{eff}}^K = \frac{\varepsilon \cdot d_p}{3\tau_K} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

Beim Vorliegen von Mesoporen können beide Diffusionsarten auftreten. Hierbei ist die mittlere freie Weglänge in der Größenordnung der Pore. Während der Diffusion in die Pore findet parallel die chemische Reaktion des Eduktes an den Wänden statt. Die Konzentration des Eduktes ist demnach am Poreneingang am größten und nimmt nach innen ab. Das Verhältnis der mittleren Reaktionsgeschwindigkeit in der Pore (r_r) und der Reaktionsgeschwindigkeit an der Oberfläche des Poreneingangs (r_s) ist eine wichtige Kenngröße und wird als Katalysatorwirkungsgrad η oder auch Porennutzungsgrad bezeichnet. Der Faktor wird als Funktion des Thiele Moduls ϕ_k ausgedrückt. Für einen kugelförmigen Katalysator gilt:

$$\eta = \frac{r_r}{r_s} = \frac{3}{\phi_k} \left(\frac{1}{\tanh \phi_k} - \frac{1}{\phi_k} \right) \quad (2.4)$$

Das Thiele Modul ϕ_k , auch Katalysatorkennzahl genannt, ist über den Porendurchmesser des Katalysatorkorns d_ϕ , die Dichte des Katalysators ρ_g , die Katalysatoroberfläche S , den Diffusionskoeffizienten

2. Theoretischer Teil

der Porendiffusion D_e und über die Geschwindigkeitskonstante k_i definiert.

$$\phi_k = l \left(\frac{k_i}{D_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

Für eine zylindrische Pore mit der Länge l kann man das Thiele Modul folgendermassen darstellen:

$$\phi_k = \frac{d_\phi}{2} \left(\frac{k_i \cdot \rho_g \cdot S}{D_e} \right) \quad (2.6)$$

Das Quadrat des Thiele Moduls wird auch als Damköhlerzahl II Da_{II} bezeichnet und ist ein Maß für das Verhältnis der umgesetzten mol Edukt und der Molanzahl von durch Diffusion nachgeführtem Edukt.

$$Da_{II} = \frac{l^2 k}{D} = \frac{\text{Reaktionsrate}}{\text{Diffusionstrom}} \quad (2.7)$$

Geringe Werte für ϕ stehen für eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit, da Stofftransport die Reaktion limitiert. Bei großen Werten für ϕ ist die chemische Reaktion schnell gegenüber der Diffusionsrate. Abbildung 2.1 skizziert die Auftragung des Wirkungsgrades gegen das Thiele Modul, unterteilt in drei Betriebsbereich A, B, C (Abbildung 2.1):

- Betriebsbereich A: Der Pelletdurchmesser ist geringer als notwendig, hoher Druckabfall, Aktivität zu gering und D_e größer als nötig => hohes Reaktorvolumen nötig. Katalysatoren in diesem

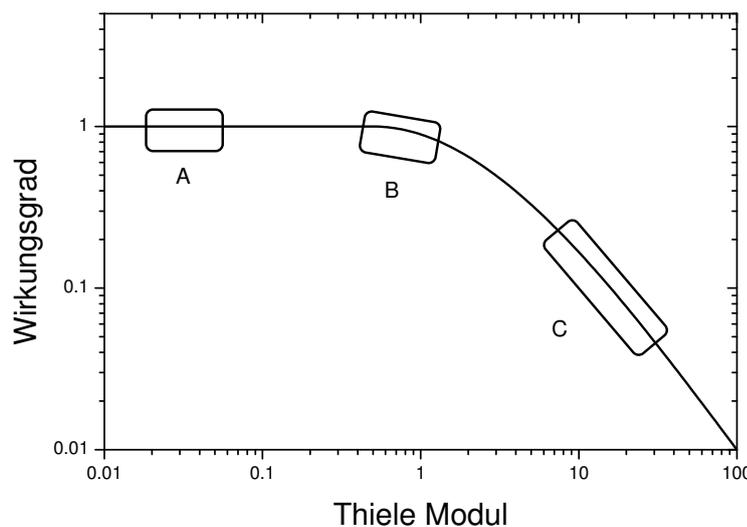


Abbildung 2.1.: Skizze des Wirkungsgrades in Abhängigkeit vom Thiele Modul.

Bereich besitzen eine geringe Aktivität, großer D_e (große Poren, geringe Pelletdurchmesser)

- Betriebsbereich B: Bevorzugter Bereich für die technische Anwendung
- Betriebsbereich C: Die Diffusionsrate bestimmt die Geschwindigkeit, Konzentration im Inneren geht gegen 0: Schnelle Deaktivierung, Verschiebung der Selektivitäten. Katalysatoren in diesem Bereich besitzen eine sehr hohe Aktivität, geringe D_e (große Poren, geringe Pelletdurchmesser)

2.1.3. Mikrokinetische Reaktionsmechanismen bei heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen^[8]

Die Reaktionen von Eduktmolekülen an Katalysatoroberflächen können auf unterschiedliche Weise über verschiedene Mechanismen erfolgen, abhängig davon ob und wieviel der reagierenden Moleküle an der Oberfläche adsorbiert sind. Die Mechanismen stammen dabei aus mikrokinetischen Modellierungen (ohne Einfluss von Transportphänomenen). Die bekanntesten Mechanismen stellen der Langmuir-Hinshelwood Mechanismus und der Eley-Rideal Mechanismus dar.

Bei heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen ist der Verlauf des Bedeckungsgrades θ_A bei konstanter Temperatur abhängig vom Druck p und wird durch Adsorptionsisotherme beschrieben. Diese Adsorptionsisotherme lassen sich nach der BET-Klassifikation von Brunauer, Emmett und Teller in Freundlich-, Langmuir- und BET-Isotherme unterscheiden. Die bekannteste und einfachste Isotherme stellt dabei die Langmuirisotherme dar, für die folgende Annahmen gelten:

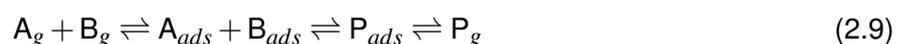
- Die Adsorption führt maximal zu einer Monolage adsorbierter Teilchen auf der Oberfläche
- Die Adsorptionenthalpie ist für alle Plätze auf der Oberfläche identisch und unabhängig vom Bedeckungsgrad
- Keine Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Teilchen

Der Bedeckungsgrad θ_A wird dabei durch den Partialdruck p und das Massenwirkungsgesetz mit der Konstante K definiert und bildet die Grundlage für die Berechnung von Geschwindigkeitsausdrücken für die verschiedenen Mechanismen in der heterogenen Gasphasenkatalyse.

$$\theta_A = \frac{N_{ads}}{N_{max}} = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A} \quad (2.8)$$

Langmuir-Hinshelwood Mechanismus

Bei Reaktionen nach dem Langmuir-Hinshelwood Mechanismus diffundieren zunächst beide Reaktionspartner zur Katalysatoroberfläche, adsorbieren an dieser und reagieren zum Produkt welches von der Oberfläche wegdiffundiert (Abbildung 2.2).^[8]



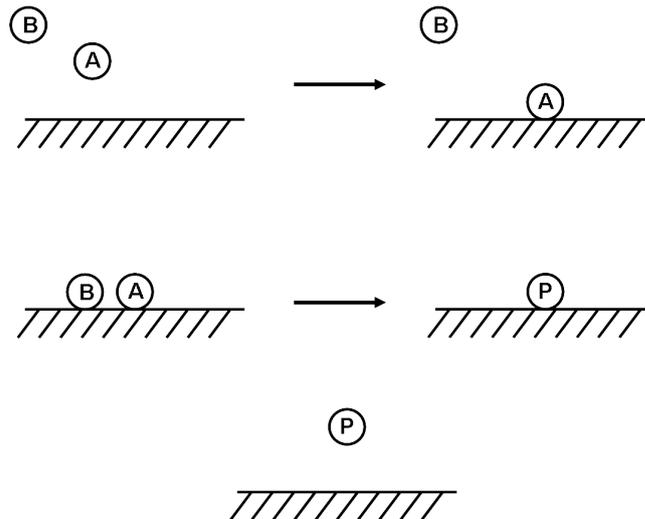


Abbildung 2.2.: Langmuir-Hinshelwood Mechanismus der Edukte A und B zum Produkt P.

Die Bildung des Produktes P kann dabei über folgendes Geschwindigkeitsgesetz unter Berücksichtigung der Langmuirisotheorie beschrieben werden.

$$r_{eff} = \frac{dp}{dt} P = k \theta_A \theta_B = k \frac{K_A p_A K_B p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \quad (2.10)$$

Wird bei Vorliegen dieses Mechanismus der Partialdruck eines Eduktes stark erhöht, während der des anderen konstant gehalten wird, hemmt das Eduktmolekül mit dem höheren Partialdruck die Adsorption des zweiten Eduktmoleküls.

Eley-Rideal Mechanismus

Reaktionen nach dem Langmuir-Hinshelwood Mechanismus sind relativ selten. Häufiger wird lediglich eine Spezies an der Oberfläche adsorbiert und die zweite reagiert aus der Gasphase. Das entstehende Produkt diffundiert von der Oberfläche weg (Abbildung 2.3). Hierbei spricht man vom Eley-Rideal Mechanismus.^[8]



Die Bildungsgeschwindigkeit des Produktes P hängt dabei vom Bedeckungsgrad θ von Molekül A und dem Partialdruck p von Molekül B ab. Unter Berücksichtigung der Langmuirisotheorie gilt die folgende Gleichung:

$$r_{eff} = k \theta_A p_B = k \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A} p_B \quad (2.12)$$

Dabei lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden. Ist der Partialdruck des Moleküls A sehr groß ($K_A p_A \gg 1$) so ist r unabhängig vom Bedeckungsgrad. Ist der Partialdruck des Moleküls A hingegen klein ($K_A p_A \ll 1$) ist r abhängig von diesem.

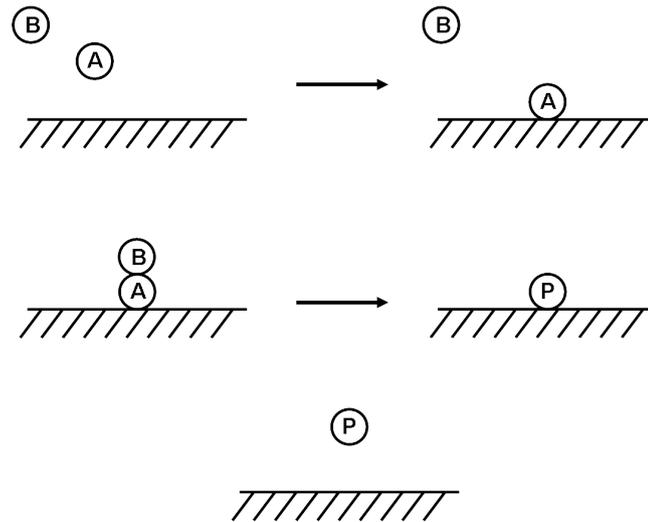


Abbildung 2.3.: Eley-Rideal Mechanismus der Edukte A und B zum Produkt P.

Mars-van-Krevelen

Das Mars-van-Krevelen Geschwindigkeitsgesetz, das häufig in Zusammenhang mit den Oxidationsreaktionen an Übergangsmetallkatalysatoren beschrieben wird, wird oftmals neben dem Reaktionsmechanismen nach Langmuir-Hinshelwood und Eley-Rideal als dritter Reaktionsmechanismus genannt. Doch eigentlich handelt es sich dabei nicht um einen Mechanismus sondern vielmehr um ein Geschwindigkeitsgesetz, welches P. Mars und D. W. Van Krevelen bei der Untersuchung der katalytischen Oxidation von Benzol, Toluol, Naphtalin und Anthracen unter Verwendung eines Vanadiumoxidkatalysators aufstellten.^[5;11;12]



Die erhaltenen Ergebnisse gliedern die ablaufenden Reaktionen in zwei grundlegende Schritte. Im ersten Schritt reagiert ein an der Katalysatoroberfläche adsorbiertes Eduktmolekül mit Sauerstoff aus dem Gitter des Katalysators und desorbiert anschließend von der Katalysatoroberfläche. Im zweiten Schritt erfolgt die Reoxidation des Katalysators. Erhöht man den Partialdruck der Eduktmoleküle bei konstantem Sauerstoffpartialdruck steigt die Reaktionsgeschwindigkeit bis zu einem Grenzwert an. Sie ist limitiert durch die Reoxidation des Metalloxydes. Dies stellt auch die Kernaussage des Mars-van-Krevelen Geschwindigkeitsgesetzes dar: "Die Reaktion ist limitiert durch die Reoxidationsgeschwindigkeit des Katalysators".

Für die Geschwindigkeitsgleichung des Eduktmoleküls A ergibt sich unter Annahme einer Abhängigkeit erster Ordnung bezüglich Oxidation und Partialdruck des Eduktmoleküls folgende Geschwindigkeitsgleichung:

$$r_{red} = k_{red} p_A \theta \tag{2.14}$$

r_{red} stellt dabei die Verbrauchsgeschwindigkeit des Moleküls A, k_{red} die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, p_A den Partialdruck des Moleküls A und θ den Bedeckungsgrad dar.

Analog ist die Reoxidationsgeschwindigkeit des Gitters r_{ox} proportional zum Sauerstoffpartialdruck $p_{O_2}^n$ (der Ordnung n) und der Anzahl der durch die Reaktion entstandenen Leerstellen.

$$r_{ox} = k_{ox} p_{O_2}^n (1 - \theta) \quad (2.15)$$

Unter der Annahme, dass χ die für die Reoxidation benötigte Menge Sauerstoff ist, lässt sich die Gleichung folgendermaßen darstellen (Gleichung 2.16). Durch Einsetzen von r_{red} und r_{ox} ergibt sich nach dem Umformen eine Abhängigkeit des Sauerstoffbedeckungsgrades

$$r_{red} = \frac{r_{ox}}{\chi} = k_{red} p_A \theta = \frac{k_{ox} p_{O_2}^n (1 - \theta)}{\chi} \theta = \frac{k_{ox} p_{O_2}^n}{\chi k_{red} p_A + k_{ox} p_{O_2}^n} \quad (2.16)$$

Durch Resubstitution von θ durch Gleichung 2.14 ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{1}{r_{red}} = \frac{1}{k_{red} p_{red}} + \frac{\chi}{k_{ox} p_{O_2}^n} \quad (2.17)$$

2.1.4. Industriell eingesetzte Reaktoren für die Durchführung von Partialoxidationsreaktionen

Es gibt eine Vielzahl von technisch angewandten Reaktoren in der chemischen Industrie. Für heterogen katalysierte Gasphasenoxidationen werden vor allem Festbettreaktoren bzw. der Wirbelschichtreaktoren verwendet.^[2;8;9;13–15]

Festbettreaktor

Der Festbettreaktor, der auch im Rahmen dieser Arbeit Anwendung findet, ist der für heterogen katalysierte Oxidationsreaktionen am häufigsten verwendete Reaktortyp in der Industrie, wobei zwischen einer isothermen, polytropen oder adiabaten Arbeitsweise unterschieden wird. Innerhalb der Gruppe der Festbettreaktoren unterscheidet man zusätzlich zwischen Vollraum-, Röhren- und Abschnittsreaktoren.

Vollraumreaktoren stellen den einfachsten Typ eines Festbettreaktors dar und bestehen aus einem einzelnen mit Katalysator gefülltem Rohr. Muss während der Reaktion Wärme abgeführt werden, bietet sich diese Anordnung nicht an. Für diesen Fall ersetzt man das Einzelrohr durch viele dünne Rohre (bis zu 30000 Rohre mit einem Durchmesser zwischen 2-8 cm), die zu einem Rohrbündel zusammengefasst werden (Rohrbündelreaktor). Zwischen den einzelnen Rohren befindet sich ein flüssiger oder gasförmiger Wärmeträger, der Wärme zu- oder abführt und somit als Heiz- oder Kühlmittel fungieren kann. Hierbei kommen Dampf zum Wärmen bzw. strömende Flüssigkeiten, Salzschnmelzen oder Gase zum Kühlen zur Anwendung. Oftmals wird als Kühlmittel ein gasförmiges Edukt verwendet, welches dadurch vor der Einleitung in den Reaktor vorgewärmt wird. Ein Beispiel für das Einsatzgebiet eines Festbettreaktors ist die Partialoxidation von o-Xylol zu PSA mit einer Salzschnmelzkühlung für die Tem-

peraturregelung (Einzelrohr $d=25$ mm).

Dabei gilt je höher die Reaktionsenthalpie, desto geringer der Rohrdurchmesser, um Wärme abführen zu können und dadurch Überhitzung oder Sinterung der Aktivmasse zu vermeiden. Innerhalb der Einzelrohre tritt nahezu keine Rückvermischung auf, es kommt jedoch zur Bildung von axialen und radialen Temperaturgradienten.

Wirbelschichtreaktor

Der zweite in der heterogenen Katalyse häufig eingesetzte Reaktor ist der Wirbelschichtreaktor, auch Fließbettreaktor genannt. Dieser wird fast ausschließlich zur Durchführung von Gas-Feststoff-Reaktionen verwendet. Der Feststoff ist dabei entweder der Reaktionspartner selbst, ein Katalysator oder ein fester Wärmeträger.

Strömt im Wirbelschichtreaktor ein Gas oder eine Flüssigkeit durch eine Schicht aus feinkörnigem Feststoff, so bilden sich je nach Strömungsgeschwindigkeit unterschiedliche Zustände aus:^[15]

- Bei niedriger Strömungsgeschwindigkeit bleiben die Partikel in Ruhe.
- Bei einer Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit w werden die Feststoffteilchen ab einem Grenzwert $w = w_L$ leicht gegeneinander verschiebbar. Die Partikel nehmen einen flüssigkeit-sähnlichen Zustand ein und es kommt zur Ausbildung einer sogenannten homogenen Wirbelschicht.
- Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit wird die Verteilung der Feststoffteilchen im Gas immer unregelmäßiger und es kommt zur Blasenbildung.
- Bei weiterer Zunahme der Strömungsgeschwindigkeit kommt es zu einer Vergrößerung der Blasen, bis sie den gesamten Reaktorquerschnitt einnehmen.
- Überschreitet die Fluidgeschwindigkeit die freie Sinkgeschwindigkeit der Teilchen so werden diese ausgetragen.

Vorteile des Wirbelschichtreaktors sind die gleichmäßige Feststoff- und Temperaturverteilung innerhalb der Wirbelschicht, die Möglichkeit kleine Feststoffteilchen zu verwenden ohne hohen Druckverlust und aufgrund der Fließfähigkeit des Feststoffes leichte Handhabung und Transportmöglichkeit, was unter anderem die Katalysatorregeneration erleichtert.

Ein Nachteil des Wirbelschichtreaktors ist eine uneinheitliche Verweilzeitverteilung des Gases infolge von Dispersion und in der Regel kleinere Umsätze bei identischen Verweilzeiten im Vergleich zu Systemen mit geringerer axialer Rückvermischung. Desweiteren kommt es zu Erosion im Inneren der Reaktorwand durch die starken Bettbewegungen der Feststoffteilchen. Die Feststoffteilchen wiederum müssen in Form und Größe in einem bestimmten Bereich liegen und dürfen nicht zur Agglomeration neigen.

2.1.5. Katalysatorsynthese

Im allgemeinen werden aufgrund ihrer Herstellungsweise zwei Arten von Katalysatoren unterschieden, Tränkkatalysatoren und Vollkatalysatoren.^[16] Welche Art der Herstellung verwendet wird hängt dabei stark vom Einsatzort, der benötigten Menge an Katalysator und den anfallenden Kosten für das verwendete Metall ab. Um Katalysatoren industriell wirtschaftlich einsetzen zu können müssen sie hohe Ansprüche erfüllen:^[17]

- Hohe Aktivität (Umsatz) bei gleichzeitig hoher Selektivität zum gewünschten Produkt bei niedriger Reaktionstemperatur
- Thermische Stabilität
- Mechanische Stabilität
- Chemische Stabilität
- Lange Lebensdauer
- Geringer Preis
- Kostengünstige Wiederaufbereitung, falls nötig und möglich

Vollkatalysatoren

Vollkatalysatoren bestehen, wie der Name schon sagt, ausschließlich aus der aktiven Komponente (Aktivmasse). Ihre Synthese erfolgt in der Regel über Fällung.^[5]

Da die Aktivität der Katalysatoren lediglich von den Oberflächenatomen des Katalysators ausgeht ist nur ein geringer Teil der Aktivmasse katalytisch aktiv. Aufgrund dieser Tatsache werden Vollkatalysatoren in der Regel wenn möglich lediglich aus kostengünstigen Materialien hergestellt.

Tränkkatalysatoren

Tränkkatalysatoren sind die am häufigsten synthetisierten Katalysatoren und werden vor allem bei kostenintensiven Metallen wie beispielsweise Platin oder Palladium eingesetzt. Tränkkatalysatoren bestehen nicht nur aus einer aktiven Komponente, sondern auch aus einem Träger mit auf die einzelnen Reaktionen angepasster Oberfläche und Porenstruktur.^[5] Der Träger ist dabei in der Regel thermisch stabil und gibt die Form, die mechanische Stabilität sowie die Porosität des Katalysators vor. Als Träger wird in den meisten Fällen ein poröses Material wie beispielsweise Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Titandioxid, Zirkonoxid oder seltener auch Zeolithe mit einer löslichen Aktivkomponente imprägniert, eventueller Überstand abgesaugt und anschließend getrocknet. Die Trägerung der Aktivkomponente verlangsamt in der Regel die Sinterung der aktiven Zentren und verlängert dadurch die Lebensdauer des Katalysators.

Will man eine definierte Menge an Aktivkomponente auf einen Träger aufbringen, bietet sich die incipient wetness Imprägnierung an. Bei diesem Verfahren wird zunächst experimentell die Wasseraufnahme des Trägers bestimmt und anhand dieser eine genaue Menge Metallsalzlösung in der nötigen Molarität auf den Träger imprägniert. Abschließend werden die Katalysatoren getrocknet und gegebenenfalls kalziniert. Die verwendete Menge an Metallsalzlösung entspricht dabei genau dem Porenvolumen des Feststoffes, so dass dieser auch nach der Imprägnierung noch trocken erscheint ("Trockene Imprägnierung") und keine Aktivkomponente verschwendet wird.

2.1.6. Katalysatordeaktivierung

Katalysatorsysteme verlieren durch ihren Einsatz in chemischen Reaktionen über kurz oder lang zunehmend an Aktivität. Der Zeitraum dieser Desaktivierung kann von wenigen Sekunden (Fluid Catalytic Cracking) bis Jahren (Ammoniaksynthese) reichen. Die Gründe für die Desaktivierung der Aktivmasse sind vielfältig:^[2;18]

- Vergiftung des Katalysators
- Sinterung
- Rekristallisation
- Verkokung
- Austragung der aktiven Komponente
- Reduktion der aktiven Zentren
- Mechanische Effekte

Die Vergiftung des Katalysators stellt den industriell häufigsten Grund für die Desaktivierung der Aktivmasse dar. Dabei gilt es zwischen zwei verschiedenen Arten der Vergiftung oder vielmehr zwei unterschiedlichen Adsorptionsgraden zu unterscheiden. Zum einen kann die Aktivität des Katalysators durch ein Gift oder zum anderen durch sogenannte Hemmstoffe (Inhibitoren) erniedrigt werden. Erfolgt eine Herabsetzung der Aktivität durch ein Gift, wie beispielsweise Verunreinigungen im Feed, so ist dieses stark und häufig auch irreversibel an die aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert, so dass diese nicht mehr für die Edukte zur Verfügung stehen. Wird die Aktivität dagegen lediglich durch einen Hemmstoff an aktiven Zentren der Katalysatoroberfläche hervorgerufen, so ist dieser Vorgang aufgrund der geringeren Bindungsstärke reversibel. Oftmals werden Katalysatoren gezielt vergiftet um die Aktivität zu erniedrigen bzw. die Selektivität zu bestimmten Produkten zu erhöhen. Ein Beispiel für eine selektive Vergiftung ist die katalytische Reformierung unter Verwendung eines Pt/Re/ γ -Al₂O₃ Katalysators. Durch gezielte Zugabe von geringen Mengen an Schwefelverbindungen kann unerwünschte Hydrocracking Aktivität reduziert werden.

Durch Agglomeration der Aktivkomponente auf der Katalysatoroberfläche, der sogenannten Sinterung,

kann ebenfalls eine Erniedrigung der Aktivität, die vor allem durch die Temperatur und die Gasatmosphäre beeinflusst wird, erfolgen. Sinterung wird vor allem bei Metallen auf Trägern beobachtet und kann durch Migration von Katalysatorpartikeln auf der Oberfläche oder durch die Gasphase erfolgen. Eine im Rahmen dieser Arbeit wichtige Form der Desaktivierung ist die Überreduktion des aktiven Zentrums, hervorgerufen durch die an der Reaktion beteiligten Edukte oder Produkte. Es kommt zur Bildung inaktiver Metalloxide oder elementarer Metalle auf der Katalysatoroberfläche.

Die Desaktivierung durch Verkokung tritt oftmals bei katalytischen Reaktionen mit organischen Komponenten oder Kohlenstoffdioxid auf. Koks stellt dabei einen festen Rückstand auf der Katalysatoroberfläche dar, der durch unerwünschte Nebenreaktionen aus Edukten, Produkten oder Zwischenprodukten gebildet wird. Der Koksrückstand auf der Oberfläche kann jedoch durch Verbrennung zu Kohlenstoffoxiden wieder entfernt und der Katalysator reaktiviert werden, wobei lokale Überhitzung des Katalysators durch Verwendung von mit Stickstoff verdünnter Luft vermieden werden sollte.

Insbesondere industriell eingesetzte und schnell desaktivierende Katalysatoren werden direkt nach der eigentlichen Reaktion in einem zweiten Reaktionszyklus regeneriert und sofort dem Reaktionszyklus wieder zugeführt (Entrained flow reactor).

2.1.7. Einfluss von Acidität und Basizität der Katalysatoren auf Partialoxidationen

Säure-Basen-Eigenschaften spielen in der Oxidationskatalyse eine wichtige Rolle. Zum einen durch die Aktivierung von an der Reaktion beteiligten Reaktanden, Zwischenprodukten oder Produkten und zum anderen durch Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit des einen oder anderen Reaktionsweges. Oftmals werden saure oder basische Additive industriellen Katalysatoren zugesetzt, um unerwünschte Seitenreaktion und Überoxidation zu unterdrücken bzw. um durch die Regulierung der Säure-Basen Eigenschaften die Aktivität und Selektivität des Katalysators zu steuern.^[19] Dabei gilt es zwischen Brönsted und Lewis Acidität bzw. Basizität zu unterscheiden:

- **Brönsted-Säure** = Protonendonator
- **Brönsted-Base** = Protonenakzeptor
- **Lewis-Säure** = Elektronenpaarakzeptor
- **Lewis-Base** = Elektronenpaardonator

Die Acidität der Katalysatoren spielt beispielsweise für die Aktivierung von Kohlenwasserstoffen (Abstraktion von H^- , Übertragung eines H^+) durch die Bildung von Carbeniumionen eine wichtige Rolle.

2.2. Das Wertprodukt Phthalsäureanhydrid

Das Wertprodukt Phthalsäureanhydrid (PSA) stellt heutzutage einen wichtigen Rohstoff der chemischen Industrie dar. 2005 betrug die weltweite Produktion ca. 4.5 Millionen Tonnen, davon 0.2 Millionen Tonnen in Deutschland.^[20] Phthalsäureanhydrid findet in vielen Bereichen der chemischen Industrie,

der Kunststoffindustrie, der Landwirtschaft sowie der Lack- und Farbenindustrie Anwendung.^[21] Dabei spielt vor allem die Anwendung von PSA in der Kunststoffindustrie zur Herstellung von Weichmachern eine wichtige Rolle.

2.2.1. Industrielle PSA Synthese

1836 entdeckte A. Laurent Phthalsäure durch die Reaktion von 1,2,3,4-Tetrachlor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin mit Salpetersäure.^[22] Durch intramolekulare Wasserabspaltung bei ca. 190 °C bildet sich daraus Phthalsäureanhydrid.

Die erste industrielle Anwendung von Phthalsäureanhydrid erfolgte 1872 durch die BASF AG, die PSA über eine nichtkatalytische Reaktion aus Braunstein, Salzsäure und Naphthalin herstellte. In den darauffolgenden Jahren bis 1891 konnte die Ausbeute an PSA durch die Reaktion von Chromsäure bzw. Oleum mit Naphthalin auf bis zu 15 % gesteigert werden. Zu Beginn der 20-iger Jahre des 20. Jahrhunderts wurden die bisherigen Verfahren durch die Gasphasenoxidation aus Steinkohleteer isoliertem Naphthalin an einem Vanadiumpentoxid-Katalysator im Luftstrom abgelöst (Abbildung 2.4).^[9;21;23] Bereits 1941 produzierte die IG Farben 12 000 t PSA pro Jahr. In den folgenden Jahren, bis in die 60-iger

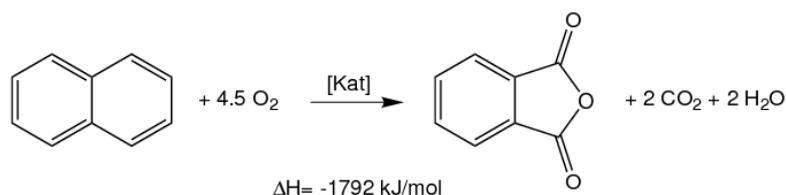


Abbildung 2.4.: Phthalsäureanhydridsynthese aus Naphthalin über 1,4-Naphthochinon und Phthalsäure.^[20]

Jahre des 20. Jahrhunderts, wurde PSA ausschließlich über Gasphasenoxidation gewonnen, wobei vor allem zwei Reaktortypen zum Einsatz kamen; Festbett- und Wirbelschichtreaktoren.

Für die Reaktion im Festbettreaktor, einem Rohrbündelreaktor mit Salzsammelkühlung, wurde in den meisten Fällen V_2O_5 auf einem SiO_2 Träger mit einem zusätzlichen Promotor als Katalysator verwendet. Je nach Reinheitsgrad des Naphthalins wurden zwei Betriebsarten unterschieden. Bei reinem Naphthalin als Edukt erfolgte der Betrieb im Niedertemperaturbereich zwischen 350-450 °C mit einer Selektivität von 86-91 % zu PSA bei 90 % Umsatz von Naphthalin.^[20] 1,4-Naphthochinon, MSA und höhere Kondensationsprodukte waren dabei die Nebenprodukte. Um verunreinigtes Naphthalin verarbeiten zu können wurde im Hochtemperaturbereich zwischen 400-550 °C gearbeitet. Dabei stand dem Vorteil der höheren Katalysatorstabilität jedoch eine geringere PSA-Selektivität von 70-74 % gegenüber. Hauptnebenprodukt der Reaktion war MSA mit einer Ausbeute von 6-10 %.

Die Reaktion im Wirbelschichtreaktor (Fließbett) wurde erstmals 1944 großtechnisch in den USA von Badger-Sherwin-Williams eingesetzt. Der dabei verwendete Katalysator basierte ebenfalls auf geträgertem V_2O_5 und wurde in einem Temperaturbereich zwischen 350-380 °C eingesetzt. Der Vorteil des Wirbelschichtreaktors im Vergleich zum Festbettreaktor bestand dabei in einer gleichmäßigeren

Temperaturverteilung in der Wirbelschicht, kontinuierlichen Katalysatorwechseln und hohen erzielbaren Raumzeitausbeuten. Die Selektivitäten von PSA lagen mit bis zu 74 % jedoch deutlich unter den erhaltenen Selektivitäten im Festbettreaktor.

Aufgrund des Rückgangs der Steinkohleverkokung, der daraus resultierenden Verteuerung von Naphthalin und der steigenden Nachfrage nach PSA wurde Naphthalin zunehmend von o-Xylol als Edukt abgelöst (Abbildung 2.5).^[9;21;23] Dieses war aufgrund der leichten Zugänglichkeit (Cracken von Erdöl und anschließende Rektifikation) wirtschaftlicher, erforderte basierend auf der geringeren Kohlenstoffanzahl einen geringeren stöchiometrischen Sauerstoffbedarf und zeigte vor allem eine geringere Reaktionsenthalpie bei gleichzeitig guter Dosierbarkeit des flüssigen Eduktes. 1945 wurden 75 %

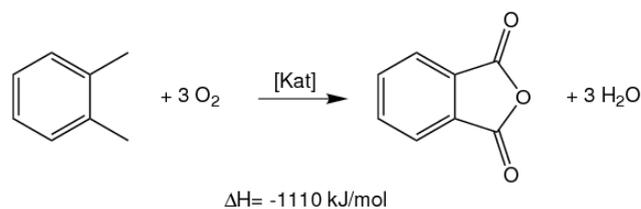


Abbildung 2.5.: Phthalsäureanhydridsynthese aus o-Xylol.^[20]

und 1990 bereits 80 % der Weltproduktion an PSA aus o-Xylol hergestellt, wobei auch Anlagen existieren, die sowohl Naphthalin als auch o-Xylol verarbeiten können. Während 1972 eine Vielzahl an Herstellungsverfahren verschiedener Industriekonzerne (von Heyden, BASF, Ftalital, Ruhröl, Pechiney, Scientific-Design, Japan-Gas-Chemical) üblich waren, kommt den meisten davon heute kaum bzw. keine Bedeutung mehr zu. Heutzutage unterscheidet man vor allem zwei etablierte Verfahren, die Gasphasenoxidation von o-Xylol in einem Festbett- oder Fließbettreaktor mit V_2O_5 als Katalysator und die Flüssigphasenoxidation an gelösten Metallsalzkatalysatoren. Die großtechnisch bevorzugte Variante stellt dabei die Gasphasenoxidation dar, wobei vor allem die Technologien der BASF AG, Arkema und der Lurgi GmbH Anwendung finden. Die Reaktion selbst erfolgt dabei in einem mit ca. 10 000 Röhren ausgestatteten Rohrbündelreaktor bei Temperaturen zwischen 350 und 410 °C und einem o-Xylol-Umsatz von 95 % bei einer PSA Selektivität von 78 % bezogen auf o-Xylol.

Zu Beginn der 90-iger Jahre des 20. Jahrhunderts überführte die Firma SASOL o-Xylol über eine zweistufige Reaktion in PSA.^[24] Das Edukt o-Xylol wurde dabei zunächst in der Flüssigphase zwischen 120-150 °C mit einem Kobaltsalz als Katalysator zu o-Tolylsäure umgesetzt und anschließend in der Gasphase zu PSA oxidiert. Im zweiten Schritt konnten im Vergleich zur konventionellen Methode (85-88 % Ausbeute PSA) um bis zu 8 % höhere Ausbeuten an PSA erzielt werden. Die geringe Ausbeute der ersten Stufe mit ca. 70 wt.% machte das Verfahren jedoch unwirtschaftlich im Vergleich zu der konventionellen Methode.

Die Forschungsergebnisse der folgenden Jahre zeigten, dass analog zu o-Tolylsäure auch o-Tolylalkohol und o-Tolylaldehyd als Zwischenprodukte durch Flüssigphasenoxidation erhalten werden können. Diese können in einer weiteren Gasphasenoxidation an einem konventionellen PSA Katalysator in hohen Ausbeuten (> 90 %) zu PSA umgesetzt werden.^[25-28] Über die zweistufige Syntheseroute konnten zwar höhere PSA-Selektivitäten erzielt werden, allerdings bestand auch in der Flüssigpha-

senreaktion das Problem der Überoxidation der Teiloxigenate zu Nebenprodukten mit geringerer Kohlenstoffanzahl (z.B. Essigsäure, Ameisensäure), die nicht mehr in das Wertprodukt PSA umgewandelt werden können.

Bei Durchführung der Reaktion in der Gasphase in zwei oder mehreren Reaktionsschritten im Rohrbündelreaktor konnte ebenfalls eine deutliche Steigerung der Selektivität zu PSA beobachtet werden.^[29;30] Bei dem angewandten Verfahren wird zunächst ein Gemisch aus verschiedenen Teiloxigenaten der PSA Synthese erhalten, in Produkte niederer und hoher Oxidationsstufe aufgetrennt und letztere in einer oder mehreren Reaktionsstufen zu Phthalsäure bzw. PSA umgesetzt.^[29–32]

Für die Synthese der Teiloxigenate wird unter anderem ein Katalysatorsystem der BASF SE, basierend auf einer Silber-Vanadium-Verbindung, verwendet. Das beschriebene Multimetalloxid $\text{Ag}_{(a-c)}\text{Q}_b\text{M}_c\text{V}_2\text{O}_d \cdot x \text{H}_2\text{O}$ besteht im wesentlichen aus Silber, Vanadium, einem Element Q der Phosphorgruppe (P, As, Sb, Bi) sowie einem zusätzlichen Metall M (verschiedene Haupt- und Nebengruppenelemente u.a. Cu, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni, W, Nb, Pt, Mo). Für die weitere Oxidation der Teiloxigenate wird ein konventioneller $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ mit Promotoren verwendet.^[33–39] Um Hot spots und damit Neben- und Totaloxidationen in der Katalysatorschüttung während der Oxidationsreaktion zu reduzieren werden unterschiedlich aktive Schichten des Katalysatormaterials verwendet.

2.2.2. Katalysatorsysteme

Viele Untersuchungen beschäftigten sich bereits mit der Optimierung des bisher besten Katalysatorsystems, Vanadiumpentoxid auf Titandioxid, für die Oxidationsreaktion von o-Xylol. Titandioxid liegt dabei in der Anatasmodifikation vor, die im Gegensatz zu der Rutil- und Brookitmodifikation als einzige gute katalytische Eigenschaften in Kombination mit Vanadiumpentoxid bei der Oxidation von o-Xylol aufweist.^[40–43] Vanadiumpentoxid verteilt sich aufgrund der unterschiedlichen freien Energie auf der Anatasoberfläche und bildet eine dünne Monolagenschicht aus Oberflächenvanadiumspezies (nicht-kristalline Vanadiumoxide), welche mit der Titanoberfläche verbunden ist sowie V_2O_5 -Kristalle. Untersuchungen von Wachs et al. haben gezeigt, dass die Monolagenschicht der nichtkristallinen Vanadiumoxide aktiv und selektiv für die Oxidation von o-Xylol zu PSA ist, während die Kristalle lediglich eine geringe Aktivität und Selektivität für die Reaktion zeigen.^[44;45] Im Vergleich dazu ist die Vanadiumspezies auf der Rutilmodifikation kaum auf der Oberfläche verbreitet und wird schneller oxidiert.

Eine Variation des Trägers, beispielsweise durch Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid, führte zu keiner Verbesserung in Bezug auf Aktivität und Selektivität der PSA Synthese.^[46–48] Um die Performance des $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ Systems zu erhöhen werden unter anderem Sb, Cs, W, Nb, Si, K, P, Ba, Bi und Sn als Dotierelemente genannt.^[49–53] Großtechnisch findet heutzutage vor allem Vanadiumpentoxid auf Titandioxid mit weiteren Promotoren wie Sb, P oder Cs als Katalysator Anwendung. Diese Systeme können bei 90 % Umsatz eine Selektivität von bis zu 78 % PSA erzielen. o-Tolylsäure, Phthalid, Benzoesäure und Maleinsäureanhydrid (MSA) sind bei der Reaktion neben der Totaloxidation zu CO_x auftretende Nebenprodukte, wobei sich MSA von den entstehenden Nebenprodukten wirtschaftlich isolieren und nutzen lässt (5 kg pro 100 kg PSA).^[20]

2.2.3. Reaktionsnetzwerk der PSA Synthese

Tabelle 2.2.: Übersicht über die vorgeschlagenen Reaktionspfade (A-L, Abbildung 2.6) der Oxidation von o-Xylol. ^[41;54-66]

Literaturquelle	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Herten und Froment ^[55]	X	X	X	X	X	X			X	X	X	X
Yabrov und Ivanov ^[56]	X	X	X	X	X	X			X	X	X	X
Skrzypek et al ^[57]	X	X	X		X		X		X			
Calderbank et al ^[58]	X	X	X		X				X			X
Anastasov ^[59]	X	X	X		X				X			X
Vanhove und Blanchard ^[60;61]	X	X	X			X			X	X	X	X
Boag, Bacon and Downie ^[62]	X	X		X	X	X			X	X		
Baiker et al ^[63]	X	X	X			X		X	X	X	X	X
Dias et al ^[64]	X	X	X	X	X	X			X	X	X	X

Aufgrund experimenteller, kinetischer Untersuchungen der Oxidation von o-Xylol unter verschiedenen Reaktionsbedingungen gibt es zahlreiche auf experimentellen Ergebnissen begründete Reaktionsnetzwerke über den Verlauf der partiellen Oxidation von o-Xylol zu PSA (Abbildung 2.6). Dabei werden neben dem Edukt o-Xylol Partialoxidationsprodukte wie o-Tolylaldehyd (**2**), Phthalid (**5**), o-Tolylalkohol, Phthalsäure oder o-Phthaldialdehyd sowie Zersetzungsprodukte wie beispielsweise durch Oxidation von PSA gebildetes MSA, Benzol oder Toluol beschrieben. Insgesamt sind mehr als 20 Nebenprodukte der Reaktion bekannt.^[54] Maleinsäureanhydrid als Zersetzungsprodukt wird lediglich in zwei Experimenten beschrieben, gebildet aus o-Xylol^[57] oder aus PSA^[63]. Die Überoxidation zu CO₂

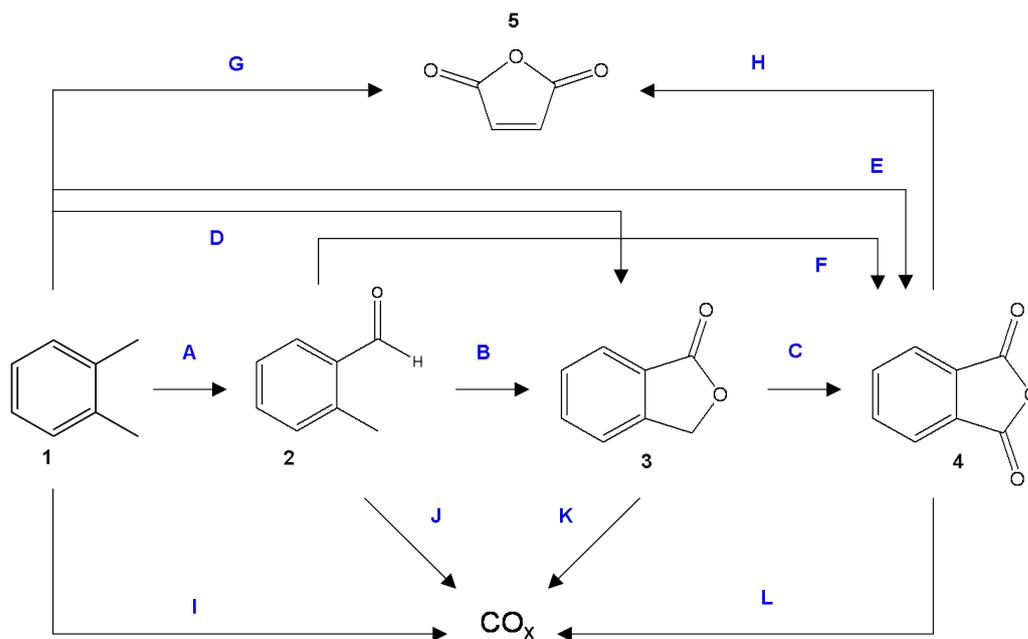


Abbildung 2.6.: Übersicht über die verschiedenen Reaktionspfade der Oxidation von o-Xylol **1**. Dabei treten neben den Partialoxidationsprodukten **2-3** auch Zersetzungsprodukte **5** auf. ^[41;54-66]

kann dabei entweder von jedem einzelnen Teiloxigenat erfolgen oder wird lediglich von bestimmten Teiloxigenaten beobachtet. Grundlegend lassen sich die bei der Reaktion auftretenden Zwischen- und Nebenprodukte in zwei Gruppen zusammenfassen. Zum einen in Oxidationsprodukte mit acht Kohlenstoffatomen, die sich durch weitere Oxidation in PSA überführen lassen (o-Phthaldialdehyd, o-Tolylalkohol, o-Tolylsäure, Phthalid, Phthalsäure). Zum anderen in Oxidationsprodukte, die durch die Überoxidation des Eduktes bzw. der Zwischenprodukte gebildet werden und in der weiteren Reaktion nicht mehr zum Wertprodukt PSA umgesetzt werden können (MSA, CO₂, CO, Toluol, Benzol).

Abbildung 2.6 und Tabelle 2.2 zeigen die auf kinetischen Studien verschiedener Wissenschaftler der letzten Jahre basierenden Reaktionspfade und Reaktionsschritte für die Oxidation von o-Xylol.^[41;65;66] Hierbei werden lediglich die am häufigsten beobachteten Partialoxidations- und Zersetzungsprodukte betrachtet.

o-Tolylaldehyd, Phthalid, PSA und CO₂ wurden in allen kinetischen Untersuchungen als Produkte identifiziert. Dabei wird sowohl von einer schrittweisen Oxidation von PSA über o-Xylol, o-Tolylaldehyd und Phthalid berichtet,^[55–61;63;64] als auch von einer direkten Oxidation von o-Xylol zu PSA^[55–59;64].

2.2.4. Reaktionsmechanismen

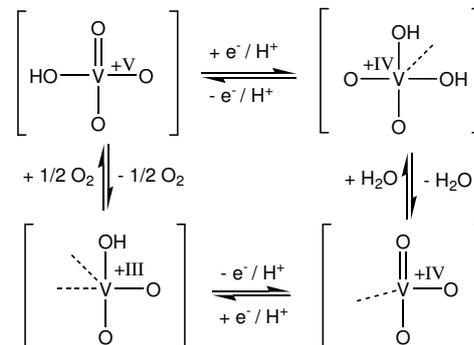


Abbildung 2.7.: Vorgeschlagener Redozyklus der Vanadiumspezies bei der Oxidation von o-Xylol zu PSA nach G. Bond.^[67] Die gestrichelten Linien stellen mögliche Angriffspunkte der Methylgruppen des o-Xylols dar.

Durch die Untersuchung der Oxidationsreaktion von o-Xylol zu PSA wurden über die Jahre eine Reihe von verschiedenen Reaktionsmechanismen aufgestellt. Geoffrey Bond schlug in den 90-iger Jahren des 20. Jahrhunderts unter der Annahme, die katalytische Aktivität basiere auf einer Monolage von V₂O₅ auf der Titandioxidoberfläche, einen Mechanismus an der Oberfläche vor.^[67;68] Diese Monolage weist sowohl Brönsted als auch Lewis Acidität auf. Im aufgestellten Redozyklus für die aktive Vanadiumspezies besitzt Vanadium die Oxidationsstufen +III, +IV, bzw. +V (Abbildung 2.7). Über Wasserstoffabspaltung und Sauerstoffinsertion der Atome an der Oberfläche wird ein Mechanismus zur Bildung von o-Tolylaldehyd, o-Tolylsäure bzw. zu PSA vorgeschlagen, sowie die Bildung von Phthalid, Phthalsäureanhydrid und dem Nebenprodukt Maleinsäureanhydrid durch Folgereaktionen von o-Tolylaldehyd beschrieben (Abbildung 2.8). Dabei wird von den Autoren angemerkt, dass kein Beweis

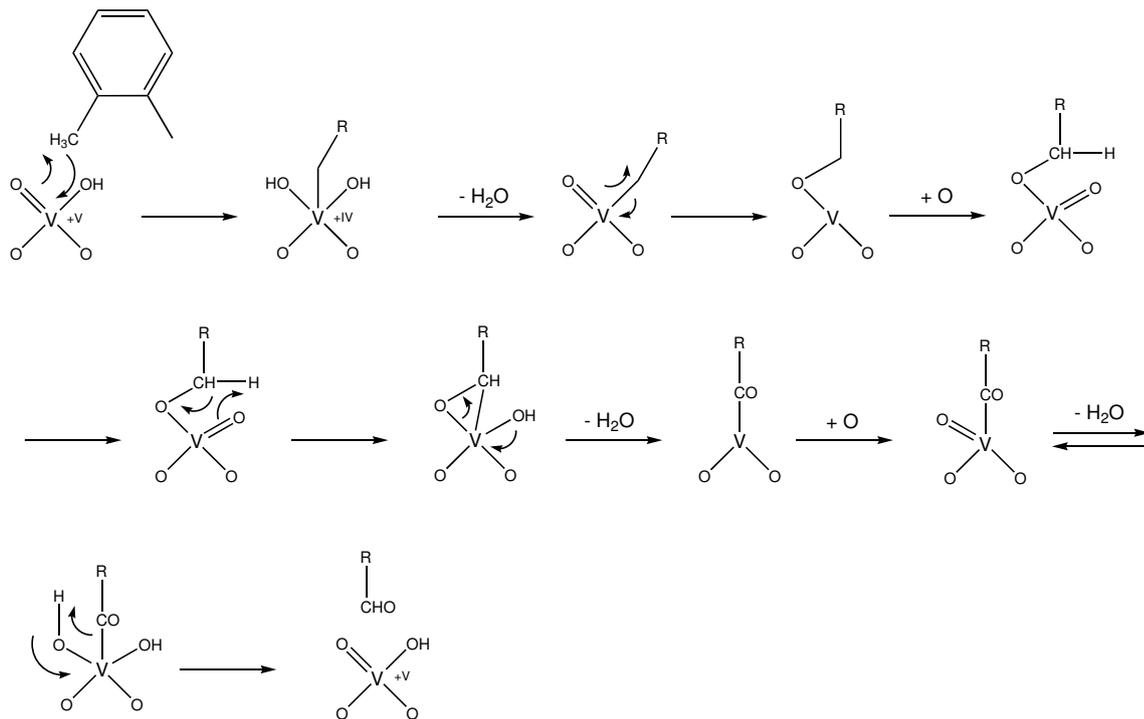


Abbildung 2.8.: Vorgeschlagener Mechanismus für die Reaktion von o-Xylol zu o-Tolylaldehyd von G. Bond.^[67] -R steht dabei für den o-Xylolrest.

für die Bildung von o-Tolylalkohol vorliegt. Es wird angenommen, dass die Bindung V-O-R nicht durch Hydrolyse in den Alkohol überführt wird, sondern adsorbiert bleibt und weiterreagiert.

Batton-Leclerc et al. untersuchte die Reaktion von ortho-, meta- und para-Xylol in einem Stoßrohr bei 1300-1820 K bei Drücken zwischen 6.7-9 bar und stellten anhand der Ergebnisse einen radikalischen Mechanismus auf, der das Auftreten der Produkte o-Tolylaldehyd und Phthaldialdehyd sowie der zahlreichen Nebenprodukte wie beispielsweise Toluol, Benzol, Benzaldehyd beschreibt.^[69] Dabei wird zunächst durch ein Wasserstoffradikal bzw. ein OH-Radikal ein Wasserstoffatom der Methylgruppe von o-Xylol abstrahiert und das erhaltene Radikal mit einem Sauerstoff zu o-Tolylaldehyd umgesetzt. Der meistgenannte Mechanismus in Zusammenhang mit der Oxidation von o-Xylol zu PSA mit einem V₂O₅/TiO₂ Katalysator beruht auf dem Mars-van-Krewelen Geschwindigkeitsgesetz (Kapitel 2.1.3).

2.2.5. Produkte und Nebenprodukte bei der Oxidationsreaktion von o-Xylol

Tabelle 2.3 gibt einen Überblick über das Edukt o-Xylol sowie potentielle, bei der Reaktion entstehende Partialoxidationsprodukte (C₈ Fraktion: o-Tolylalkohol, o-Tolylaldehyd, o-Tolylsäure, Phthalid, o-Phthaldialdehyd, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid), Zersetzungsprodukte (Maleinsäureanhydrid, Toluol, Benzol) und Totaloxidationsprodukte (CO, CO₂) unter Angabe ihrer Siede- und Schmelztemperaturen und ihrer Molekülmasse.

Tabelle 2.3.: Übersicht über das Edukt, mögliche Partialoxidationsprodukte (oben) und Zersetzungs- und Totaloxidationsprodukte (unten).

Substanz	Summenformel	Smpt [°C]	Sdpt [°C]	Molare Masse [$\frac{g}{mol}$]
o-Xylol	C ₈ H ₁₀	-25	143-145	106.17
o-Tolylalkohol	C ₈ H ₁₀ O	34-38		122.16
o-Tolylaldehyd	C ₈ H ₈ O	-35	199-200	120.15
o-Tolylsäure	C ₈ H ₈ O ₂	103-105	258-259	136.15
Phthalid	C ₈ H ₆ O ₂	71-74	290	134.13
o-Phthaldialdehyd	C ₈ H ₆ O ₂	54-56		134.13
Phthalsäure	C ₈ H ₆ O ₄	200-205		166.13
Phthalsäureanhydrid	C ₈ H ₄ O ₃	129-132	284	148.11
Maleinsäureanhydrid	C ₄ H ₂ O ₃	51-56	200	98.06
Toluol	C ₇ H ₈	-93	110-111	92.14
Benzol	C ₆ H ₆	5.5	80	78.11
Kohlenstoffdioxid	CO ₂	-78.5		44.01
Kohlenstoffmonoxid	CO	-205	-191.5	28.01

2.3. Heteropolysäuren

Heteropolysäuren zeigen aufgrund ihrer Struktur und deren Aufbau ungewöhnliche Eigenschaften in Bezug auf ihre thermische Stabilität, ihr Redoxverhalten, ihre steuerbare Acidität und ihre oxidierenden Eigenschaften.^[17] Aufgrund ihrer hohen Acidität und Oxidationskapazität wurden sie bereits erfolgreich in petrochemischen Prozessen eingesetzt.^[70]

Werden Lösungen von Vanadaten, Molybdaten, Wolframaten oder Gemische aus diesen in Gegenwart von beispielsweise Phosphaten oder Silicaten angesäuert entstehen mehrkernige, nanoskalige Metallsauerstoffcluster. Diese werden Polyoxometallate, Polyanionen oder in ihrer protonierten bzw. Salzform auch Heteropolysäuren genannt und besitzen die allgemeine Formel $[X_xM_mO_y]^{n-}$. Das enthaltene Zentralatom X, auch als Heteroatom bezeichnet, ist dabei tetraedrisch, oktaedrisch oder ikosaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben, und über diese mit weiteren Metallsauerstoffoktaedern (M-O) verknüpft. Diese sind wiederum über Kanten, Ecken oder Flächen miteinander verbunden. X ist ein beliebiges Element des Periodensystems. Häufig finden P, As, Si, Ge oder Co Anwendung, wobei Phosphor aufgrund der Bildung von stabilen Anionen am häufigsten verwendet wird. Die Metallatome M sind Übergangsmetalle in ihrer höchsten Oxidationsstufe, die die Möglichkeit besitzen mit ihren leeren d-Orbitalen M-O- π Bindungen einzugehen. In der Regel handelt es sich dabei um Wolfram oder Molybdän, seltener auch Tantal, Niob oder Vanadium bzw. eine Mischung aus diesen Metallen. Das Gegenion des Polyoxometallates spielt eine entscheidende Rolle für das katalytische Verhalten sowie für die chemischen Eigenschaften der HPAs. In der Regel handelt es sich dabei um Protonen,

Alkalimetallionen, eine Mischung aus diesen oder andere Metallkationen. Das "flüssigkeitsähnliche" Verhalten der Heteropolysäuren ermöglicht es eine Mischung aus Protonen und Metallionen wie beispielsweise Caesium nach dem Kalzinieren gleichmässig im gesamten Volumen der Aktivmasse durch Diffusion zu verteilen, selbst wenn keine gleichmässige Verteilung nach dem Füllen vorlag. Die Diffusion der Kationen wird dabei stark durch die Anwesenheit von Wasser beeinflusst.

Es gibt eine Vielzahl von bekannten Strukturen der HPAs. Die Bekanntesten bilden dabei die nach ihren Entdeckern benannten Keggin, Anderson, Lindquist und Dawson Strukturen, die alle auf der Symmetrie ihres zentralen Sauerstoffpolyeders (Tetraeder, Oktaeder, Ikosaeder) aufgebaut sind.^[71–73]

Die Lindquist Struktur besteht aus sechs über Ecken verknüpfte MO_6 Oktaeder mit O_h Symmetrie. Aufgrund ihrer einfachen Darstellungsweise und ihrer Stabilität zeigt sich die Kegginstruktur für die Katalyse am besten geeignet und ist dementsprechend die bestuntersuchtete Struktur der HPAs (Abbildung 2.9).^[74–77] Sie besteht aus 12 Oktaedern, von denen jeweils drei über gemeinsame Kanten zu M_3O_{13}

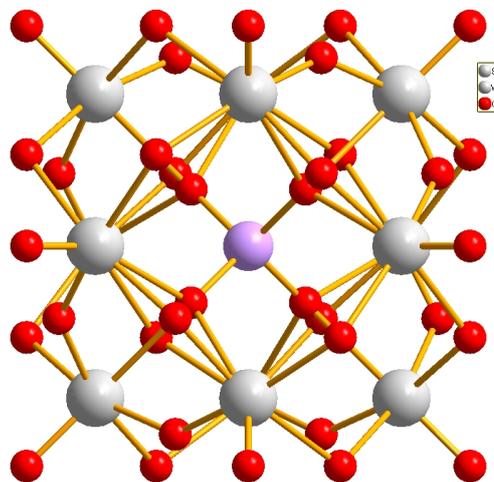


Abbildung 2.9.: Beispiel der Kegginstruktur von $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ mit T_d Symmetrie

Einheiten verbunden sind. Diese wiederum sind über vier Ecken teilende Sauerstoffatome verknüpft, die ein in der Mitte liegendes Zentralatom X tetraedrisch umgeben.^[78] Die allgemeine Formel der Keggin-Struktur lautet $[(\text{XO}_4)\text{M}_{12}\text{O}_{36}]^{n-}$ und besitzt T_d Symmetrie. X stellt dabei das tetraedrisch koordinierte Zentralatom (Si^{4+} , P^{5+} , ..) und M das von Sauerstoff oktaedrisch umgebene Metallion (Mo^{6+} ,

W^{6+} , V^{5+} , Co^{2+} , Zn^{2+}) dar. Entfernt man aus drei der vier Oktaeder der Kegginstruktur eine Oktaedereinheit und verbindet zwei der Fragmente, erhält man die Dawson Struktur mit D_{3h} Symmetrie.

In der Anderson Struktur ist das Zentralatom oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben, welche wiederum mit sechs in einer Ebene liegenden und über Kanten verknüpfte MO_6^{6+} Oktaeder umgeben sind. Es ergibt sich die allgemeine Struktur $[\text{H}_{vx}(\text{XO}_6)\text{M}_6\text{O}_{18}]^{n-}$ mit D_{3h} Symmetrie.

Desweiteren existiert eine Struktur in der das Heteroatom ikosaedrisch von sechs Paaren von flächenverknüpften Oktaedern, die untereinander über gemeinsame Ecken verknüpft sind, umgeben ist. Sie besitzt die allgemeine Formel $[(\text{XO}_{12})\text{M}_{12}\text{O}_{30}]$. Ein Beispiel dafür ist das Dexter Silverton Anion $[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$. Die Angabe der Strukturen der Heteropolysäuren wird oftmals in Form ihres Verhältnisses zwischen Zentralatom und Metall dargestellt. Die Kegginstruktur wird daher auch als 12er Serie bezeichnet.

Wie bereits beschrieben stellt die Keggin Struktur aufgrund ihres häufigen Einsatzes und ihrer einfachen synthetischen Verfügbarkeit in der Katalyse die bestuntersuchtete HPA dar. In ihrer Struktur werden drei Arten von Sauerstoff unterschieden, terminal gebundene Sauerstoffatome ($M=O$) und zwei Arten von Brückensauerstoffatomen, je nach dem ob ein Ecksauerstoff oder ein Kantensauerstoff geteilt wird. NMR Untersuchungen der freien Polyanionen haben gezeigt, dass terminale Sauerstoffe eine geringere Elektronendichte besitzen als Brückensauerstoffe und deshalb die Brückensauerstoffe protoniert sind.^[79] In fester HPA jedoch verbinden die Protonen benachbarte Heteropolyanionen, so dass hier bevorzugt die terminalen Sauerstoffe protoniert sind. Die Hauptmenge an Protonen in $H_3PW_{12}O_{40} \times 6 H_2O$ liegt als $H_5O_2^+$ -Ionen vor und verbindet jeweils vier terminale Sauerstoffe aus 4 HPAs.

Molybdänhaltige Heteropolysäuren des Keggintyps besitzen eine hohe Acidität, gute Redox Eigenschaften und hohe thermische Stabilität. Erst bei ca. 350-460 °C beginnt sich die Struktur der HPA zu Molybdäntrioxid zu zersetzen und verliert dadurch einen Großteil ihrer Acidität (Abbildung 2.10).



Abbildung 2.10.: Desaktivierung von Heteropolysäuren.

Jede Heteropolysäure enthält eingelagertes Wasser, das durch Erhitzen entfernt werden kann, wobei jedoch die Stärke der Acidität ebenfalls abnimmt bis zur Dehydratisierung. Dieser Prozess ist reversibel und führt dabei zu einer Volumenänderung der Struktur. Es kann jedoch nicht nur Wasser eingelagert werden, sondern auch eine Vielzahl von polaren organischen Molekülen können die HPA-Kristallstruktur durchdringen.

Feste Heteropolymetallate kann man ähnlich dem menschlichen Erbgut (DNA) oder Proteinen in drei Unterstrukturen aufteilen: Primär, Sekundär und Tertiär.^[80] Diese Strukturen sind wichtig um die Eigenschaften der HPAs zu verstehen. Die Primärstruktur stellt dabei die Struktur des Heteropolyanions dar, die Sekundärstruktur ist die dreidimensionale Anordnung von Polyanion, Gegenion und weiteren Molekülen wie beispielsweise Wasser. Die tertiäre Struktur ist die Anordnung der sekundären Struktur in festen Partikeln, die die Eigenschaften wie Partikelgröße, Oberfläche und Porosität bestimmen (Abbildung 2.11). Die spezifischen Oberflächen von Heteropolysäuren sind stark variabel und reichen von $10 \frac{m^2}{g}$ und geringer bis hin zu hohen Oberflächen von $120 \frac{m^2}{g}$ mit hoher Porosität (Mikro- und Mesoporosität). Die Oberfläche ist dabei stark abhängig von der Zusammensetzung der Heteropolysäure, der Syntheseroute und der thermischen Behandlung bei der Herstellung und bei der Testung.

Sowohl die Mikro- als auch die Mesoporosität ist stark von der Einführung von großen Kationen wie

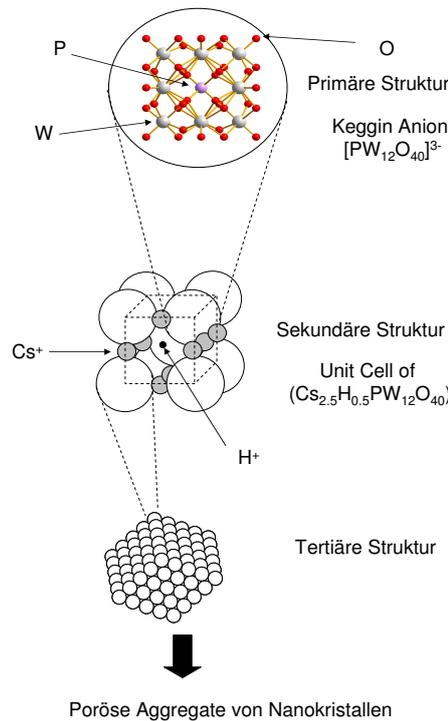


Abbildung 2.11.: Primäre, sekundäre und tertiäre Struktur einer Heteropolysäure am Beispiel von $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ ^[17]

beispielsweise Ammonium, Kalium oder Caesium abhängig.^[81] Untersuchungen von Berndt beschreiben eine maximale Oberfläche für molybdänphosphorhaltige Heteropolysäuren durch den Einsatz von 3 Äquivalenten Caesiumkationen in die Struktur. Wird die Caesiumbeladung auf unter 2 bzw. über 3.5 Äquivalente erhöht, kann eine starke Erniedrigung der Oberfläche beobachtet werden, eng verbunden mit strukturellen Defekten die zu einer Zersetzung der Kegginstruktur führen. Dabei werden die Poren der Heteropolysäuren mit Zersetzungsprodukten gefüllt. Aufgrund des strukturellen Aufbaus der Heteropolysäuren lassen sich drei verschiedene Modelle der ablaufenden Katalysereaktionen erklären: "surface type", "pseudo liquid bulk type", "bulk type".^[80;82] Unter "surface type" Katalyse versteht man Katalyse, die an der Oberfläche und den Porenwänden von festen Katalysatoren stattfindet. Im "pseudo liquid" und "bulk type" Modell ist die Reaktionsumgebung im Gegensatz zum "surface type" das Volumen des Festkörpers. Heteropolysäuren verhalten sich in vielerlei Hinsicht wie konzentrierte Lösungen, da sie sowohl in Lösung wie auch als Feststoff identische Molekülstrukturen (Kegginstrukturen) aufweisen und darüberhinaus alle Protonen, nicht nur die Oberflächenprotonen, an der katalytischen Reaktion teilnehmen. Die Fähigkeit eine große Anzahl an polaren Molekülen, wie beispielsweise Alkohole, im Katalysatorbulk zu absorbieren trägt zusätzlich zur Tatsache bei, dass die katalytische Reaktion nicht nur an der Katalysatoroberfläche sondern auch im Bulk der kristallinen HPA ("pseudoliquid phase") stattfindet.

Die Eigenschaft der Heteropolysäuren, Moleküle wie Wasser oder organische Komponenten zu absorbieren macht diese Materialien einzigartig. Sie sind eine Art Grenzzustand zwischen anorganischen Feststoffen und reaktiven ionischen Flüssigkeiten (Pseudo-liquid). Bei einer Reaktion bewegen sich die Eduktmoleküle durch das flüssigkeitsähnliche Verhalten in die Polyanionen (Primärstruktur) hinein, reagieren im Inneren, die Produkte diffundieren zurück an die Oberfläche und desorbieren in die Gasphase.

Bei vielen Oxidationsreaktionen wie beispielsweise der oxidativen Dehydrierung werden die ablaufenden Reaktionen als Bulk type Katalyse beschrieben. Diese wird bei Reaktionen mit hohen Temperaturen beobachtet, wenn die Diffusion der Redoxträger (Protonen und Elektronen) schnell im festen Bulk erfolgt und der gesamte Bulk am Reduktionszyklus teilnimmt. Dabei findet die Reaktion an der Oberfläche statt. Gleichzeitig trägt jedoch der Feststoff zu der schnellen Migration der Redoxträger bei.

Heteropolysäuren werden in einer Vielzahl von Reaktionen wie beispielsweise Hydratisierung von Olefinen, Veresterungen oder Kondensationen eingesetzt.^[83;84] Aufgrund ihrer Unlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln kommen sie ebenfalls in Zweiphasenreaktionen wie beispielsweise der Polymerisation von Tetrahydrofuran zur Anwendung.^[85] Ein weiteres Einsatzgebiet von Heteropolysäuren ist die heterogene Katalyse in flüssiger Phase, wie in Alkylierungen, Friedel Crafts Reaktionen oder Veresterungen.^[84–87] Die Eigenschaften und Anwendungen von Heteropolysäuren in homogenen und heterogenen Reaktionen sowie deren Vor- und Nachteile für die jeweiligen Reaktionen wurden ausführlich von Kozhevnikov beschrieben.^[84]

Speziell die hohe Acidität von Heteropolysäuren macht diese oftmals in heterogenen, wie auch in homogenen Systemen in ungeträgerter und geträgerter Form effizienter als andere konventionelle Katalysatoren, wie beispielsweise Zeolithe. Die Acidität sowie die Redox Eigenschaften des Katalysators können dabei durch die passende Wahl der Anionen und Gegenionen beeinflusst werden. Heteropolyanionen wie $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ oder $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ und $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ haben eine geringe negative Ladung auf den Oberflächensauerstoffatomen der Polyanionen, also eine geringe Basizität. Ihre protonierten Säureformen weisen daher eine hohe Acidität auf. Allgemein nimmt die Acidität in der Reihenfolge $\text{W}^{6+} > \text{Mo}^{6+} > \text{V}^{5+}$ für die Polyanionen bzw. für die Heteroatome $\text{P}^{5+} > \text{Si}^{4+}$ ab. Tabelle 2.4 zeigt die Eigenschaften der gängigsten Heteropolysäuren bezüglich Acidität, Oxidationspotential, thermischer Stabilität und hydrolytischer Beständigkeit:^[82–85]

Tabelle 2.4.: Eigenschaften der Heteropolysäuren.^[84]

Eigenschaft	Einordnung der HPA
Acidität	$\text{PW} > \text{SiW} = \text{PMo} > \text{SiMo}$
Oxidationspotential	$\text{PMo} > \text{SiMo} \gg \text{PW} > \text{SiW}$
Thermische Stabilität	$\text{PW} > \text{SiW} > \text{PMo} > \text{SiMo}$
Hydrolytische Beständigkeit	$\text{SiW} > \text{PW} > \text{SiMo} > \text{PMo}$

Der Einsatz von Heteropolysäuren in organischen Reaktionen bei hohen Temperaturen, hohen Kohlenwasserstoffkonzentrationen oder hohem Wasserverlust der HPA's führt oftmals zu einer zunehmenden

Desaktivierung des Katalysators (Abbildung 2.10). Dabei ist ein zunehmender Zerfall der HPA wie beispielweise in der Selektivoxidation von Isobutan, Methacrolein oder Isobutanal zu Methacrylsäure zu beobachten.^[88–90] Desweiteren kommt es beim Einsatz von Heteropolysäuren schnell zur Verkokung auf der Katalysatoroberfläche, der man jedoch durch Aufbringen der Heteropolysäuren auf Trägern entgegenwirken kann.^[79] Gleichzeitig erhöht die Trägerung der Heteropolysäuren auf poröse Träger wie beispielsweise SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Aktivkohle oder mesoporöse Materialien die mitunter geringe Oberfläche der HPAs, und stellt damit einen wichtigen Teil für die Anwendungen der HPAs dar.^[17] Die Wahl des Trägers, die Höhe der Beladung und die Synthesemethode besitzen dabei, aufgrund einer mehr oder weniger starken Wechselwirkung der HPA mit der Oberfläche des Trägers, einen großen Einfluss auf die Struktur, die Stabilität und die katalytischen Eigenschaften der geträgerten HPAs.^[91] In Gasphasenreaktionen kommen trotzdem weitgehend ungeträgerte Katalysatoren zum Einsatz.

2.4. Einsatz von Molybdaten in der Partialoxidation

Tabelle 2.5.: Phasenübergänge von Übergangsmetallmolybdaten unter Angabe der Koordination der einzelnen Metalle (oct. = oktaedrisch; tetra. = tetraedrisch; quad. = quadratisch pyramidal).^[92–105]

Verbindung	Phasen	T _{Phasenübergang}
NiMoO ₄ ^[102;103]	α-NiMoO ₄ (Ni, Mo oct.) β-NiMoO ₄ (Ni oct.; Mo tetra.)	690 °C
CoMoO ₄ ^[102;104]	α-CoMoO ₄ (Co, Mo oct.) β-CoMoO ₄	500 °C
CuMoO ₄	α-CuMoO ₄ (1/3 Cu quad. 2/3 oct., Mo tetra.) γ-CuMoO ₄ (Cu, Mo oct.) CuMoO ₄ -III (Cu, Mo oct.)	α -> γ: -83 °C Normaldruck oder RT, 0.2 GPa α -> CuMoO ₄ -III: Druck γ -> α Erwärmen, Normaldruck CuMoO ₄ -III -> α: Druck verringern bei hoher Temperatur
Bi ₂ O ₃ n MoO ₃ ^[101;105]	α-Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂ β-Bi ₂ Mo ₂ O ₆ (Mo tetra.) γ-Bi ₂ MoO ₆ (Mo oct.)	> 550 °C (irrev.)
Mn ₂ MoO ₄	α-MnMoO ₄ (Mn octa.; Mo tetra.)	

Übergangsmetallmolybdate wie beispielsweise Kobaltmolybdat, Nickelmolybdat oder Bismutmolybdat werden erfolgreich in heterogen katalysierten Partialoxidationen oder Dehydrierungen von Kohlenwasserstoffen in der Industrie eingesetzt.^[92–99] In den beschriebenen Polymolybdaten kann Molybdän sowohl oktaedrisch als auch tetraedrisch koordiniert sein und bildet in festem Zustand Ketten aus Molybdän-Sauerstoff-Polyedern.^[92;97;100;101] Die Strukturen der Molybdate stehen dabei in engem Zusammenhang mit den katalytischen Eigenschaften.^[102] Während einige Verbindungen eine starke strukturelle Abhängigkeit von der Temperatur zeigen (CoMoO₄, NiMoO₄, CuMoO₄) bleiben andere über weite Bereiche thermisch stabil (Tabelle 2.5).^[92]

Untersuchungen von Ozkan und Schrader haben gezeigt, dass die Anwesenheit von MoO₃ im Über-

schuss das katalytische Verhalten von einfachen Molybdaten bei selektiven Oxidationsreaktionen beeinflusst.^[106] Geringe Mengen an MoO_3 unter Verwendung eines NiMoO_4 Katalysators bewirken beispielsweise eine höhere MSA-Selektivität bei der Oxidationsreaktionen von 1-Buten, Butadien und Furan, während MoO_3 bzw. NiMoO_4 alleine nicht selektiv sind.^[92] Desweiteren zeigen Reaktionen bei Verwendung von verschiedenen Nickel- und Kupferverhältnissen, dass zwar alle Aktivmassen in der Lage sind durch Oxidation von Propen Acrolein herzustellen, jedoch nur die Aktivmassen mit einem Überschuss an MoO_3 auch die Reaktion zu Acrylsäure katalysieren können. Durch die Anwesenheit von MoO_3 wird die Oberflächenacidität erhöht und dadurch die Bildung von Acrylsäure gefördert. Interessanterweise kann nur die β -Phase von NiMoO_4 sowohl die Reaktion von Propen zu Acrolein als auch von Acrolein zu Acrylsäure katalysieren, während die α -Phase nahezu inaktiv gegenüber beiden Reaktionen ist.^[92;102] Die oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen wird zwar von beiden Phasen α und β katalysiert, jedoch erweist sich die β -Phase von NiMoO_4 als nahezu doppelt so selektiv, wenn auch bei geringerer Aktivität.^[102;107] Der Übergang von α - NiMoO_4 zu β - NiMoO_4 kann in einem Temperaturbereich zwischen 550 und 690 °C beobachtet werden. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur über 730 °C zerfällt β - NiMoO_4 und wird wieder in α - NiMoO_4 umgewandelt. α - NiMoO_4 ist dabei isostrukturell zu α - CoMoO_4 und α - FeMoO_4 , in denen die Metalle (Co, Fe, Ni) oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben sind.^[103;108] Durch den Phasenübergang von α - NiMoO_4 zu β - NiMoO_4 wechselt die Koordination des Molybdäns von oktaedrisch zu tetraedrisch. Die unterschiedliche Selektivität zu Propen von α und β - NiMoO_4 wird auf die unterschiedliche Bindungsstärke des Sauerstoff an die aktiven Zentren zurückgeführt. Da die Anwesenheit von Molybdäntrioxid mit der Bildung von sauerstoffhaltigen Produkten in Verbindung gebracht wird und Sauerstoff in der β -Phase eine geringere Bindungsstärke aufweist als in der α -Phase ist die β -Phase die selektivere.^[92;107] Molybdäntrioxid selbst besitzt eine Schichtstruktur die aus zu Zickzack-Ketten verbundenen MoO_6 -Oktaedern aufgebaut ist. Die einzelnen Ketten sind zu Schichten verknüpft.

Bismutmolybdate, speziell $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, werden für die Oxidation von Propen zu Acrolein erfolgreich im industriellen Maßstab eingesetzt. Die genauen Strukturen der verschiedenen Bismutmolybdate werden von Fansuri und Van Vuuren genau beschrieben.^[109;110] In dem für die Reaktion aufgestellten Mechanismus, der einem Mars-van-Krevelen Geschwindigkeitsgesetz gehorcht, wird zunächst ein Wasserstoffatom der Methylgruppe von Propen an der Bismutmolybdatoberfläche abgespalten und es bildet sich eine π -gebundene Allylspecies am Molybdänzentrum (geschwindigkeitsbestimmender Schritt).^[98;111] Durch Sauerstoffinsertion wird eine σ -Allylspecies gebildet, welche für die Abgabe eines zweiten Wasserstoffatoms aktiviert wird. Abschließend wird das Produkt Acrolein von der Katalysatoroberfläche desorbiert und der Katalysator reoxidiert (Abbildung 2.12).

Aufgrund der guten katalytischen Eigenschaften von Molybdaten in heterogen katalysierten Reaktionen wurde auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit versucht durch die Verwendung von Molybdaten (Kupfermolybdaten und ternäre Oxidsysteme) die Aktivität und Selektivität an Wertprodukten bei der Oxidation von o-Xylol zu erhöhen. Kupfermolybdate stellen eine bereits gut untersuchte Gruppe der Molybdate dar und sind in unterschiedlichen Stöchiometrien mit Kupfer in den Oxidationsstufen +I und +II bekannt.^[112–115] Analog der Nickel- und Kobaltmolybdate kann das Kupfermolybdat CuMoO_4 mit

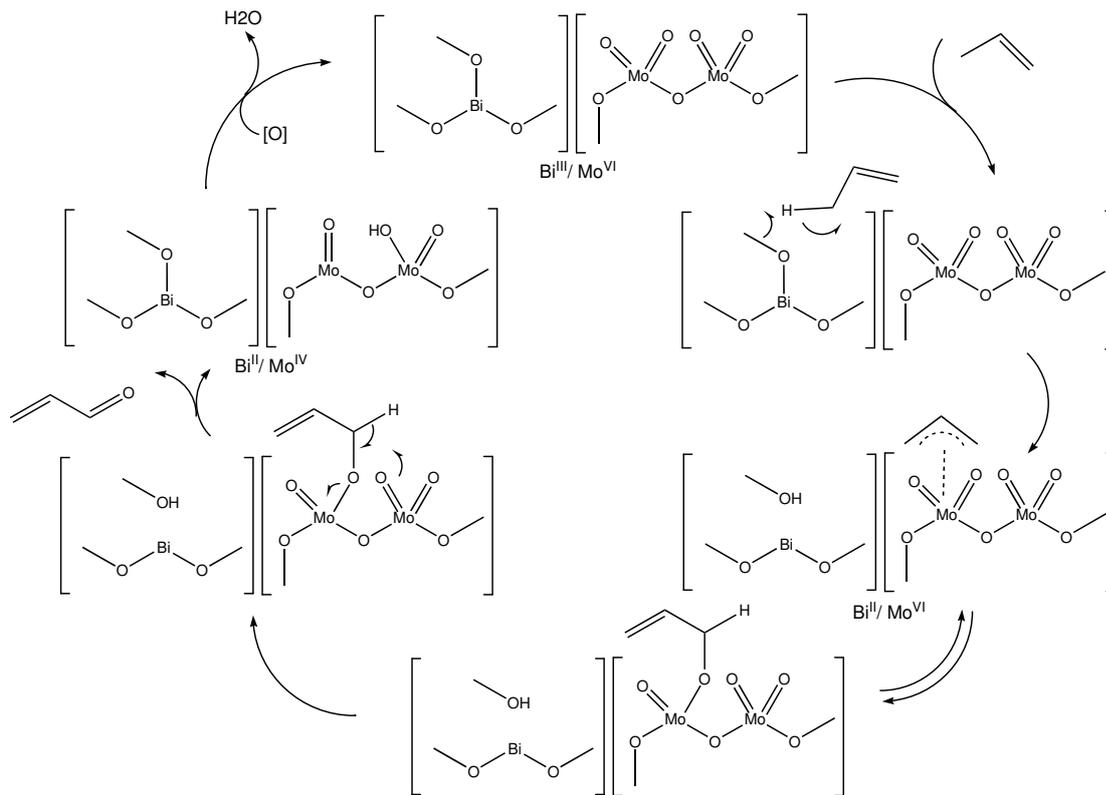


Abbildung 2.12.: Reaktionsmechanismus der Oxidation von Propen zu Acrolein.^[98]

dem Kupfer- zu Molybdänverhältnis von 1 je nach Druck und Temperatur in unterschiedlichen Phasen vorliegen. Bei CuMoO_4 handelt es sich um die α - und γ -Phase sowie die CuMoO_4 -III Phase (Abbildung 2.13).

Die bei Umgebungsdruck und Raumtemperatur stabile Phase α - CuMoO_4 lässt sich durch Abkühlen der Probe auf $-83\text{ }^\circ\text{C}$ bei Normaldruck oder durch Erhöhen des Druckes auf 0.2 GPa bei Raumtemperatur in γ - CuMoO_4 umwandeln. Die Phasenumwandlung von α nach γ ist visuell durch eine Farbänderung von hellgrün nach rot sichtbar und wird von einer Volumenreduktion um $12\text{-}13\%$ begleitet.^[114] Die Struktur von α - CuMoO_4 setzt sich zu $2/3$ aus elongierten oktaedrisch mit Sauerstoffatomen umgebenen Kupfer(II)ionen (CuO_6 , D_{4h}) und zu $1/3$ aus verzerrt quadratisch pyramidal umgebenen Kupfer(II)ionen (CuO_5 , C_{4v}) zusammen. Die drei beteiligten Molybdänatome sind verzerrt tetraedrisch umgeben. Durch die Phasenumwandlung von α in γ erfolgt eine Koordinationsänderung der bisher quadratisch pyramidal umgebenen Kupfer(II)ionen (CuO_5) in elongiert oktaedrisch umgebene Kupfer(II)ionen (CuO_6) und der bisher tetraedrisch umgebenen Molybdänionen in oktaedrisch umgebene. Wird der Druck langsam entspannt bleibt die γ - CuMoO_4 Phase auch bei Raumtemperatur erhalten (metastabil), wandelt sich jedoch durch Erwärmen bei Normaldruck wieder in die α -Modifikation um. Durch Erhöhen der Temperatur auf über $773\text{ }^\circ\text{C}$ und Druck lassen sich sowohl α als auch γ - CuMoO_4 in CuMoO_4 -III mit einer verzerrten Wolframitstruktur umwandeln. Beide Hochdruckmodifikationen sowohl γ - CuMoO_4 als auch CuMoO_4 -III wandeln sich bei Verringerung des Drucks bei

erhöhter Temperaturen wieder in α -CuMoO₄ um. Erfolgt zunächst eine Abkühlung und erst anschließend eine Verringerung des Drucks bleibt die CuMoO₄-III Struktur erhalten. Ein Tripelpunkt konnte in einem Druckbereich zwischen 1.1 und 1.2 GPa und Temperaturen zwischen 460 und 530 K. Eine Phasenumwandlung von α -CuMoO₄ in CuMoO₄-III konnte bei Ergebnissen von Wiesmann et al. belegen, dass sowohl Cu_xMo_y-Oxide-III als auch γ -CuMoO₄ Strukturen bei Normalbedingungen erhalten werden können wenn ein Teil des Molybdäns durch Wolfram ersetzt wird.^[114]

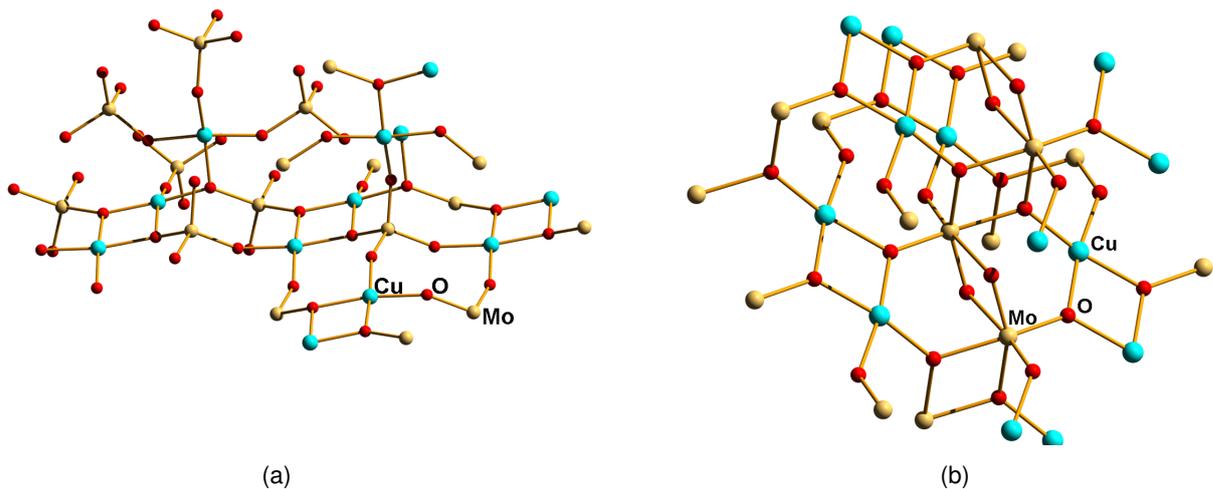


Abbildung 2.13.: Strukturen von a) α -CuMoO₄ und b) CuMoO₄-III.

2.5. Kombinatorische Chemie und Hochdurchsatztechnologie

"Relative term, applied to the generation of a large number of results in a short timeframe (eg 100,000 in a week or a month). Usually achieved by employing some degree of automation."

Definition of High Throughput nach IUPAC^[116]

Die Möglichkeiten der kombinatorischen Chemie^[117] wurden bereits früh von Biologen erkannt und genutzt. Das Ziel war es, effektive Synthese- und Testverfahren zu entwickeln, welche es ermöglichen eine hohe Anzahl an Bibliotheken für die Wirkstoffsuche in der Pharmazie zur Verfügung zu stellen. Doch erst zu Beginn der 90-iger Jahre des 20. Jahrhunderts gewann sie an Bedeutung in der Chemie. Sie steht im Gegensatz zur traditionellen Arbeitsweise von Chemikern, die jeweils nur ein bestimmtes Molekül zur gleichen Zeit herstellen. Das Ziel der kombinatorischen Chemie dagegen besteht darin, gleichzeitig eine Vielzahl von verwandten Komponenten zu synthetisieren (Abbildung 2.14). Der Begriff der kombinatorischen Chemie wird oft in Zusammenhang mit Hochdurchsatzexperimenten (High Throughput Experiments (HTE)) verwendet. Die beiden Begriffe "kombinatorische Chemie" und "HTE" sind dabei keine Synonyme. Vielmehr stellt die kombinatorische Chemie eine Ergänzung für die Synthesemöglichkeiten der Hochdurchsatzexperimente dar.

Hochdurchsatzexperimente (High Throughput Experiments (HTE)) wurden erstmals Mitte der achtziger

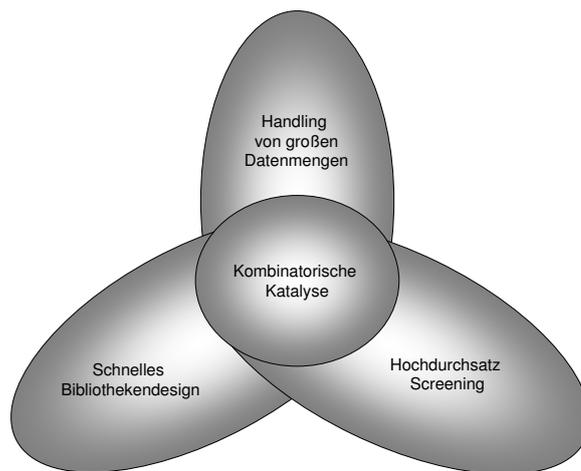


Abbildung 2.14.: Kombinatorische Katalysforschung.

Jahre in der Pharmaforschung verstärkt eingesetzt. Heute, fast zwanzig Jahre später, wird diese Technik in vielen naturwissenschaftlichen Bereichen wie Chemie, Biologie, Medizin und Pharmakologie industriell angewandt. Die Definition von High Throughput besagt, dass bei minimalem Zeitaufwand eine hohe Anzahl an Synthesen, Experimenten und Untersuchungen parallel durchgeführt werden können. Speziell in der Chemie ist eine Entwicklung von Katalysatoren und das Auffinden geeigneter Reaktionsbedingungen dadurch effizienter möglich. Die Firmen Symyx Technologies, hte Aktiengesellschaft und Avantium Technologies wurden gezielt gegründet und bieten die Entwicklung kundenorientierter Hochdurchsatztechnologien an.

Ein HTE Projekt in der Katalyse unterteilt sich in drei Phasen, das Stage I Screening, das Stage II Screening und das Stage III Screening, oftmals auch als Scale up bezeichnet. Im Stage I Screening (Entdeckungsmodus) erhält man durch einfache und schnelle Untersuchung der Aktivmassen bezüglich der Reaktion zu einer Zielverbindung Informationen mit relativ geringer Tiefe.^[6] In der Regel erfolgt lediglich eine Selektion der synthetisierten Aktivmassen auf An- oder Abwesenheit der Aktivität zu einem Zielprodukt. Die Aktivmassen sind dabei Teil von Katalysatorbibliotheken in der Größenordnung

Tabelle 2.6.: Vergleich Stage I and Stage II Screening.^[6]

Stage I Screening	Ziel: Neuentwicklungen
	<ul style="list-style-type: none"> - Maximale Anzahl an gescreenten Aktivmassen - Geringe Informationstiefe - Untersuchung der Zielprodukte - Charakterisierung: IR; MS; Photoakustik
Stage II Screening	Ziel: Weiterentwicklung/Optimierung
	<ul style="list-style-type: none"> - Geringere Anzahl an gescreenten Katalysatoren - Detailliertere Analyse der Produkte - Einbringung bereits existierender Systeminformationen (Patente) - Charakterisierung: GC; GC/MS

von 100 bis einigen 1000, die jeweils in geringen Mengen (wenige Milligramm bis Gramm) synthetisiert werden. Die vielversprechendsten Kandidaten des Stage I Screenings werden im Stage II Screening, dem so genannten Optimierungsmodus, in der Synthese, der Zusammensetzung und den Reaktorbedingungen verfeinert. Im Gegensatz zum Stage I Screening ist die Anzahl an getesteten Katalysatoren geringer (zwischen 16-50 Aktivmassen), die Analytik jedoch tiefgreifender und die Bedingungen den späteren Reaktionsbedingungen angepasst (Tabelle 2.6). Im Scale up werden schließlich die erworbenen Kenntnisse auf Pilotanlagen übertragen. Der HTE Arbeitsablauf der einzelnen Screenings gliedert sich in vier Schritte (Abbildung 2.15):^[6;118]

- Bibliothekendesign: Die Planung erfolgt mit der Hilfe von Statistikprogrammen
- Synthese: Synthese der Bibliotheken in paralleler Arbeitsweise
- Katalytische Testung: Simultane Testung von mehreren hundert Aktivmassen
- Automatisierung der Prozesstechnik und des Datendesigns

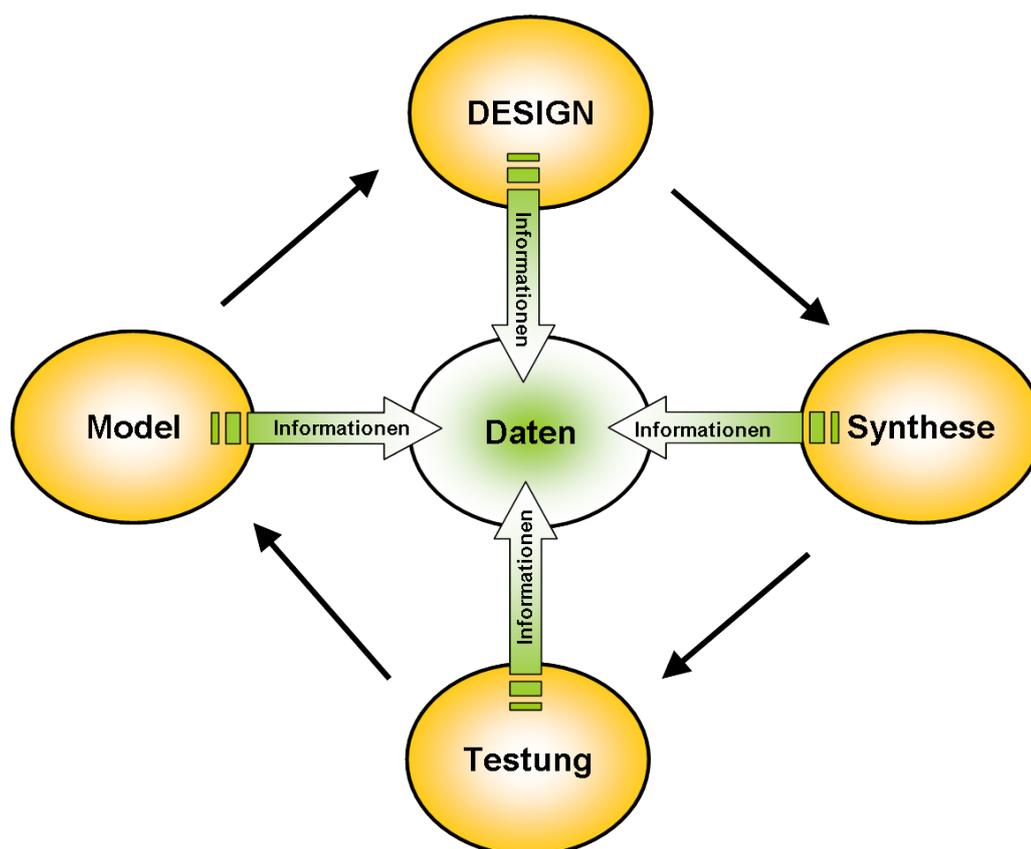


Abbildung 2.15.: Arbeitszyklus der Hochdurchsatzforschung.

Das Bibliothekendesign für eine Discovery Bibliothek im Stage I Screening oder für eine Optimierungsbibliothek im Stage II Screening stellt die Grundlage eines jeden Screenings dar und die Aktivmassen sollten im Idealfall leicht synthetisch zugänglich sein. Die Planung der Katalysatorbibliotheken erfolgt heute in der Regel mit Hilfe von spezieller Software, da bei der Planung und Entwicklung von Katalysatormaterialien viele Parameter berücksichtigt werden müssen. Die verwendeten Elemente des

Periodensystems, funktionelle Gruppen, Lösungsmittel und Aktivierung sind nur einige wenige Beispiele. Werden alle diese Parameter mit einbezogen, steigt die Anzahl der nötigen Synthesen und Experimente schnell auf eine große Anzahl und somit auf einen hohen zeitlichen Aufwand und hohe Kosten an.^[119] Für Discovery Bibliotheken wird in der Regel auf Erfahrungswerte des Wissenschaftlers zurückgegriffen. Reichen die Vorkenntnisse über die betrachtete Reaktion nicht aus, kommt es zum Einsatz von statistischen Methoden (DOE). Für die Synthese von Optimierungsbibliotheken dagegen existieren verschiedene Methoden um auf die bereits bekannten Ergebnisse aufzubauen und den Katalysator zu optimieren. Statistisches experimentelles Design (Design of Experiments DOE), genetische Algorithmen und künstliche neuronale Netzwerke erzielen hierbei vielversprechende Ergebnisse und stellen Techniken dar die es ermöglichen, große Datensätze zu generieren und zu verwalten.^[6;119;120] Die erhaltenen Daten werden in Datenbanken gespeichert und ermöglichen es, Gemeinsamkeiten zwischen den verschiedenen Daten aufzufinden und mit deren Hilfe chemische Modelle oder allgemeine und chemische Zusammenhänge vorherzusagen.^[121]

- **Statistisches experimentelles Design (Design of Experiments DOE):**^[119] Statistisches experimentelles Design ermöglicht es die nötigen Experimente durch Berücksichtigung der Wechselwirkungen sowie der Bestimmung der entscheidenden Parameter bei gleichzeitiger Variation der Parameter zu minimieren. Faktorielles Design macht dabei die manuelle Variation von bis zu vier Parametern (homogene, mehrdimensionale, Box-Hunter, Plackett-Burman, Taguchi oder Lateinische Quadrate Designs) möglich. Zwei- und dreidimensionale Datensätze mit zwei bzw. drei Variablen werden in der Regel durch einfache zwei- bzw. dreidimensionale Plots dargestellt. Komplexe DOE stellen eine Weiterentwicklung des DOE dar. Desweiteren finden sogenannte "Mixture Designs" Anwendung für die Aufstellung von Mischungsversuchsplänen, die vor allem in der Chemie und der Lebensmittelindustrie eingesetzt werden.
- **Genetische Algorithmen:**^[119;120] Die einzelnen katalytischen Eigenschaften der Katalysatoren wie Art des Elementes oder Konzentration werden Genen zugeordnet, analog den Genen auf Chromosomen in der Biologie. Ein genetischer Algorithmus benötigt einige aufeinanderfolgende Katalysatorgenerationen, jeweils in der Größenordnung zwischen 30 und 100 Katalysatoren. Nach der Testung der ersten synthetisierten Katalysatoren der ersten Generation, in der idealerweise durch Einsatz der DOE Methode die maximale Anzahl an Informationen erreicht wird, erfolgt die Identifizierung der besten Katalysatoren, um diese als Basis für die nächste Generation zu verwenden. Durch sogenannte Mutation, also dem Ersatz von einzelnen Abschnitten der "Katalysatorchromosomem" (z.B. Konzentration) bzw. durch Crossing over, der Kombination von zwei Hälften eines "Katalysatorchromosoms" werden neue Katalysatoren entwickelt, getestet und der Prozess wiederholt, bis ein Katalysator mit den gesuchten Eigenschaften bezüglich einer Zielreaktion gefunden wurde.
- **Künstliche neuronale Netzwerke (ANN):**^[119;120] Künstliche neuronale Netzwerke haben ihren Ursprung in biologischen Systemen, in denen untereinander verbundene Neuronen für den Informationsempfang (Eingabeneuronen), für die Weiterleitung (verborgene Neuronen) und für

Antworten (Ausgabeneuronen) zur Verfügung stehen und Signale an die Umgebung senden. Die neuronalen Netze werden dabei in Schichten unterteilt. Das meistverwendete neuronale Netzwerk für die heterogene Katalyse ist das Multilayer Perceptron.

Für den Einsatz von künstlichen neuronalen Netzwerken in der heterogenen Katalyse müssen diese vor der eigentlichen Verwendung "trainiert" werden, um die richtigen Verknüpfungen untereinander zu erlernen. Dabei werden Verbindungen zwischen den einzelnen Neuronen gestärkt bzw. geschwächt, abhängig vom Einfluss auf die Reaktion. Als Trainingsdaten für die Konditionierung des Netzwerkes werden Reaktionsdaten aus bekannten Reaktionen verwendet, für die Input und Outputdaten bekannt sind.

3. Experimenteller Teil

3.1. Partielle Gasphasenoxidation von o-Xylol im Hochdurchsatzreaktor

Für die katalytische Testung potentieller Katalysatorsysteme in der Gasphase wurde ein High Throughput Reaktor der Firma hte AG verwendet. In diesem konnten 48 Katalysatorsysteme, eine sogenannte Plate, eingebaut und parallel bei Normaldruck in einem Temperaturbereich zwischen 250-400 °C auf ihre Aktivität (gemessen am Umsatz) und Selektivität zu verschiedenen Produkten und Nebenprodukten untersucht werden. Die unterschiedlichen Reaktoreinstellungen während eines katalytischen Tests werden als Phase bezeichnet bzw. mehrere Phasen werden als Sequence zusammengefasst. Für die online Auswertung des gasförmigen Produktgemisches stand ein Gaschromatograph der Firma Agilent zur Verfügung.

3.1.1. Aufbau und Betrieb der Versuchsanlage

Der für die katalytische Testung verwendete Parallelreaktor besteht aus 48 separaten Festbettreaktoren, sogenannten Linern, die in acht Edelstahl-Blöcken (Werkstoff DIN 1.4571) mit jeweils sechs Linern angeordnet sind (Abbildung 3.1). Zwischen, sowie an den Seiten der Linerblöcke, befinden sich mit einer Klemmung fixierte, über Thermoelemente gesteuerte Heizplatten, die den Reaktor auf Temperatur bringen bzw. halten.

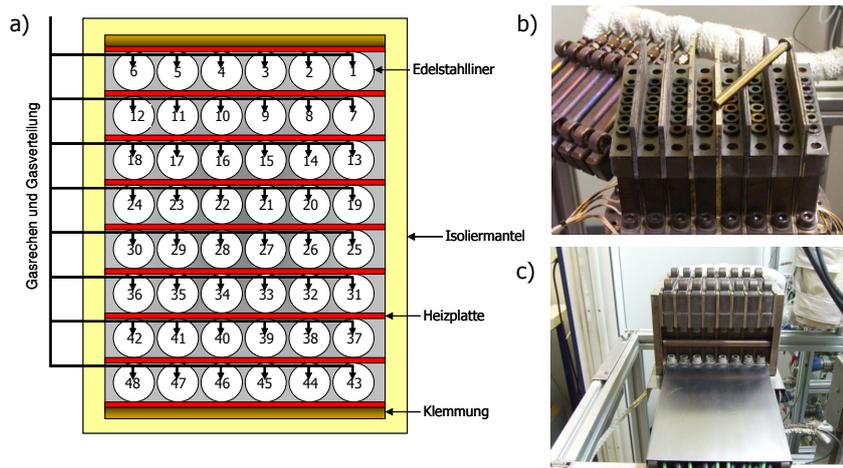


Abbildung 3.1.: a) Schematischer Aufbau des Reaktors, bestehend aus Linern, Heizplatten, Klemmung und Isolierung b) Aufsicht ohne Isolierung, Klemmung und Gasverteilung c) Seitenansicht des Reaktors inklusive Klemmung, Gasverteilung ohne Isolierung.

Die Regelung der flüssigen Edukte erfolgt über mit Mikropumpenköpfen (0-1 ml) ausgestattete HPLC-Pumpen, die sich mit spezieller Software (hteScreen) automatisch steuern lassen. Über Pneumatikventile und Dreiwegehähne kann geregelt werden ob die Edukte im Kreis zurück in die Vorratsgefäße gefördert werden sollen oder in die Anlage. Erfolgt eine Förderung in die Anlage, werden die Edukte o-Xylol und Wasser über Edelstahlleitungen in zwei 180 °C heiße Verdampfer (mit Steatitkugeln (500-1000 µm) gefüllte Edelstahlrohre mit einem Aussendurchmesser von 25.4 mm und einem Innendurchmesser von 21.2 mm) eingespeist und in diesen mit den zunächst über einen Vorheizer erwärmten Reaktions- bzw. Balancegasen vermischt. Die Dosierung der Gase erfolgt dabei über Massenflußregler (FIC003 (Luft); FIC005 (N₂)) der Firma Hastings. Das gasförmige Feedgemisch wird anschließend über einen mit Heizband beheizten Gasrechen (180 °C) in den Reaktorblock geleitet. Der Gasrechen ist fest mit dem Linerblock verschraubt und sorgt für eine gleichmäßige Verteilung des Feeds über den Reaktorblock. Alle Zu- und Ableitungen des Reaktors werden mit Heiz- und Isolierbändern auf Temperatur gebracht bzw. gehalten. Abbildung 3.2 zeigt den schematischen Aufbau des verwendeten Reaktors. Der Reaktor selbst ist mit einem dreiteiligen Heizmantel isoliert. Die Temperaturregelung des Heizmantels ist dabei mit der Solltemperatur des Reaktors gekoppelt und liegt stets 20 °C unter dieser, um eine genaue Temperaturverteilung im Inneren des Reaktors zu gewährleisten. Die Unterseite des Reaktors ist offen und für die vollautomatische Probenentnahme frei zugänglich. Die Entnahme erfolgt durch eine auf 250 °C beheizte, auf einer freibeweglichen Achse montierten, 60 cm langen

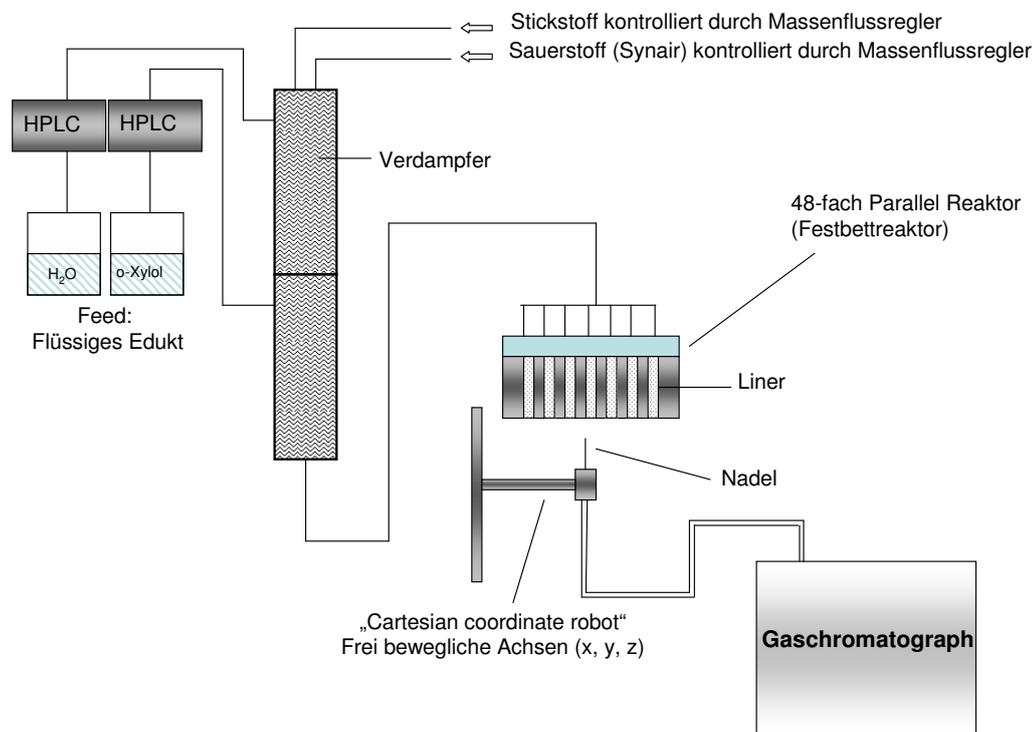


Abbildung 3.2.: Schematischer Aufbau des Reaktors.

1/16" Kapillare mit Nadelspitze über 48 Bohröffnungen an der Unterseite der Liner. Die Steuerung der Kapillare wird durch eine spezielle Software übernommen. Um eine Vermischung der verschiedenen Produktgasströme zu vermeiden wird die Nadel bei der Entnahme ca. 1 cm in die Bohröffnung hinein bewegt und die Kapillare vor der Probenentnahme 8 min mit dem zu untersuchenden Produktgasstrom gespült. Die Testung einer Phase, bei der jede Position des Linerblocks angefahren und getestet wird, benötigt mit der verwendeten GC Methode ca. 12 h.

Der Abgasstrom der nicht gemessenen Positionen wird durch eine Ringabsaugung an der Unterseite des Reaktors mit Membranpumpen in einen Nachverbrenner befördert. Diesem werden ebenso die Abgase des Gaschromatographen nach der Messung bzw. während der Spülphase zugeführt.

Um auch o-Xylol-Konzentrationen kleiner 1 Vol.%, speziell während der Konditionierungsphase, exakt dosieren zu können besteht zusätzlich die Möglichkeit, die benötigte Menge o-Xylol über eine Kapillare und einen Überströmer kontrolliert in die Verdampfer zu befördern. Durch den Einsatz von Dreiwegeventilen ist wahlweise, je nach benötigter o-Xylolmenge, eine Förderung über die Kapillare bzw. nur über die Pumpe möglich. Für die Förderung über die Kapillare wird die o-Xylol HPLC Pumpe auf eine konstante Pumpenleistung von 30 % eingestellt und die benötigte Menge Kohlenwasserstoff über den Druck der an einem Überströmer angeschlossenen Kapillare geregelt. Es besteht eine lineare Abhängigkeit der geförderten Menge o-Xylol von dem eingestellten Druck. Die hierfür verwendete Kapillare wird aufgrund der hohen Umgebungstemperatur des Abzuges mit Hilfe eines Thermostaten auf 22 °C gekühlt.

3.1.1.1. Befüllung der Liner

Für die Testung der Aktivmassen wurden kommerziell erhältliche Liner aus Edelstahl (Werkstoff DIN 1.4571) mit einer Länge von 10 cm, einem Außendurchmesser von 7.8 mm und einem Innendurchmesser von 6 mm verwendet. Ein an der Unterseite des Liners angebrachtes Edelstahlnetz mit einer Maschenweite von 50 µm fixiert die Katalysatorschüttung im Inneren des Liners.

Die verwendete Katalysatorschüttung besteht aus 1 ml Korund, 1 ml zu testendem Katalysatormaterial der Fraktion 500-1000 µm und erneut 0.5 ml Korund als Deckschicht. Um katalytische Tests bei geringerer Verweilzeit, also höherer GHSV (= Raumgeschwindigkeit, Gasvolumen / Katalysatorvolumen und Stunde) durchführen zu können, wurde die Katalysatormenge verringert und die Differenz zu 1 ml mit Korund ersetzt.

An vier bis fünf gleichmäßig über den Linersatz verteilten Positionen wurden sogenannte Inertliner eingebaut. Diese enthielten anstatt Aktivmaterial katalytisch inaktives Steatit der Korngröße 500-1000 µm und dienten der späteren Berechnung von Umsatz, Ausbeute, Selektivität sowie der Aufstellung der Kohlenstoffbilanz.

3.1.1.2. Hardwaresteuerung

Die Steuerung der Anlage und die Festlegung der Reaktionsparameter wurde zum einen durch kommerziell erhältliche und zum anderen durch hte-intern entwickelte Software gesteuert.

New Setup Editor (NSE)

Mit Hilfe des Programms NSE wurden die Reaktionsparameter der verschiedenen Messreihen vorgegeben und die benötigten Einstellungen der Pumpen und Massenflussregler anhand von hinterlegten Kalibriergeraden berechnet:

- GHSV
- Feedstromzusammensetzung (o-Xylol, Sauerstoff, Stickstoff, Wasser)
- Reaktortemperatur (200-400 °C)
- zu messende Positionen im Reaktor (Reihenfolge und Anzahl der Messungen)

Ein mit dem New Setup Editor erstelltes Testprogramm wird als Sequence bezeichnet und kann beliebig viele Phasen beinhalten, die wiederum die Reaktionsparameter und die zu messenden Positionen im Reaktorblock festlegen.

hteScreen

Die vollautomatische Steuerung der Anlage erfolgte über ein von der Firma hte intern entwickeltes Programm namens hteScreen. Mit Hilfe des Programms wurden aus den mit dem NSE erstellten .xml Dateien die einzustellenden Temperaturen, Edukt- und Gasmengen ausgelesen und vollautomatisch auf die Anlage gestellt, so dass eine Testung der Aktivmassen rund um die Uhr gewährleistet war. Zu Beginn jeder neuen Phase wurde der Reaktor zunächst 10 min mit dem Feedgemisch gespült, um eine gleichmässige Verteilung und eine Spülung der Probenkapillare zu gewährleisten. Erst dann erfolgte ein Startbefehl an die mit hteScreen gekoppelte GC Software (ChemStation), welche nach weiteren 10 min die erste Messung startete.

3.1.2. Kalibrierung

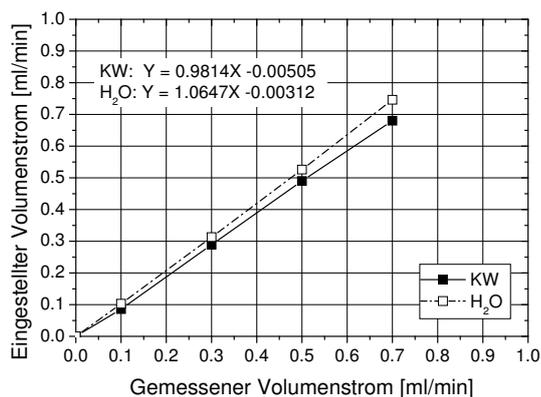
HPLC Pumpen

Vor jedem neuen Plate-Einbau wurden die mit Mikropumpenköpfen (0,0001-1 ml) ausgestatteten Wasser- und o-Xylol-HPLC-Pumpen kalibriert. Dabei wurde die geförderte Flüssigkeitsmenge bei verschiedenen Pumpenauslastungen zwischen 5 und 100 % über einen definierten Zeitraum bestimmt und Kalibriergeraden erstellt (Abbildung 3.3 a). Diese werden im NSE für die automatische Berechnung der einzustellenden Feedmengen hinterlegt.

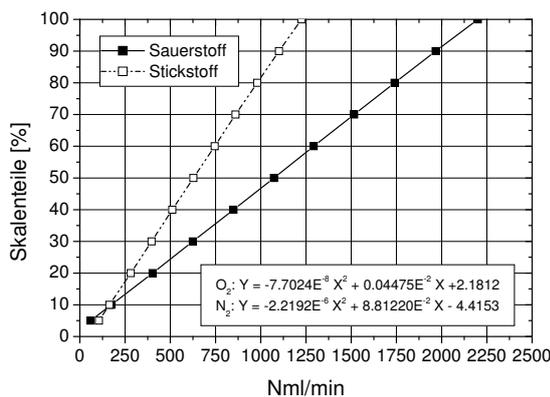
Massenflussregler (MFC)

Die Kalibrierung der Massenflussregler der Firma Hastings erfolgte durch hteScreen. Über das Programm wurde ein Fluss zwischen 5 und 100 % Auslastung des MFCs eingestellt und dieser mit Hilfe

3. Experimenteller Teil



(a) HPLC Pumpen



(b) MFCs

Abbildung 3.3.: a) Kalibrierung der HPLC Pumpen für Wasser und Xylol b) Kalibrierung der Stickstoff- und Sauerstoff-Massenflussregler.

eines Drycals der Firma Bios bestimmt (Abbildung 3.3 b). Die gemessenen Werte wurden aufgetragen und die Kalibriergerade in hteScreen zwecks späterer Berechnung der Feedzusammenstellung hinterlegt.

3.1.2.1. Durchflusskontrolle

Vor der Evaluierung der ersten Aktivmassen in der Anlage wurde die optimale Gleichverteilung des Feedgemisches über den Gasrechen auf die verschiedenen Positionen des Reaktors sichergestellt. Zu diesem Zweck wurden eingebaute Steatitliner auf 200 °C erhitzt und bei 100 Vol.% Stickstoff der Durchfluss mit Hilfe eines Digiflows der Firma Alltech kontrolliert.

Diese Überprüfung erfolgte ebenfalls nach dem Einbau jeder Aktivmassenplate und in regelmäßigen Abständen während der Einbauphase, um eventuelle Verkokungen der Katalysatoren oder Undichtigkeiten des Reaktors frühzeitig zu erkennen.

3.1.2.2. Edukte

Für die Reaktionen wurden bidestilliertes Wasser und kommerziell erhältliches o-Xylol der Firma Sigma Aldrich mit einer Reinheit > 99 % als Edukte verwendet. Die Flüssigkeiten wurden aus 2l Schottflaschen über Teflonschläuche und Edelstahlkapillaren von HPLC Pumpen in die Verdampfer befördert. Der für die Reaktion benötigte Sauerstoff sowie das Balancegas Stickstoff wurden über hausinterne Gasleitungen durch MFCs kontrolliert in die Verdampfer eingespeist.

3.1.2.3. Feedzusammensetzung

Der für die Reaktion verwendete Eduktfeed setzte sich aus o-Xyloldampf, Wasserdampf, Stickstoff und Sauerstoff zusammen und konnte mit den verwendeten Massenflussreglern in einem GHSV Bereich zwischen 1500-8000 h⁻¹ je nach eingebauter Katalysatormenge variiert werden. Stickstoff diente dabei

als Balancegas. Eine Variation des o-Xylolgehalts war zwischen 1-6 Vol.%, des Sauerstoffgehalts zwischen 4-17 Vol.% und des Wassergehalts zwischen 0-20 Vol.% möglich. Die Steuerung der Dosierung erfolgte über hteScreen.

In der vorliegenden Arbeit werden die Feedzusammensetzungen immer als Kombination aus o-Xylolkonzentration (KW), Sauerstoffkonzentration (O_2), Wasserkonzentration (H_2O), Belastung (GHSV) und Temperatur (T) angegeben, z.B. 1/11/5/2000/330.

3.1.3. Versuchsablauf der katalytischen Tests

Durch den für die Versuche verwendeten Reaktor und die speziell dafür entwickelte Software war eine vollautomatische Testung rund um die Uhr gewährleistet. Der Versuchsablauf der katalytischen Tests gliederte sich wie folgt:

- Startbefehl für die erste Phase der jeweiligen Sequence durch hteScreen
- Automatische Einstellung der hinterlegten Sollwerte für o-Xylol, Wasser, Sauerstoff, Stickstoff sowie der benötigten Temperatur
- Konditionierung der Einstellungen für 10 min nach Erreichen der Zieltemperatur
- Startbefehl an den Gaschromatographen durch hteScreen
- Anfahren der ersten zu messenden Position und Spülen der Probenschleife
- Erste Messung 15 min nach Startbefehl (Dauer 8 min gefolgt von ca. 5 min Abkühlzeit des GCs)
- Anfahren der nächsten Position und Spülen der Probenschleife nach 0.25 min
- Messung aller hinterlegten Positionen der Phase
- Testung der hinterlegten Phasen der jeweiligen Sequence (analoges Vorgehen)
- Stopbefehl von hteScreen nach der letzten Phase

Nach jeder Sequence erfolgte ein Ausheizen der GC-Säulen sowie die Säuberung aller Leitungen zum Gaschromatographen und dem Nachverbrenner.

3.1.4. Konditionierungsphase

Vor dem Beginn der eigentlichen Katalysatortests mit Variation der o-Xylol-, Sauerstoff- und Wasserkonzentrationen wurden die einzelnen Katalysatorplates zunächst konditioniert. Anschließend erfolgte die Testung der Aktivmassen.

Da verschiedene Anfahrprogramme mit unterschiedlichen Sauerstoff- bzw. o-Xylol-Konzentrationen und Temperaturen einen hohen Einfluss auf die Selektivität und die Aktivität der Aktivmassen haben, wurde versucht durch Variation des Konditionierungsprogramms die Aktivität und o-Tolylaldehyd-Selektivität zu optimieren.

Anhand der Ergebnisse (Kapitel 4.2.6) wurde das Konditionierungsprogramm mit einem Sauerstoffgehalt von 17 Vol.%, 300 °C und schrittweiser Erhöhung der o-Xylol-Konzentration von 0.2 auf 1 Vol.% als Standardkonditionierungsprogramm festgelegt.

3.1.5. Online-Analytik

3.1.5.1. Aufbau und Art des verwendeten Gaschromatographen

Die Analyse der einzelnen Produktgasströme erfolgte online über einen an den Reaktor angeschlossenen Gaschromatographen HP6890 der Firma Agilent. Als Detektoren standen dabei ein Flammenionisationsdetektor (FID) mit Methanizer und ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) zur Verfügung. Die eigentliche Probenentnahme erfolgte, wie bereits zuvor erwähnt, vollautomatisch über eine beheizte, auf einer frei beweglichen Achse montierte Kapillare mit Nadelspitze an der Unterseite des Reaktors. Dabei sorgte eine über ein Reco-Ventil steuerbare Membranpumpe für einen konstanten Gasfluss durch den Gaschromatographen. Durch einen angeschlossener Heißgasflussmesser wurde während der Reaktion der Gasstrom aufgrund der Wärmeleitfähigkeit angezeigt und konnte über ein Reco-Ventil reguliert werden. Die Steuerung des Produktgasstromes im Inneren des Gaschromatographen erfolgte über drei auf 300 °C beheizte 6-Wegedosierventile (Valco Valves) der Firma Vici AG International (Valco Valves V1, V2 und V3) sowie die Trennung der Komponenten über zwei Trennsäulen-

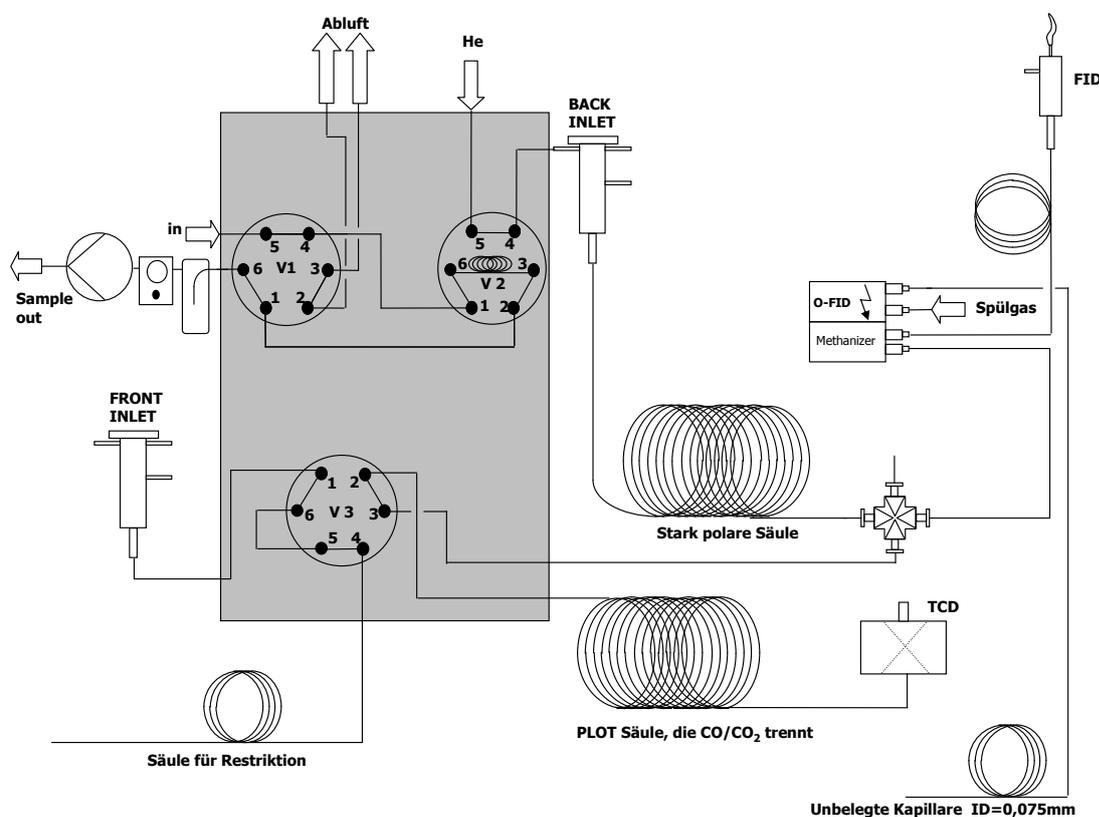


Abbildung 3.4.: Gaslaufplan des Gaschromatographen.

len (Abbildung 3.4). Das Schaltprogramm der 6-Wegeodosierventile wurde über die Software ChemStation gesteuert. Vor Beginn der eigentlichen Messung wurde das System, speziell die Edelstahlprobenschleife (250 µm), zunächst 10 min mit der gasförmigen Probe gespült und dann die Messung gestartet. Nach Beginn der Messung wurde durch Schalten des ersten und zweiten Ventils der Inhalt der Probenschleife mit Hilfe des Trägergases Helium auf die erste, eine stark polare Säule gespült. Anschließend wurde das System durch Rückschalten von Vici 1 (0.25 min) und 2 (0.5 min) wieder entspannt und die Probenschleife mit der nächsten Probe gespült. Nach Auftrennung der Probe in der Säule wurde der Produktgasstrom 1:1 gesplittet und die eine Hälfte über den angeschlossenen Methanizer geleitet und am Flammenionisationsdetektor (FID) analysiert. Der Methanizer ist in der Lage durch Zugabe von Wasserstoff aus CO und CO₂ Methan herzustellen, welches in der Flamme verbrennt und einen klaren Peak liefert. Die zweite Hälfte des Produktgasstroms wurde auf die zweite Säule, eine PLOT-Säule, aufgegeben, die es ermöglicht Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid zu trennen. Durch Schalten des dritten Vici nach 1.3 min wurden alle Komponenten größer C₂ abgetrennt und die restlichen Komponenten auf der Säule in den Abgasstrom gespült. Produkte mit einer Kohlenstoffanzahl unter bzw. gleich C₂ wurden im Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD/TCD) analysiert. Um die Auswirkungen von Totvolumen zu vermeiden und Peakverbreiterungen vorzubeugen, werden die Gase in den Detektoren mit Helium als Makeupgas vermischt. Aus Restriktionszwecken ist noch eine weitere Säule an Vici 3 eingebaut.

3.1.5.2. Anpassen der GC-Methode

Da das Hauptaugenmerk der Experimente auf der Identifizierung der beiden Teiloxigenate o-Tolylaldehyd und o-Phthaldialdehyd lag, wurden die Säulen und die GC Methode so gewählt, dass in einem möglichst kurzen Programm die Zielsubstanzen o-Tolylaldehyd und o-Phthaldialdehyd sowie die Nebenprodukte CO₂, CO und das Edukt o-Xylol identifiziert werden konnten.

Die Starttemperatur des Ofenraumes bei der Injektion betrug 50 °C mit einer Haltezeit von 1.50 min. Anschließend wurde mit einer Heizrampe von 50 $\frac{\text{K}}{\text{min}}$ der Haltepunkt bei 230 °C angefahren, für 3.0 min gehalten und die Messung beendet. Nach dem Abkühlen des Systems auf 50 °C wurde die nächste Messung gestartet. Insgesamt benötigte das Messprogramm 8.1 min und zusätzlich 4 min um wieder auf die Starttemperatur von 50 °C abzukühlen.

3.1.5.3. GC-Programm

Die Aufzeichnung und Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit dem Programm GC ChemStation (Rev. A. 08.01) der Firma Agilent. Mit Hilfe des Programms wurde jede Messung in einer eigenen Datei gespeichert, so dass eine spätere Zuordnung über den Zeitstempel des mitlaufenden Logfiles gewährleistet war und eine Auswertung erfolgen konnte.

3.1.5.4. Kalibrierung des Gaschromatographen

Die Kalibrierung des flüssigen Eduktes o-Xylol erfolgte über den Reaktor. Zu diesem Zweck wurden bei 200 °C Steatitliner angefahren und die GC Rohflächen des Eduktes bei verschiedenen Einstellungen (zwischen 0.5 und 3 Vol.%) bestimmt. Aus den erhaltenen Werten konnten die Retentionszeit des Eduktes und eine Kalibriergerade (Abbildung 3.5 a) erstellt werden, die für die spätere Auswertung in myhte hinterlegt wurden.

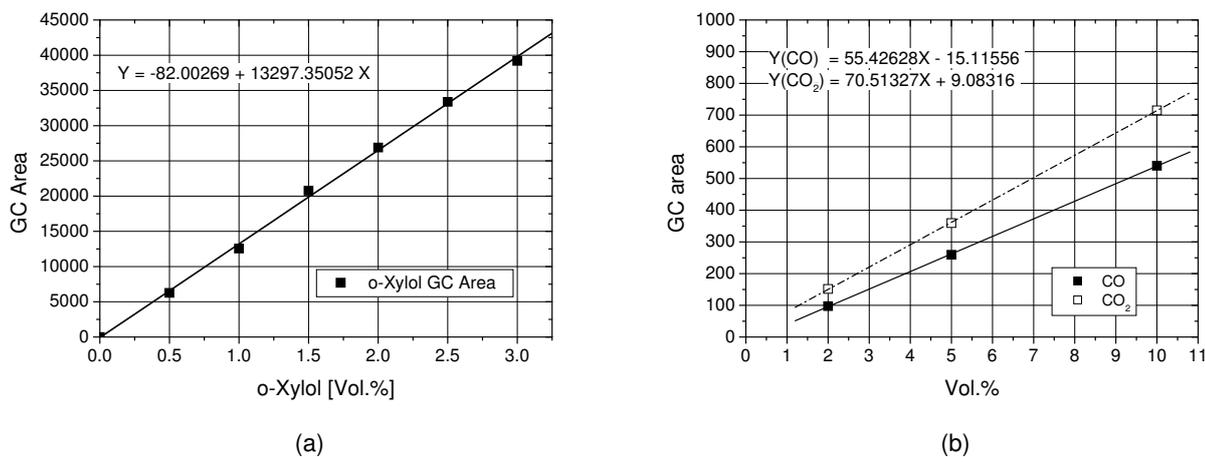


Abbildung 3.5.: a) Kalibrierung des Gaschromatographen mit dem Edukt o-Xylol b) Kalibrierung des Gaschromatographen mit den Totaloxidationsprodukten CO/CO₂.

Für die Identifizierung der verschiedenen Produkte *i* wurden zunächst durch Handinjektion die Retentionszeiten bestimmt und anschließend über Kalibrierlösungen mit verschiedenen Konzentrationsverhältnissen an Produkten, Ethanol und o-Xylol über mehrfache Handinjektion Kalibriergeraden erstellt und Responsefaktoren (RF) bezüglich o-Xylol berechnet.

$$RF_i = \frac{A_i \cdot C_{\text{o-Xylol}}}{A_{\text{o-Xylol}} \cdot C_i} \quad (3.1)$$

Die Kalibrierung von o-Tolylaldehyd erfolgte zusätzlich durch in o-Xylol gelöstes o-Tolylaldehyd, welches über eine HPLC Pumpe und die Verdampfer in den Reaktor befördert wurde. Über eine zum Kalibrieren eingebaute Steatitplate wurde bei verschiedenen Feedeinstellungen die detektierte o-Tolylaldehyd Menge analysiert.

Die Kalibrierung des TCDs und somit der Nebenprodukte Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid erfolgte über eine drei-Punkt-Kalibrierung (Abbildung 3.5.b). Über Kalibriergasflaschen wurden Gasgemische mit definiertem CO/CO₂-Verhältnis über ein Reduzierventil direkt in die Probekapillare des GCs injiziert.

Tabelle 3.1 zeigt eine Übersicht über die Retentionszeiten der verschiedenen Edukte und Produkte sowie den Responsefaktoren.

Tabelle 3.1.: Retentionszeiten der verschiedenen Substanzen.

Substanz	Detektor	Retentionszeit [min]	Responsefaktor
o-Xylol	FID	2.544	1.00
o-Tolylaldehyd	FID	3.961	1.08
Phthaldialdehyd	FID	4.940	0.64
CO	TCD	3.084	
CO ₂	TCD	4.451	

3.1.5.5. Auswertung der Chromatogramme

Die Auswertung der Chromatogramme des Gaschromatographen erfolgt über ein Perl script, welches die GC Rohflächen aus den aufgezeichneten Daten der Software ChemStation ausliest, diese über Retentionszeiten den jeweiligen Produkten zuordnet und durch die hinterlegten Kalibrierdaten die Rohflächen in Vol.% umrechnet. Durch die in jeder Plate eingebauten Steatitliner war die Bestimmung der tatsächlichen an den Katalysatoren ankommende Menge Edukt abzüglich eventueller Blindaktivität möglich. Der daraus gebildete Mittelwert wird als Input $n_{i,0}$ bezeichnet. Mit Hilfe dieses Wertes und den erhaltenen Rohflächen der Produkte lassen sich Umsatz (X) sowie Ausbeuten (Y_j) und Selektivitäten (S_j) der verschiedenen Produkte j berechnen. Die grafische Darstellung der Ergebnisse erfolgte über ein Excel-Template.

Die folgenden Reaktionsgleichungen beschreiben die für die betrachtete Oxidation von o-Xylol zu Grunde gelegten möglichen Reaktionen, die die Basis der Bilanzierung bilden:

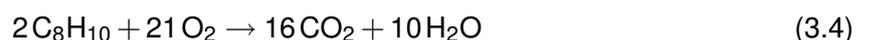
- Partialoxidation von o-Xylol zu o-Tolylaldehyd:



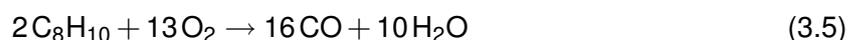
- Partialoxidation von o-Xylol zu o-Phthaldialdehyd:



- Totaloxidation von o-Xylol zu CO₂ und Wasser:



- Totaloxidation von o-Xylol zu CO und Wasser:



Umsatz

Die Berechnung des Umsatzes erfolgt aus der Menge o-Xylol vor der Reaktion $n_{i,0}$ und der nach der Reaktion noch vorhanden Menge o-Xylol n_i .

$$X = \frac{(n_{i,0} - n_i)}{n_{i,0}} \cdot 100\% \quad (3.6)$$

Ausbeute

Die Ausbeute eines Produktes j zu einem bestimmten Zeitpunkt ergibt sich aus dem Quotienten der gebildeten Menge Produkt j (bzw. der Differenz zwischen der Menge gebildetem Produkt j und der zum Zeitpunkt 0 vorliegenden Menge des Produktes j) und der eingesetzten Menge o-Xylol $n_{i,0}$. v_k und v_P stellen dabei stöchiometrische Faktoren dar.

$$Y = \frac{n_j - n_{j,0}}{n_{i,0}} \cdot \frac{|v_k|}{v_P} \cdot 100\% \quad (3.7)$$

Selektivität

Die Selektivitäten der jeweiligen Produkte j ergeben sich aus dem Quotienten der Ausbeute des jeweiligen Produktes j und dem Umsatz X .

$$S_j = \frac{Y_j}{X} \cdot 100\% \quad (3.8)$$

Raum-Zeit-Ausbeute (RZA)

Quotient aus Massenstrom an Schlüsselkomponente und Reaktorvolumen. Oft wird für das Reaktorvolumen die Katalysatormasse eingesetzt (Einheit: $(\text{mol l}^{-1} \text{ h}^{-1})$).

$$\text{RZA} = \frac{m_k}{V_k} \quad (3.9)$$

Reaktorbelastung (Space Velocity)

Quotient aus in den Reaktor geleitetem Volumenstrom und Reaktorvolumen (Einheit: $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

$$\text{SV} = \frac{V_0}{V_R} \quad (3.10)$$

Kohlenstoffbilanz

Da die GC Messmethode speziell auf den Nachweis von o-TA und o-PDA angepasst wurde, war durch die Wahl der Säule und die vorgenommenen Kalibrierungen ein Nachweis weiterer potentieller Nebenprodukte wie o-Tolylsäure, Phthalid, Phthalsäure, PSA oder o-Tolylalkohol im GC nicht mehr möglich. Um über die entstandene Menge Nebenprodukte dennoch Informationen zu erhalten wurde für jede Messung eine Kohlenstoffbilanz aufgestellt, die durch die potentiell in die Anlage gefahrene Menge Kohlenstoff, in Form von o-Xylol (KW_{in}) und der im GC nachweisbaren Menge Kohlenstoff, in Form von o-Xylol (KW_{out}), o-TA, o-PDA, CO und CO₂ berechnet wurde. Die erhaltene Differenz an Kohlenstoff wird im vorliegenden Fall als weitere Wertprodukte der C8 Fraktion interpretiert.

$$\begin{aligned} \text{C-Balance} &= \frac{C_{out}}{KW_{in} \cdot 8} \\ \text{C-Balance} &= \frac{CO_{out} + CO_{2out} + 8 \cdot KW_{out} + 8 \cdot o-TA_{out} + 8 \cdot o-PDA}{KW_{in} \cdot 8} \end{aligned} \quad (3.11)$$

3.1.5.6. myhte Datenbank

Die aus den GC Daten ausgelesenen Rohflächen wurden simultan zu der Excelauswertung in einer Datenbank namens myhte ausgewertet, graphisch dargestellt und gespeichert.

3.2. Charakterisierung der Aktivmassen und Trägermaterialien

Feuchtebestimmung

Die Feuchtebestimmung der Aktivmassen nach der Synthese bzw. nach der Kalzinierung wurde mit einem Feuchtebestimmungsgerät der Firma Sartorius durchgeführt. Dabei wurde jeweils der Feuchtegehalt von 0.5 g Katalysator bestimmt.

Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Festlegung der genauen Kalzinierungsendtemperaturen der verschiedenen Precursoren erfolgte durch dynamische Differenzkalorimetrie an Luft und/oder Stickstoff in einem Temperaturbereich bis 600 °C. Für die Messungen wurde ein Kalorimeter der Firma TA Instruments (DSC2920 mit Autosampler) und die Software Thermal Advantage Instrument Control 1.1 A verwendet.

In der dynamischen Differenzkalorimetrie wird durch Bestimmung von auftretenden Wärmestromdifferenzen zwischen einer Probe und einer Referenzprobe (jeweils in Bezug auf den Ofen) während eines kontrollierten Temperaturprogramms diese als Funktion der Zeit oder der Temperatur aufgezeichnet. Dabei können sowohl physikalische als auch chemische Vorgänge wie beispielsweise Schmelzen, Glasübergänge, Zersetzung oder Oxidation untersucht werden.

Bei der experimentellen Durchführung kommen zwei Messverfahren zur Anwendung, wobei die Katalysatoren der vorliegenden Arbeit mit dynamischer Wärmestromdifferenzkalorimetrie untersucht wurden:

- **Dynamische Leistungskompensationskalorimetrie** (Power compensating DSC) Die Probe und die Referenzprobe befinden sich in thermisch isolierten Öfen und werden beide einem Temperaturprogramm unterworfen. Die Regelung der beiden Öfen ist so gesteuert, dass auf beiden Seiten die gleiche Temperatur herrscht. Die Auswertung erfolgt durch Aufzeichnung der dafür nötigen elektrischen Leistung in Abhängigkeit von der Temperatur.
- **Dynamische Wärmestromdifferenzkalorimetrie** (Heat Flux DSC) Probe und Referenzprobe werden einem Temperatur-Zeit-Programm unterworfen und die Differenz des Wärmestroms

(Enthalpie) der Probe in Bezug auf die Referenzprobe bzw. den Ofen bestimmt (Scheibenmesssystem). Erfolgt eine Veränderung der Probe durch beispielsweise Schmelzen oder Verdampfen ändert sich die Wärmestromdifferenz (proportional zur Temperatur). Durch Auftragung und Integration der Wärmestromdifferenzkurve gegen die Zeit kann die Enthalpieänderung berechnet werden.

Bestimmung des Glühverlustes (Loss on ignition)

Die Bestimmung des Glühverlustes (LOI) erfolgte durch Erhitzen des Trägers auf 600 °C für 1 h in einer Mikrowelle der Firma CEM. Die Differenz der Ein- und Auswaage gibt den Glühverlust an.

Röntgenstrukturdiffraktometrie

Röntgenstrukturdiffraktometrie ist heutzutage eine der meistverwendeten Methoden, um die geometrischen Strukturen von Feststoffen in allen Synthesestufen zu charakterisieren. Für die Untersuchung wurden die pulverförmigen Katalysatoren fein gemörsert und mit Hilfe von monochromatischer Röntgenstrahlung charakteristische Beugungsmuster unter Verwendung eines Detektors in Abhängigkeit des Streuwinkels erzeugt. In der pulverförmigen Probe liegen kristalline Teilchen räumlich ungeordnet vor, so dass Beugungen der Röntgenstrahlen an einer Vielzahl von unterschiedlichen Netzebenen (= ebene, parallele Schichten von Atomen oder Molekülen) erfolgen und detektiert werden können. Die Bragg Gleichung (Gleichung 3.12) beschreibt dabei die Abhängigkeit des Beugungswinkels θ (Winkel zur Netzebene) vom Netzebenenabstand d und der eingestrahelten Wellenlänge λ . n stellt eine natürliche Zahl dar.

Für die Aufnahme der Röntgendiffraktogramme wurde mit einem Röntgendiffraktometer der Firma Bruker AXS (D8 Discover / GADDS (General Area Detector Diffraction System)) unter Verwendung von $\text{CuK}_{\alpha 1}$ mit einer Wellenlänge von 1.540598 nm gearbeitet. Als Detektor wurde ein HI-STAR Area Detector verwendet.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (3.12)$$

Linienverbreiterungen, verursacht durch Nanokristalle und defektreiche Phasen erschweren die Auswertung. Durch Analyse des Peakprofils, speziell der FWHM (Full Width at Half Maximum, Einheit ° θ), kann man basierend auf der Scherrer Gleichung Rückschlüsse auf die Kristallgröße ziehen, wobei K die Kristallform, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, D die Kristallgröße, θ den Braggwinkel darstellen.

$$\text{FWHM} = \frac{K\lambda \cdot 57.3}{D \cos\theta} \quad (3.13)$$

Die qualitative Auswertung der erhaltenen Diffraktogramme erfolgte durch Vergleich der erhaltenen Reflexpositionen bzw. Reflexintensitäten mit Spektren einer Datenbank (ICDD; früher ASTM, JCPDS) bzw. dem Vergleich untereinander.

Oberflächenbestimmung mit der BET Methode

Die Oberfläche der Aktivmassen wurde über eine 5-Punkt BET-Oberflächenmessung auf einem Gerät der Firma Micromeritics bestimmt (Brunauer, Emmett, Teller). Für die Bestimmung der spezifischen Probenoberfläche wird die Probe zunächst bei 150 °C für 30 min konditioniert. Anschließend wird die Probe durch flüssigen Stickstoff auf -196 °C abgekühlt und eine definierte Menge von gasförmigem Stickstoff in den Probenraum dosiert. Mit Hilfe der adsorbierten Menge an Stickstoffmolekülen wird unter Anwendung der BET Gleichung die Menge Adsorbat (adsorbierte Phase) auf der Probenoberfläche durch den Quotienten der Oberfläche und der Masse bestimmt.

Rastertunnelmikroskopie

Die Untersuchung der Aktivmassen im Rastertunnelmikroskop erfolgte an der Universität Karlsruhe mit einem SmartSEM der Firma ZEISS.

Simultane thermische Analyse (STA)

Die simultane thermische Analyse stellt eine Kombination aus TG (Thermische Gravimetrie) und DTA (Differenzthermoanalyse) dar. Durch Anwendung dieser Methode kann simultan die Messung von Temperatureffekten (DTA) und Massenänderungen (TG) verfolgt werden. Damit sind Rückschlüsse auf die Art der ablaufenden Reaktionen möglich. Des Weiteren lassen sich thermische Umwandlungen charakterisieren und Phasendiagramme aufstellen.

Die Aufzeichnung der Massenänderungen einer Probe erfolgt in der thermischen Gravimetrie als Funktion der Temperatur oder der Zeit. Die Massenänderung wird durch Wechselwirkung der Probe mit ihrer Umgebung hervorgerufen.

In der Differenzthermoanalyse werden eine Probe und eine Vergleichsprobe einem Temperaturprogramm unterworfen und die Temperaturdifferenz bestimmt. Treten physikalische Umwandlungen oder exotherme bzw. endotherme Reaktionen auf, so ändert sich der Wärmestrom zwischen Ofen und Probe. Im Gegensatz zur Dynamischen Differenzkalorimetrie, die eine Weiterentwicklung der DTA darstellt, wird bei der Differenzthermoanalyse lediglich die Temperaturdifferenz und nicht die umgesetzte Wärmemenge bestimmt.

Die simultane thermische Analyse der Proben erfolgte auf einem Gerät der Firma NETZSCH STA 409 CD.

3.3. Benennung der Aktivmassen

Die Benennung der Aktivmassen gliedert sich in vier Teile:

- Projektnummer: OR000151 (neu) oder P3700 (alt)
- Bibliothek: _00X_ (X = positive Zahl zwischen 1-120)

- Präfix: das Präfix gibt den Bearbeitungsgrad oder die Bearbeitungsart der Aktivmasse an. PRC (Precipitation), CAL (Kalzinierung), IMP (Imprägnierung); REF (Hydrothermale Synthese)
- Nummer: Nummer der Aktivmasse im betrachteten Bearbeitungsschritt
- -X: Zusatz, der die Katalysatoren als Ausbau (aus den Linern ausgebaute Katalysatoren nach den Test im Reaktor) kennzeichnet, wobei X eine positive ganze Zahl darstellt

Die Probenbezeichnung OR000151_001_PRC001 entspricht demnach der ersten Fällung (PRC) in der ersten Bibliothek des Projektes OR000151. Im Allgemeinen gilt die Reihenfolge aus der Fällung des Katalysators (PRC) wird durch im nächsten Arbeitsschritt durch Kalzinieren die Aktivmasse CAL mit der gleichen Probennummer und aus diesem im nächsten Schritt durch Imprägnierung mehrerer IMPs mit unterschiedlichen Probennummern. Die bereits im Reaktor getesteten Katalysatoren werden mit dem Zusatz -X gekennzeichnet. OR000151_002_CAL001-1 stellt beispielsweise den ersten Reaktorausbau der ersten kalzinierten Probe der zweiten Bibliothek dar.

3.4. Katalysatorsynthese

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden ca. 1500 Katalysatorsysteme für die Umsetzung von o-Xylol zu o-Tolylaldehyd geplant, synthetisiert, kalziniert und auf ihre Aktivität (gemessen am Umsatz) und Selektivität im Reaktor untersucht. Dabei wurde mit Träger- und Vollkatalysatoren gearbeitet, die an Luft und/oder unter Stickstoff in ihre aktive Form überführt wurden.

In den ersten Versuchsreihen wurde auf literaturbekannte heteropolysäurehaltige Katalysatorsysteme zurückgegriffen, die dann modifiziert wurden. Die verwendeten Systeme sind wackerähnlichen Systemen nachempfunden, die eine hohe Acidität aufweisen und in der Lage sind CH Bindungen zu aktivieren.^[122–125] Zielprodukt war hierbei primär o-Tolylaldehyd, da dieses leicht bei der Gasphasenoxidation in gasförmigem Zustand zu halten ist. Die eigentliche Wackerreaktion, die Oxidation von Ethen zu Acetaldehyd (Wacker-Hoechst Prozess) unter Verwendung eines PdCl₂/CuCl₂ Katalysatorsystems setzt sich aus zwei elementaren Schritten zusammen. Im ersten Schritt wird Ethen in wässriger Lösung von PdCl₂ reduziert und Acetaldehyd und Pd(0) gebildet. Pd(0) wird anschließend durch wässriges CuCl₂ wieder in seinen ursprünglichen Oxidationszustand reoxidiert. Im zweiten Reaktionsschritt erfolgt die Reoxidation von CuCl zu CuCl₂ in wässriger Salzsäure mit Hilfe von Luftsauerstoff. Im Gegensatz zu dem beschriebenen traditionellen Wackersystem wurden die im Rahmen der Arbeit verwendeten wackerähnlichen Katalysatorsysteme heterogenisiert und setzten sich aus einem Träger, einer Heteropolysäure des Keggingtyps und einem redoxaktiven Metall zusammen.^[122–125] Die Reoxidationsgeschwindigkeit der wackerähnlichen Katalysatorsysteme während der Reaktion ist nicht nur von der Art der verwendeten Heteropolysäure, sondern auch von der Temperatur und der Feedzusammensetzung abhängig. Das Heteropolyanion übernimmt dabei die Funktion des Cu(II) in der Oxidationsreaktion. Palladiumsalze von Heteropolysäuren wurden bereits erfolgreich in der Oxidation von Alkenen getestet.^[123] Heterogenisierte Wackersysteme bieten sich vor allem deshalb als Katalysatorsysteme an, da sich das Palladiumzentrum und die Redoxkomponente in direkter Umgebung

befinden und dadurch der Elektronentransfer zur Heteropolysäure erleichtert wird. Der Einsatz von anionen Heteropolyanionen anstatt Chlorid bringt darüberhinaus den Vorteil, dass kein Chlorid in der Reaktion (speziell in der Wackerreaktion) vorhanden ist, dementsprechend keine chlorierten Nebenprodukte gebildet werden und die Korrosion des Systems deutlich erniedrigt wird.

Basierend auf den experimentellen Ergebnissen der heteropolysäurehaltigen Trägerkatalysatorsysteme wurden weitere Katalysatoren als Vollkatalysatoren, bestehend aus zwei oder mehr Elementen, synthetisiert und getestet. Als Grundlage wurde dabei zunächst auf literaturbekannte Kupfermolybdate zurückgegriffen und die Synthese in weiteren Bibliotheken anschließend auf Katalysatoren mit verschiedenen Kupfer-Molybdän-Verhältnissen ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.9}$ - $\text{Cu}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}$) und ternäre Systeme ausgeweitet. Dabei wurde auf die Synthesemethode, die Kalzinierungsbedingungen und die Einflüsse während der Reaktion genauer eingegangen.

Die genauen Zusammensetzungen und Kalzinierungstemperaturen der verwendeten Aktivmassen werden im Anhang detailliert beschrieben (Anhang A).

3.4.1. Heteropolysäurehaltige Katalysatorsysteme: Trägerkatalysatoren

Tabelle 3.2.: Überblick über die ersten synthetisierten Bibliotheken basierend auf Trägerkatalysatoren. Eine Aktivmasse besteht dabei zu 50 wt.% aus Träger und zu 50 wt.% aus HPA + Metalloxid.

Bibliothek (HPA)	Träger	Beladung	Dotiermetalle
P3700_005_IMP001-023 ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$)	Silicaträger	0.5 Mol%	Li, Cs, V, Cr, Mn, Fe, Co
P3700_006_IMP001-023 ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)		0.5 Mol%	Co, Cu, Ag, Pd, Sn, Sb, Bi
P3700_007_IMP001-023 ($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$)		0.001 Mol%	Pd
P3700_008_IMP001-023 ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$)		0.01 Mol%	Pd
		1.5 Mol%	V, Fe, Cu, Pd
		3.5 Mol%	V, Fe, Cu, Pd

Die auf heteropolysäurehaltigen Katalysatorsystemen basierenden Aktivmassen setzten sich aus einem modifizierten Aerosil 150 von Degussa (hydrophile, pyrogene Kieselsäure) als Träger, einer Heteropolysäure des Keggin Typs ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ und $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) und einem weiteren redoxaktiven Metall zusammen.^[84;122;123] Bei nichtpolaren Edukten, wie dem hier eingesetzten o-Xylol, findet die Reaktion allerdings nur an der Oberfläche und nicht in der "pseudo liquid" Phase statt.^[79] Insgesamt wurden vier Bibliotheken bestehend aus jeweils 23 Katalysatorsystemen synthetisiert, in denen innerhalb der einzelnen Bibliotheken Heteropolysäure, Metall und Metallgehalt variiert wurden (Tabelle 3.2).

3.4.1.1. Trägersynthese

Als Trägermaterial für die heteropolysäurehaltigen Katalysatorsysteme wurde ein Siliciumoxid verwendet, da sich dieses neben Aktivkohle und anderen neutralen oder sauren Trägern für viele heteropolysäurehaltige Katalysatoren als geeignetes Trägermaterial erwiesen hat.^[79] Da Heteropolysäuren in der Regel eine geringe spezifische Oberfläche aufweisen spielt der Träger eine entscheidende Rolle



Abbildung 3.6.: Drehrohr der Firma Nabertherm für die Kalzinierung des Siliciumdioxidträgers. Die Kalzinierung erfolgte bei 400 °C und einer Verweilzeit von 10 min.

bei Struktur, Stabilität und den katalytischen Eigenschaften.^[17]

Um einen Träger aus reinem Kieselgel mit großer spezifischer Oberfläche zu erhalten wurde 1 kg Aerosil 150 von Degussa (Oberfläche von $150 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$) portionsweise mit 2.5 l 1 M Ammoniumhydroxidlösung unter Rühren versetzt, und die entstandene Suspension in flachen Petrischalen 15 h im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde gebrochen, in eine Fraktion zwischen 500 µm und 1000 µm gesiebt und durch DSC zwischen 0 und 600 °C an Luft analysiert. Die Kalzinierung des Trägers erfolgte in einem Drehrohr der Firma Nabertherm bei 400 °C und einer Verweilzeit von 10 min (Abbildung 3.6). Die zuvor durchgeführte DSC Messung zeigte, dass sich ab 400 °C kein Rückstände von Ammoniumhydroxid mehr auf der Oberfläche des Trägers befindet. Nach der Kalzinierung wurde durch BET-Messung die Oberfläche der Probe bestimmt.

3.4.1.2. Analytische Untersuchung des Trägermaterials

Der für die heteropolysäurehaltigen Trägerkatalysatoren verwendete Silicaträger wurde laut DSC Ergebnis im Drehrohr kalziniert und anschließend die spezifische Oberfläche (BET), der LOI (Glühverlust) und die Wasseraufnahme bestimmt (Tabelle 3.3), sowie der Träger elektronenmikroskopisch untersucht (Abbildung 3.7). Der behandelte Silicaträger zeigte nach dem Anlaugen mit Ammonium-

Tabelle 3.3.: Charakterisierung des verwendeten Silicaträgers.

Charakterisierungsmethode	Träger
BET	$132.9 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$
LOI	4.03 %
Wasseraufnahme	5400 µl

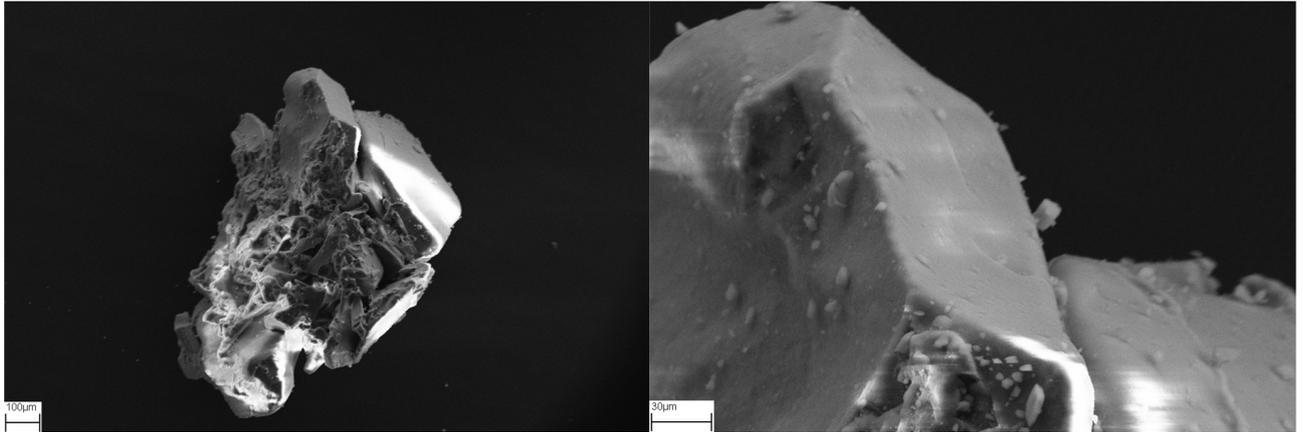


Abbildung 3.7.: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der TU Karlsruhe des angelagten Silicaträgers.

hydroxid und dem Kalzinieren eine geringfügig kleinere Oberfläche von $133 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ als das unbehandelte Aerosil mit $150 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$. Die Wasseraufnahme von $5400 \mu\text{l}$ für 1 g Träger wurde durch schrittweise Tränkung auf einem Schüttler ermittelt. Der ermittelte LOI beträgt 4.03 %.

3.4.1.3. Imprägnierung des Trägers

Die Imprägnierung des Trägers erfolgte durch die incipient wetness Methode. Dabei wurde zunächst die maximale Wasseraufnahme des Trägers von $5400 \mu\text{l}$ sowie der LOI von 4.03 % bestimmt und anhand dieser die benötigten Mengen an wässrigen Heteropolysäure- und wässrigen Metallsalzlösungen für die Imprägnierung berechnet (Tabelle 3.2).

Für die Imprägnierung wurde der Träger in Porzellanschalen auf einem Schüttler vorgelegt und per Hand bzw. über einen MultiProbe II der Firma PerkinElmer auf einem Punkt imprägniert. Hierfür wurde auf eine zweistufige Tränkung zurückgegriffen, bei der im ersten Schritt zunächst die verschiedenen Heteropolysäuren ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$; $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$; $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$; $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) aufgetragen und 30 min auf dem Schüttler und 2 h im Trockenschrank getrocknet wurden. Anschließend wurden in einem zweiten Tränkschritt die Metallsalzlösungen imprägniert. Jeder Katalysator bestand dabei aus 50 wt.% Träger und 50 wt.% Beladung (Heteropolysäure und Metall). Aufgrund der teilweise schlechten Löslichkeit der HPA in hoher Molarität wurden bei einigen Proben die wässrigen HPA-Lösungen in mehreren Schritten aufgetragen, um die nötige Beladung zu erreichen. Zwischen den einzelnen Tränkschritten wurde jeweils 2 h bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Die erhaltenen Katalysatoren wurden über Nacht im Trockenschrank bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet, auf eine Fraktion zwischen $500\text{-}1000 \mu\text{m}$ klassiert, um eventuell während des Tränkens und Trocknens angefallene Kleinstpartikel zu entfernen, und anschließend im Reaktor getestet.

Die Reproduzierbarkeit des Herstellungsverweges der Trägerkatalysatoren wurde durch mehrmalige Synthese des Trägers mit identischen experimentellen und analytischen Ergebnissen bestätigt.

3.5. Katalysatorsynthese: Vollkatalysatoren

Aufbauend auf den experimentellen Ergebnissen der heteropolysäurehaltigen Katalysatorsysteme, in denen sich vor allem Kupfer in Kombination mit molybdänhaltigen HPAs als ausbeutesteigernd zeigte, wurden literaturbekannte Vollkatalysatoren basierend auf Kupfer und Molybdän geplant, synthetisiert und getestet (Tabelle 3.4).^[112–115;126–131] Die in der Literatur beschriebenen Aktivmassen CuMoO_4 und $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ wurden bereits als Katalysatoren für die Selektivoxidation von Methanol zu Formaldehyd erprobt.^[128]

Tabelle 3.4.: Überblick über literaturbekannte Kupfermolybdate.^[112–115;126–131]

Oxid	Molares Metallverhältnis	Abkürzung	JCPDS
$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	$\text{Cu}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}$	Cu_3Mo_2	70-2493
$\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$	$\text{Cu}_{0.44}\text{Mo}_{0.56}$	Cu_4Mo_4	39-0181
$\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{O}_{20}$	$\text{Cu}_{0.4}\text{Mo}_{0.6}$	Cu_4Mo_6	78-0380
$\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$	$\text{Cu}_{0.545}\text{Mo}_{0.455}$	Cu_6Mo_5	40-0865

Die synthetisierten Katalysatoren wurden zum einen unimprägniert und zum anderen in imprägnierter Form im Reaktor analysiert. Dabei wurde der Einfluss von Zusammensetzung, Herstellungsmethode und Kalzinierungsbedingungen der Kupfermolybdate auf die Reaktion mit *o*-Xylol zu partiell oxidierten Zwischenprodukten untersucht und charakterisiert. Zum Vergleich wurden zusätzlich Trägerkatalysatoren basierend auf mit Kupfer und Molybdän imprägniertem Steatit der Fraktion 500-1000 μm durch Tränkung und Kalzinierung hergestellt. In weiteren synthetisierten und untersuchten Bibliotheken wurde Kupfer und Molybdän teilweise durch weitere Elemente wie Nb, W, Bi, V, Fe, P, Sb und

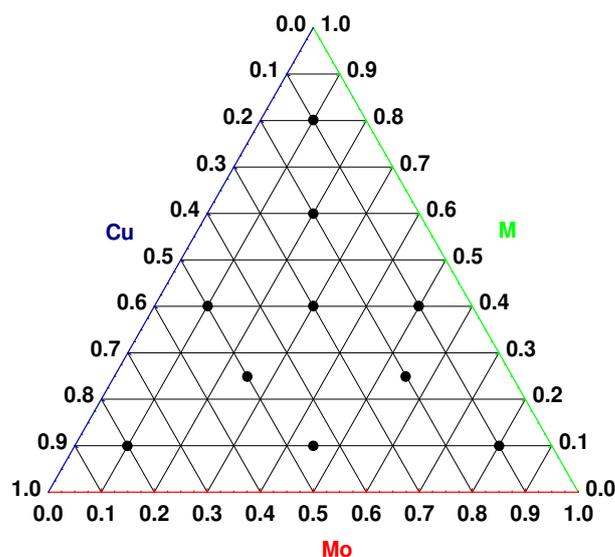


Abbildung 3.8.: Zusammensetzung der ternären Oxidsysteme basierend auf Kupfer, Molybdän und einem weiteren Element

Ag substituiert. Die verwendeten Elemente waren zum einen bereits erfolgreich für die heteropolysäurehaltigen Aktivmassen bezüglich der Oxidation von o-Xylol zu o-Tolylaldehyd identifiziert, und zum anderen als Dotiermetalle für die V_2O_5 Katalysatoren getestet worden. Die Substitution wurde über ein ternäres Diagramm (Dreikomponentensystem) geplant, so dass der Einfluss der einzelnen Metalle auf die Struktur sowie das Reaktionsverhalten der Kupfermolybdate untersucht werden konnte (Abbildung 3.8). Die einzelnen Punkte des ternären Diagramms entsprechen dabei verschiedenen molaren Zusammensetzungen der ternären Oxide, die unterschiedliche Eigenschaften bezüglich Aktivität, Selektivität und Produktspektrum zeigen können. Aus diesem Grund ist es nötig die möglichen Aktivmassen systematisch zu untersuchen und dabei das gesamte ternäre Diagramm flächendeckend abzurastern. Hierbei ermöglicht es die Hochdurchsatzforschung mit einer limitierten Anzahl an Synthesen und experimentellen Tests die maximale Anzahl an Informationen zu erhalten.

Die eingesetzten Eduktmengen und Kalzinierungstemperaturen werden im Anhang A und B beschrieben.

3.5.1. Synthese von Vollkatalysatoren basierend auf Kupfer und Molybdän

Die Synthese der Aktivmassen bestehend aus Kupfer und Molybdän erfolgte durch Gefrier- und Sprühtrocknung mit anschließender Kalzinierung sowie über hydrothermale Synthese. Die Zusammensetzungen der Aktivmassen basierte dabei zunächst wie bereits erwähnt auf den Stöchiometrien literaturbekannter Kupfermolybdate (Tabelle 3.4) und wurde anschließend auf weitere Stöchiometrien ($Cu_{0.1}Mo_{0.9}$ - $Cu_{0.9}Mo_{0.1}$) ausgeweitet (Tabelle 3.5).

Lediglich in zwei der in der JCPDS Datenbank bekannten Aktivmassen ($CuMoO_4$, $Cu_3Mo_2O_9$) liegt

Tabelle 3.5.: Überblick über synthetisierte Vollkatalysatoren basierend auf Kupfer und Molybdän.

Bezeichnung	Oxid	Molares Metallverhältnis	JCPDS
P3700_019_CAL001-009	$Cu_1Mo_1O_4$	$Cu_{0.5}Mo_{0.5}$	77-0699
P3700_019_CAL019-021	$Cu_3Mo_2O_9$	$Cu_{0.6}Mo_{0.4}$	70-2493
P3700_019_CAL040	$Cu_{0.1}Mo_{0.9}O_x$	$Cu_{0.1}Mo_{0.9}$	
P3700_019_CAL041	$Cu_{0.2}Mo_{0.8}O_x$	$Cu_{0.2}Mo_{0.8}$	
P3700_019_CAL042	$Cu_{0.3}Mo_{0.7}O_x$	$Cu_{0.3}Mo_{0.7}$	
P3700_019_CAL043	$Cu_{0.4}Mo_{0.6}O_x$	$Cu_{0.4}Mo_{0.6}$	
P3700_019_CAL044	$Cu_{0.5}Mo_{0.5}O_x$	$Cu_{0.5}Mo_{0.5}$	
P3700_019_CAL045	$Cu_{0.6}Mo_{0.4}O_x$	$Cu_{0.6}Mo_{0.4}$	
P3700_019_CAL046	$Cu_{0.7}Mo_{0.3}O_x$	$Cu_{0.7}Mo_{0.3}$	
P3700_019_CAL047	$Cu_{0.8}Mo_{0.2}O_x$	$Cu_{0.8}Mo_{0.2}$	
P3700_019_CAL048	$Cu_{0.9}Mo_{0.1}O_x$	$Cu_{0.9}Mo_{0.1}$	
P3700_022_REF003	$Cu_4Mo_6O_{20}$	$Cu_{0.4}Mo_{0.6}$	78-0380
P3700_022_REF004	$Cu_4Mo_5O_{17}$	$Cu_{0.44}Mo_{0.56}$	39-0181
P3700_022_REF005	$Cu_6Mo_5O_{18}$	$Cu_{0.545}Mo_{0.455}$	40-0865
P3700_022_REF006	$Cu_3Mo_2O_9$	$Cu_{0.6}Mo_{0.4}$	70-2493
P3700_039_REF006	$Cu_1Mo_1O_4$	$Cu_{0.5}Mo_{0.5}$	77-0699

3. Experimenteller Teil

Kupfer in zweiwertiger Form vor, in allen anderen Oxiden einwertig. Aufgrund der Oxidation von Cu(I) zu Cu(II) während der Präparation über Gefriertrocknung konnten die Aktivmassen mit einwertigem Kupfer über diese Synthesemethode nicht erhalten werden. Bei der Synthese der Oxide wurde dabei nicht nach den bekannten Literaturvorschriften gearbeitet, sondern versucht die Aktivmassen über Gefriertrocknung herzustellen. In weiteren Untersuchungen wurden Kupfermolybdate über Gefriertrocknung hergestellt, an Luft kalziniert und mit verschiedenen Elementen (Sb, Bi, Cr, Mo, Re, Co, Ni, Zn, Al, Pb, Ga, B) imprägniert.

Zusätzlich erfolgte simultan die hydrothermale Synthese der literaturbekannten Oxide $\text{Cu}_1\text{Mo}_1\text{O}_4$, $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$, $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{O}_{20}$ und $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ im Autoklav.

Da sich die molaren Zusammensetzungen von Molybdän und Kupfer der literaturbekannten Systeme lediglich in einem Molybdän zu Kupfer Verhältnis zwischen 0.4 : 0.6 und 0.6 : 0.4 bewegten, wurden in weiteren Bibliotheken Oxidsysteme mit einem steigenden molaren Kupfergehalt zwischen 0.1 und 0.9 über Gefriertrocknung synthetisiert (Abbildung 3.9). Diese wurden unter oxidierenden Bedingungen kalziniert und im Reaktor getestet, um die optimale Zusammensetzung für die betrachteten Oxidationsreaktion zu ermitteln.



Abbildung 3.9.: Unkalzinierte Katalysatorproben mit steigendem Kupfergehalt P3700_019_CAL040-048.

3.5.1.1. Synthese von CuMoO_4 über Gefriertrocknung

Für die Synthese der Kupfermolybdate (P3700_019_CAL001-003; CAL019-021; CAL040-048) über Gefriertrocknung (Lyophilisation, Vakuumsublimationstrocknung) wurde die Eduktlösung Ammoniumheptamolybdat (0.25 M) in einem Becherglas vorgelegt und unter Rühren langsam mit 4 M Kupfernitratlösung bei RT versetzt. Die Suspension wurde anschließend mit einer Pipette bzw. bei größeren Mengen über eine Perestaltikpumpe in flüssigen Stickstoff eingetragen und die gefrorenen Partikel in flachen beheizten Metallschalen in einer Gefriertrocknungsapparatur der Firma Christ über 48 h und 2.52 mbar getrocknet. Die Temperatur wurde dabei stufenweise von der Starttemperatur von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Das angewendete Trocknungsverfahren basiert auf der Sublimation von Wasser aus

der zu trocknenden Probe im Vakuum bei Drücken < 10 Pa. Das aus der Probe sublimierte Wasser schlägt sich auf dem eingebauten Kondensator als Eis nieder. Die Dauer der Trocknung ist dabei stark von der Schichtdicke der Probe, dem Feststoffgehalt der Probe, der zugeführten Wärme während der Trocknung und dem eingestellten Druck abhängig.

Nach dem Trocknungsvorgang erfolgte über 16 h eine Nachtrocknung im Trockenschrank bei 80 °C. Die erhaltenen Aktivmassen wurden entweder tablettiert (10 t, 40 mm Presswerkzeug) oder in einem Kompaktor der Firma Powtech kompaktiert und in eine Fraktion von 500 - 1000 μm gesiebt. Von den jeweiligen Fraktionen wurden DSC Analysen zwischen 0 und 600 °C unter Stickstoff und an Luft angefertigt.

3.5.1.2. Synthese von CuMoO_4 in der Wärme unter Rückfluss und Gefriertrocknung

Um einen eventuellen Einfluss auf die Struktur und somit auf den Umsatz von o-Xylol und die Selektivität der Aktivmasse CuMoO_4 (P3700_019_CAL004-006) durch Wärme während der Fällung zu untersuchen, wurde die Eduktlösung Ammoniumheptamolybdat (0.25 M) in einem Einhalskolben bei RT vorgelegt und unter Rühren langsam mit 4 M Kupfernitratlösung versetzt. Die Eduktlösung wurde anschließend 12 h unter Rückfluss erhitzt, abgekühlt und in flüssigen Stickstoff eingetragen. Die weitere Aufarbeitung erfolgte analog Kapitel 3.5.1.1.

3.5.1.3. Synthese von CuMoO_4 über Sprühtrocknung

Für die Synthese der Aktivmasse (P3700_019_CAL006-009) im Sprühtrockner wurde die Eduktlösung Ammoniumheptamolybdat (0.25 M) in einem 5 l Becherglas vorgelegt und langsam mit 4 M Kupfernitratlösung versetzt. Die erhaltene hellblaue Suspension wurde $1:1$ mit destilliertem Wasser vermischt und langsam über eine Peristaltikpumpe in den Sprühtrockner eingetragen (Abbildung 3.10). Dabei wurde die Pumpgeschwindigkeit so reguliert, dass die Turmaustrittstemperatur 120 °C nicht unter-



Abbildung 3.10.: Mobile Minor (TM); Sprühtrockner der Firma GEA Niro für die Trocknung der Kupfermolybdatlösung. Turmeintrittstemperatur: 350 °C; Turmaustrittstemperatur: 120 °C.

schreitet. Der erhaltene feinpulvrige Precursor wurde für 16 h im 80 °C heißen Trockenschrank nachgetrocknet und durch DSC zwischen 0-600 °C an Luft und unter Stickstoff untersucht. Bei dieser Methode wird die zu trocknende Probe/Suspension mittels Perestaltikpumpe und einer Düse fein verteilt von oben in den Trockenraum des Trockenturms eingesprüht und dabei das enthaltene Lösungsmittel durch einen gegen- oder gleichgerichteten Strom heißer Luft bzw. durch die im Trocknungsraum herrschenden Temperaturen verdampft (hohe Verweilzeiten). Die gebildeten Partikel werden in einem Auffanggefäß gesammelt. Durch die Trocknungsbedingungen kann die Partikelgröße und die Porosität der Teilchen beeinflusst werden.^[17]

Aufgrund der teilweise hohen Viskosität der Eduktlösungen wurde lediglich CuMoO₄ durch Sprühtrocknung synthetisiert.

3.5.1.4. Kalzinierung der Kupfermolybdate

Die Kalzinierung der Kupfermolybdate erfolgte anhand der angefertigten DSC Messungen über eine Dreistufenkalzinierung in einem Drehkugelofen der Firma hte AG. Die Verweilzeit bei den verschiedenen Haltepunkten betrug jeweils 2 h bei einer Heizrate von 1 $\frac{K}{min}$. Die Kalzinierung erfolgte entweder an Luft, unter Stickstoff oder unter gemischten Bedingungen, zunächst an Luft und dann unter Stickstoff. Ein Wechsel der Gasatmosphäre erfolgte nach dem ersten Haltepunkt. Während der Kalzinierung wird der nach der Synthese erhaltene Precursor durch Dehydrierung und Kondensationsreaktionen in ein kristallines Metalloxid überführt. Im Precursor enthaltene Komponenten, die in der Lage sind flüchtige Verbindungen zu bilden, können sich dabei zersetzen und es wird beispielsweise NH₃ aus Ammoniumverbindungen, NO_x aus Nitraten oder SO₂ und O₂ aus Sulfaten frei. Bei der Kalzinierung

Tabelle 3.6.: Kalzinierungsprogramm (unter Angabe der Haltepunkte), Gasatmosphäre und Bezeichnungen der JCPDS bekannten Cu_xMo_yO-Oxide und der Oxide mit steigendem Kupfergehalt (Haltezeit 2 h, Heizrate 1 $\frac{K}{min}$).

Bezeichnung	Zusammensetzung	Haltepunkte [°C]	Kalzinierungsatmosphäre (Bezeichnung nach Kalzinierung)
PRC001	Cu ₁ Mo ₁	120/240/330	Luft; N ₂ ; O ₂ /N ₂ (CAL001-3)
PRC002	Cu ₁ Mo ₁	120/250/330	Luft; N ₂ ; O ₂ /N ₂ (CAL004-6)
PRC003	Cu ₁ Mo ₁	120/240/330	Luft; N ₂ ; O ₂ /N ₂ (CAL007-9)
PRC007	Cu ₃ Mo ₂	120/230/330	Luft; N ₂ ; O ₂ /N ₂ (CAL019-21)
P3700_019_	PRC040	Cu _{0,1} Mo _{0,9}	Luft (CAL040)
	PRC041	Cu _{0,2} Mo _{0,8}	Luft (CAL041)
	PRC042	Cu _{0,3} Mo _{0,7}	Luft (CAL042)
	PRC043	Cu _{0,4} Mo _{0,6}	Luft (CAL043)
	PRC044	Cu _{0,5} Mo _{0,5}	Luft (CAL044)
	PRC045	Cu _{0,6} Mo _{0,4}	Luft (CAL045)
	PRC046	Cu _{0,7} Mo _{0,3}	Luft (CAL046)
	PRC047	Cu _{0,8} Mo _{0,2}	Luft (CAL047)
PRC048	Cu _{0,9} Mo _{0,1}	120/240/330	Luft (CAL048)

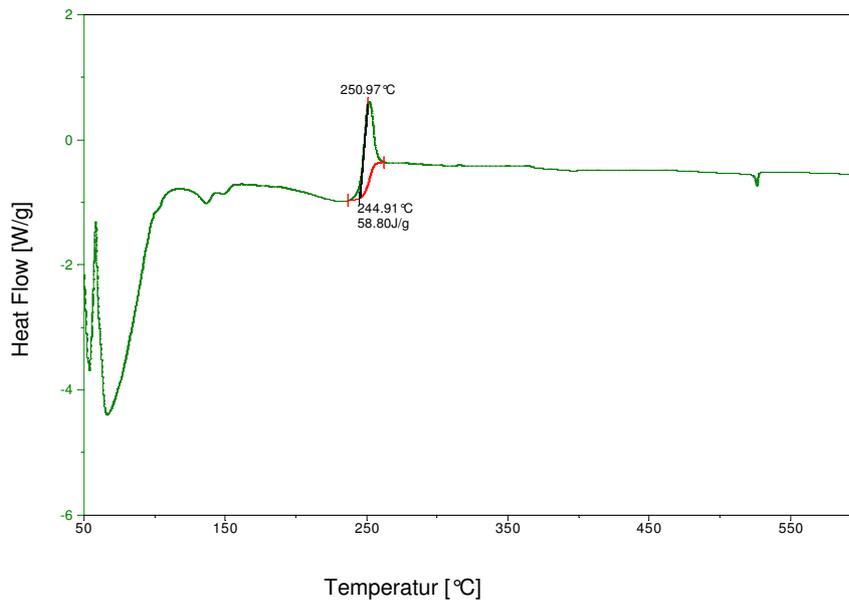


Abbildung 3.11.: DSC Analyse der Aktivmasse CuMoO_4 (P3700_019_CAL002) unter Stickstoff zwischen 50-600 °C.

eines Precursors verändert sich dieser sowohl in seiner Struktur als auch in seiner Morphologie, und zeigt eine Verringerung der Oberfläche, wie auch Veränderungen bezüglich seiner Porosität^[17]. Tabelle 3.6 gibt einen Überblick über die Kalzinierungsprogramme, die verwendete Gasatmosphäre und die Bezeichnung der jeweiligen Kupfermolybdate. Nach der Kalzinierung wurden die Aktivmassen erneut durch Fraktionierung auf eine Partikelgröße von 500-1000 μm gebracht, um eventuell entstandene Kleinstpartikel zu entfernen. Die erhaltenen Aktivmassen wurden im XRD untersucht und die BET Oberflächen bestimmt. Abbildung 3.11 stellt die DSC Analyse der Aktivmasse CuMoO_4 unter Stickstoff zwischen 50-600 °C dar. Die DSC Kurve zeigt bei 250 °C einen exothermen Vorgang, die Bildung des gewünschten Oxides. Bei weiterer Temperaturerhöhung erfolgt keine weitere strukturelle Änderung.

3.5.1.5. Imprägnierung der Kupfermolybdate

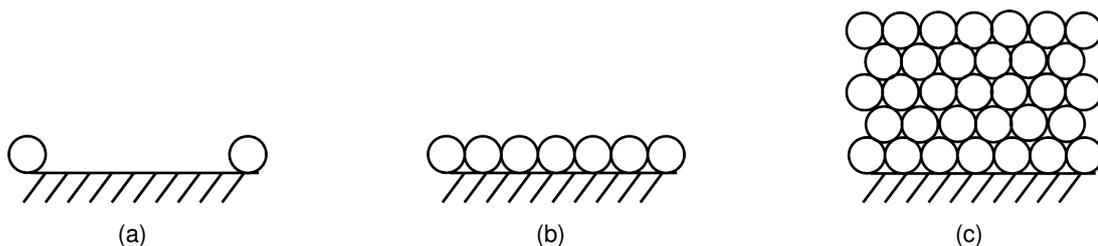


Abbildung 3.12.: Skizze für die durch Imprägnierung und Kalzinierung geplanten Beladungen a) isolierte Zentrenbeladung b) Monolayerbeladung c) Multilayerbeladung. Jede dargestellte Kugel steht für ein gebildetes Metalloxid an der Oberfläche des Katalysators.

3. Experimenteller Teil

Tabelle 3.7.: Imprägnierte Katalysatoren mit einer Monolayer, Multilayer und isolierten Zentren Beladung der Aktivmassen OR000151_052_CAL001 (BET: $7.20 \frac{m^2}{g}$, Wasseraufnahme: $0.525 \frac{ml}{g}$) und OR000151_053_CAL001 (BET: $5.85 \frac{m^2}{g}$, Wasseraufnahme: $0.567 \frac{ml}{g}$).

	Bezeichnung	Tränklösung [Molarität]	Monolayer [wt.%]	Multilayer [wt.%]	isolierte Zentren [wt.%]
OR000151_052_	IMP001-003	Chromnitrat (1 M)	0.288	1.441	0.058
	IMP004-006	Ammoniumhepta- molybdat (0.25 M)	0.488	2.441	0.098
	IMP007-009	Rheniumnitrat (1 M)	0.942	4.709	0.188
	IMP010-012	Cobaltnitrat (3 M)	0.326	1.628	0.065
	IMP013-015	Nickelnitrat (1 M)	0.326	1.630	0.065
	IMP016-018	Zinknitrat (1 M)	0.340	1.698	0.068
	IMP019-021	Aluminiumnitrat (1 M)	0.007	0.033	0.001
	IMP022-024	Bleinitrat (0.5 M)	0.808	4.038	0.162
	IMP025-027	Antimonacetat (1 M)	0.582	2.908	0.116
	IMP028-030	Bismutnitrat (1 M)	0.934	4.669	0.187
	IMP031-033	Galliumnitrat (1 M)	0.395	1.975	0.079
	IMP034-036	Borsäure (0.85 M)	0.088	0.440	0.018
	IMP037-039	Phosphorsäure (5 M)	0.192	0.962	0.038
OR000151_053_	IMP001-003	Chromnitrat (1 M)	0.234	1.171	0.047
	IMP004-006	Ammoniumhepta- molybdat (0.25 M)	0.397	1.983	0.079
	IMP007-009	Rheniumnitrat (1 M)	0.765	3.826	0.153
	IMP010-012	Cobaltnitrat (3 M)	0.265	1.323	0.053
	IMP013-015	Nickelnitrat (1 M)	0.265	1.325	0.053
	IMP016-018	Zinknitrat (1 M)	0.276	1.380	0.055
	IMP019-021	Aluminiumnitrat (1 M)	0.106	0.530	0.021
	IMP022-024	Bleinitrat (0.5 M)	0.656	3.281	0.131
	IMP025-027	Antimonacetat (1 M)	0.473	2.363	0.095
	IMP028-030	Bismutnitrat (1 M)	0.759	3.794	0.152
	IMP031-033	Galliumnitrat (1 M)	0.321	1.604	0.064
	IMP034-036	Borsäure (0.85 M)	0.071	0.357	0.014
	IMP037-039	Phosphorsäure (5 M)	0.156	0.782	0.031

Um die Selektivität bzw. die Aktivität der Kupfermolybdate zu erhöhen wurden die Aktivmassen mit den molaren Verhältnissen Cu : Mo von 1:1 (OR000151_052_CAL001) und 6:5 (OR000151_053_CAL001) über Gefriertrocknung hergestellt und unter oxidierenden Bedingungen an Luft kalziniert. Durch Bestimmung der Wasseraufnahme und der Oberfläche der Kupfermolybdate wurden aufbauend auf den erhaltenen Ergebnissen die benötigten Mengen an Metallsalzlösungen für die Tränkungen berechnet. Die Beladungen an den verschiedenen Elementen entsprachen dabei einer Monolayerschicht, einer Multilayerschicht bzw. isolierten Zentren Metalloxid auf der Oberfläche des Kupfermolybdänoxidträgers (Tabelle 3.7). Für die Multilayerschicht wurde dabei die fünffache Beladung der Monolayerschicht bzw. 1/5 dieser für die isolierten Zentrenbeladung festgelegt (Abbildung 3.12). Die Tränkung erfolgte mit Hilfe eines MultiProbe II der Firma PerkinElmer, der die Tränklösungen auf einem Punkt gleichmässig

aufgibt. Die Tränkung der Oxide mit den jeweiligen Lösungen erfolgte in Porzellanschalen auf einem Schüttler. Anschließend wurden die Aktivmassen 30 min an Luft auf dem Schüttler vorgetrocknet und für 18 h im Trockenschrank bei 80 °C nachgetrocknet.

3.5.1.6. Hydrothermale Synthese von Kupfermolybdänoxid-Systemen

Bei der hydrothermalen Synthese von Oxiden, einer der besten Methoden um feinkristalline Oxide herzustellen, werden kristalline Substanzen direkt aus wässrigen Lösungen bei Temperaturen < 200 °C und Drücken < 1.5 MPa in einem Autoklav hergestellt. Dabei spielt der Einsatz von reinen Substanzen, homogenen Lösungen und der genauen Zusammensetzung eine entscheidende Rolle, ebenso wie die Verwendung von Wasser, das zum einen als Katalysator und zum anderen als Komponente der Feststoffphase dient.^[132;133] Die hydrothermale Synthese der Kupfermolybdate (Tabelle 3.8) erfolgte für die einzelnen Aktivmassen auf unterschiedliche Weise. Für die Aktivmassen $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$, CuMoO_4 und $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ wurden die Edukte Kupfer(I) bzw. Kupfer(II)oxid und Molybdän(VI)oxid in 1.2 kg destilliertes Wasser in einem 2.5l Autoklaven vorgelegt, unter Rühren auf die in Tabelle 3.8 angegebenen Temperaturen erhitzt und anschließend 12 h auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Autoklav entspannt, das entstandene Produkt über eine Glasfilternutsche abgesaugt und 5 h bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Synthese der Aktivmasse $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{O}_{20}$ erfolgte ebenfalls über die beschriebene Syntheseroute, es wurde jedoch vor Beginn des Aufheizvorgangs der Autoklav fünf mal mit 20 bar Stickstoff gespült, um die Oxidation des eingesetzten einwertigen Kupfers zu zweiwertigem Kupfer zu vermeiden. Bei der Synthese der Aktivmasse $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ erfolgte im Anschluss eine Kalzinierung bei 400 °C für 1 h an Luft, um den entstandenen Precursor $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)(\text{OH})_2$ in das gewünschte Oxid $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ zu überführen. Im Anschluss wurden alle Aktivmassen auf eine Fraktion zwischen 500-1000 μm gebracht, XRD- und BET-Analysen angefertigt und die Katalysatoren im Reaktor getestet.

Tabelle 3.8.: Übersicht über die hydrothermal hergestellten Kupfermolybdate unter Angabe der Autoklaventemperatur und des Autoklavendrucks.

Bezeichnung	Zusammensetzung	T (Autoklav) [°C]	p (Autoklav) [bar]
P3700_022_REF003	$\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{O}_{20}$	300	20
P3700_022_REF004	$\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$	300	20
P3700_022_REF005	$\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$	300	20
P3700_022_REF006	$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	200	12
P3700_039_REF006	$\text{Cu}_1\text{Mo}_1\text{O}_4$	300	128

3.5.2. Synthese von Trägerkatalysatoren basierend auf Kupfer und Molybdän

Zusätzlich zu den synthetisierten Vollkatalysatoren basierend auf Kupfer und Molybdän wurden Tränk-katalysatoren zum Vergleich synthetisiert und im Reaktor getestet (Tabelle 3.9). Für die Synthese der

Tabelle 3.9.: Kupfer- und Molybdänbeladung der Tränkkatalysatoren unter Angabe der Haltepunkte des Kalzinierungsprogramms.

	Bezeichnung	Beladung Mo/Cu [wt.%]	Haltepunkte [°C]
OR000151_058_	CAL001	0.4/3.6	120/240/330
	CAL002	0.8/3.2	120/240/330
	CAL003	1.2/2.8	120/240/330
	CAL004	1.6/2.4	120/240/330
	CAL005	2.0/2.0	120/240/330
	CAL006	2.4/1.6	120/240/330
	CAL007	2.8/1.2	120/240/330
	CAL008	3.2/0.8	120/240/330
	CAL009	3.6/0.4	120/240/330
	CAL010	0.2/1.8	120/240/330
	CAL011	0.4/1.6	120/240/330
	CAL012	0.6/1.4	120/240/330
	CAL013	0.8/1.2	120/240/330
	CAL014	1.0/1.0	120/240/330
	CAL015	1.2/0.8	120/240/330
	CAL016	1.4/0.6	120/240/330
	CAL017	1.6/0.4	120/240/330
	CAL018	1.8/0.2	120/240/330

Tränkkatalysatoren wurde nach der incipient wetness Methode gearbeitet und Katalysatoren mit einer Gesamtbeladung von 2 bzw. 4 wt.% synthetisiert. Durch die Imprägnierung und Kalzinierung bilden sich auf der Oberfläche verteilte Metalloxide, die die aktiven Zentren der Reaktion darstellen. Für die Synthese wurde Steatit der Fraktion 500-1000 µm zunächst mit Molybdän und anschließend mit Kupfer imprägniert und 18 h im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet. Die Kalzinierung der Katalysatoren erfolgte in Muffelöfen der Firma Heraeus bei 330 °C.

3.5.3. Synthese von Vollkatalysatoren basierend auf Kupfer, Molybdän und einem weiteren Element

Aufbauend auf den Ergebnissen der heteropolysäurehaltigen Aktivmassen und den Ergebnissen der imprägnierten Kupfermolybdänoxidsysteme wurden ternäre Systeme bestehend aus Molybdän, Kupfer und einem weiteren Element (Nb, W, Bi, V, Fe, P, Sb, Ag) als Vollkatalysatoren über Gefriertrocknung geplant, synthetisiert und getestet. Die Syntheseplanung der Aktivmassen erfolgte dabei mit Hilfe des Statistikprogramms Statistica. Die verschiedenen Bibliotheken basierten auf mit mindestens 10 gleichmässig in einem ternären Diagramm angeordneten Aktivmassen (Abbildung 3.8). Durch die statistische Planung konnte der Einfluss der verschiedenen Elemente in unterschiedlichen Gehalten auf die Aktivität und Selektivität des Katalysators bei der Reaktion zu o-Tolylaldehyd genau untersucht werden. Tabelle 3.10 gibt eine Übersicht über die Zusammensetzung der synthetisierten Aktivmassen und die eingesetzten Elemente. Die genauen Eduktmengen können den Tabellen im Anhang A entnommen werden.

Die Herstellung der silberhaltigen Aktivmassen erfolgte auf analoge Weise, allerdings wurde hierbei im abgedunkelten Abzug gearbeitet, um das verwendete Silbernitrat nicht durch Licht zu reduzieren. Für die Synthese der ternären Oxide wurde 0.25 M Ammoniumheptamolybdatlösung in einem Becherglas unter Rühren vorgelegt und mit 4 M Kupfernitratlösung langsam versetzt. Anschließend wurde die wässrige Lösung der dritten Komponente langsam zugegeben, 10 min gerührt und die Suspension unter Rühren in flüssigen Stickstoff eingetragen. Die gefrorenen Pellets wurden in der Gefriertrocknung über 48 h langsam getrocknet und während des Trocknungsvorgangs die Temperatur stufenweise von -30 °C auf 0 °C erhöht. Die erhaltenen trockenen Pellets wurden 18 h bei 80 °C im Trockenschrank nachgetrocknet, zerkleinert und eine DSC Analyse zwischen 0-600 °C an Luft angefertigt.

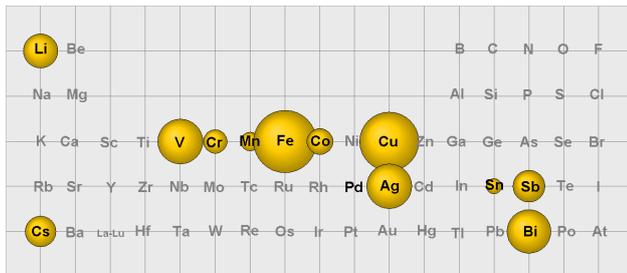
Die Kalzinierung der Aktivmassen erfolgte in einem Muffelofen der Firma Heraeus in Porzellanschalen über ein Dreistufenkalzinierungsprogramm mit einer Haltezeit von 2 h und einer Heizrate von $1 \frac{\text{K}}{\text{min}}$. Die Kalzinierungsendtemperatur war dabei von den Ergebnissen der DSC Messung abhängig. Die kalzierten Aktivmassen wurden tablettiert, gebrochen (500-1000 μm), durch XRD und BET charakterisiert und im Reaktor getestet.

Tabelle 3.10.: Zusammensetzung der ternären Oxidsysteme basierend auf Kupfer, Molybdän und einem weiteren Element.

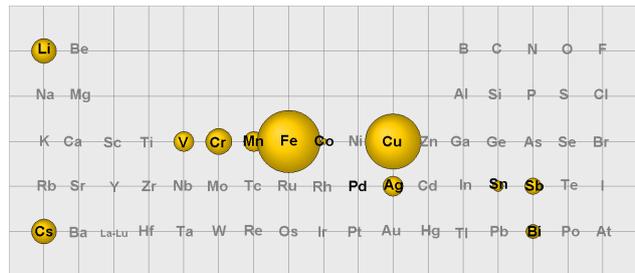
Elemente (Bibliothek)	Zusammensetzung	Bezeichnung
	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{M}_{0.8}$	CAL001
Nb (P3700_025_CAL001-010)	$\text{Cu}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}\text{M}_{0.1}$	CAL002
W (P3700_029_CAL001-010)	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{M}_{0.1}$	CAL003
Bi (P3700_030_CAL001-010)	$\text{Cu}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}\text{M}_{0.4}$	CAL004
V (P3700_031_CAL001-010)	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}\text{M}_{0.4}$	CAL005
Fe (P3700_034_CAL001-010)	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{M}_{0.4}$	CAL006
P (OR000151_073_CAL001-010)	$\text{Cu}_{0.45}\text{Mo}_{0.45}\text{M}_{0.1}$	CAL007
Sb (OR000151_072_CAL001-010)	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{M}_{0.25}$	CAL008
Ag (OR000151_089_CAL001-010)	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.55}\text{M}_{0.25}$	CAL009
	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{M}_{0.6}$	CAL010

4. Ergebnisse und Diskussion

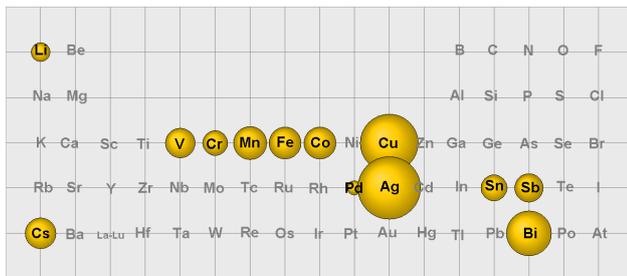
4.1. Experimentelle Ergebnisse der heteropolysäurehaltigen Katalysatoren



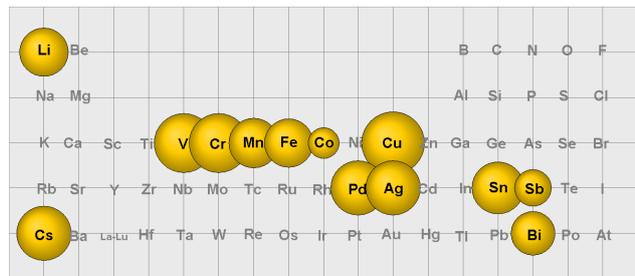
(a) $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ + Metall



(b) $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ + Metall



(c) $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ + Metall



(d) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ + Metall

Abbildung 4.1.: Maximal erzielte o-Tolylaldehydselektivitäten der Trägerkatalysatoren imprägniert mit einer HPA und 0.5 Mol% Metall. Die erhaltene o-Tolylaldehydselektivitäten werden anhand der Größe der Blasen für die jeweiligen verwendeten Heteropolysäuren der Trägerkatalysatoren relativ zu einander dargestellt. Die Umsätze an o-Xylol der betrachteten Katalysatoren liegen zwischen 10-15%.

Die Evaluierung der heteropolysäurehaltigen Trägerkatalysatoren erfolgte in einem Temperaturbereich zwischen 250 und 330 °C im Hochdurchsatzreaktor. Dabei wurden die o-Xylolkonzentration zwischen 0.5-3 Vol.%, die Sauerstoffkonzentration zwischen 7-17 Vol.% und die Wasserkonzentration zwischen 0-10 Vol.% variiert. Die experimentellen Tests wurden mit geringen o-Xylolkonzentrationen und hohen Sauerstoffkonzentrationen begonnen und anschließend die Sauerstoffkonzentration erniedrigt bzw. die o-Xylolkonzentration erhöht.

Abbildung 4.1 zeigt die maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten bei variablen Bedingungen und einer Beladung des Silicaträgers mit verschiedenen Heteropolysäuren und Metallen (0.5 Mol%). Die erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten sind für jede HPA relativ zueinander aufgetragen und können dementsprechend nicht anhand der Abbildungen miteinander ins Verhältnis gesetzt werden. Die maximal erzielten Selektivitäten der Trägerkatalysatoren variieren stark bei Verwendung unterschiedlicher Heteropolysäuren. Während die maximal erzielten Selektivitäten der wolframhaltigen Systeme ein Maximum bei 20 % (10 % Umsatz) für den mit $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ und 3.0 Mol% Eisen imprägnierten Katalysator

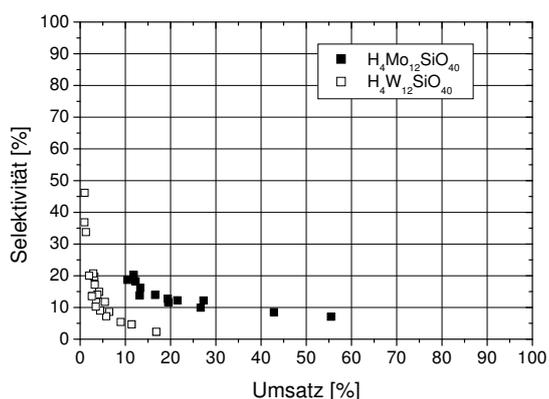


Abbildung 4.2.: Umsatz gegen Selektivitätsplot des mit wolfram- und molybdänhaltigen Heteropolysäuren ohne weiteres Redoxmetall imprägnierten Silicatträgers

bzw. 18 % (Umsatz 13 %) für den mit $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ und 1.5 Mol% Eisen imprägnierten Katalysator zeigen, verdoppeln sich die maximalen Selektivitäten für die molybdänhaltigen Systeme mit 38 % (13 % Umsatz) für die mit $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ und 1.5 Mol% Kupfer imprägnierten Trägerkatalysator bzw. 36 % (14.3 % Umsatz) für die mit $\text{H}_3\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ und 3 Mol% Kupfer imprägnierte Aktivmasse. Die maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten der wolfram- und molybdänhaltigen Systeme werden unter Angabe der gebildeten Menge weiterer Wertprodukte sowie den Reaktionsbedingungen im Anhang D für die einzelnen Elemente dargestellt. Ergänzend sind die erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten (S_{15} , S_{50}) der molybdänhaltigen Systemen bei festen Bedingungen bei 15 bzw. 50 % Umsatz angegeben. Betrachtet man die Aktivität (gemessen am Umsatz) und Selektivität von Trägerkatalysatoren die lediglich mit einer Heteropolysäure ohne weitere Metalle im Reaktor getestet wurden, so spiegeln sich die Beobachtungen der erhöhten Selektivitäten der molybdänhaltigen Systeme auch hier wieder (Abbildung 4.2). Wolframhaltige Systeme zeigen keine bzw. nur eine geringe Aktivität bis maximal 16 %. Die Umsetzung von o-Xylol erfolgt größtenteils zu CO_2 und weiteren Wertprodukten und nicht zu dem gewünschten Produkt o-Tolylaldehyd. Im Gegensatz dazu zeigen die molybdänhaltigen Katalysatorsysteme eine höhere Aktivität mit o-Xylol-Umsätzen von bis zu 56 % und erzielen o-Tolylaldehydselektivitäten von bis zu 18 % sowie eine Selektivität an weiteren Wertprodukten von bis zu 22 %. Die erhaltenen Ergebnisse belegen, dass die Art der verwendeten Heteropolysäure ohne Redoxmetall einen hohen Einfluss auf die Selektivität an o-Tolylaldehyd zeigt. Durch die Substitution von Wolfram mit Molybdän und dem Einsatz von geeigneten Redoxmetallen kann die Selektivität zu o-Tolylaldehyd um bis zu 20 % bei Umsätzen zwischen 10-12 % gesteigert werden.

Die wolframhaltigen Katalysatoren zeigen trotz der höheren thermischen Stabilität und der höheren Brönsted-Acidität schlechtere Ergebnisse im Reaktor bezüglich der Oxidationsreaktion von o-Xylol. Die erhaltenen experimentellen Ergebnisse lassen sich weder über die Brönsted-Aciditäten der verschiedenen Heteropolysäuren, die über $\text{PW}_{12} > \text{SiW}_{12} > \text{PMo}_{12} = \text{PMo}_{12} > \text{SiMo}_{12}$ abnehmen, noch über die in der analogen Reihe PW_{12} (465 °C) > SiW_{12} (445 °C) > PMo_{12} (375 °C) = $\text{PMo}_{12} > \text{SiMo}_{12}$ (350 °C) abnehmenden thermischen Stabilitäten erklären.^[79] Die höheren Ausbeuten für die molybdänhaltigen Systeme lassen sich zum einen dadurch erklären, dass die thermische Stabilität von auf Siliciumdioxid

geträgerten molybdänhaltigen Heteropolysäuren mit P als Zentralatom stark (bis auf 600 °C) erhöht wird, und zum anderen durch die Tatsache, dass sich zersetzende molybdänhaltige HPAs durch die Anwesenheit von Wasserdampf wieder rekonstruieren lassen und dadurch die katalytische Aktivität erhalten bleibt. Diese Rekonstruktion bei Vorhandensein von Wasserdampf ermöglicht es die molybdänhaltigen Katalysatoren auch bei relativ hohen Temperaturen einzusetzen.^[79]

Sowohl für auf Siliciumdioxid geträgertes $H_4Mo_{12}SiO_{40}$ als auch für geträgertes $H_3Mo_{12}PO_{40}$ wurde bereits nachgewiesen, dass bei hoher Beladung die Keggin Struktur der HPAs erhalten bleibt, während es bei geringer Beladung zu einer Zersetzung der HPAs zu MoO_3 aufgrund ihrer starken Wechselwirkung mit den sich an der Oberfläche befindenden Silanolgruppen kommt.^[79] Die Imprägnierung der wolframhaltigen Träger mit weiteren Metallen führt lediglich bei hohen Metallbeladungen von 1.5-3 Mol% zu o-Tolylaldehydselektivitäten von über 10 %. Tabelle D.1 im Anhang zeigt einen Vergleich der maximal erzielten o-Tolylaldehyd- und Wertproduktselektivitäten der mit wolframhaltigen Heteropolysäuren imprägnierten Trägerkatalysatoren mit Phosphor oder Silicium als Zentralatom. Die maximal erzielten Selektivitäten an o-Tolylaldehyd weisen für beide Zentralatome ähnliche Selektivitäten auf, die für Kupfer und Eisen in hohen Beladungen von 3 Mol% eine maximale o-Tolylaldehydselektivität von bis zu 20 % zeigen. Bei Verwendung von geringen Mengen Metall wird bei allen Aktivmassen eine hohe Selektivität zu weiteren Wertprodukten festgestellt. Vergleicht man den Einfluss der verschiedenen Metalle mit einer Beladung von 0.5 Mol% auf die erzielte Selektivität an o-Tolylaldehyd, so zeigt sich nicht nur ein deutlicher Unterschied zwischen der Verwendung von molybdän- und wolframhaltigen Systemen, sondern auch zwischen der Verwendung von Silicium und Phosphor als Zentralatom. Imprägnierte siliciumhaltige Wolframsysteme erzielen maximale o-Tolylaldehydselektivitäten für die Metalle Kupfer und Eisen von bis zu 9 % bei 11 % und 22 % Umsatz bzw. eine Selektivität zu weiteren Wertprodukten von 73 bzw. 61 % (Tabelle D.1 im Anhang). Erhöht man die Beladung auf bis zu 3 Mol% können die Selektivitäten an o-Tolylaldehyd auf 19 bzw. 20 % für die Metalle Kupfer und Eisen bei 11 % Umsatz gesteigert werden. Die phosphorhaltigen Systeme zeigen ebenfalls erhöhte o-Tolylaldehyd-Selektivitäten und liegen mit 13 % für Kupfer bzw. 15 % für Eisen bei Umsätzen von 13 bzw. 28 % geringfügig höher als die betrachteten siliciumhaltigen Systeme mit 0.5 Mol% Beladung. Eine Erhöhung der Beladung an Kupfer und Eisen zeigt bei den phosphorhaltigen Systemen für diese Metalle lediglich einen geringen Einfluss auf die erzielten maximalen Selektivitäten an o-Tolylaldehyd. Der Einsatz von Palladium, dem redoxaktiven Metall der Wacker-Hoechst-Oxidation, als Imprägniermetall führt unabhängig von der Beladung zu hoch aktiven Katalysatoren bis hin zum Vollumsatz bei allen getesteten Temperaturen. Jedoch wird bei der Oxidation größtenteils nur die Totaloxidation von o-Xylol zu CO_2 katalysiert. Bei Erniedrigung der Palladiumkonzentration auf 0.001 Mol% lassen sich geringe Mengen an gewünschtem Zielprodukt im Produktgasstrom nachweisen. Alle anderen untersuchten Redoxmetalle zeigen im Vergleich zu den mit heteropolysäuren imprägnierten Aktivmassen ohne Redoxmetall keinen bzw. einen geringen oder einen negativen Effekt auf die erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten.

Im Vergleich zu den wolframhaltigen Systemen erzielen die imprägnierten molybdänhaltigen Trägerkatalysatoren, sowohl mit Silicium als auch Phosphor als Zentralatom, bei fast allen getesteten Kata-

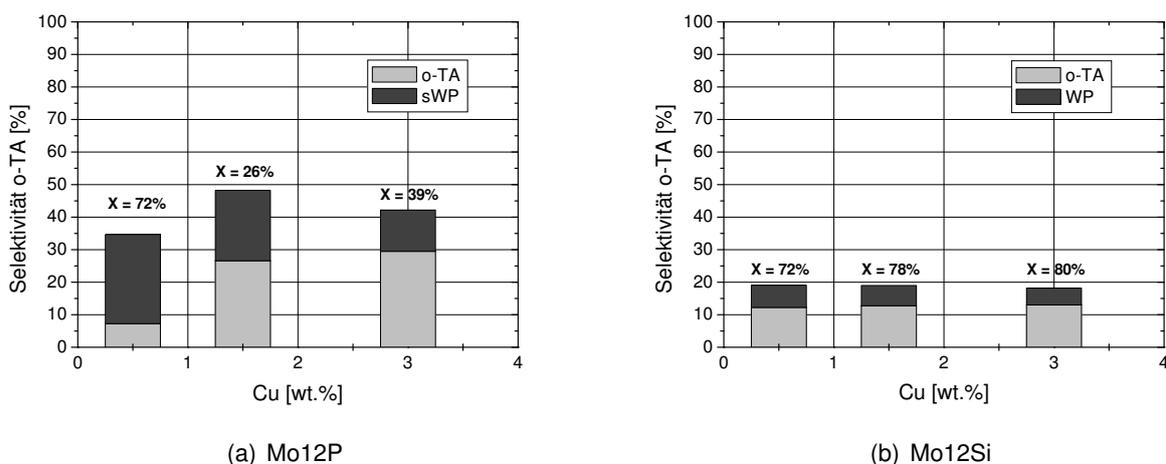


Abbildung 4.3.: Selektivität und Umsatz (X) an o-Tolylaldehyd und weiterem Wertprodukt für eine variable Kupfer- und Eisenbeladung von 0.5-3 Mol% (1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 330 °C, 2000 h⁻¹).

lysatoren systemen deutlich höhere o-Tolylaldehydselektivitäten als die wolframhaltigen Systeme von bis zu 38 % bei 11 % Umsatz (Tabelle D.2 im Anhang). Die besten Ergebnisse erzielen hierbei ebenfalls die Aktivmassen mit einer hohen Kupferbeladung von 3 Mol%. Der Einsatz von Palladium führt auch bei diesen Aktivmassen zu einer starken Erhöhung der Aktivität bei gleichzeitig geringer o-Tolylaldehydselektivität, die durch Erniedrigung der Palladiumkonzentration (0.001 Mol%) auf bis zu 15 % bei einem Umsatz von 18 % (Bedingungen: 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 290 °C, GHSV 2000 h⁻¹) gesteigert werden kann. Die Evaluierung des siliciumhaltigen Systems zeigt, dass es bei Einsatz von 0.5 Mol% Silber als weiterem Dotiermetall zu einer ähnlichen maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivität von bis zu 37 % bei einem Umsatz von 18 % kommt wie bei einer hohen Kupferbeladung (Bedingungen: 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 330 °C, GHSV 2000 h⁻¹). Betrachtet man beide molybdänhaltige Systeme im Vergleich, so erzielen die siliciumhaltigen Molybdänsysteme für beinahe alle verwendeten Metalle deutlich höhere o-Tolylaldehydselektivitäten als die Phosphorhaltigen. Zusätzlich zeigen alle untersuchten Systeme Selektivitäten zwischen 0-71 % zu weiteren Wertprodukten im Umsatzfenster zwischen 10 und 25 %. Die Imprägnierung mit 0.5 Mol% an Redoxmetall führt bei den übrigen Metallen zu einer leichten Steigerung der erzielten maximalen Selektivitäten im Vergleich zu den Aktivmassen ohne Redoxmetall.

Um den Einfluss der steigenden Kupferbeladung auf die molybdänhaltigen Systeme zu untersuchen, wurden die Katalysatoren bei 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 330 °C und einer GHSV von 2000 h⁻¹ im Reaktor getestet (Abbildung 4.3). Die Steigerung des Kupfergehaltes führt bei phosphorhaltigen Systemen zu einer Steigerung der Selektivität an o-Tolylaldehyd von 7 auf ca. 30 % bei sinkender Selektivität zu weiteren Wertprodukten und sinkenden Umsätzen von 72 auf 26 bzw. 39 % (Abbildung 4.3 a). Die Variation der Kupferbeladung bei siliciumhaltigen Systemen zeigt dagegen kaum Einfluss im untersuchten Bereich auf die Selektivität von o-Tolylaldehyd (16-17 %) bei leicht steigendem Umsatz von 72 auf 80 % und leicht sinkender Selektivität zu weiteren Wertproduk-

4. Ergebnisse und Diskussion

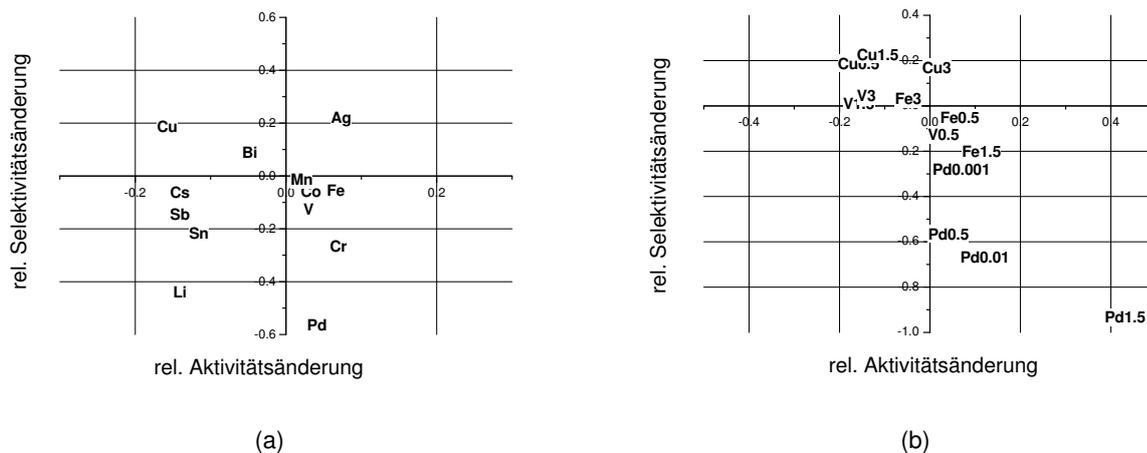


Abbildung 4.4.: Relative Selektivitäts- und Aktivitätsänderung durch die Imprägnierung des Silicaträgers mit $H_4Mo_{12}SiO_{40}$ und verschiedener Metalle in Bezug auf den lediglich mit der HPA imprägnierten Träger. Hierbei wurden die maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten zu Grunde gelegt. a) Träger dotiert mit $H_4Mo_{12}SiO_{40}$ und 0.5 Mol% Metall b) Träger dotiert mit HPA und variabler Metallbeladung an Cu, Fe, Pd und V.

ten von 9 auf 6% (Abbildung 4.3 b). Insgesamt erweisen sich diese siliciumhaltigen Aktivmassen bei den betrachteten Bedingungen als deutlich aktiver als phosphorhaltige Systeme. Die Ergebnisse spiegeln sich auch in den maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten der kupferbeladenen Aktivmassen wieder. Während die maximal erzielten Selektivitäten der siliciumhaltigen Katalysatoren mit verschiedenen Beladungen zwischen 33-38% (bei 10-13% Umsatz) liegen, nehmen die Selektivitäten der phosphorhaltigen Aktivmassen mit steigendem Kupfergehalt von 19 auf 36% bei 10-14% Umsatz zu (Anhang D). Einen großen Einfluss auf die maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten zeigt dabei die o-Xylolkonzentration im Feed. Diese führt bei den siliciumhaltigen Systemen zu einer deutlichen Erhöhung der Selektivität (Tabelle D.2), während die phosphorhaltigen Systeme die höchsten Selektivitäten überwiegend bei 1 Vol.% im Feed erzielen. Abbildung 4.4 zeigt die Auftragung der relativen Aktivitätsänderung (gemessen am Umsatz) gegen die relative Selektivitätsänderung der mit verschiedenen Metallen und $H_4Mo_{12}SiO_{40}$ imprägnierten Silicaträger. Dabei wurden die minimal und maximal möglichen Änderungen bezüglich der maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivität und dem damit verbundenen Umsatz des nur mit der HPA (ohne Metall) imprägnierten Trägers bestimmt und anhand dieser die relativen Änderungen berechnet. Lediglich die Beladung mit 0.5 Mol% Silber zeigt sowohl eine Aktivitäts- als auch eine Selektivitätserhöhung (Abbildung 4.4 a). Die Beladung mit 0.5 Mol% Kupfer und Bismut erzielen zwar eine Selektivitätserhöhung, erniedrigen aber gleichzeitig die Aktivität. Die Imprägnierungen mit den übrigen Metallen wirken entweder selektivitätssenkend und aktivitätssteigernd (Mn, Co, Fe, V, Cr, Pd) oder sowohl aktivitäts- als auch selektivitätssenkend (Cs, Sb, Sn, Li). Erhöht man die Beladung so bleibt die Selektivitätssteigerung des Kupfers auch bei Beladungen bis 3 Mol% erhalten, die Aktivität wird jedoch bis auf die Aktivität des HPA-Trägers erhöht (Abbildung 4.4 b). Für Vanadium zeigt sich mit zunehmender Beladung eine Erhöhung der Selektivität bei Erniedrigung der Aktivität. Eine Erhöhung oder eine Erniedrigung des Palladiumgehaltes wirkt bei allen Beladungen

sowohl aktivitäts- als auch selektivitätssenkend. Für die Imprägnierung mit Eisen kann kein eindeutiger Trend bei einer Erhöhung des Gehaltes festgestellt werden. Bei 3 Mol% Eisen wird die Selektivität auf die des HPA-Trägers erhöht, während sie bei 1.5 Mol% unter die Aktivität und Selektivität des Trägers mit 0.5 Mol% sinkt.

Die höchste o-Tolylaldehydselektivität mit 38 % bei 11 % Umsatz der heteropolysäurehaltigen Trägerkatalysatoren erzielte der Silicaträger mit einer Imprägnierung von $\text{H}_4\text{Mo}_{12}\text{SiO}_{40}$ und 1.5 Mol% Kupfer (Bedingungen: 2.5 Vol.% o-Xylol, 13 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 310 °C, GHSV 2500 h^{-1}). Der Einfluss der verschiedenen Reaktionsparameter auf die Aktivität und o-Tolylaldehydselektivität wird in Abbildung 4.5 dargestellt. Mit zunehmender Temperatur steigt der Umsatz des Katalysators an, während die o-Tolylaldehydselektivität ein Maximum bei 290 °C mit Umsätzen zwischen 11 und 29 % je nach Wassergehalt zeigt. Die erzielte Selektivität ist dabei ebenfalls von der vorhandenen Wasserkonzentration beeinflusst. Wird die Belastung bei konstanten Bedingungen leicht erhöht erniedrigt sich

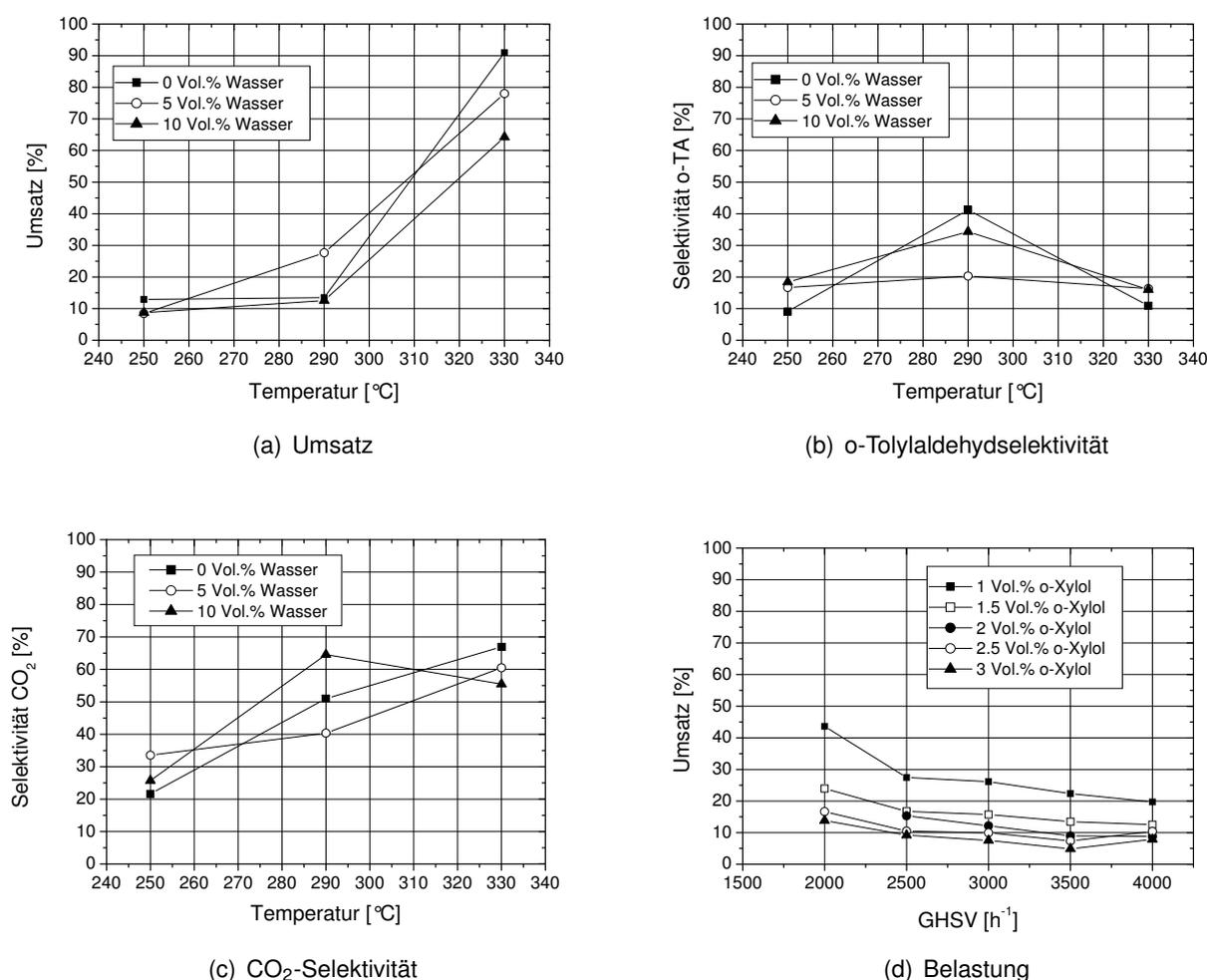


Abbildung 4.5.: a) - c) Umsatz, o-Tolylaldehydselektivität und CO₂-Selektivität des mit $\text{H}_4\text{Mo}_{12}\text{SiO}_{40}$ und 1.5 Mol% Kupfer beladenen Silicaträgers bei 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff und variabler Wasserkonzentration und Temperatur und d) Abhängigkeit des Umsatzes von der Belastung bei variabler o-Xylolkonzentration, 13 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 310 °C und variabler Belastung.

der Umsatz von o-Xylol zunächst stark und sinkt dann bei weiterer Erhöhung nahezu linear ab. Mit zunehmendem o-Xylolgehalt wird der Einfluss der Belastung zunehmend geringer.

Alle betrachteten Systeme weisen nach der Reaktion eine deutliche Verfärbung des Aktivmaterials von zunächst hellgelb bis braun (je nach eingesetztem Dotiermetall) nach olivgrün bis grau/schwarz auf. Diese Farbänderung deutet auf eine Reaktion der Heteropolysäuren hin.

Die Ergebnisse zeigen, dass die molybdänhaltigen Systeme zu deutlich höheren Selektivitäten an o-Tolylaldehyd führen als wolframhaltige Aktivmassen. Die Testung der molybdänhaltigen Systeme lieferte sowohl für silicium- als auch für phosphorhaltige Systeme eine Steigerung der o-Tolylaldehydselektivität auf bis zu 38 % (Umsatz zwischen 10-15 %) bei Verwendung von Kupfer in verschiedenen Beladungen. Desweiteren führt Silber für siliciumhaltige Systeme zu einer ähnlichen Steigerung der o-Tolylaldehydselektivität auf bis zu 37 % bei 18 % Umsatz. o-Phthaldialdehyd konnte bei keinem Katalysator in nennenswerten Ausbeuten erzielt werden.

4.1.1. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen der experimentellen Ergebnisse der heteropolysäurehaltigen Katalysatorsysteme

Durch die Evaluierung der Aktivmassen der heteropolysäurehaltigen Katalysatorsysteme konnte gezeigt werden, dass die Acidität der Heteropolysäuren und somit auch der Katalysatoren eine untergeordnete Rolle bei der Partialoxidation von o-Xylol zu o-Tolylaldehyd besitzt. Die Ausbeute an gewünschtem Produkt nimmt teilweise sogar mit erhöhter Anzahl an ausgetauschten Protonen deutlich zu, so dass eine acide Heteropolysäure nicht zwingend für das Katalysatorsystem erforderlich zu sein scheint. Die durch die experimentellen Ergebnisse identifizierten potentiellen Metalle und Metallkombinationen für die partielle Oxidation von o-Xylol zu o-Tolylaldehyd stellen die Grundlage für weitere Synthesen ohne Heteropolysäuren auf Basis komplexer Oxide dar.

4.2. Experimentelle und analytische Ergebnisse der Kupfermolybdate

Für die Evaluierung der Kupfermolybdate im Reaktor wurde die o-Xylol-Konzentration zwischen 1 und 3 Vol.%, die Sauerstoffkonzentration zwischen 7-17 Vol.%, die Wasserkonzentration zwischen 0-10 Vol.%, die Belastung zwischen $1000-3000 \text{ h}^{-1}$ und die Temperatur zwischen $250-340 \text{ °C}$ variiert. Dabei wird der Umsatz an o-Xylol auf den folgenden Seiten als Maß für die Katalysatoraktivität betrachtet. Die Bildung von Phthaldialdehyd konnte auch bei den auf Kupfer und Molybdän basierenden Katalysatorsystemen in keiner nennenswerten Ausbeute beobachtet werden. Aus diesem Grund wird auf dieses partiell oxidierte Zwischenprodukt nicht weiter eingegangen.

Die experimentelle Untersuchung der Cu_xMo_y -Oxide wurde in verschiedene Bereiche untergliedert:

- Analytische Ergebnisse der Kupfermolybdate vor und nach den katalytischen Tests im Reaktor (DSC, XRD und BET Ergebnisse)

- Einfluss der Kupfermolybdatzusammensetzung auf die gebildeten, im XRD nachweisbaren Phasen (Variation des Kupfer-Molybdän-Verhältnisses)
- Einfluss der Synthesemethode auf die Katalysatorperformance der Aktivmasse CuMoO_4 (Gefriertrocknung, Sprühtrocknung, hydrothermale Synthese, Trägerkatalysatoren)
- Einfluss der bei der Kalzinierung vorliegenden Gasatmosphäre (O_2 , N_2 , O_2/N_2) auf die gebildeten Phasen und die bei der Evaluierung im Reaktor erhaltenen Aktivitäten und Selektivitäten
- Einfluss auf die mit weiteren Elementen in unterschiedlichen Beladungen imprägnierten Aktivmassen CuMoO_4 und $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_x$ auf die Katalysatorperformance
- Einfluss des Konditionierungsprogramms auf die Katalysatorperformance der Aktivmasse CuMoO_4 bei der Evaluierung im Reaktor
- Einfluss der Belastung (GHSV) und der Feedzusammensetzung (o-Xylol, Sauerstoff, Wasser) auf die Katalysatorperformance der Aktivmasse CuMoO_4 bei der Evaluierung
- Elektronenmikroskopische Aufnahmen und Thermische Analyse von CuMoO_4

4.2.1. Analytische Ergebnisse der Kupfermolybdate vor und nach den katalytischen Tests im Reaktor

Die Kupfermolybdate wurden sowohl vor dem Einbau in den Reaktor als auch nach dem Ausbau aus dem Reaktor im XRD untersucht, um bekannte sowie unbekannte Phasen bzw. deren Phasenumwandlungen durch die verschiedenen Feedbedingungen zu identifizieren.

Die pulverdiffraktometrischen Analysen der über Gefriertrocknung synthetisierten JCPDS bekannten Kupfermolybdate CuMoO_4 (P3700_019_CAL001) und $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (P3700_019_CAL019) zeigen, dass

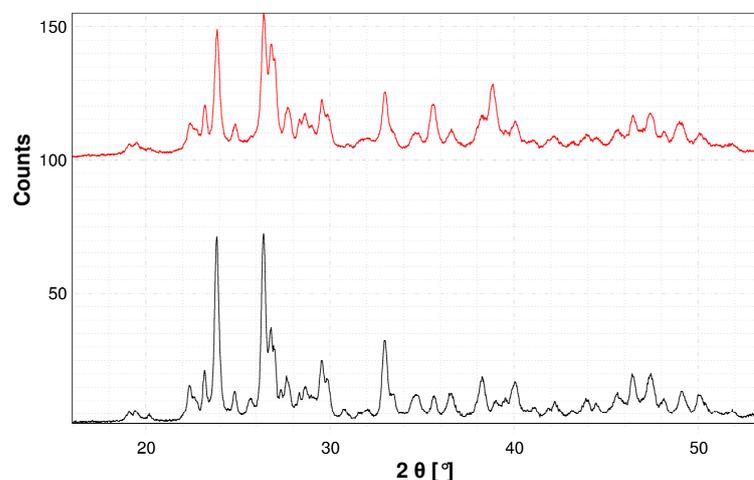


Abbildung 4.6.: Pulverdiffraktometrische Analyse der Aktivmassen CuMoO_4 (oben) und $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (unten) vor dem Test im Reaktor

4. Ergebnisse und Diskussion

in beiden Aktivmassen identische Hauptphasen von Ip-CuMoO_4 (in der Literatur auch bekannt als α -Modifikation JCPDS: 73-0488) gebildet wurden (Abbildung 4.6). Während in der Aktivmasse P3700_019_CAL001 Ip-CuMoO_4 phasenrein im Diffraktogramm vorliegt, zeigt die Aktivmasse P3700_019_CAL019 neben der Hauptphase zusätzlich noch geringe Mengen des eigentlichen Zieloxides $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ als Nebenphase (Tabelle 4.1). Analysiert man die Aktivmassen nach dem Test erneut im XRD, so lassen sich bei beiden Aktivmassen Phasenumwandlungen erkennen (Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1.: Überblick über die durch pulverdiffraktometrische Analysen identifizierten Phasen der über Gefriertrocknung hergestellten Aktivmassen (P3700_019_CAL001 und P3700_019_CAL019) vor dem Einbau in den Reaktor und nach dem Ausbau aus dem Reaktor.

Katalysatorsystem	Zieloxid	Hauptphase	Nebenphase
P3700_019_CAL001	$\text{Cu}_1\text{Mo}_1\text{O}_4$	CuMoO_4 (lp)	-
P3700_019_CAL001-1	$\text{Cu}_1\text{Mo}_1\text{O}_4$	CuMoO_4 (mp)	-
P3700_019_CAL019	$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	CuMoO_4 (lp)	(-) $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$
P3700_019_CAL019-1	$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	CuMoO_4 (lp)	(-) CuO , (-) $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$

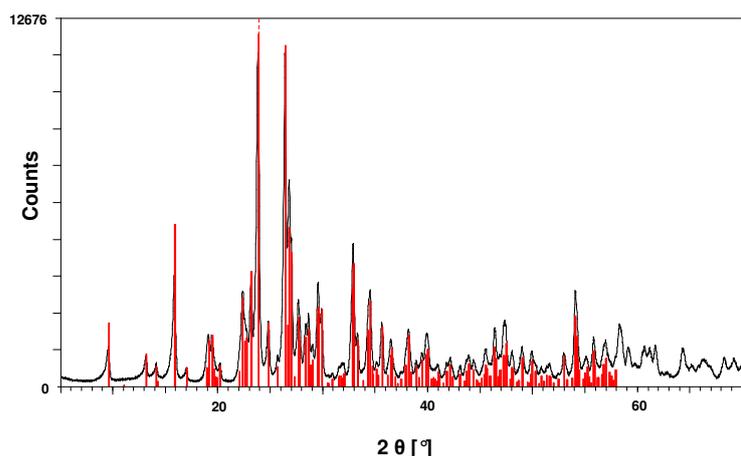
Die Diffraktogramme zeigen, dass sich die Ip-CuMoO_4 Phase (low pressure Phase; JCPDS: 73-0488 (C); ICDD: 01-085-1530 (*)) der eingebauten Aktivmassen P3700_019_CAL001 durch die Testbedingungen im Reaktor in mp-CuMoO_4 (in der Literatur bekannt als CuMoO_4 -III; JCPDS: 77-0699 (C); ICDD: 01-077-0699 (*)) umgewandelt hat (vgl. Kapitel 2.4).

Durch den Einsatz von Kupfermolybdaten als Katalysatoren bei der Oxidationsreaktion von *o*-Xylol unter Normaldruck konnte gezeigt werden, dass die Umwandlung von lp in mp-CuMoO_4 auch durch die angewandten Reaktionsbedingungen (Anwesenheit von *o*-Xylol, Temperaturen zwischen 300-350 °C) eingeleitet werden kann und nicht nur bei den in der Literatur bekannten Bedingungen (Kapitel 2.4). Die Umwandlung in die mp-Modifikation beruht vermutlich darauf, dass durch die im Reaktor herrschenden Reaktionsbedingungen bzw. durch die katalytische Reaktion selbst sowie den daran beteiligten Produkten und Edukten die vorliegenden Mo(VI) Zentren reduziert werden, die entstehenden Mo(V)-Zentren ein größeres Volumen einnehmen, dadurch einen höheren "internen Druck" aufbauen und es zu der Phasenumwandlung in die mp-Modifikation kommt. Durch die Stabilität der mp-Phase des Kupfermolybdates ist es möglich, diese auch nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur durch XRD Analyse zu charakterisieren. Die Diffraktogramme der im Autoklaven hydrothermal hergestellten Kupfermolyb-

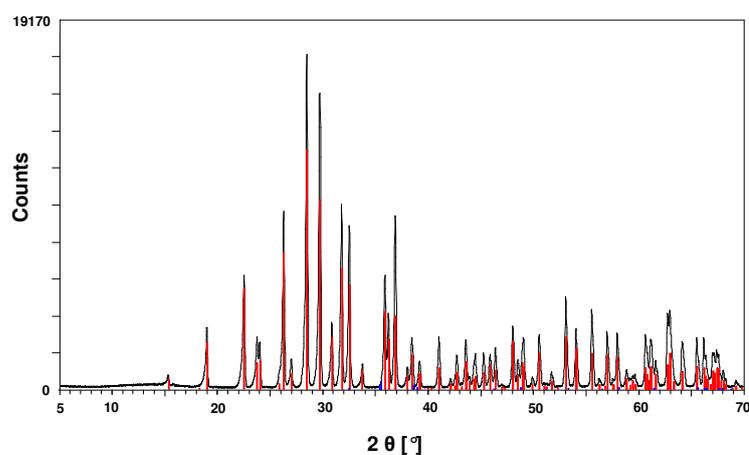
Tabelle 4.2.: Überblick über die durch pulverdiffraktometrische Analysen identifizierten Phasen der hydrothermal hergestellten Aktivmassen (OR000151_039_REF001-6) vor dem Einbau in den Reaktor.

Katalysatorsystem	Zieloxid	Hauptphase (ICDD)	Nebenphase
OR000151_039_REF001	$\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{O}_{20}$	$\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{O}_{20}$ (01-078-0380)	MoO_3
OR000151_039_REF003	$\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$	$\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ (01-084-1106 (*))	(-) Cu , (-) Mo , (-) CuO
OR000151_039_REF004	$\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$	$\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ (01-084-0842 (*))	(-) $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$
OR000151_039_REF005	$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ (01-087-0455 (*))	(-) $\text{Cu}_1\text{Mo}_1\text{O}_4$
OR000151_039_REF006	$\text{Cu}_1\text{Mo}_1\text{O}_4$	$\text{Cu}_1\text{Mo}_1\text{O}_4$ (mp) (01-077-0699 (*))	CuO

date (Tabelle 4.2) belegen, dass die gewünschten Aktivmassen $\text{Cu}_1\text{Mo}_1\text{O}_4$, $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$, $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{O}_{20}$ und $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{O}_{20}$ über die hydrothermale Syntheseroute weitgehend phasenrein hergestellt werden konnten. Abbildung 4.7 b zeigt das Röntgendiffraktogramm der Aktivmasse CuMoO_4 (OR000151_039_REF006). Die Reflexe zeigen, dass sich das gewünschte Oxid auch durch diese Synthesemethode phasenrein herstellen lässt, sich aber im Gegensatz zur Herstellung über Gefrier-trocknung (Abbildung 4.7 a) nicht die lp-Modifikation von CuMoO_4 bildet, sondern die mp-Modifikation (Abbildung 4.7 b).



(a) Gefriertrocknung



(b) Hydrothermale Synthese

Abbildung 4.7.: a) Vorliegen von lp- CuMoO_4 bei Synthese über Gefriertrocknung und b) mp- CuMoO_4 bei hydrothormaler Synthese (OR000151_039_REF006).

Vergleicht man die Diffraktogramme der eingebauten hydrothermal hergestellten Aktivmassen mit den Diffraktogrammen der ausgebauten Aktivmassen nach dem Test im Reaktor, so zeigt sich, dass sich alle vor der Reaktion vorliegenden Phasen der verschiedenen Oxide (Tabelle 4.2) durch die Reaktionsbedingungen teilweise in die mp- CuMoO_4 Phase umgewandelt haben (Tabelle 4.3). Dabei war es unbedeutend welche Phase in den Aktivmassen zu Beginn vorlag bzw. welchen Oxidationszustand die Kupferatome besaßen. Das zu Beginn in den Oxiden $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{O}_{20}$, $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ und $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ vorliegende Cu(I) wurde durch die im Reaktor herrschenden Bedingungen zu Cu(II) oxidiert und konnte

4. Ergebnisse und Diskussion

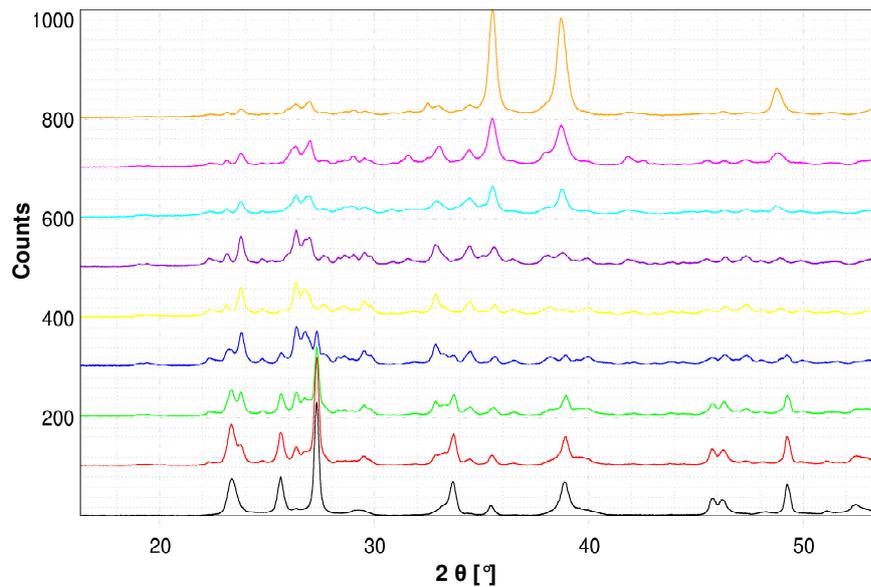
Tabelle 4.3.: Überblick über die durch pulverdiffraktometrische Analysen identifizierten Phasen der hydrothermal hergestellten Aktivmassen (OR000151_039_REF001-6) nach dem Ausbau aus dem Reaktor.

Katalysatorsystem	Oxid (Zusammensetzung)	Identifizierte Phasen	ICDD
OR000151_039_REF001-1	Cu ₄ Mo ₆ O ₂₀	Cu ₁ Mo ₁ O ₄ (mp)	01-077-0699 (*)
		Cu ₁ Mo ₁ O ₄	01-085-1530 (*)
		MoO ₃	01-005-0508 (*)
		(CuO)	01-080-0076 (*)
OR000151_039_REF003-1	Cu ₄ Mo ₅ O ₁₇	Cu ₁ Mo ₁ O ₄ (mp)	01-077-0699 (*)
		MoO ₃	01-005-0508 (*)
		(CuO)	01-080-0076 (*)
OR000151_039_REF004-1	Cu ₆ Mo ₅ O ₁₈	Cu ₁ Mo ₁ O ₄ (mp)	01-077-0699 (*)
		Cu ₃ Mo ₂ O ₉	00-024-0055 (C)
		(CuO)	01-080-0076 (*)
OR000151_039_REF005-1	Cu ₃ Mo ₂ O ₉	Cu ₁ Mo ₁ O ₄ (mp)	01-077-0699 (*)
		Cu ₃ Mo ₂ O ₉	00-024-0055 (C)
		(MoO ₃)	01-005-0508 (*)
		(CuO)	01-080-0076 (*)
OR000151_039_REF006-1	Cu ₁ Mo ₁ O ₄	Cu ₁ Mo ₁ O ₄ (mp)	01-077-0699 (*)
		Cu ₃ Mo ₂ O ₉	00-024-0055 (C)
		(MoO ₃)	01-005-0508 (*)
		(CuO)	01-080-0076 (*)

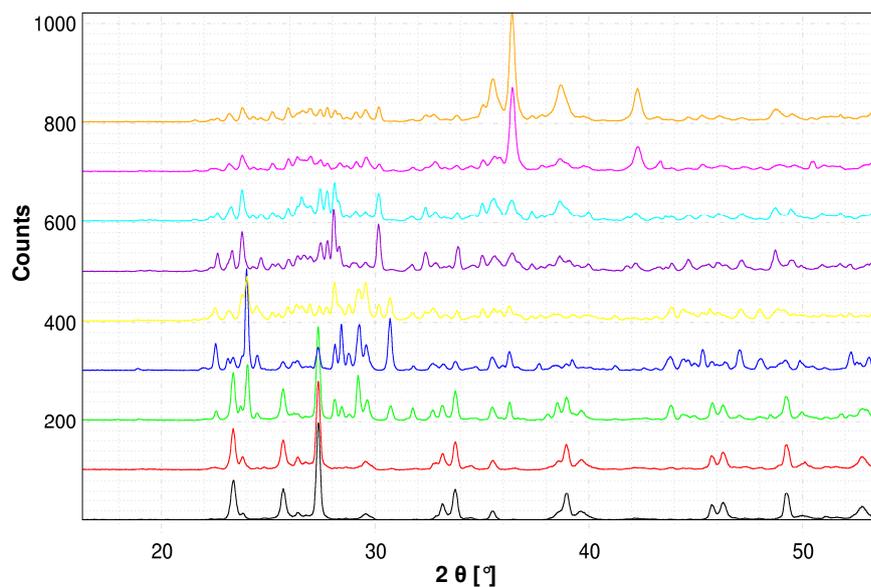
als lp-CuMoO₄ bzw. größtenteils als mp-CuMoO₄ nach dem Ausbau im XRD nachgewiesen werden. Ob sich direkt mp-CuMoO₄ bildet oder zunächst lp-CuMoO₄, welches anschließend durch Phasenumwandlung in mp-CuMoO₄ überführt wurde, konnte mit den durchgeführten Analysen und experimentellen Untersuchungen nicht eindeutig geklärt werden. Tabelle 4.3 gibt einen Überblick über die beim Ausbau der Molybdaten im Röntgendiffraktogramm identifizierten Phasen. Die jeweiligen Diffraktogramme sind in Anhang C dargestellt. Bei fast allen ausgebauten Katalysatoren konnten neben der identifizierten Hauptphase von mp-CuMoO₄ auch Molybdäntrioxid und Kupferoxid als Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

Die Aktivmassen P3700_019_CAL040-048 zeigen vor dem Einbau in den Reaktor mit ansteigendem Kupfergehalt strukturelle Änderungen und somit Änderungen in der Phasenzusammensetzung im Diffraktogramm (Tabelle 4.4 und Abbildung 4.8). Insgesamt konnten bei der Variation der Eduktkonzentrationen drei unterschiedliche Phasen im XRD identifiziert werden: Molybdäntrioxid, lp-CuMoO₄ und Kupferoxid. Für die Katalysatorsysteme mit einem Kupfer zu Molybdänverhältnis kleiner 1 lassen sich zwei Phasen im XRD nachweisen: Molybdäntrioxid und CuMoO₄. Mit ansteigendem Kupfergehalt auf bis zu 50 % kann man eine Zunahme der Kupfermolybdänoxidphase (CuMoO₄) begleitet von einer Abnahme der Molybdäntrioxidphase beobachten. Die Abnahme des gebildeten Molybdäntrioxid lässt sich am besten durch das Verschwinden der beiden intensiven Reflexe bei 25.7 °2θ und 27.4 °2θ der Molybdäntrioxidphase verfolgen (Abbildung 4.8). Bei einem Kupfer zu Molybdän Verhältnis von 1 bzw. leicht darüber liegen die identifizierten Phasen nahezu phasenrein als lp-CuMoO₄ vor. Durch

weitere Erhöhung des Kupfergehaltes auf ein Kupfer-Molybdän-Verhältnis von größer 1 bis zu einem Verhältnis von 9 (Kupfergehalt von 90 %) zeigt die Probe wieder zwei Phasen im XRD: CuMoO_4 und Kupferoxid. Mit ansteigendem Kupfergehalt werden auch die Reflexe von Kupfer(II)oxid zunehmend intensiver, beobachtbar durch die Reflexe bei $35.5^\circ 2\theta$ und $38.7^\circ 2\theta$. Sowohl bei hohem Kupfergehalt (90 %), als auch bei hohem Molybdängehalt (90 %) ist die CuMoO_4 Phase nur noch ansatzweise zu erkennen, die Hauptphase besteht aus Molybdäntrioxid bzw. Kupferoxid (Abbildung 4.8). Abbildung 4.9 verdeutlicht die identifizierten Phasen der verschiedenen Zusammensetzungen durch Auftragung



(a) Einbau



(b) Ausbau

Abbildung 4.8.: Vergleich der pulverdiffraktometrischen Analysen der Aktivmassen P3700_019_CAL040-048 nach der Synthese (a) bzw. nach dem Ausbau aus dem Reaktor (b). Der Kupfergehalt des Katalysators nimmt von unten (schwarzes Diffraktogramm) nach oben (orangenes Diffraktogramm) zu.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.4.: Übersicht über hergestellte Aktivmassen mit steigendem Kupfergehalt P3700_019_CAL041-048 und die durch pulverdiffraktometrische Analysen identifizierte Phasen.

Bezeichnung (Zusammensetzung)	Identifizierte Phasen vor dem Einbau (JCPDS)
CAL040 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.9}\text{O}_x$)	(-) CuMoO_4 (73-0488 (C)) MoO_3 (05-0508 (*))
CAL041 ($\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_x$)	CuMoO_4 (73-0488 (C)) MoO_3 (05-0508 (*))
CAL042 ($\text{Cu}_{0.3}\text{Mo}_{0.7}\text{O}_x$)	CuMoO_4 (73-0488 (C)) MoO_3 (05-0508 (*))
CAL043 ($\text{Cu}_{0.4}\text{Mo}_{0.6}\text{O}_x$)	CuMoO_4 (73-0488 (C)) MoO_3 (05-0508 (*))
CAL044 ($\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_x$)	CuMoO_4 (73-0488 (C))
CAL045 ($\text{Cu}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_x$)	CuMoO_4 (73-0488 (C)) (-) CuO (45-0937 (*))
CAL046 ($\text{Cu}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_x$)	CuMoO_4 (73-0488 (C)) CuO (45-0937 (*))
CAL047 ($\text{Cu}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_x$)	CuMoO_4 (73-0488 (C)) CuO (45-0937 (*))
CAL048 ($\text{Cu}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_x$)	(-) CuMoO_4 (73-0488 (C)) CuO (45-0937 (*))

der relativen Peakhöhe von Reflexen für Molybdäntrioxid, Kupfermolybdat und Kupferoxid bei 27.42θ , 26.42θ und 35.52θ gegen den Kupfergehalt der Aktivmasse.

Die Untersuchung der Proben nach dem Ausbau (Anhang B) zeigt, dass durch die Reaktionsbedingungen bei fast allen Aktivmassen Phasenumwandlungen stattgefunden haben. Während die Oxide mit hohem Molybdängehalt kaum einen Unterschied zwischen der Untersuchung vor und nach den Tests zeigen, hat sich die Struktur der kupferreichen Oxide stark verändert, nachweisbar durch ein Phasengemisch im XRD.

Auf die Diffraktogramme der Kupfermolybdate mit variablen Kalzinierungsbedingungen bzw. auf die

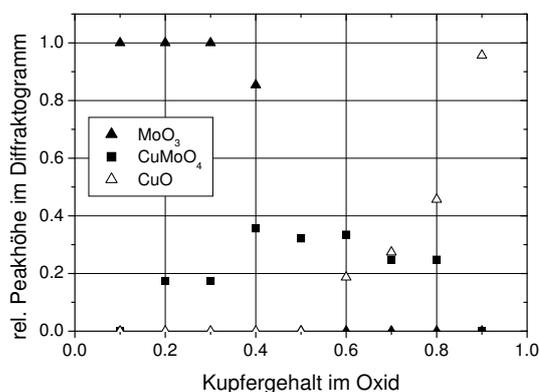


Abbildung 4.9.: Auftragung der relativen Intensität gegen den Kupfergehalt des Katalysators. Dabei wurde jeweils die maximale Signalintensität als Basis verwendet.

Anwendung unterschiedlicher Synthesemethoden wird in den folgenden Abschnitten noch einmal genauer eingegangen.

4.2.2. Einfluss der Kupfermolybdatzusammensetzung auf die Katalysatorperformance

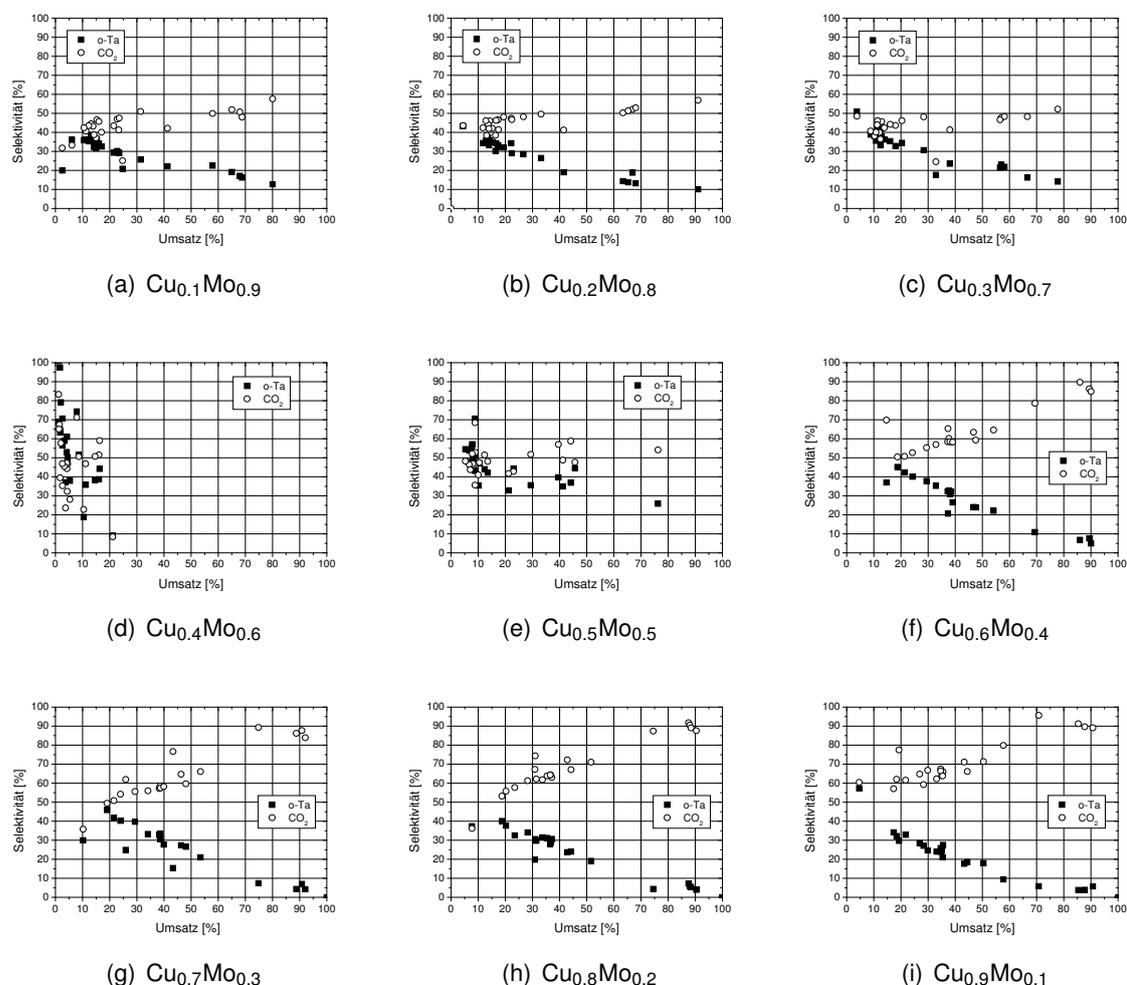


Abbildung 4.10.: Vergleich der Umsatz gegen Selektivitäts Plots für die verschiedenen Kupfermolybdate mit steigendem Kupfergehalt P3700_019_CAL041-048.

Um den Einfluss der Produktzusammensetzung auf die Aktivität (gemessen am Umsatz) und Selektivität der verschiedenen Kupfermolybdate zu untersuchen, wurden diese bei 1-3 Vol.% *o*-Xylol, 7-17 Vol.% Sauerstoff, 0-10 Vol.% Wasser, einer Belastung zwischen 1000 und 4000 h^{-1} und bei Temperaturen zwischen 250 und 340 °C getestet. Vergleicht man die durch die katalytische Partialoxidation erhaltene Produktzusammensetzung der an Luft kalzinierten Kupfermolybdate mit steigendem Kupfergehalt, so lässt sich eine starke Abhängigkeit der Aktivität und Selektivität vom Kupfergehalt der Aktivmasse beobachten (Abbildung 4.10). Bei einem Kupfergehalt zwischen 10-30 % zeigt die Kupferkonzentration der Katalysatoren kaum einen Einfluss auf die Aktivität und Selektivität zu *o*-Tolylaldehyd. Alle drei Aktivmassen weisen eine maximale *o*-Tolylaldehydselektivität zwischen 37 und 42 % und eine CO_2 -Selektivität zwischen 40 und 60 % bei einem Umsatz zwischen 10 und 30 % auf. Erhöht man den

4. Ergebnisse und Diskussion

Kupfergehalt auf 40 % wird eine Aktivmasse von geringerer Aktivität (maximale Umsätze bis 20 %) erhalten, die sich aufgrund ihrer experimentellen Ergebnisse nicht in die homologe Reihe der getesteten Kupfermolybdate einreicht. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre ein Problem bei der Synthese oder der Kalzinierung der Aktivmasse. Die röntgendiffraktometrische Untersuchung zeigt keine Auffälligkeit. Bei einem Kupfer-Molybdän-Verhältnis von 1 und somit der molaren Zusammensetzung der Aktivmasse CuMoO_4 konnte die maximal erzielte o-Tolylaldehydselektivität zwischen 40-50 % in einem Umsatz-

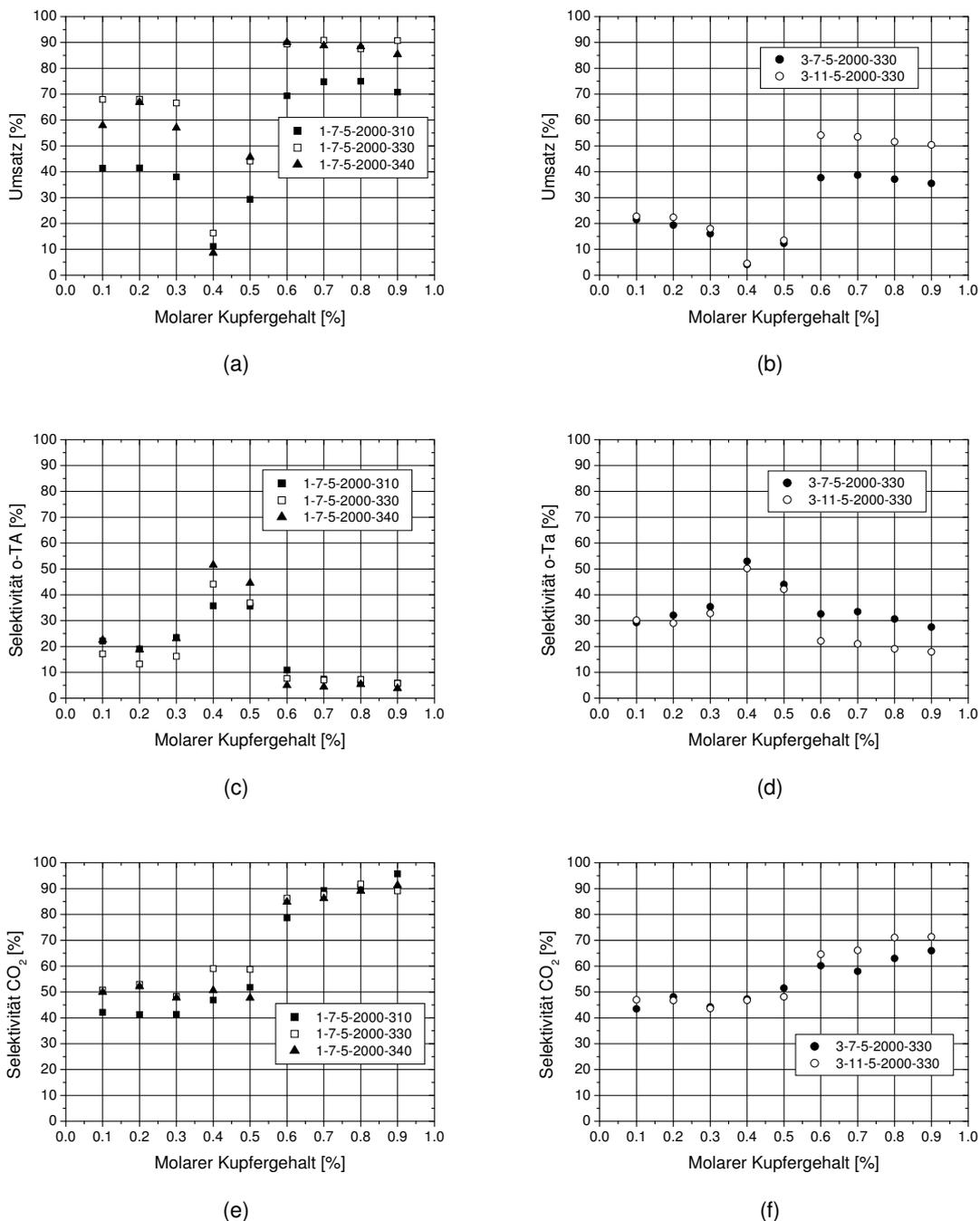


Abbildung 4.11.: Abhängigkeit der erzielten Umsätze, o-Tolylaldehydselektivitäten sowie der CO₂-Selektivitäten der Aktivmassen mit variablem Kupfer-Molybdän-Verhältnis bei verschiedenen Bedingungen.

Tabelle 4.5.: Übersicht über die durch Extrapolation erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten (S_{15} , S_{50}) bei 15 und 50 % Umsatz. (Bedingungen: 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, variable Temperatur und GHSV) sowie die maximal erzielten Selektivitäten der betrachteten Aktivmassen zwischen 10 und 30 % Umsatz unter Angabe des Umsatzes und der Reaktionsbedingungen.

Bibliothek	BET [$\frac{m^2}{g}$]	S_{15} (o-TA) [%]	S_{50} (o-TA) [%]	S_{max} (o-TA) [%] (X; KW/O ₂ /H ₂ O/GHSV/T)	
P3700_019_	CAL001 (Cu ₁ Mo ₁ O ₄)	4.6	36.2	16.0	45.2 (18.7; 3/4/5/2000/330)
	CAL019 (Cu ₃ Mo ₂ O ₉)	16.0	z.a.	11.8	21.7 (19.0; 1/7/5/2000/250)
	CAL040 (Cu _{0.1} Mo _{0.9} O _x)	12.1	26.0	21.3	39.6 (13.2; 3/7/5/2500/330)
	CAL041 (Cu _{0.2} Mo _{0.8} O _x)	9.3	34.5	18.4	37.3 (13.7; 3.5/4/5/2000/330)
	CAL042 (Cu _{0.3} Mo _{0.7} O _x)	8.5	40.4	21.2	41.8 (11.4; 1/7/5/2000/290)
	CAL043 (Cu _{0.4} Mo _{0.6} O _x)	4.5	38.2	z.i.	44.2 (16.3; 1/7/5/2000/300)
	CAL044 (Cu _{0.5} Mo _{0.5} O _x)			siehe CAL001	
	CAL045 (Cu _{0.6} Mo _{0.4} O _x)	5.8	36.2	16.0	45.2 (18.7; 4/4/5/2000/330)
	CAL046 (Cu _{0.7} Mo _{0.3} O _x)	7.0	29.2	14.2	45.9 (19.0; 4/4/5/2000/330)
	CAL047 (Cu _{0.8} Mo _{0.2} O _x)	1.7	31.1	10.3	40.1 (18.7; 4/4/5/2000/330)
CAL048 (Cu _{0.9} Mo _{0.1} O _x)	1.8	40.3	10.4	34.2 (17.3; 4/4/5/2000/330)	
OR000151_039_	REF001 (Cu ₄ Mo ₆ O ₂₀)		22.2	z.i.	46.6 (15.2; 1/4/10/2000/330)
	REF003 (Cu ₄ Mo ₅ O ₁₇)	0.2	33.3	z.i.	37.9 (31.2; 1/7/5/2000/330)
	REF004 (Cu ₆ Mo ₅ O ₁₈)	0.3	26.8	9.3	35.2 (11.1; 1/7/5/2000/290)
	REF005 (Cu ₃ Mo ₂ O ₉)	1.8	z.a.	15.5	26.1 (20.5; 1/7/5/2000/270)
	REF006 (Cu ₁ Mo ₁ O ₄)	9.1	48.4	16.9	48.4 (10.0; 3/7/5/2000/310)

fenster zwischen 0 und 75 % beobachtet werden. Die weitere Steigerung des Kupfergehalts auf über 60 % führt zwar zu einer Erhöhung der Aktivität des Katalysators, im Vergleich zu der 1:1 Konzentration wird jedoch lediglich mehr CO₂ und weniger o-Tolylaldehyd gebildet (vgl. Abbildungen 4.10a-c mit g-i). Wird die o-Tolylaldehydselektivität bei konstanten Bedingungen von 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, einer GHSV von 2000 h⁻¹ und variabler Temperatur für die Oxide mit steigendem Kupfergehalt betrachtet, so zeigt sich ein Maximum der erzielten o-Tolylaldehydselektivität bei einem Kupfer/Molybdän Verhältnis zwischen 0.8-1.2 (Abbildung 4.11 a + b). Durch Steigerung der Eduktkonzentration ist der Unterschied bezüglich der o-Tolylaldehydselektivität bei hohem Kupfermolybdänverhältnis (CuO im XRD nachweisbar) identisch mit der o-Tolylaldehydselektivität bei geringem Kupfermolybdänverhältnis (MoO₃ im XRD nachweisbar). Ein analoges Bild zeigt sich bei Erhöhung der o-Xylol-Konzentration auf 3 Vol.% jedoch mit einer höheren Selektivität an o-Tolylaldehyd für Oxide mit einem Kupfermolybdänverhältnis kleiner 0.8 bzw. größer 1.0. Betrachtet man die Abhängigkeit der CO₂-Selektivität vom molaren Kupfergehalt, so zeigt sich ein deutlicher Sprung beim Übergang von molybdänreichen zu kupferreichen Zusammensetzungen (Abbildung 4.11 c + d) von 55-60 % auf 80-90 % für 1 Vol.% o-Xylol im Feed bzw. ein kleinerer Sprung von 50 % auf 60-70 % für 3 Vol.% o-

4. Ergebnisse und Diskussion

Xylol im Feed. Die Ergebnisse zeigen einen selektivitätssenkenden und aktivitätssteigernden Einfluss von gebildetem Kupferoxid (CuO) im Gegensatz zu einem selektivitätssteigernden Einfluss von MoO₃ in der katalytischen Reaktion (Abbildung 4.11). Darüber hinaus zeigt sich eine Abhängigkeit der BET Oberfläche vom Kupfergehalt des Oxides. Eine hohe Molybdänkonzentration weist mit 12 $\frac{m^2}{g}$ eine stark erhöhte Oberfläche im Gegensatz zu hohen Kupferkonzentrationen mit 2 $\frac{m^2}{g}$ auf (Tabelle 4.5).

Die experimentellen Ergebnisse der hydrothermal hergestellten Aktivmassen wurden bei 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser und variabler GHSV und Temperatur bei 15% bzw. 50% Umsatz sowie bezüglich ihrer maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivität bei variablen Bedingungen untersucht. Dabei erzielte die hydrothermal hergestellte Aktivmasse CuMoO₄ mit bis zu 48% die höchsten o-Tolylaldehydselektivitäten und liegt mit dieser maximal erzielten Selektivität geringfügig höher als die über Gefriertrocknung hergestellte Aktivmassen mit 45%.

4.2.3. Einfluss der Synthesemethode

Anhand der Aktivmassen P3700_019_CAL001+004+007 (CuMoO₄) sowie der hydrothermal hergestellten Aktivmassen OR000151_039_REF006 wurde der Einfluss der Syntheseroute (Gefriertrocknung, Sprühtrocknung, Trägerkatalysatoren, hydrothermale Synthese) auf die Aktivität gemessen am Umsatz und Selektivität der Aktivmassen CuMoO₄ bezüglich der Oxidation von o-Xylol genauer betrachtet. Zu diesem Zweck wurden die drei an Luft kalzinierten und über Gefriertrocknung (Gefrier.),

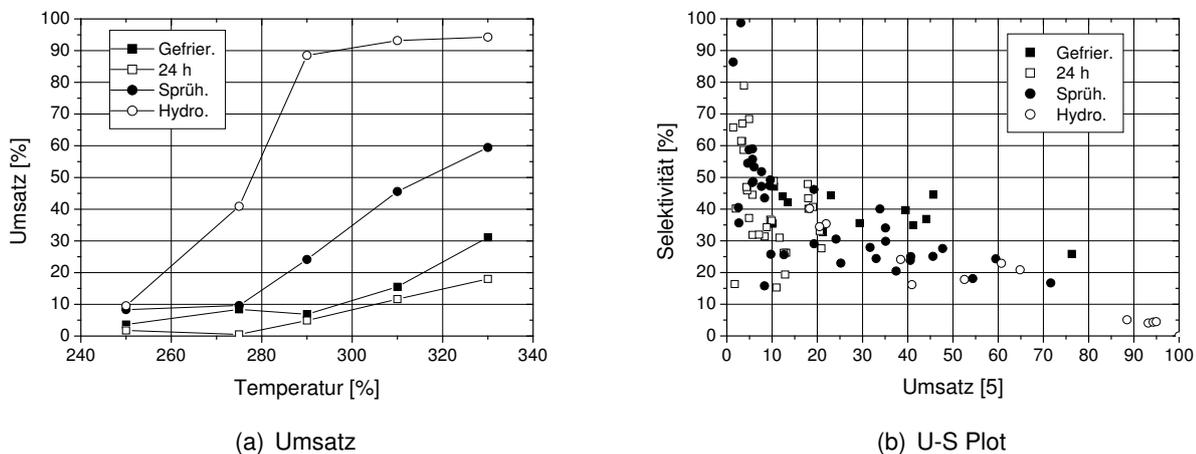


Abbildung 4.12.: a) Vergleich der Umsätze der über verschiedene Synthesemethoden hergestellten Katalysatoren bei 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser und GHSV 2000 h⁻¹ b) Umsatz gegen Selektivitätsplot der über verschiedene Synthesemethoden (Gefrier., 24 h, Sprüh., Hydro.) hergestellten Aktivmassen.

Erwärmen und Gefriertrocknen (24 h) und Sprühtrocknung (Sprüh.) hergestellten Aktivmassen sowie das hydrothermal synthetisierte Oxid untersucht (Abbildung 4.12). Die pulverdiffraktometrischen Analysen der CuMoO₄ Katalysatoren P3700_019_CAL001+004+007 in Abbildung 4.13 a zeigen für die eingebauten sprüh- und gefriergetrockneten Aktivmassen identische Diffraktogramme, deren Reflexe sich Ip-CuMoO₄ (JCPDS: 73-0488 (C)) zuordnen lassen. Das Diffraktogramm der über erhitzen und

gefriertrocknen hergestellten Probe weist zwar als Hauptphase ebenfalls Ip-CuMoO_4 auf, zeigt jedoch ausgeprägtere Reflexe zwischen 25 und $28^\circ 2\theta$ sowie einen zusätzlichen Reflex bei $45^\circ 2\theta$. Diese lassen sich dem Nebenprodukt $\text{HMo}_{5.35}\text{O}_{15.75}(\text{OH})_{1.6} \times 1.7 \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS: 47-0872 (*)) zuordnen, welches sich wahrscheinlich durch die Erwärmung der Eduktlösung unter Rückfluss gebildet hat. Im Vergleich dazu zeigt die hydrothermal hergestellte Aktivmasse nach der Synthese wie bereits beschrieben im XRD die mp-CuMoO_4 Modifikation, und kann demnach nicht direkt mit den Oxiden aus den anderen beiden Synthesemethoden verglichen werden und wird separat betrachtet (Abbildung 4.13 b).

Die experimentellen Ergebnisse bezüglich der Umsätze wurden bei konstanten Bedingungen von 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, einer GHSV von 2000h^{-1} und variabler Temperatur untersucht (Abbildung 4.12). Die über Sprühtrocknung hergestellte Aktivmasse zeigt bei der Evaluierung im Reaktor zwar höhere Umsätze (bis zu 72 % Umsatz bei 330°C) im Vergleich zu den über Gefriertrocknung hergestellten Katalysatoren, erzielt aber gleichzeitig auch eine höhere unerwünschte CO_2 -Selektivität (zwischen 45 und 70 %). Die über Gefriertrocknung hergestellte Aktivmasse zeigt dagegen lediglich Umsätze von bis zu 40 %, weist im Gegenzug jedoch auch eine geringere CO_2 -Selektivität von maximal 60 % auf. Die über Erhitzen und Gefriertrocknung hergestellte Aktivmasse zeigt die geringste Aktivität mit ca. 20 % Umsatz bei 330°C , mit identischer CO_2 -Selektivität wie die über Gefriertrocknung hergestellten Proben. Die maximal erzielte o-Tolylaldehyd Selektivität beträgt bei allen drei Proben maximal 49 % in einem Umsatzfenster zwischen 10 und 19 % (Abbildung 4.12 b). Die durch BET Messung ermittelte spezifische Oberfläche der über erhitzen und gefriertrocknen erhaltenen Aktivmasse P3700_019_CAL004 von kleiner $1 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ stimmt mit den ermittelten geringsten Umsätzen überein (Abbildung 4.12 a). Die spezifische Oberfläche des Katalysator zeigt, vermutlich aufgrund von Agglomeration in der Siedehitze, die geringste Oberfläche, erzielt jedoch ähnliche maximale o-Tolylaldehydselektivitäten wie die über andere Synthesemethoden hergestellten Aktivmassen (Tabelle 4.6). Im Gegensatz dazu werden für die über Gefrier- (P3700_019_CAL001) bzw. Sprühtrocknung

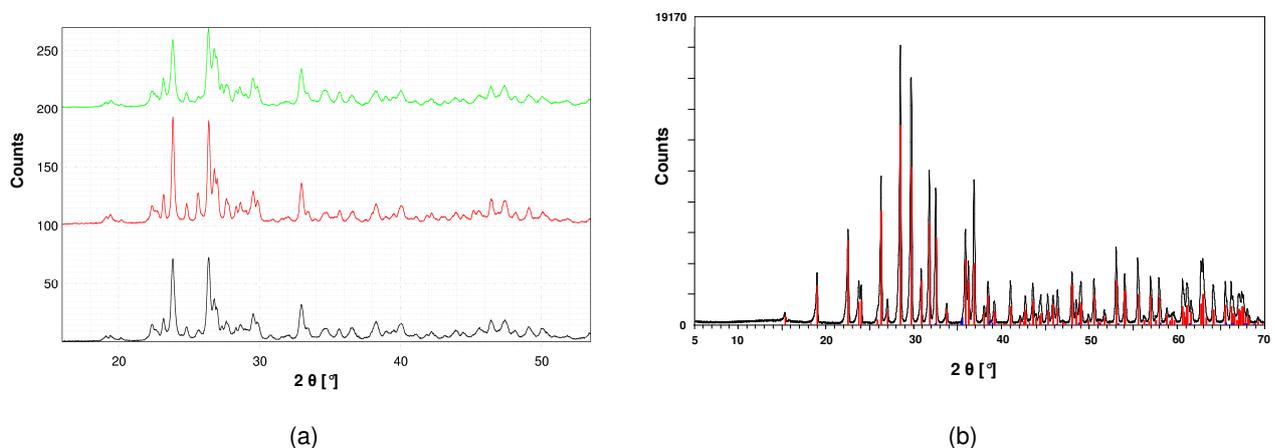


Abbildung 4.13.: a) Vergleich der pulverdiffraktometrischen Analysen der Aktivmassen P3700_019_CAL001+004+007 b) Pulverdiffraktometrische Analyse der Aktivmasse OR000151_039_REF006 (rot = CuMoO_4 ICDD: 01-077-0699 (*); blau = CuO ICDD: 01-080-0076 (*)).

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.6.: Übersicht über die durch Extrapolation erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten bei 15 und 50 % Umsatz (Bedingungen: 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, variable Temperatur und GHSV) sowie die maximal erzielten Selektivitäten der betrachteten Aktivmassen zwischen 10 und 30 % Umsatz unter Angabe des Umsatzes und der Reaktionsbedingungen.

Bezeichnung Aktivmasse	BET [$\frac{m^2}{g}$]	S ₁₅ (o-TA) [%]	S ₅₀ (o-TA) [%]	S _{max} (o-TA) [%] (X; KW/O ₂ /H ₂ O/GHSV/T)
P3700_019_CAL001 (Gefrier.)	4.6	36.2	16.0	45.2 (18.7; 3/4/5/2000/330)
P3700_019_CAL004 (24 h)	< 1	44.3	z.i.	48.8 (10.4; 1/7/5/2500/330)
P3700_019_CAL007 (Sprüh.)	4.7	45.1	26.4	46.2 (19.3; 1/7/5/2500/330)
OR000151_039_REF006 (Hydroth.)	9.1	48.1	16.9	48.0 (10.0; 1/7/5/2000/250)

(P3700_019_CAL007) synthetisierten Aktivmassen Oberflächen von 4.6 bzw. 4.7 $\frac{m^2}{g}$ erhalten. Die hydrothermal hergestellte Aktivmasse weist mit 9.1 $\frac{m^2}{g}$ eine beinahe doppelt so hohe Oberfläche auf und ist von den hier betrachteten Kupfermolybdaten auch das aktivste Oxid gemessen am Umsatz (Abbildung 4.12 a). Über alle drei Synthesemethoden konnten Aktivmassen mit identischer Struktur von $lp-CuMoO_4$ nach der Synthese charakterisiert werden. Die maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten bei variablen Bedingungen zeigen alle ähnliche maximale Werte zwischen 45-48 %, trotz unterschiedlichem Umsatz von o-Xylol basierend auf den zugrundeliegenden Synthesemethoden (Abbildung 4.12). Die hydrothermal hergestellte Aktivmasse OR000151_039_REF006 liegt bereits vor der Reaktion als $mp-CuMoO_4$ vor, zeigt im Vergleich zu den Aktivmassen mit lp -Modifikation bei 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, einer Belastung von 2000 h^{-1} und variabler Temperatur jedoch eine deutlich höhere Aktivität bis hin zu Vollumsatz bei Temperaturen über 330 °C (Abbildung 4.12 a+b). Die maximal erzielte Selektivität an o-Tolylaldehyd liegt mit 48 % im gleichen Bereich wie die über andere Synthesemethoden hergestellten Aktivmasse, bei jedoch deutlich geringerer Reaktionstemperatur von 250 °C.

Die pulverdiffraktometrischen Analysen der ausgebauten über verschiedene Syntheserouten hergestellten Katalysatoren (Anhang C) zeigen alle nach dem Ausbau das Vorliegen der mp -Phase von

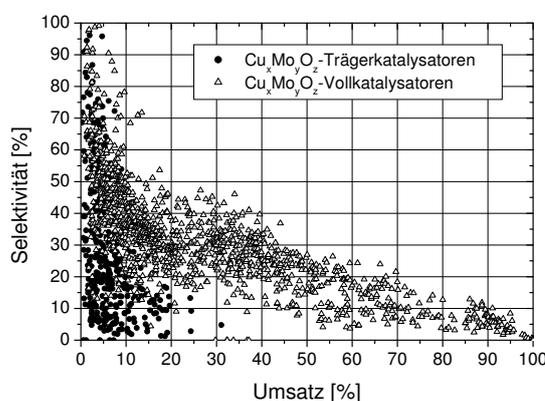


Abbildung 4.14.: Vergleich der Umsätze und Selektivitäten von Träger- und Vollkatalysatoren basierend auf Kupfer und Molybdän

CuMoO_4 , die sich durch die Reaktionsbedingungen aus der Ip-Phase gebildet hat bzw. im Falle der hydrothermal hergestellten Aktivmassen erhalten geblieben ist. Während die Aktivmassen P3700_019_CAL004+007 und OR000151_039_REF006 nur geringfügig Nebenphasen von Zersetzungsprodukten wie Molybdäntrioxid im XRD aufweisen, werden für die über Gefriertrocknung hergestellte Aktivmasse mehrerer Nebenphasen wie Molybdäntrioxid und weitere Kupfermolybdatphasen detektiert.

Neben den Vollkatalysatoren wurden zusätzlich Trägerkatalysatoren mit unterschiedlicher Kupfer- und Molybdänbeladungen (2-4 wt.%) bei gleichen Feedbedingungen untersucht. Die experimentellen Ergebnisse der Katalysatoren zeigen, dass diese im Vergleich zu den Vollkatalysatoren deutlich geringere Umsätze von maximal 32 % im untersuchten Temperaturbereich und ebenso geringere Selektivitäten an o-Tolylaldehyd von maximal 30 % (bei Umsätzen größer 10 %) bezüglich der Oxidation von o-Xylol aufweisen (Abbildung 4.14). In weiteren Synthesen wurde auf Trägerkatalysatoren nicht weiter eingegangen und die Untersuchung auf Vollkatalysatoren beschränkt.

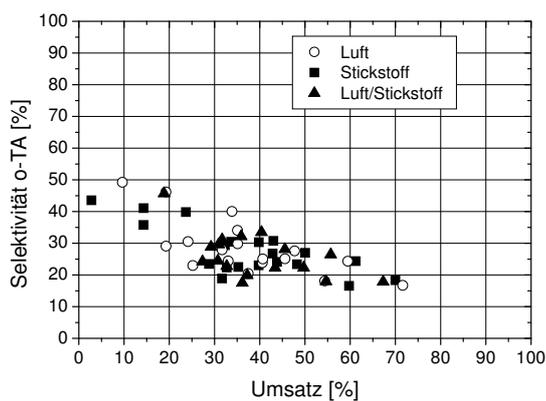
4.2.4. Einfluss der Kalzinierungsatmosphäre auf die Katalysatorperformance

Tabelle 4.7.: Übersicht über die durch Extrapolation erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten bei 15 und 50 % Umsatz (Bedingungen: 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, variable Temperatur und GHSV) sowie die maximal erzielte Selektivität der betrachteten Aktivmassen zwischen 10 und 30 % Umsatz unter Angabe des Umsatzes und der Reaktionsbedingungen.

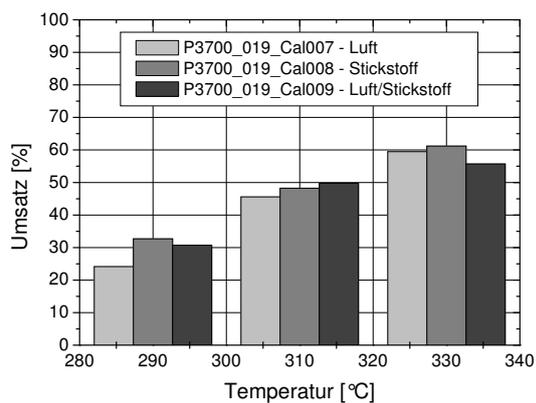
Bezeichnung Aktivmasse	BET [$\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$]	$S_{15}(\text{o-TA})$ [%]	$S_{50}(\text{o-TA})$ [%]	$S_{\text{max}}(\text{o-TA})$ [%] (X; KW/O ₂ /H ₂ O/GHSV/T)
P3700_019_CAL007 (Luft)	4.7	45.1	26.4	46.2 (19.25; 1/7/5/2500/330)
P3700_019_CAL008 (N ₂)	5.0	37.8	25.1	41.1 (14.3; 1/7/5/1500/310)
P3700_019_CAL009 (Luft/N ₂)	9.3	z.a.	25.4	45.7 (18.8; 1/7/5/2500/330)

Stellvertretend für die anderen untersuchten Oxide werden hier die experimentellen Ergebnisse der über Sprühtrocknung hergestellten Aktivmassen betrachtet. Die Oxide der über Gefriertrocknung bzw. Erwärmen und Gefriertrocknen hergestellte Aktivmassen zeigen ein analoges Verhalten bei Anwendung der unterschiedlichen Kalzinierungsatmosphären. Um den Einfluss der Kalzinierungsatmosphäre auf die Aktivität (gemessen am Umsatz) und Selektivität des Oxides CuMoO_4 zu untersuchen, wurde der sprühgetrocknete Precursor in verschiedenen Gasatmosphären (Luft, Stickstoff, Luft + Stickstoff) kalziniert und im Reaktor untersucht (P3700_019_CAL007-9). Abbildung 4.15 zeigt den Umsatz gegen Selektivitätsplot sowie den Vergleich von Umsatz und o-Tolylaldehyd- bzw. CO_2 -Selektivität der Aktivmassen bei 290, 310 und 330 °C für 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser und einer GHSV von 2000 h⁻¹. Die erhaltenen Ergebnisse belegen, dass die Kalzinierungsatmosphäre nur einen geringen Einfluss auf die gebildete Menge an o-Tolylaldehyd besitzt. Während bei 290 °C die Aktivität (gemessen am Umsatz) der an Luft kalzinierten Aktivmassen noch etwas geringer und dementsprechend die o-Tolylaldehyd bzw. CO_2 -Selektivitäten leicht erhöht sind, erfolgt ein Angleich im Rahmen der Messgenauigkeit bei 310 bzw. 330 °C. Ein Vergleich der erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten bei 15 bzw. 50 % Umsatz bei 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser sowie variabler

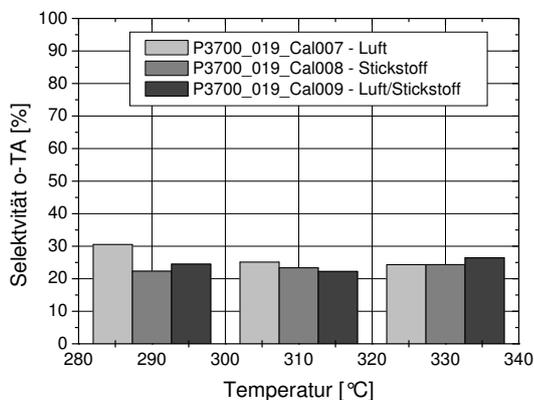
4. Ergebnisse und Diskussion



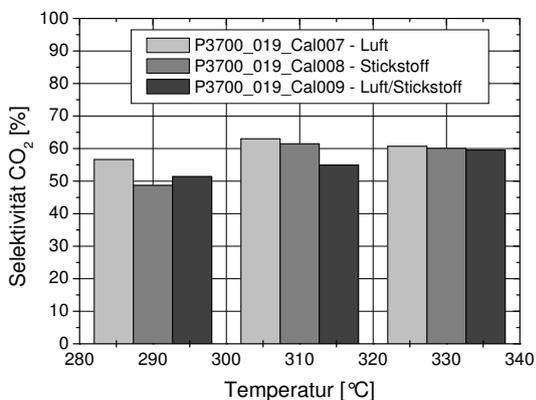
(a) U-S Plot



(b) Umsatz



(c) Selektivität o-TA



(d) Selektivität CO₂

Abbildung 4.15.: Vergleich der Aktivmassen P3700_019_CAL007-009 mit variabler Kalzinierungsatmosphären bei 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, GHSV 2000 h⁻¹ und 290, 310 und 330 °C.

Temperatur und GHSV bzw. der maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten zeigen, dass die unter Stickstoff kalzinierte Aktivmasse eine etwas geringere maximale o-Tolylaldehydselektivität aufweist (Tabelle 4.7) als die an Luft bzw. zunächst an Luft und anschließend unter Stickstoff kalzinierten Aktivmassen. Diese Erkenntnis steht im Gegensatz zu den erhaltenen spezifischen Oberflächen, die in der Reihenfolge Luft, Stickstoff und Luft/Stickstoff als Kalzinierungsatmosphäre zunehmen.

Die pulverdiffraktometrischen Analysen der Aktivmassen (P3700_019_CAL007-9) bestätigen durch die erhaltenen Diffraktogramme die Ergebnisse der Katalysatoren. Alle Katalysatoren weisen identische Phasen mit identischen Intensitäten von Ip-CuMoO₄ auf (Abbildung 4.16 a). Abbildung 4.16 b zeigt den Vergleich der pulverdiffraktometrischen Analysen der Aktivmasse P3700_019_CAL008 vor und nach dem Test im Reaktor. Ebenso wie die an Luft kalzinierten Aktivmassen zeigen auch die unter Stickstoff bzw. die an Luft und Stickstoff kalzinierten Katalysatoren eine Umwandlung von der zu Beginn vorliegendem Ip-Phase von CuMoO₄ in die mp-Phase, ausgelöst durch die Feedbedingungen im Reaktor. Basierend auf diesen Erkenntnissen erfolgten die weiteren Kalzinierungen der Precursoren,

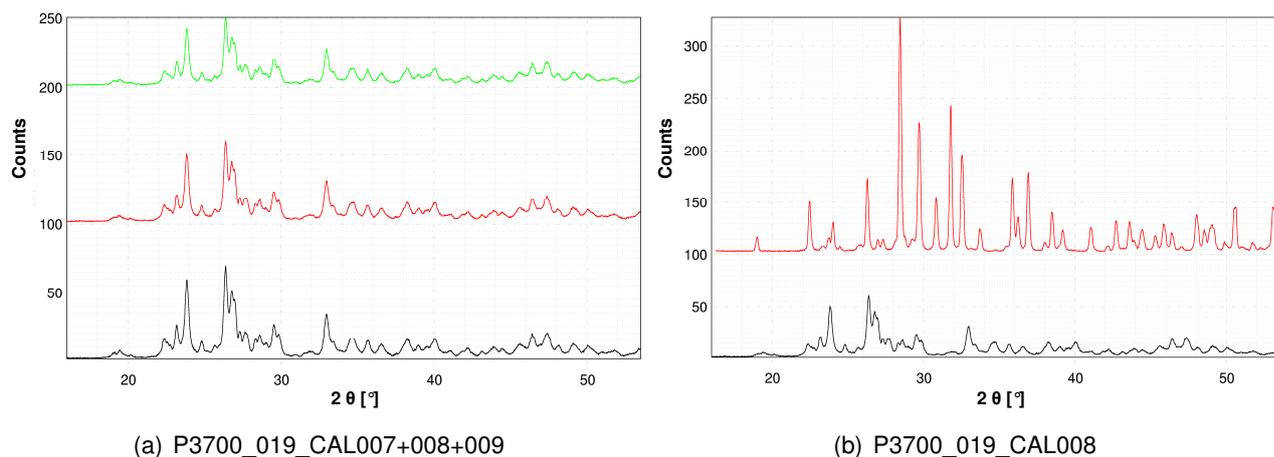


Abbildung 4.16.: a) Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Aktivmassen P3700_019_CAL007 (unten), CAL008 (mitte) und CAL009 (oben) nach der Kalzinierung b) Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Aktivmassen P3700_019_CAL008 vor (unten) und nach (oben) dem Einbau in den Reaktor. Die ausgebauten Aktivmassen CAL007 und CAL009 zeigen identische Diffraktogramme.

soweit nicht anders angegeben, lediglich an Luft laut DSC Ergebnis.

4.2.5. Experimentelle Ergebnisse der imprägnierten Kupfermolybdate

Die imprägnierten über Gefriertrocknung hergestellten Aktivmassen OR000151_052_IMP001-039 und OR000151_053_IMP001-039 mit den Kupfer zu Molybdänverhältnissen 1:1 bzw. 6:5 wurden bezüglich Umsatz von o-Xylol und Selektivität zu o-Tolylaldehyd im Reaktor untersucht und mit den unimprägnierten Katalysatoren verglichen.

Für die Imprägnierung des Trägers wurden unterschiedliche Elemente und variable Beladungen verwendet. Die hierfür eingesetzten Elemente basierten zum einen auf den Ergebnissen der heteropolysäurehaltigen Katalysatoren, und zum anderen auf in der Literatur eingesetzten Dotierelementen für die Oxidation von o-Xylol zu PSA unter Verwendung eines imprägnierten V_2O_5/TiO_2 Katalysators.^[33–39] Basierend auf diesen werden vor allem gute Ergebnisse für die Verwendung von Molybdän und Phosphor erwartet. Die experimentellen Ergebnisse bezüglich der erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten bei festen Bedingungen (1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, variable Temperatur und GHSV) und 15 bzw 50 % Umsatz (S_{15} und S_{50}) bzw. die maximal erzielten Selektivitäten (S_{max}) bei variablen Bedingungen und Umsätzen werden in den Tabellen 4.8 - 4.9 bzw. in der Tabelle E.1 im Anhang dargestellt. Die Imprägnierungen führen bei beiden Oxiden teilweise zu deutlichen Steigerungen der Aktivitäten gemessen am Umsatz und der o-Tolylaldehydselektivitäten im Vergleich zu den unimprägnierten Oxiden (Abbildung 4.17). Bei den Aktivkomponenten OR000151_053_IMP001-039 mit einem leichten Kupferüberschuss wird dies mitunter besonders deutlich.

Betrachtet man die pulverdiffraktometrischen Analysen beider Komponenten, so zeigen beide Oxide trotz unterschiedlicher Stöchiometrie an Molybdän und Kupfer identische Strukturen von $Ip-CuMoO_4$ (Abbildung 4.18). Die erhöhte Kupferkonzentration der Aktivmasse Cu_6Mo_5 kann anhand der pul-

4. Ergebnisse und Diskussion

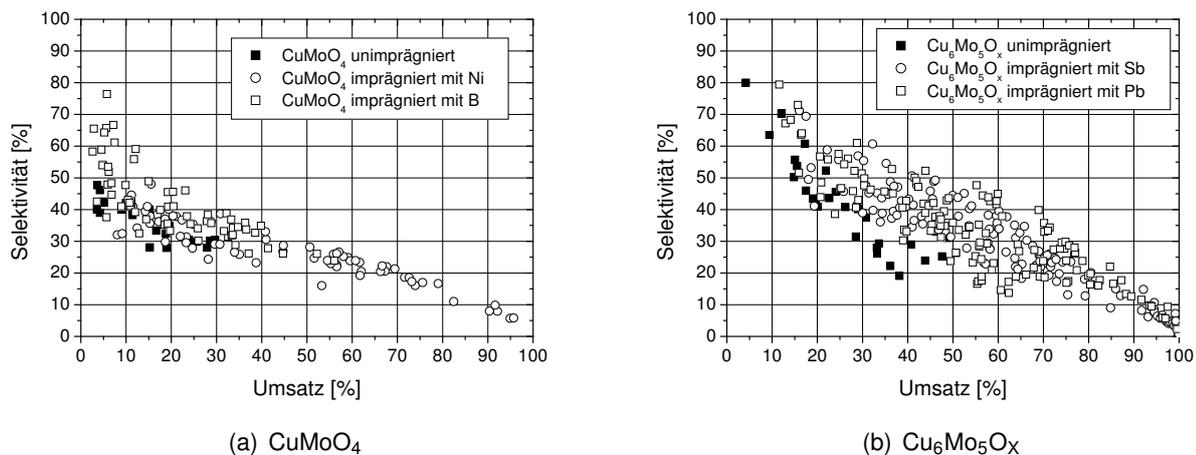


Abbildung 4.17.: Umsatz gegen o-Tolylaldehydselektivitätsplot der Aktivmassen CuMoO_4 und $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_x$ am Beispiel der mit Nickel, Bor, Antimon und Blei imprägnierten Oxide.

verdiffraktometrischen Analyse nicht durch das Vorhandensein von der eigentlich erwarteten Phase ($\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$) bzw. auch nicht durch weitere kupferhaltige Nebenphasen nachgewiesen werden. Im Folgenden wird die Aktivmasse daher als $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_x$ bezeichnet. Die pulverdiffraktometrischen Analysen nach dem Ausbau zeigen, dass sich die ursprünglich vorliegenden Phasen für beide Systeme verändert haben. Beide Systeme, sowohl CuMoO_4 als auch $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_x$, zeigen die Reflexe der mp-Phase von CuMoO_4 . Die Untersuchung der BET Oberflächen weist ebenfalls für beide Aktivmassen mit $7 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ vor dem Einbau in den Reaktor identische spezifische Oberflächen auf.

Um die verschiedenen imprägnierten Aktivmassen untereinander vergleichen zu können, wurden die Selektivitäten an o-Tolylaldehyd bei 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser und variabler Temperatur und Belastung bei 15% und 50% Umsatz sowie die maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten bei variablen Bedingungen bestimmt. Tabelle E.1 im Anhang und Abbildung 4.19 zeigen einen Überblick über die erzielten Selektivitäten an o-Tolylaldehyd für eine isolierte Zentren-,

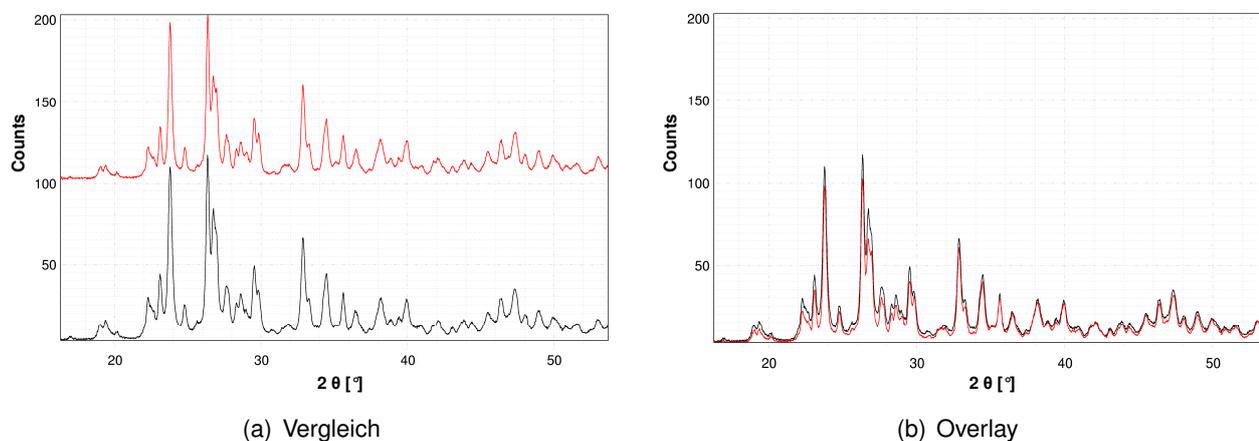


Abbildung 4.18.: Pulverdiffraktometrische Analysen der Aktivmassen CuMoO_4 und $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_x$ vor dem Einbau im Vergleich.

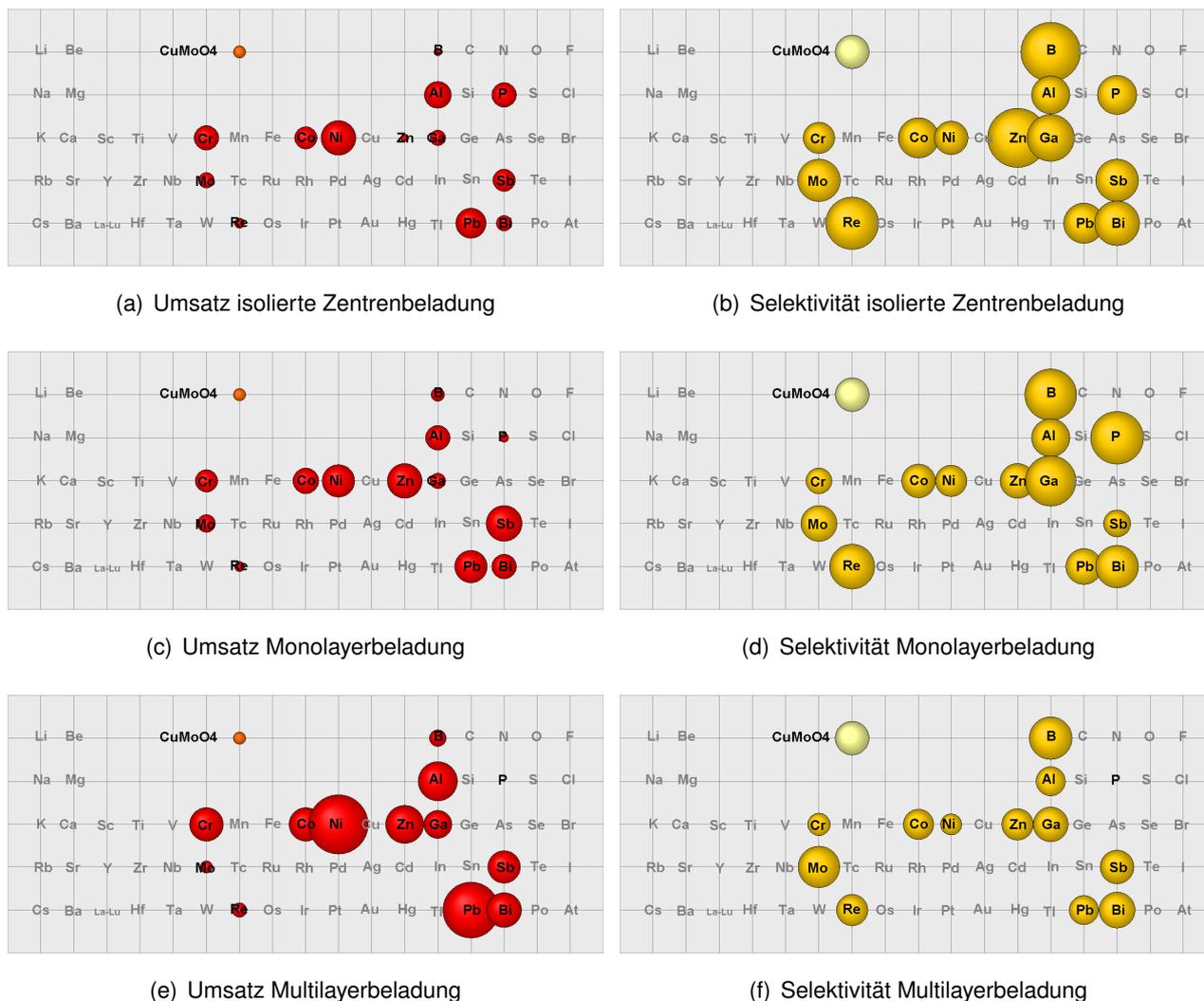
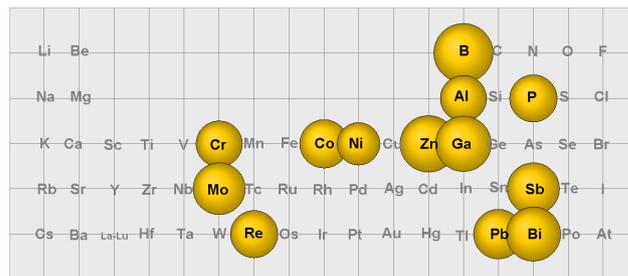
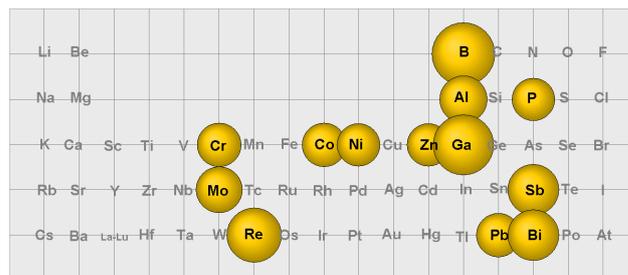


Abbildung 4.19.: Umsätze und o-Tolylaldehydselektivitäten der imprägnierten Aktivmassen (CuMoO_4) für isolierte Zentrenbeladung, Mono- und Multilayerbeladung bei 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 320°C , 2500 h^{-1} im Vergleich. Allen drei Graphen ist dabei der maximal erzielte Umsatz von 52 % (Multilayerimprägnierung Nickel) bzw. die maximal erzielte o-Tolylaldehydselektivität von 67 % (Isolierte Zentren Imprägnierung von B) bei dieser Bedingung zu Grunde gelegt und entspricht der maximalen Größe der Blase.

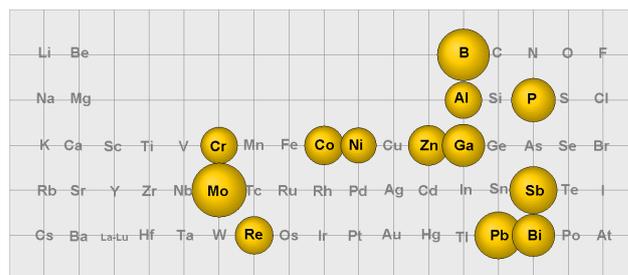
Monolayer- und Multilayerbeladung der Aktivmasse OR000151_052_CAL001 (CuMoO_4) für die verschiedenen Elemente. Betrachtet man die erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten bei 15 % Umsatz erzielen alle imprägnierten Aktivmassen mit Ausnahme von Multilayerimprägnierungen mit Phosphor (zu inaktiv), Nickel (26 %), Blei (33 %) und Chrom (29 %) eine ähnliche bzw. eine Erhöhung der o-Tolylaldehydselektivität auf bis zu 53 % (Multilayerbeladung mit Bismut). Im Vergleich erzielte der unimprägnierte Träger CuMoO_4 (OR000151_052_CAL001) eine geringere Selektivität von 34 % an o-Tolylaldehyd bei 15 % Umsatz. Der Vergleich der maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten (Abbildung 4.20) zeigt, dass die Beladung mit Mo, Pb, Sb, Bi, Ga, B und P in allen getesteten Konzentrationen zu einer Erhöhung der maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten im Vergleich zu der unimprägnierten Aktivmasse mit 40 % führt. Die Imprägnierung mit Cr, Re, Co, Ni, Zn und Al bewirkt zwar für die



(a) Isolierte Zentrenbeladung



(b) Monolayerbeladung



(c) Multilayerbeladung

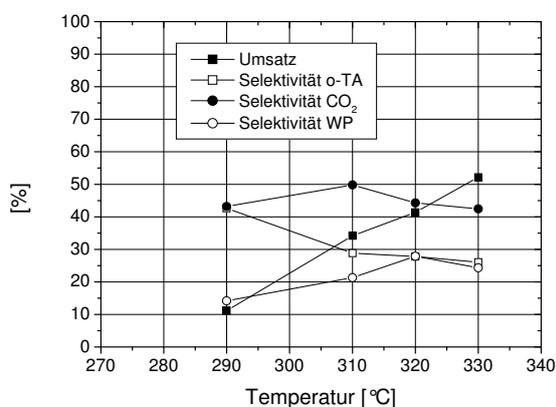
Abbildung 4.20.: Maximal erzielte o-Tolylaldehydselektivitäten der imprägnierten Aktivmasse (CuMoO_4) für isolierte Zentrenbeladung, Mono- und Multilayerbeladung im Vergleich. Allen drei Graphiken ist dabei die maximal erzielte o-Tolylaldehydselektivität (Monolayer Imprägnierung mit Bor) von 59 % zu Grunde gelegt, welche der maximalen Blasengröße entspricht.

Monolayer- und die isolierte Zentrenbeladung eine Erhöhung der o-Tolylaldehydselektivität, eine Multilayerbeladung verringert jedoch die maximal erzielten Selektivitäten unter die des unimprägnierten Trägeroxides. Die Imprägnierung mit Bor (Monolayerbeladung) führt auch in Bezug auf die maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten von 59 % bei 12 % Umsatz zu den höchsten Werten bei 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 320 °C und einer Belastung von 2500 h^{-1} . Ausgehend von diesen Bedingungen wurden die Aktivitäten, gemessen am Umsatz, sowie die dabei erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten untersucht. Abbildung 4.19 und Tabelle 4.8 stellen die erhaltenen Ergebnisse der imprägnierten Kupfermolybdate (CuMoO_4) anhand der Blasengröße graphisch bzw. tabellarisch dar. Die experimentellen Ergebnisse belegen, dass bei diesen Bedingungen fast alle Imprägnierungen mit zunehmenden Beladungen zu einer mitunter deutlichen Steigerung des Umsatzes führen. Lediglich die Imprägnierungen mit Bor und Rhenium (isolierte Zentrenbeladung, Monolayerbeladung), Zink (isolierte Zentrenbeladung) und Phosphor (Monolayer- und Multilayerbeladung) führen zu einer Umsatzer-

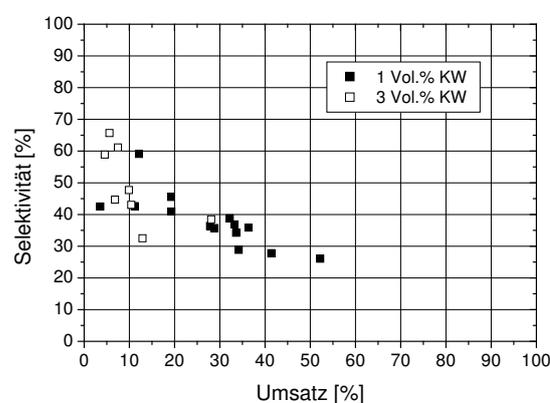
Tabelle 4.8.: Vergleich der Umsätze X (und der erzielten Selektivitäten) der imprägnierten Katalysatoren bei 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 320 °C und einer GHSV von 2500 h⁻¹ mit dem unimprägnierten Trägeroxid (OR000151_052_CAL001). Grundlage der Bedingungen sind hierbei die maximal erzielte o-Tolylaldehydselektivität einer Monolayerimprägnierung mit Bor.

Imprägnierelement	X (So-TA) isolierte Zentren	X (So-TA) Monolayer	X (So-TA) Multilayer
Chrom	22 (36)	20 (29)	30 (26)
Molybdän	14 (49)	16 (41)	11 (47)
Rhenium	9 (60)	9 (51)	13 (36)
Cobalt	20 (46)	23 (39)	30 (35)
Nickel	31 (39)	29 (36)	52 (25)
Zink	7 (67)	31 (40)	34 (36)
Aluminium	24 (44)	22 (44)	35 (33)
Blei	27 (46)	29 (41)	49 (33)
Antimon	20 (49)	32 (31)	29 (39)
Bismut	14 (51)	22 (48)	31 (41)
Gallium	14 (53)	14 (57)	25 (40)
Bor	7 (67)	12 (59)	15 (49)
Phosphor	22 (45)	08 (60)	01 (0)
CuMoO ₄ (Träger)		11 (38)	

niedrigung im Vergleich zu der unimprägnierten Aktivmasse CuMoO₄ mit 11 % Umsatz. Die höchsten erzielten Umsätzen liegen mit Multilayerimprägnierungen von Nickel und Blei mit 52 % bzw. 49 % beinahe fünfmal über dem Umsatz des unimprägnierten Trägeroxides. Ein Vergleich mit den erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten bei diesen Umsätzen zeigt jedoch, dass hierbei lediglich der Umsatz zu



(a) Einfluss T



(b) Umsatz-Selektivitäts-Plot

Abbildung 4.21.: a) Umsatz gegen o-Tolylaldehydselektivitätsplot der Aktivmassen CuMoO₄ mit einer Monolayerimprägnierung von Boroxid (OR000151_052_IMP034) b) Einfluss der Temperatur auf Umsatz und Selektivitäten bei 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser und einer GHSV von 2000⁻¹.

4. Ergebnisse und Diskussion

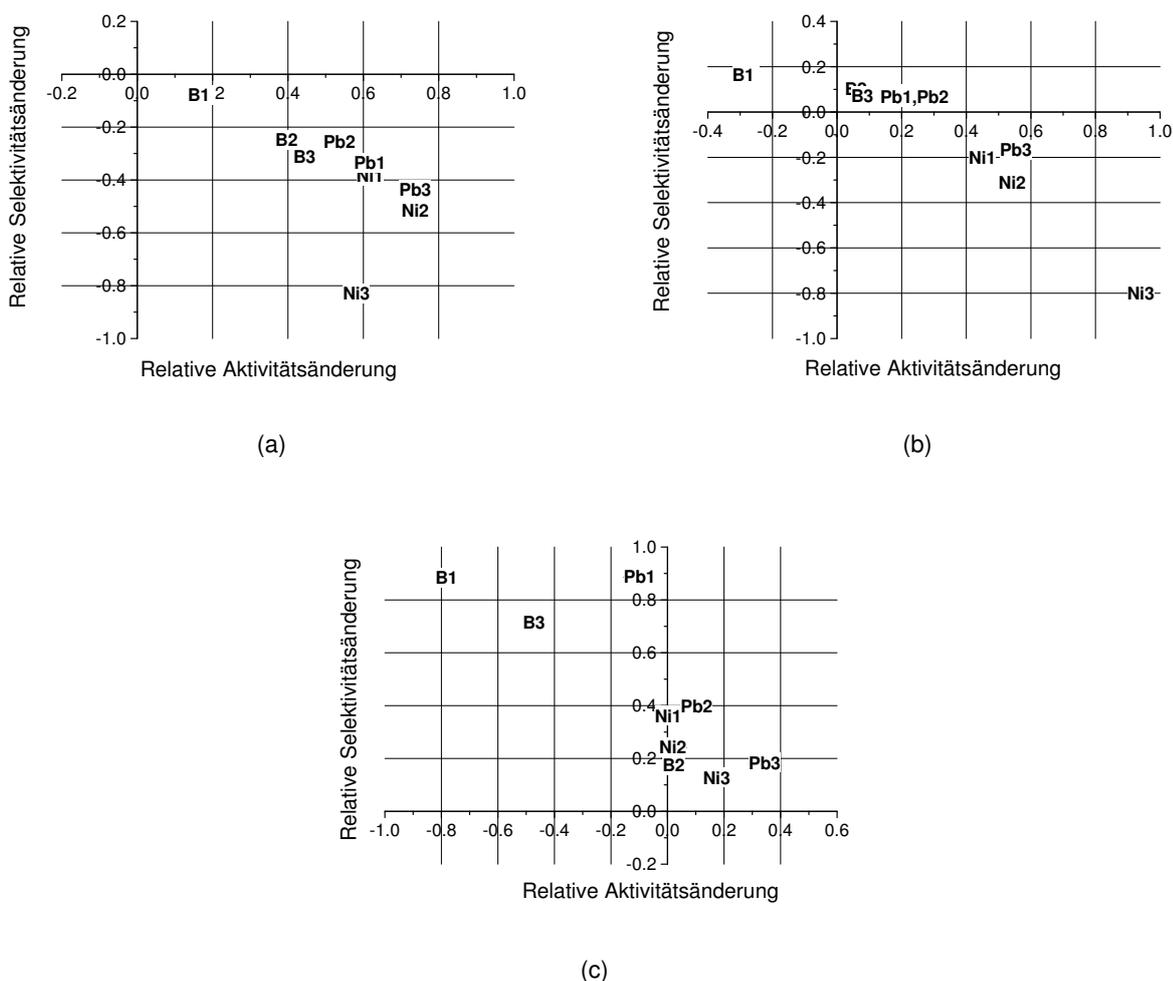


Abbildung 4.22.: Vergleich der relativen Aktivitäts- (gemessen am Umsatz) und der relativen Selektivitätsänderung der mit B, Ni und Pb imprägnierten Aktivmassen in Bezug auf den unimprägnierten Katalysator OR000151_052_CAL001 bei a) 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 330 °C und einer GHSV von 2000 h⁻¹ b) 1 Vol.% o-Xylol, 11 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 330 °C und einer GHSV von 2000 h⁻¹ c) 3 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 330 °C und einer GHSV von 2000 h⁻¹. M1, M2, M3 stehen dabei für die isolierte Zentren-, Monolayer- und Multilayerbeladung.

CO₂ und nicht zu dem gewünschten Produkt o-Tolylaldehyd erhöht wird. Die "Blasen" für die o-Tolylaldehydselektivität zeigen zwar mitunter höhere Selektivitäten für eine isolierte Zentrenbeladung als die Monolayerbeladung mit Bor, diese werden jedoch bei Umsätzen unter 10 % erreicht und liegen somit außerhalb des Zielbereichs. Abbildung 4.21 zeigt den Umsatz gegen Selektivitätsplot der mit einer Monolayerbeladung Bor imprägnierten Aktivmasse sowie den Einfluss der Temperatur bei konstanten Bedingungen. Eine Erhöhung der Temperatur (Abbildung 4.21 a) führt zu einer Erhöhung des Umsatzes bei gleichzeitiger Erniedrigung der o-Tolylaldehydselektivität. Simultan steigt die Selektivität an weiteren Wertprodukten an. Die CO₂-Selektivität bleibt dabei weitgehend konstant. Es erfolgt also mit steigender Temperatur lediglich eine Oxidation des bereits gebildetem o-Tolylaldehyd zu weiteren Wertprodukten. Durch Erhöhung der Belastung wird die Aktivität (gemessen am Umsatz) erniedrigt

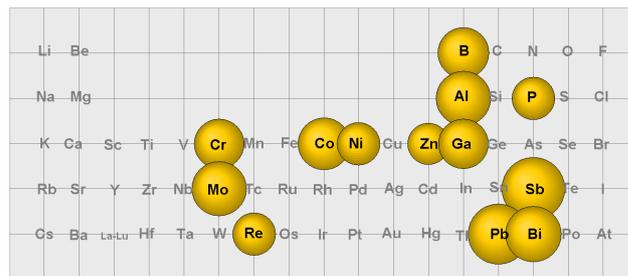
und die o-Tolylaldehydselektivität erhöht, da das entstehende Produkt o-Tolylaldehyd schneller von der Oberfläche abtransportiert wird und somit schlechter weiteroxidiert werden kann. Der Umsatz gegen Selektivitätsplot in Abbildung 4.21 b verdeutlicht den Einfluss der o-Xylolerhöhung auf den Umsatz bzw. die Selektivität des Katalysators. Mit zunehmendem o-Xylolgehalt im Feed wird der Umsatz auf unter 10 % erniedrigt und kann weder durch Erhöhung der Temperatur noch durch Erhöhung der Sauerstoffkonzentration im untersuchten Bereich gesteigert werden.

Trägt man die relative Aktivitätsänderung gegen die relative Selektivitätsänderung in Bezug auf die maximal mögliche Aktivitäts- bzw. Selektivitätsänderung der unimprägnierten Aktivmassen auf, so kann man erkennen, dass die Feedbedingungen einen starken Einfluss auf die imprägnierten Oxide zeigen (Abbildung 4.22). Hierfür wurden die maximal möglichen Aktivitäts- und Selektivitätsänderungen sowohl Erhöhung als auch Erniedrigung für den unimprägnierten Katalysator bestimmt und aufbauend auf diesen die relativen Änderungen für die jeweiligen Dotierelemente bestimmt und gegeneinander aufgetragen. Während bei 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 330 °C und 2000 h⁻¹ nahezu alle verwendeten Metalle in allen Beladungen zu einer Erhöhung der Aktivität und einer leichten Erniedrigung der o-Tolylaldehydselektivität führen, ändert sich dieses bei Erhöhung der Sauerstoffkonzentration auf 11 Vol.% bzw. durch Erhöhung der o-Xylolkonzentration auf 3 Vol.%. Bei 3 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 330 °C und 2000 h⁻¹ zeigen alle Dotierungen eine Erhöhung der o-Tolylaldehydselektivität bei nahezu identischen Aktivitäten.

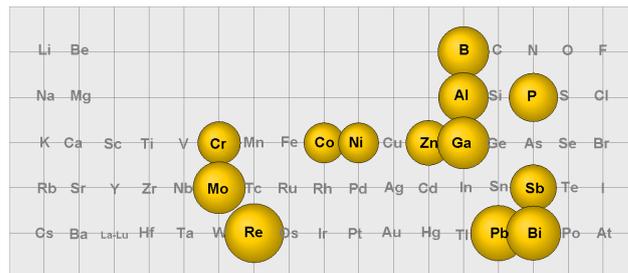
Analog den imprägnierten Kupfermolybdaten (CuMoO₄) wurden die o-Tolylaldehydselektivitäten der imprägnierten Cu₆Mo₅O_x-Oxide bei 15 % bzw 50 % Umsatz bei 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff,

Tabelle 4.9.: Vergleich der Umsätze X (und der erzielten Selektivitäten) der imprägnierten Katalysatoren bei 330 °C, 3 Vol.% o-Xylol, 11 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser und einer GHSV von 4000 h⁻¹ mit dem unimprägnierten Trägeroxid (OR000151_053_CAL001). Grundlage ist hierbei die maximal erzielte o-Tolylaldehydselektivität von einer isolierten Zentrenbeladung mit Antimon bei dieser Bedingung.

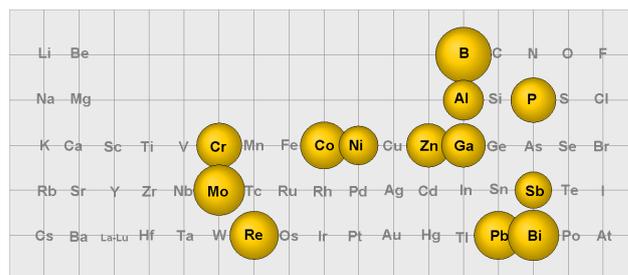
Imprägnierelement	X (So-TA) isolierte Zentren	X (So-TA) Monolayer	X (So-TA) Multilayer
Chrom	10 (57)	6 (57)	15 (24)
Molybdän	7 (72)	18 (26)	15 (34)
Rhenium	14 (47)	15 (37)	8 (45)
Cobalt	17 (41)	15 (41)	14 (44)
Nickel	18 (49)	15 (41)	22 (27)
Zink	17 (47)	12 (51)	11 (50)
Aluminium	15 (62)	20 (44)	18 (45)
Blei	13 (67)	21 (44)	16 (52)
Antimon	16 (71)	19 (41)	41 (35)
Bismut	13 (63)	21 (47)	23 (36)
Gallium	17 (38)	11 (55)	14 (48)
Bor	9 (45)	9 (78)	11 (60)
Phosphor	7 (49)	8 (52)	8 (36)
Träger		5 (38)	



(a) Isolierte Zentrenbeladung



(b) Monolayerbeladung



(c) Multilayerbeladung

Abbildung 4.23.: o-Tolylaldehydselectivitäten der imprägnierten Aktivmassen ($\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_x$) für isolierte Zentrenbeladung, Mono- und Multilayerbeladung im Vergleich. Allen Graphiken ist dabei die maximal erzielte o-Tolylaldehydselectivität (Isolierte Zentren Imprägnierung mit Antimon) von 71 % zu Grunde gelegt, welche der maximalen Blasengröße entspricht.

5 Vol.% Wasser und bei variabler Temperatur und GHSV sowie bezüglich der maximal erzielten o-Tolylaldehydselectivität untersucht (Tabelle E.1 im Anhang und Tabelle 4.9).

Der Vergleich der o-Tolylaldehydselectivitäten der imprägnierten Katalysatoren (Tabelle E.1 im Anhang) bei 15 % Umsatz zeigt, dass die Imprägnierung mit fast allen getesteten Elementen bei beinahe allen Beladungen zu einer starken Erhöhung der Aktivität, gemessen am Umsatz, führt, so dass bei den angegebenen Bedingungen kein Umsatz im Zielfenster zwischen 10-15% und somit keine o-Tolylaldehydselectivitäten erhalten werden kann. Werden zum Vergleich die Werte bei 50 % Umsatz herangezogen, so kann lediglich der Einfluss der verschiedenen Beladungen der einzelnen Elemente untereinander bzw. der Unterschied in der o-Tolylaldehydselectivität bei Verwendung verschiedener Elemente untersucht werden, da das unimprägnierte Oxid eine zu geringe Aktivität zeigt, um einen Umsatz von 50 % zu erreichen. Durch eine Erhöhung der o-Xylolkonzentration und Variation der Belastung konnte die Aktivität (gemessen am Umsatz) verringert und die o-Tolylaldehydselectivitäten der

imprägnierten Aktivmassen erhöht und o-Tolylaldehydselektivitäten im relevanten Fenster bestimmt werden. Die maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten zeigen für die meisten Dotierelemente eine starke Abhängigkeit von der Beladung. Je höher die Beladung desto geringer die beobachteten Selektivitäten. Eine Ausnahme machen hierbei die Dotierungen mit den Elementen Kobalt, Chrom und Phosphor, die für eine Monolayerbeladung die geringsten Selektivitäten zeigen, sowie die Dotierungen mit Molybdän, die für alle drei Beladungen ähnliche Selektivitäten im Umsatzbereich zwischen 12 und 17% erzielen (Tabelle E.1 im Anhang). Abbildung 4.23 stellt die maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten der verschiedenen Elemente in unterschiedlichen Beladungen graphisch dar. Die Grundlagen für die Graphiken ist dabei die maximal erzielte o-Tolylaldehydselektivität von 71 % für die isolierte Zentrenbeladung mit Antimon bei 16 % Umsatz.

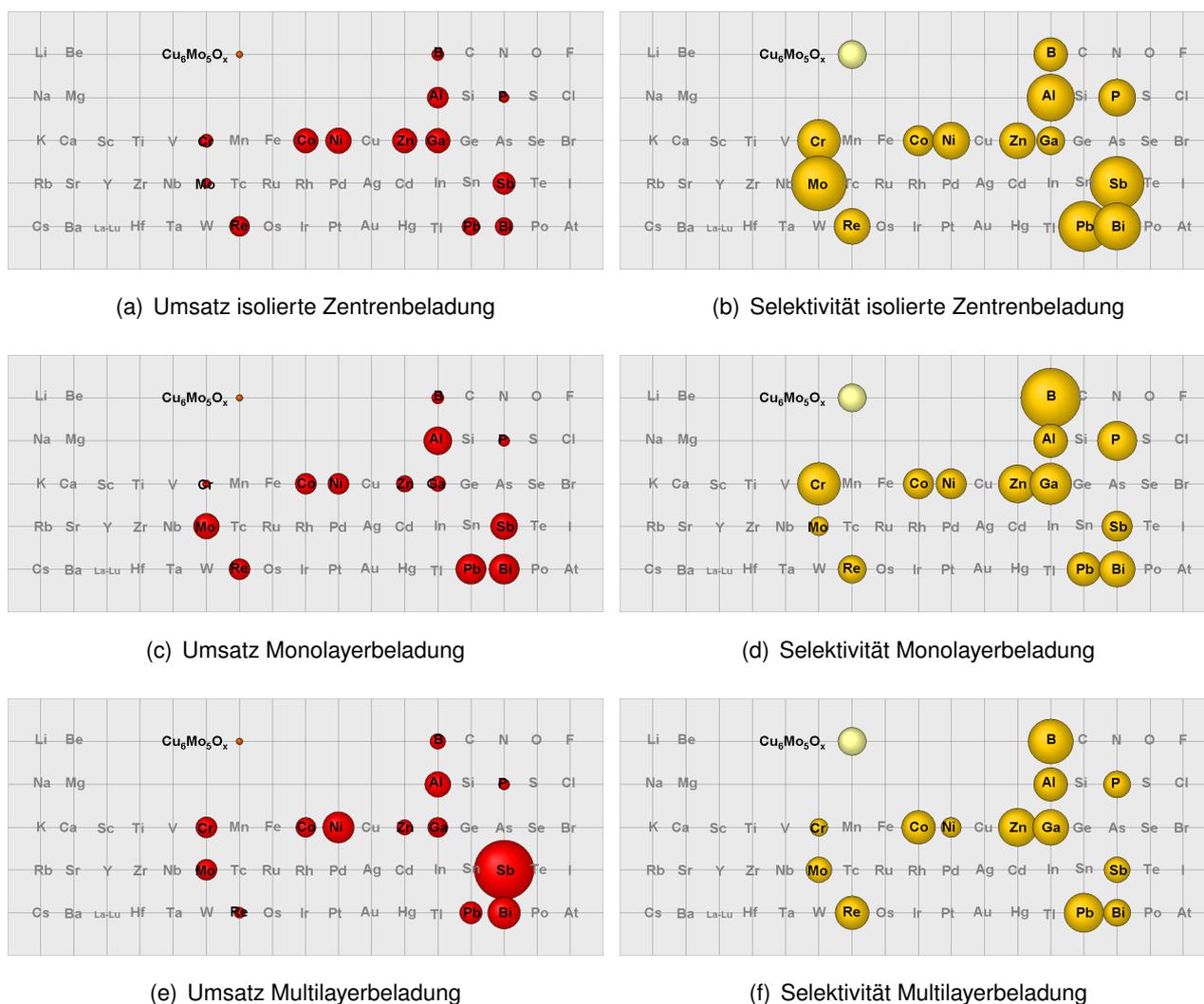


Abbildung 4.24.: Umsätze und o-Tolylaldehydselektivitäten der imprägnierten Aktivmassen ($\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_x$) für isolierte Zentrenbeladung, Mono- und Multilayerbeladung bei 3 Vol.% o-Xylol, 11 Vol.%, 5 Vol.% Wasser, 330 °C, 4000 h^{-1} im Vergleich. Allen Graphiken ist dabei der maximal erzielte Umsatz von 23% (Multilayer Imprägnierung mit Bismut) bzw. die maximal erzielte o-Tolylaldehydselektivität von 78% (Monolayer Imprägnierung mit Bor) bei dieser Bedingung zu Grunde gelegt und entspricht der maximalen Größe der Blase.

4. Ergebnisse und Diskussion

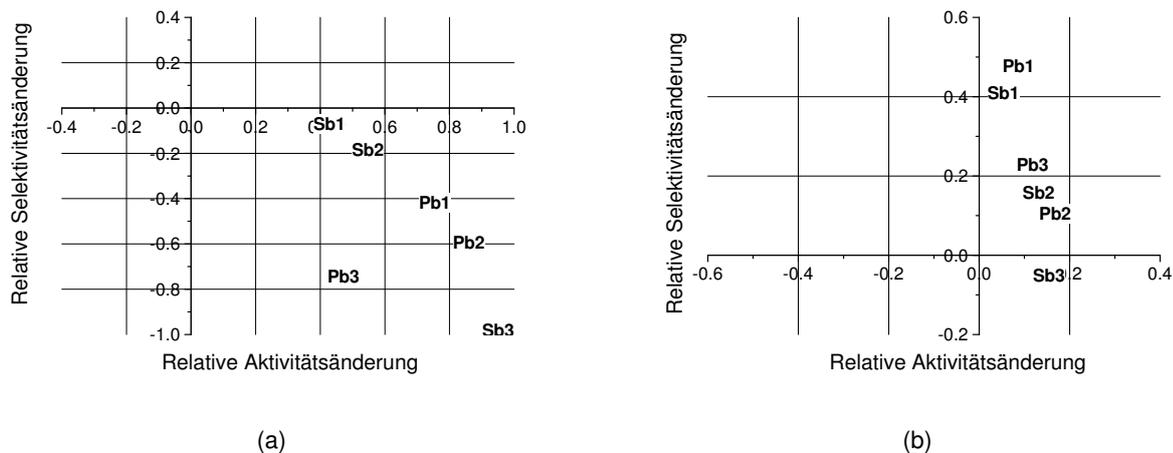
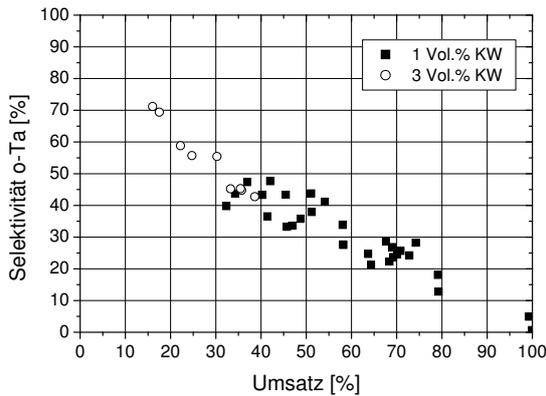


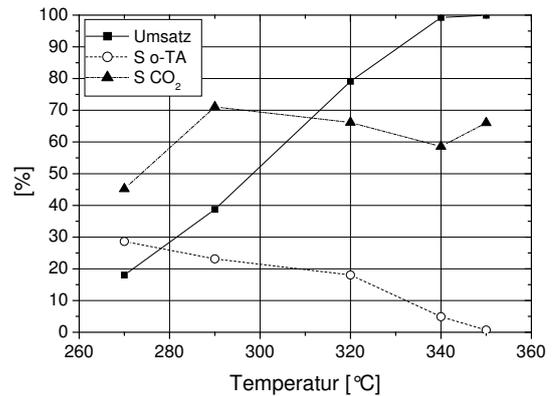
Abbildung 4.25.: Vergleich der relativen Aktivitätsänderung (gemessen am Umsatz) und der relativen Selektivitätsänderung der mit Pb und Sb imprägnierten Aktivmassen in Bezug auf den unimprägnierten Katalysator OR000151_053_CAL001 bei a) 1 Vol.% o-Xylol, 11 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 330 °C und einer GHSV von 2000 h⁻¹ b) 3 Vol.% o-Xylol, 11 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 330 °C und einer GHSV von 4000 h⁻¹. M1, M2, M3 stehen dabei für die isolierte Zentren-, Monolayer- und Multilayerbeladung.

Die maximal erzielte o-Tolylaldehydselektivität der Aktivmasse OR000151_053_IMP027 konnte bei 3 Vol.% o-Xylol, 11 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 330 °C und einer Belastung von 4000 h⁻¹ erzielt werden. Abbildung 4.24 und Tabelle 4.9 zeigen die bei diesen Bedingungen erzielten Umsätzen und o-Tolylaldehydselektivitäten in Blasen- bzw. Tabellenform im Vergleich zu dem unimprägnierten Oxid mit einem Umsatz von 5 % und 38 % o-Tolylaldehydselektivität. Die Blasen verdeutlichen dabei für alle Elemente in den verschiedenen Beladungen eine Steigerung der Aktivität gemessen an den Umsätzen. Die maximale Aktivität wird für eine Multilayerimprägnierung mit Antimon bei 41 % Umsatz und 3 Vol.% o-Xylol, 11 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 330 °C und 4000 h⁻¹ beobachtet. Insgesamt wurden unter den betrachteten Reaktionsbedingungen o-Tolylaldehydselektivitäten zwischen 7 und 78 % vor allem bei hohen o-Xylol-Konzentrationen erzielt. Allerdings werden die Selektivitäten über 71 % für eine Monolayerimprägnierung für Bor und eine isolierten Zentrenbeladung für Molybdän lediglich bei Umsätzen unter 10 % erzielt und liegen somit außerhalb des angestrebten Zielbereiches.

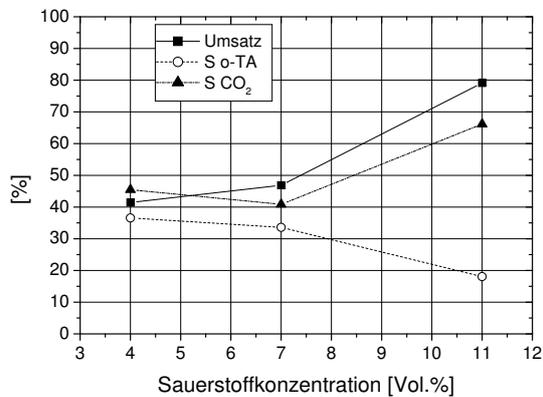
Der Vergleich der relativen Aktivitätserhöhung gegen die relative Selektivitätserhöhung in Abbildung 4.25 zeigt, dass eine zunehmende Beladung mit Antimon bei 1 Vol.%, 11 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 330 °C und 2000 h⁻¹ zu einer Aktivitätserhöhung aber gleichzeitig auch zu einer Erniedrigung der Selektivität führt. Wird die o-Xylolkonzentration auf 3 Vol.% erhöht ist der Verlauf bei Erhöhung der Beladung zwar ähnlich wie bei 1 Vol% o-Xylol im Feed, die o-Tolylaldehydselektivität ist aber deutlich erhöht und führt bei einer isolierten Zentren- und Monolayerbeladung zu einer Steigerung der Selektivität im Vergleich zum Trägeroxid. Die Imprägnierung mit Blei weist ein analoges Verhalten auf. Die Aktivität wird bei allen Beladungen sowohl bei 1 Vol.% als auch bei 3 Vol.% o-Xylol im Feed erhöht. Auch bei dieser Aktivmasse zeigt sich eine Erhöhung der Selektivität bei 3 Vol.%, ein eindeutiger Trend mit steigender Beladung ist bei Blei jedoch nicht feststellbar. Die höchsten Selektivitäten bei den ge-



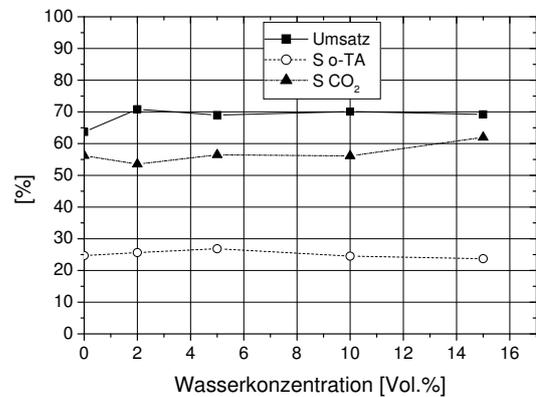
(a) U-S Plot



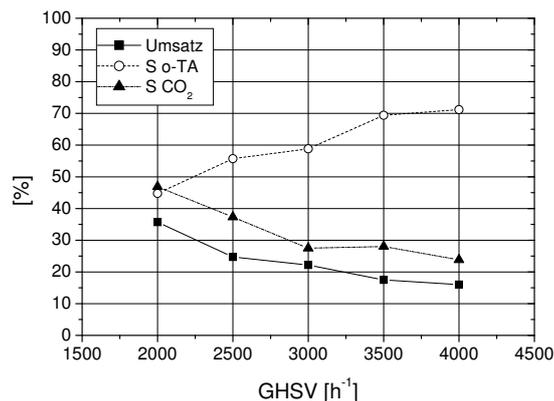
(b) T-Variation



(c) O₂-Variation



(d) H₂O-Variation



(e) 3-11-5-330-X

Abbildung 4.26.: a) Umsatz gegen Selektivitätsplot b)-e) Untererung des Katalysators OR000151_053_IMP027 bei Variation der Bedingungen b) Einfluss der Temperaturvariation bei 1 Vol.% o-Xylol, 11 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 2000 h⁻¹ c) Einfluss der Sauerstoffkonzentration bei 1 Vol.% o-Xylol, 5 Vol.% Wasser, 320 °C und einer GHSV von 2000 h⁻¹ d) Einfluss der Wasserkonzentration bei 1 Vol.% o-Xylol, 11 Vol.% Sauerstoff, 330 °C und 2000 h⁻¹ d) Einfluss der GHSV bei 3 Vol.% o-Xylol, 11 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser und 330 °C.

4. Ergebnisse und Diskussion

nannten Bedingungen werden jedoch bei einer isolierten Zentrenbeladung mit Blei erzielt. Abbildung 4.26 zeigt den Einfluss von Temperatur, Sauerstoff, Wasser sowie der Belastung auf die Selektivität des mit Antimon imprägnierten Katalysators bei 1 Vol.% o-Xylol im Feed. Mit steigender Temperatur erhöht sich der Umsatz des Katalysators OR000151_053_IMP027 zunehmend bis zum Vollumsatz bei 340 °C. Zeitgleich sinkt die o-Tolylaldehydselektivität von 29 auf 0% und die CO₂-Selektivität steigt auf ca. 70% und bleibt mit steigender Temperatur konstant. Bei hohen Temperaturen zwischen 340-350 °C kommt es darüberhinaus zu einem starken Anstieg der Selektivität zu weiteren Wertprodukten auf bis zu 27%. Erhöht man die Sauerstoffkonzentration von 4 auf 7 Vol.% bei konstantem Wassergehalt von 5 Vol.%, einer Belastung von 2000 h⁻¹ und einer Temperatur von 320 °C bleiben die Umsätze und Selektivitäten an o-Tolylaldehyd und CO₂ zunächst konstant. Bei weiterer Erhöhung des Sauerstoffgehaltes auf 11 Vol.% kommt es zu einer starken Zunahme des Umsatzes und der CO₂-Selektivität bei gleichzeitig starker Erniedrigung der o-Tolylaldehydselektivität von ca. 35 auf 19%.

Die Variation der Wasserkonzentration zeigt weder auf die Aktivität noch auf die Selektivitäten an o-Tolylaldehyd bzw. CO₂ einen merklichen Einfluss zwischen 0-20 Vol.% Wasser im Feed. Der Umsatz gegen Selektivitätsplot (Abbildung 4.26 a) verdeutlicht den Einfluss der eingesetzten o-Xylolmenge auf die erzielten Selektivitäten. Die Erhöhung der o-Xylol-Konzentration von 1 auf 3 Vol.% besitzt den stärksten Einfluss und resultiert in einer Erniedrigung der Aktivität des Katalysators, gleichzeitig erhöht sich jedoch die o-Tolylaldehydselektivität stark. Es wird vermutet, dass ein hoher o-Xylolgehalt die Bildung von CO₂ verringert, indem es die Desorption des Produktes erleichtert.

Durch Variation der Belastung bei 3 Vol.% o-Xylol, 11 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser im Feed und einer Temperatur von 330 °C lässt sich die maximal erzielte o-Tolylaldehydselektivität von 71% beobachten. Eine Erhöhung der GHSV und somit eine Verringerung der Verweilzeit führt dabei zu einer Steigerung der o-Tolylaldehydselektivität bei gleichzeitiger Erniedrigung des Umsatzes und der CO₂-Selektivität. Bei einer o-Xylol-Konzentration von 3 Vol.% konnten bei der Reaktion keine weiteren Wertprodukte nachgewiesen werden, es erfolgte ausschließlich die Oxidation von o-Xylol zu o-Tolylaldehyd und CO₂ (Abbildung 4.27). Die erhaltenen Ergebnisse belegen, dass bei hoher o-Xylol-Konzentration und somit einem hohen Bedeckungsgrad an o-Xylol auf der Katalysatorfläche die Desorption des Produktes o-Xylol erleichtert wird und dadurch gleichzeitig die Weiteroxidation der Produkte zu CO₂ unterdrückt wird. Eine Erhöhung der Belastung (kürzere Verweilzeiten) fördert den Abtransport der Produkte von der Katalysatoroberfläche zusätzlich.

Da bei hoher Belastung und hoher o-Xylol-Konzentration die Kohlenstoffbilanz lückenlos geschlos-

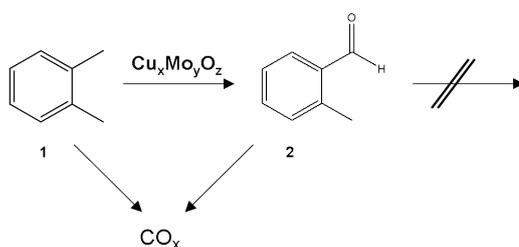


Abbildung 4.27.: Aufgestelltes Reaktionsnetzwerk für die Oxidation von o-Xylol mit einem mit Antimon imprägnierten Cu₆Mo₅O_x-Katalysator in der Gasphase.

sen werden kann und lediglich o-Tolylaldehyd und CO₂ entstehen zeigt, dass für das betrachtete Katalysatorsystem keine direkte Oxidation von o-Xylol zu PSA oder Phthalid bei den untersuchten Bedingungen erfolgt, wie oftmals in der Literatur unter Verwendung des Katalysatorsystems V₂O₅/TiO₂ beobachtet wird (Abbildung 2.6). Es erfolgt lediglich eine Oxidation von o-Xylol zu o-Tolylaldehyd und CO₂ und nicht zu weiteren Partialoxidationsprodukten, so dass sich das in Abbildung 4.27 dargestellte Reaktionsnetzwerk aufstellen lässt.

4.2.6. Einfluss des Konditionierungsprogramms auf die Katalysatorperformance der Aktivmasse CuMoO₄ bei der Evaluierung im Reaktor

Zur Optimierung des über Gefriertrocknung hergestellten Katalysatorsystems OR00151_052_CAL001 (Ip-CuMoO₄) wurde die Aktivmasse mit unterschiedlichen Anfahrprogrammen konditioniert und anschliessend bei verschiedenen Feedeinstellungen auf ihre Aktivität (gemessen am Umsatz) und o-Tolylaldehydselektivität getestet (Tabelle 4.10). Im ersten Konditionierungsprogramm wurde das Katalysatorsystem in einem Luft-Stickstoffgemisch auf 250 °C erhitzt und anschließend die Aktivmasse mit einem Feedgemisch von 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff und 5 Vol.% Wasser bei einer GHSV von 2000 h⁻¹ konditioniert. Im Anschluss erfolgte die Erhöhung der Temperatur auf 300 °C und die Evaluierung der Aktivmassen. Das zweite Konditionierungsprogramm stimmt in der Starttemperatur mit dem ersten überein, jedoch wurde die o-Xylol-Konzentration langsam von 0.2 auf 1 Vol.% über 5 Tage erhöht und die Katalysatoren nicht gleich mit einer o-Xylolbelastung von 1 Vol.% angefahren. Im dritten, vierten und fünften Konditionierungsprogramm wurde die Starttemperatur auf 300 °C erhöht und ausgehend von dieser langsam der o-Xylolgehalt auf 1 Vol.% gesteigert (0.2 Vol.% pro 24 h). Die Sauerstoffkonzentrationen entsprachen dabei 7 Vol.% bzw. 18 Vol.% im dritten bzw. vierten Konditionierungsprogramm bei langsamer Erhöhung der o-Xylol-Konzentration bzw. wurde die Sauerstoffkonzentration im fünften Konditionierungsprogramm langsam von 18 Vol.% auf 7 Vol.% erniedrigt und dabei simultan die o-Xylol-Konzentration von 0 auf 1 Vol.% erhöht.

Die Evaluierung der Aktivmasse OR00151_052_CAL001 (CuMoO₄) nach Anwendung unterschiedlicher Konditionierungsprogramme (Abbildung 4.28 und Tabelle 4.11) zeigt, dass bei Verwendung von Konditionierungsprogramm 1 im Vergleich zu den Programmen 2-4 Umsatz und o-Tolylaldehydselektivität der Aktivmasse deutlich erniedrigt werden. Anhand der erhaltenen experimentellen Ergebnisse

Tabelle 4.10.: Übersicht über die getesteten Konditionierungsprogramme für die Anfahrweise der Aktivmasse OR00151_052_CAL001 (CuMoO₄). Als Startbedingungen -> Endbedingungen der Konditionierung werden o-Xylol/Sauerstoff/Wasser/Belastung/Temperatur angegeben.

Konditionierungsprogramm	Startbedingungen	Dauer
Konditionierungsprogramm 1	1-7-5-2000-250 -> 1-7-5-2000-300	4 Tage
Konditionierungsprogramm 2	0.2-7-5-2000-250 -> 1-7-5-2000-250	5 Tage
Konditionierungsprogramm 3	0.2-7-5-2000-300 -> 1-7-5-2000-300	5 Tage
Konditionierungsprogramm 4	0.2-18-5-2000-300 -> 1-18-5-2000-300	5 Tage
Konditionierungsprogramm 5	0.2-18-5-2000-300 -> 1-7-5-2000-300	5 Tage

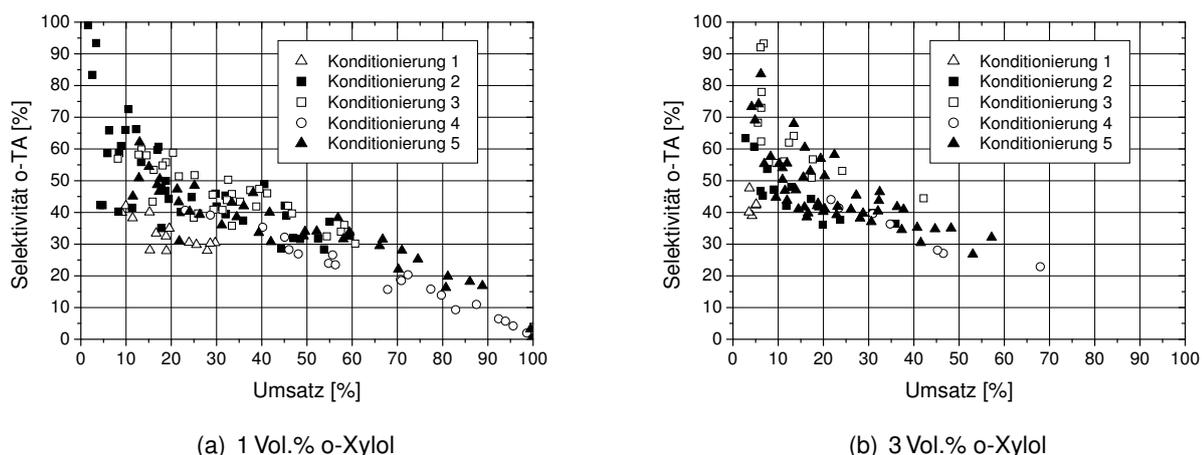


Abbildung 4.28.: Umsatz gegen Selektivitätsplot der Aktivmasse OR00151_052_CAL001 (CuMoO₄) bei Verwendung verschiedener Konditionierungsprogramme.

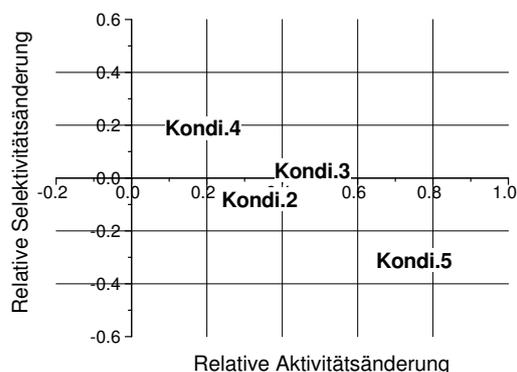
wird vermutet, dass die Aktivmasse durch die gleich zu Beginn der Konditionierung vorhandene relativ hohe Menge o-Xylo stark in ihrer Struktur bzw. in der sich bildenden Struktur beeinflusst wird, und dadurch sowohl ihre Aktivität (gemessen am Umsatz) als auch ihre o-Tolylaldehydselektivität erniedrigt werden. Eine reduktive Fahrweise zu Beginn des Konditionierungsprogramms wirkt sich somit negativ auf die erhaltenen o-Tolylaldehydselektivitäten aus. Wird die o-Xylo-Konzentration dagegen langsam schrittweise auf 1 Vol.% erhöht, so wird bei einer Starttemperatur von 250 °C eine Aktivmasse erhalten, die deutlich höhere Umsätze und Selektivitäten zeigt (Konditionierungsprogramm 2). Bei den Konditionierungsprogrammen 3 und 4 mit einer Starttemperatur von 300 °C werden dagegen Aktivmassen erhalten, die unabhängig von dem verwendeten Sauerstoffgehalt (7 bzw. 18 Vol.%) ähnliche maximale o-Tolylaldehydselektivitäten zwischen 62-64 % bei 13 % Umsatz erzielen. Erhöht man die o-Xylo-Konzentration bei gleichzeitigem Absenken der Sauerstoffkonzentration (18 -> 7 Vol.%), wie im fünften Konditionierungsprogramm beschrieben, so erhält man eine Aktivmasse, die bei der folgenden Evaluierung zwar höhere Umsätze zwischen 30-100 % bei Temperaturen zwischen 300-340 °C als die

Tabelle 4.11.: Übersicht über die durch Extrapolation erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten bei 15% und 50% Umsatz (Bedingungen: 1 Vol.% o-Xylo, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, variable Temperatur und GHSV) sowie die maximal erzielten Selektivitäten der betrachteten Aktivmassen CuMoO₄ zwischen 10 und 30% Umsatz unter Angabe des Umsatzes und der Reaktionsbedingungen.

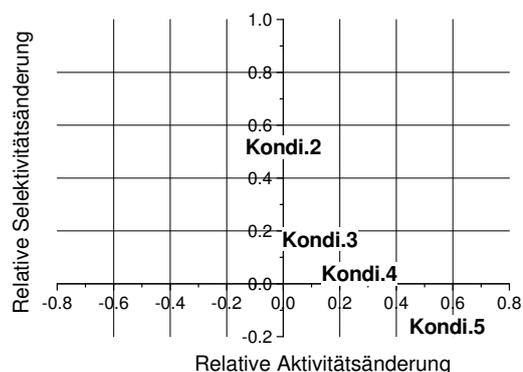
Konditionierungsprogramm	BET	S ₁₅ (o-TA)	S ₅₀ (o-TA)	S _{max} (o-TA)
OR000151_052_CAL001	[$\frac{m^2}{g}$]	[%]	[%]	(X; Bedingungen) [%]
Konditionierungsprogramm 1	6.5	33.9	z.i.	40.1 (15.2; 1/11/5/3000/330)
Konditionierungsprogramm 2	6.5	45.8	31.5	48.9 (40.6; 1/7/15/2000/350)
Konditionierungsprogramm 3	6.5	49.7	35.9	64.1 (13.5; 3/11/5/2000/330)
Konditionierungsprogramm 4	6.5	50.7	31.8	62.1 (13.0; 1/13/5/4000/330)
Konditionierungsprogramm 5	6.5	z.a.	25.8	44.0 (21.7; 3/11/5/2000/320)

Konditionierungsprogramme 1-3 aufweist, aber zugleich auch geringere o-Tolylaldehydselektivitäten im Vergleich zu den Konditionierungsprogrammen 2-4 erzielt.

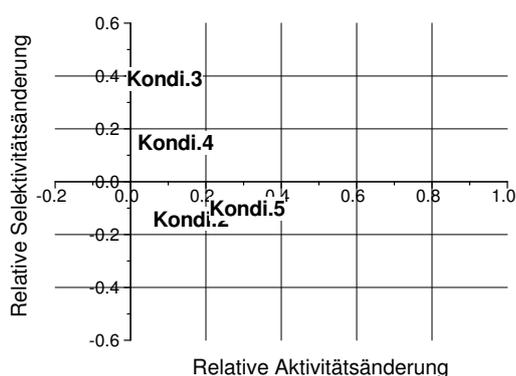
Tabelle 4.11 zeigt den Vergleich der erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten bei 15 und 50 % Umsatz bei 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff und 5 Vol.% Wasser bei variabler Temperatur (250-340 °C) und Belastung (1000-4000 h⁻¹) sowie die maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten bei allen getesteten Bedingungen. Durch Verwendung der Konditionierungsprogramme 3 und 4 mit langsam ansteigendem o-Xylolgehalt und einem konstanten Sauerstoffgehalt von 7 bzw. 18 Vol.% werden Aktivmassen mit den höchsten Selektivitäten bezüglich o-Tolylaldehyd erhalten. Da bei den Evaluierungen der verschiedenen Aktivmassen im Rahmen des Projektes auch leicht reduzierbare Aktivmassen untersucht wurden, wie beispielsweise die silberhaltigen ternären Oxide, wurde für die folgenden Plates als Standardkonditionierungsprogramm das Programm 4 verwendet. Der hohe Sauerstoffgehalt im Feed soll



(a)



(b)



(c) 3 Vol.% o-Xylol

Abbildung 4.29.: Relative Aktivitätsänderung und Selektivitätsänderung der unter verschiedenen Bedingungen konditionierten Aktivmassen. Dabei werden die Aktivitäten (gemessen am Umsatz) und Selektivitäten der nach Konditionierungsprogramm 1 angefahrenen Aktivmassen zu Grunde gelegt. Bedingungen a) 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 330 °C und 2000 h⁻¹ b) 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 330 °C und 2500 h⁻¹ c) 3 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 330 °C und 2000 h⁻¹.

4. Ergebnisse und Diskussion

dabei eine mögliche Reduzierung der Katalysatoren bereits während der Konditionierungsphase verhindern.

Durch Auftragung der relativen Aktivitätsänderung (gemessen am Umsatz) gegen die relative Selektivitätsänderung der nach den Konditionierungsprogrammen 2-5 angefahrenen Katalysatoren zeigt sich, dass die verwendeten Programme alle zu einer Erhöhung der Aktivität bei verschiedenen Bedingungen führt (Abbildung 4.29). Als Referenz wurden die Ergebnisse des nach Konditionierungsprogramm 1 angefahrenen Katalysators verwendet. Die Ergebnisse belegen, dass lediglich die nach den Programmen 3 und 4 angefahrenen Katalysatoren dabei auch immer zu einer Erhöhung der Selektivität führen, während der nach Konditionierungsprogramm 5 angefahrte Katalysator diese immer erniedrigt.

Die pulverdiffraktometrischen Analysen der ausgebauten Katalysatorsysteme nach der Reaktion weisen für die verschiedenen Konditionierungsprogramme unterschiedliche identifizierte Phasen auf. Während bei den Konditionierungsprogrammen 2-4 die sich zu Beginn vorliegende Ip-Phase von CuMoO_4 durch die Reaktionsbedingungen in die mp-Phase umgewandelt hat, erfolgte die Umwandlung bei dem Konditionierungsprogrammen 5 nur unvollständig (beide Phasen nebeneinander im Diffraktogramm erkennbar) und bei Konditionierungsprogramm 1 überhaupt nicht. Die Ergebnisse belegen, dass die Bildung der mp-Phase der wichtigste Teil der Konditionierungsphase darstellt und somit eine Voraussetzung für eine hohe o-Tolylaldehydselektivität ist. Eine geringe Kohlenwasserstoffkonzentration ist dabei für die Transformation der Ip- in mp-Phase elementar, da eine zu reduktive Fahrweise die Bildung dieser Phase be- oder sogar verhindert.

4.2.7. Einfluss der Belastung (GHSV) und der Feedzusammensetzung (o-Xylol, Sauerstoff, Wasser) auf die Katalysatorperformance der Aktivmasse CuMoO_4 bei den experimentellen Tests im Reaktor

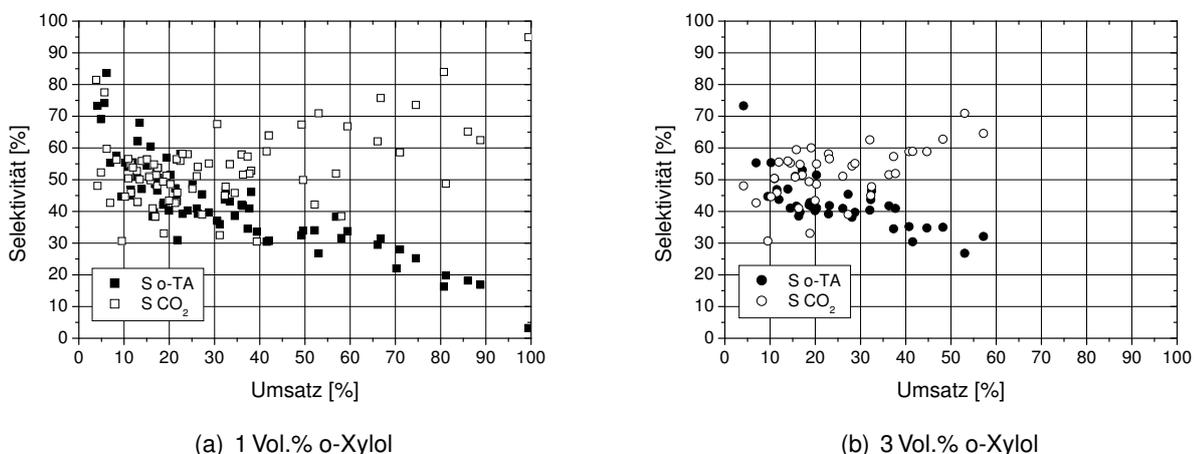


Abbildung 4.30.: Umsatz gegen Selektivitäts-Plot der nach Konditionierungsprogramm 4 kalzinierten Aktivmasse OR000151_052_CAL001 (CuMoO_4) bei 7-17 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, einer GHSV von $1000-4000 \text{ h}^{-1}$, einer Temperatur zwischen $250-350 \text{ }^\circ\text{C}$ und a) 1 Vol.% o-Xylol bzw. b) 3 Vol.% o-Xylol.

Um den Einfluss der Feedzusammensetzung auf die Umsätze und Selektivitäten (o-Tolylaldehyd und CO_2) der Aktivmasse OR000151_052_CAL001 (CuMoO_4) genauer zu untersuchen, wurde der Katalysator nach dem Konditionierungsprogramm 4 angefahren und anschließend die o-Xylol-, Wasser- und Sauerstoffkonzentrationen sowie die Belastung und Temperatur im Reaktor variiert. Abbildung 4.30 zeigt den Umsatz gegen Selektivitätsplot über alle getesteten Bedingungen. Dabei ist sowohl die o-Tolylaldehydselektivität als auch die CO_2 -Selektivität in Abhängigkeit vom Umsatz bei unterschiedlichen o-Xylol-Konzentrationen im Feed dargestellt.

4.2.8. Einfluss der Sauerstoffkonzentration

Der Einfluss der Sauerstoffkonzentration bei verschiedenen Temperaturen (Abbildung 4.31) und konstantem Gehalt an o-Xylol (1 Vol.%) und Wasser (5 Vol.%) sowie einer konstanten Belastung von 2000 h^{-1} wurde bei verschiedenen Konzentrationen zwischen 7 und 17 Vol.% experimentell untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration von 7 auf 11 Vol.% bei geringen Temperaturen zwischen 300-310 °C kaum einen Einfluss auf die Aktivität der Aktivmassen zeigt. Ein analoges Bild zeigt sich für die o-Tolylaldehydselektivität. Erhöht man die Temperatur auf über 310 °C steigt mit dem Sauerstoffgehalt auch die Aktivität des Katalysators an, während die o-Tolylaldehydselektivität absinkt.

Für die getesteten Bedingungen stehen 0.89 mmol o-Xylol (1 Vol.%) bzw. 7.14 mmol Kohlenstoff im Feed bei einer GHSV von 2000 h^{-1} je nach Sauerstoffkonzentration zwischen 6.25 mmol (7 Vol.%) und 15.2 mmol (17 Vol.%) Sauerstoff gegenüber. Durch die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration wird die Reaktion von reduktiver Fahrweise zu oxidativer Fahrweise (hohe Sauerstoffkonzentrationen im Vergleich zu der vorhanden Menge o-Xylol) verlagert. Für die vollständige Umsetzung von o-Xylol in o-Tolylaldehyd wären demnach 0.89 mmol Sauerstoff und für die vollständige Umsetzung in CO_2

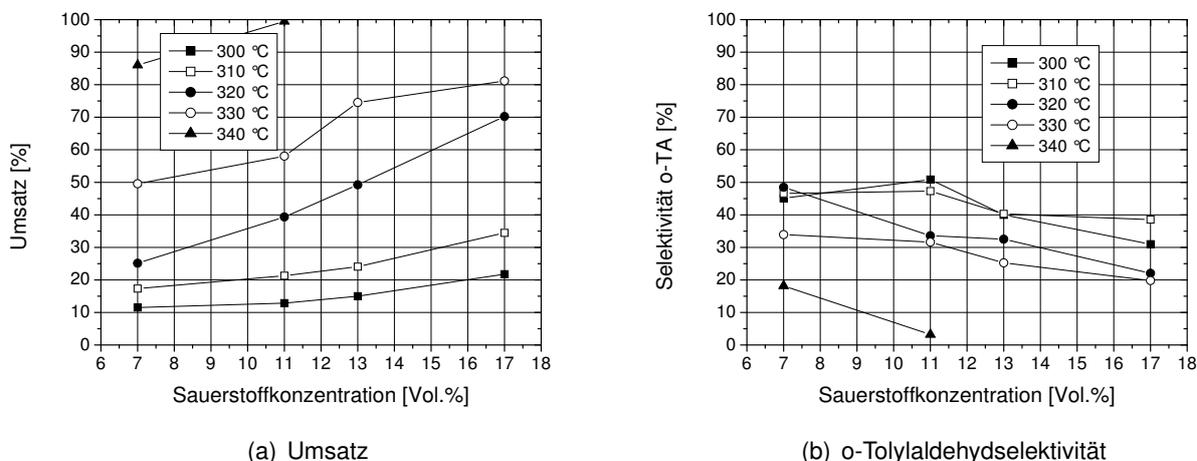


Abbildung 4.31.: Abhängigkeit von Umsatz sowie o-Tolylaldehydselektivität der Aktivmasse OR000151_052_CAL001 bei Variation der Sauerstoffkonzentration zwischen 7 und 17 Vol.%, einer Wasserkonzentration von 5 Vol.%, einer GHSV von 2000 h^{-1} und variabler Temperatur

7.14 mmol Sauerstoff nötig.

Die Erniedrigung der Selektivität bei gleichzeitiger Erhöhung der Aktivität bei hohem Sauerstoffgehalt lässt sich durch die Weiteroxidation von bereits gebildetem Produkt zu CO_2 , durch die direkte Bildung von weiteren Wertprodukten bzw. durch die Totaloxidation des Eduktes o-Xylol zu CO_2 erklären.

4.2.9. Einfluss der Wasserkonzentration

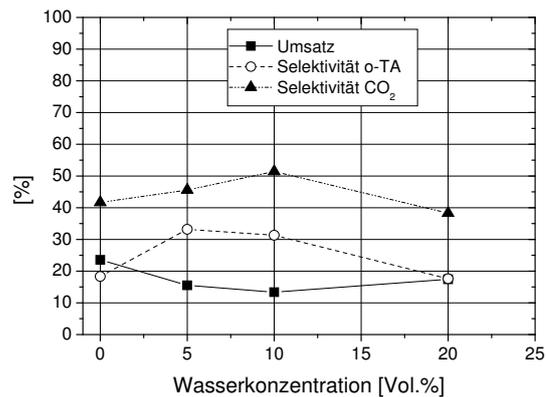


Abbildung 4.32.: Abhängigkeit von Umsatz und o-Tolylaldehydselektivität der Aktivmasse OR000151_052_CAL001 von der Wasserkonzentration (1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 310 °C, 2000 h⁻¹ GHSV)

Abbildung 4.32 zeigt das Verhalten des Katalysators CuMoO_4 (OR000151_052_CAL001) bei Variation der Wasserkonzentration im Feed zwischen 0-20 Vol.%. Bei "wasserfreien" Reaktionen, in denen kein weiteres Wasser zugeführt wird und somit lediglich die bei der Partialoxidation entstehenden Menge Wasser vorhanden ist, erhöht sich die Menge an gebildeten weiteren Wertprodukten. Durch die Anwesenheit von Wasser im Feed wird der Umsatz des Katalysators um bis zu 40% auf einen Umsatz von 15% bei 310 °C vermindert. Eine weitere Erhöhung der Wasserkonzentration von 5 auf 10 oder 20% zeigt hingegen nur einen geringen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators. Bezüglich der Selektivität an o-Tolylaldehyd kann bei einer Wasserkonzentration von 5 Vol.% ein Maximum von 31% bei 15% Umsatz beobachtet werden. Aus diesem Grund wurde für die folgenden Experimente mit einer Wasserkonzentration von 5 Vol.% als Standardeinstellung gearbeitet. Eine weitere Variation der Wasserkonzentration erfolgte lediglich bei Einstellungen mit maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten.

4.2.10. Einfluss der Belastung

Abbildung 4.33 zeigt den Einfluss der GHSV und somit der Verweilzeit auf die Aktivität und o-Tolylaldehyd- bzw. CO_2 -Selektivität der Aktivmasse OR000151_052_CAL001 (CuMoO_4) bei 1-3 Vol.% o-Xylol, 13 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser und 320 °C. Eine Erhöhung der Belastung von 1000 auf 3500 h⁻¹ und somit eine Verringerung der Verweilzeit von 10⁻³ s auf 2.5 x 10⁻⁴ s führt zu einer Erniedrigung des Umsatzes an o-Xylol (von max. 80% auf min. 10% je nach o-Xylol-Konzentration) sowie der CO_2 -Selektivität und simultan zu einem starken Anstieg der o-Tolylaldehydselektivität um bis zu

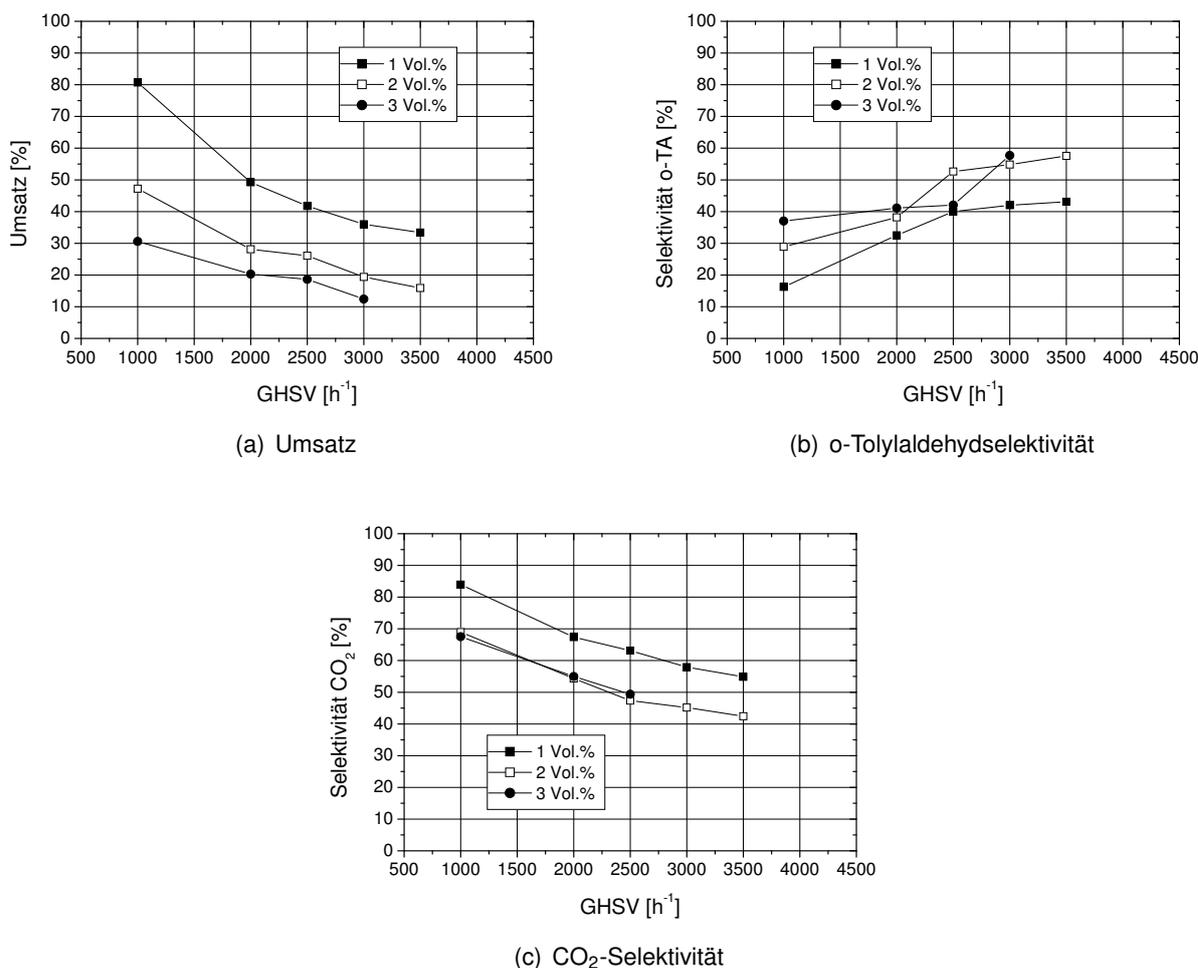


Abbildung 4.33.: Abhängigkeit von Umsatz sowie o-Tolylaldehyd und CO₂-Selektivitäten der Aktivmasse OR000151_052_CAL001 bei Variation der Belastung zwischen 1000 und 4000 h⁻¹ und einem Sauerstoffgehalt von 13 Vol.%, einer Wasserkonzentration von 5 Vol.%, einer Temperatur von 320 °C und variablem o-Xylolgehalt.

300 % bei den verschiedenen o-Xylol-Konzentrationen. Durch die Erhöhung der GHSV und somit einer Verringerung der Verweilzeit am Katalysator wird gebildetes Produkt schneller vom Katalysator abtransportiert und kann dadurch schwieriger wieder an der Oberfläche readsorbiert und weiteroxidiert werden. Erhöht man die o-Xylol-Konzentration von 1 auf 3 Vol.% so zeigt sich, dass durch den höheren Bedeckungsgrad die Desorption des Produktes o-Tolylaldehyd erleichtert wird und somit beide Faktoren, sowohl eine Erhöhung der GHSV als auch die Erhöhung der Eduktkonzentration im Feed, die Selektivität an o-Tolylaldehyd steigern.

Für das betrachtete System OR000151_052_CAL001 (CuMoO₄) konnten bei den Einstellungen von 1-3 Vol.% o-Xylol, 13 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser und 320 °C neben dem Totaloxidationsprodukt CO₂ keine weiteren Wertprodukte nachgewiesen werden. Es erfolgt also eine selektive Umsetzung von o-Xylol zu o-Tolylaldehyd.

4.2.11. Einfluss der o-Xylol-Konzentration

Um den Einfluss der Eduktkonzentration von o-Xylol auf die Partialoxidation genauer zu untersuchen wurde diese bei einem Sauerstoffgehalt von 13 Vol.%, einem Wassergehalt von 5 Vol.%, einer konstanter Belastung von 2000 h^{-1} und variabler Temperatur zwischen 1 und 3 Vol.% variiert (Abbildung 4.34). Durch die Erhöhung der o-Xylol-Konzentration von 1 auf 3 Vol.% bei Temperaturen zwischen 310 und 330 °C erniedrigen sich die Umsätze des Katalysators unabhängig von der Reaktionstemperatur um bis zu 60% (vgl. Abbildung 4.30). Bei 1 Vol.% o-Xylol im Feed stehen bei einer Belastung von 2000 h^{-1} 7.14 mmol Kohlenstoff, 17 Vol.% Sauerstoff und somit 11.60 mmol Sauerstoff für die Oxidation zur Verfügung (oxidative Fahrweise). Wird die o-Xylol-Konzentration auf 3 Vol.% und somit 21.42 mmol Kohlenstoff erhöht, so steht mit 11.60 mmol Sauerstoff nicht mehr genug Sauerstoff für eine Totaloxidation der gesamten Eduktmenge zur Verfügung (reduktive Fahrweise). Eine Erhöhung der GHSV von 2000 auf 4000 h^{-1} bei 320 °C zeigt, dass sowohl bei Erhöhung der Belastung als auch bei Erhöhung

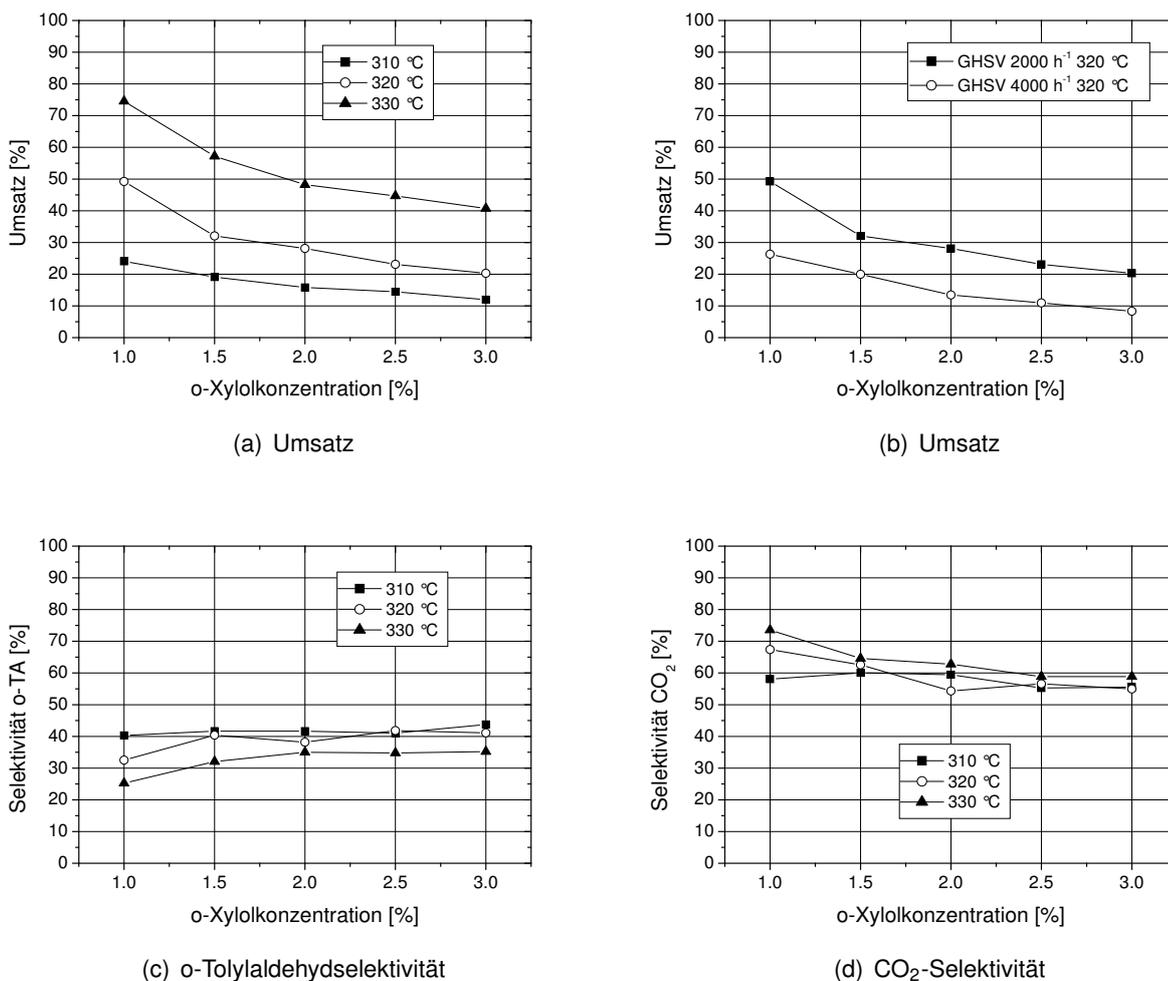


Abbildung 4.34.: Abhängigkeit von Umsatz sowie o-Tolylaldehyd und CO₂-Selektivitäten der Aktivmasse OR000151_052_CAL001 bei Variation der o-Xylol-Konzentration bei 310, 320 und 330 °C und einer Wasserkonzentration von 5 Vol.%, einer Sauerstoffkonzentration 13 Vol.% und einer GHSV von 2000 h^{-1} bzw. 4000 h^{-1} .

der o-Xylol-Konzentration der Umsatz des Katalysators gesenkt wird. Gleichzeitig steigt die Selektivität zu o-Tolylaldehyd mit steigender o-Xylol-Konzentration zwischen 1 und 2 Vol.% leicht an und bleibt bei einer weiteren Erhöhung auf bis zu 3 Vol% weitgehend konstant. Dabei zeigt sich eine Abhängigkeit der o-Tolylaldehydselektivität von der Reaktionstemperatur. Während bei 310 °C die Erhöhung der o-Xylol-Konzentration kaum einen Einfluss zeigt, nimmt dieser bei Erhöhung der Temperatur auf 330 °C zu. Simultan nimmt die CO₂-Selektivität mit Erhöhung der Eduktkonzentration im Feed geringfügig ab.

4.2.12. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von CuMoO₄

Das Kupfermolybdat CuMoO₄ wurde sowohl vor dem Einbau in den Reaktor als auch nach dem Ausbau elektronenmikroskopisch untersucht (Abbildung 4.35). Die gemachten Aufnahmen weisen lediglich geringe Veränderungen durch die Reaktion auf.

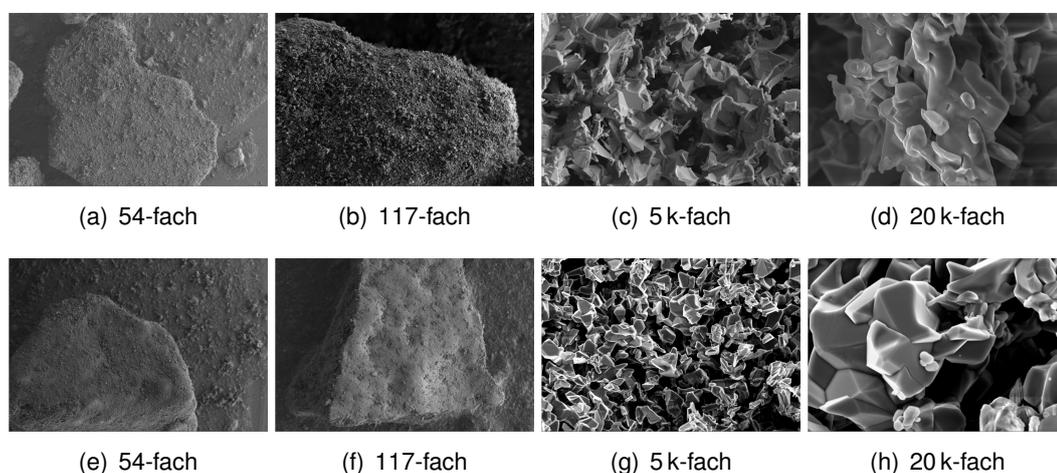


Abbildung 4.35.: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des eingebauten (a-d) und ausgebauten (e-h) Katalysators CuMoO₄ bei verschiedenen Vergrößerungen.

4.2.13. Thermische Analyse von CuMoO₄

Um den Phasenübergang unter Reaktionsbedingungen genauer zu untersuchen, wurde das thermische Verhalten der Aktivmasse Ip-CuMoO₄ (60.270 µg) durch eine TG/DTA Analyse in einem Temperaturbereich zwischen 0-510 °C mit einer Heizrate von $4 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ beobachtet. Die Gasatmosphäre bestand dabei aus einem Feedgemisch von 0.51 % o-Xylol, 10.15 % Sauerstoff und 89.34 % Inertgas. Die Auswertung der DTA Analyse (Abbildung 4.36) zeigt einen exothermen Peak bei 323 °C, der aufgrund des sehr geringen Massenverlustes beobachtbar in der TG Messung nicht einer Zersetzung des Katalysators, sondern dem Phasenübergang von Ip-CuMoO₄ in mp-CuMoO₄ in Anwesenheit von o-Xylol zugeordnet werden kann. Die geringen Massenverluste deuten auf kristall- oder oberflächengebundenes Wasser hin, welches die Probe verlässt. Die leichte Massenzunahme kurz vor dem Phasenübergang des Kupfermolybdates könnte ein Hinweis auf die Anlagerung von o-Xylol aus der Gasphase an der Katalysatoroberfläche sein, welches wie vermutet die Molybdänzentren reduziert, sie somit in ihrem Volumen vergrößert und durch den aufgebauten Druck die Phasenumwandlung einleitet.

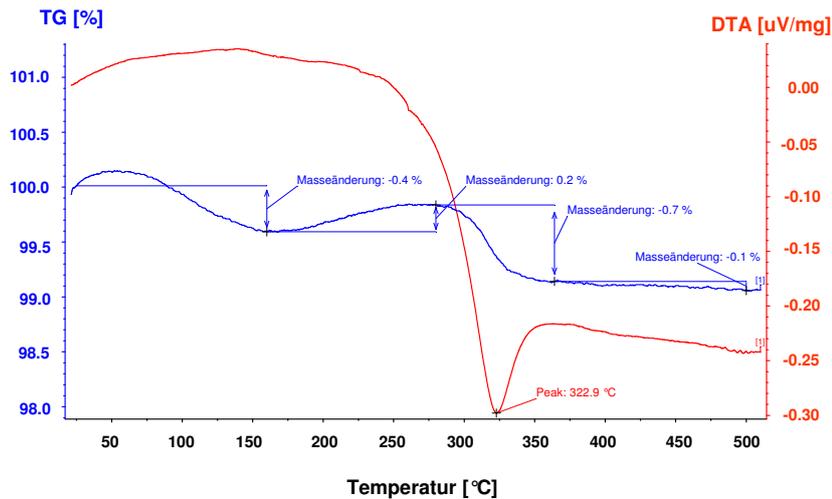


Abbildung 4.36.: Simultane thermische Analyse von Ip-CuMoO₄ in einem Gemisch aus 0.51 % o-Xylol, 10.15 % Sauerstoff und 89.34 % Inertgas.

Da bei den experimentellen Untersuchungen im 48-fach Reaktor unter anderem auch höhere o-Xylol-konzentrationen vorherrschen wird vermutet, dass die Umwandlung bei realen Testbedingungen zu geringeren Temperaturen verschoben sein kann.

4.2.14. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen der experimentellen Ergebnisse der binären Kupfermolybdate

Die Synthese, Charakterisierung und Evaluierung der Kupfermolybdate im Reaktor hat gezeigt, dass mit diesen Systemen Katalysatoren für die partielle Gasphasenoxidation gefunden wurden, deren Selektivität zu o-Tolylaldehyd und weiteren Wertprodukten durch die eingestellten Feedbedingungen und verwendeten Temperaturen gelenkt werden können. Die Untersuchung der optimalen Zusammensetzung der Molybdate für die Partialoxidation von o-Xylol führte zu dem Ergebnis, dass ein Kupfer zu Molybdän Verhältnis von 1 bzw. geringfügig darüber oder darunter die besten Ergebnisse für die o-Tolylaldehydselektivität bei der Oxidation von o-Xylol liefert. Die Synthesemethode besitzt zwar aufgrund der Bildung von unterschiedlichen Modifikationen der Kupfermolybdate einen starken Einfluss auf die Aktivität (gemessen am Umsatz) des Oxides, zeigt jedoch einen geringen Einfluss auf die maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten, da diese, wie durch die experimentellen Ergebnisse belegt, auf der Bildung von mp-CuMoO₄ beruhen, welches aus dem zunächst dargestellten Ip-CuMoO₄ durch die eingesetzten Konditionierungs- und Reaktionsbedingungen hervorgeht. Im Gegensatz dazu besitzt die Kalzinierungsatmosphäre lediglich einen geringen Einfluss sowohl auf den Umsatz als auch auf die beobachteten o-Tolylaldehydselektivitäten. Insgesamt zeigen sich jedoch geringfügig höhere Selektivitäten bei der Kalzinierung an Luft. Werden die Katalysatoren bei Reaktionen unter hohen Temperaturen (≥ 330 °C) und hohen Sauerstoffkonzentrationen (≥ 11 Vol.%) durchgeführt, so erfolgt zunehmend eine Umsetzung von o-Xylol zu weiteren Wertprodukten. Als beste Aktivmasse der Evaluierung erwies sich der unter Sauerstoff kalzinierte Katalysator mit der Zusammensetzung CuMoO₄ in Kombi-

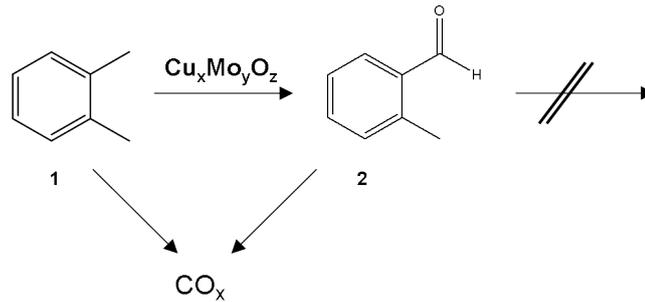


Abbildung 4.37.: Aufgestelltes Reaktionsnetzwerk in der Gasphase für die Oxidation von o-Xylol mit $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{M}_z$ -Katalysatoren.

nation mit dem Konditionierungsprogramm 4, einer stufenweisen Erhöhung der o-Xylol-Konzentration von 0.2 auf 1 Vol.% bei 17 Vol.% Sauerstoff und 300 °C. Abbildung 4.37 zeigt das für die Aktivmasse aufgestellte Reaktionsnetzwerk. In den experimentellen Reaktion wird lediglich die Oxidation von o-Xylol zu o-Tolylaldehyd bzw. zu CO_2 beobachtet. Die Erniedrigung der CO_2 -Selektivität bei Erhöhung der GHSV zeigt, dass CO_2 ebenfalls durch die Oxidation von o-Tolylaldehyd gebildet wird. Da weitere Wertprodukte nur bei hohen Temperaturen und Sauerstoffkonzentrationen erreicht werden, erfolgt keine direkte Oxidation von o-Xylol zu PSA bzw. den weiteren Wertprodukten wie Phthalid in der Gas-

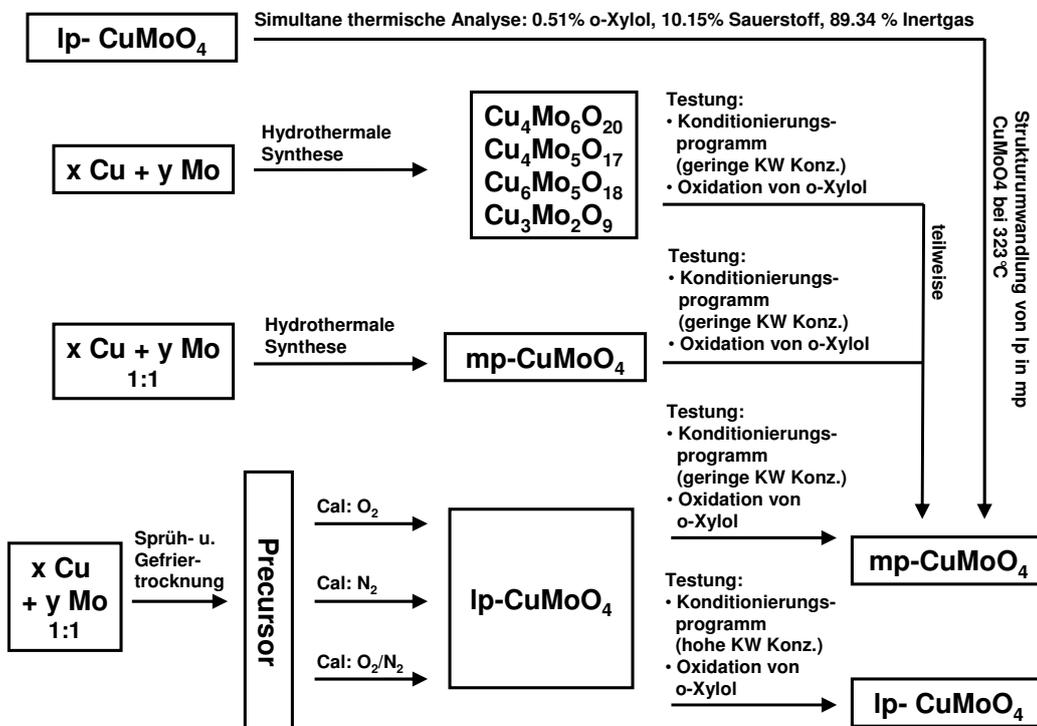


Abbildung 4.38.: Bildung von lp- und mp- CuMoO_4 in Abhängigkeit von der stöchiometrischen Zusammensetzung, der Synthesemethode, den Kalzinierungsbedingungen und dem verwendeten Konditionierungsprogramm.

phase, sondern eine schrittweise Oxidation.

Abbildung 4.38 zeigt den Einfluss der stöchiometrischen Zusammensetzungen, der Synthesemethode, der Kalzinierungsbedingungen und dem verwendeten Konditionierungsprogramm auf die Bildung von lp- und mp-CuMoO₄ im Überblick. Die Dotierung der Aktivmassen von CuMoO₄ und Cu₆Mo₅O_x führte zu dem Ergebnis, dass die Anwesenheit von bestimmten Elementen in unterschiedlichen Beladungen fast immer die Aktivität (gemessen am Umsatz) sowie die o-Tolylaldehydselektivität der Katalysatoren erhöhen kann. Vor allem bei Verwendung geringer Beladungen (isolierte Zentrenbeladung) wird einer Steigerung der o-Tolylaldehydselektivität beobachtet. Die mit einer isolierten Zentrenbeladung an Antimon imprägnierte Aktivmasse zeigt die höchste o-Tolylaldehydselektivität von 71 % bei 16 % Umsatz. Auch bei diesem System ist durch geeignete Wahl der Reaktionsparameter die selektive Oxidation von o-Xylol in o-Tolylaldehyd und CO₂ steuerbar (Abbildung 4.37).

4.3. Experimentelle Ergebnisse der ternären Cu_xMo_yM_z-Oxide

Die Untersuchung der ternären Cu_xMo_yM_z-Oxidsysteme erfolgte bei einer o-Xylol-Konzentration von 1-3 Vol.%, einer Sauerstoffkonzentration von 4-17 Vol.%, einer Wasserkonzentration von 0-10 Vol.%, in einem Temperaturbereich zwischen 250-350 °C und einer Belastung zwischen 1000-3500 h⁻¹. Dabei wurden die Aktivmassen zunächst in oxidativer Fahrweise (geringe o-Xylolkonzentrationen von 1 Vol.% und hohen Sauerstoffkonzentrationen von 11-17 Vol.%) getestet und die Experimente anschliessend durch Erniedrigung der Sauerstoffkonzentration bzw. Erhöhung der o-Xylol-Konzentration in eine reduktive Fahrweise übergeführt. Durch die statistische experimentelle Planung der synthetisierten Aktivmassen in ternären Diagrammen konnte anhand der experimentellen Ergebnisse der Einfluss der drei beteiligten Metalle in den jeweiligen Oxidsystemen untersucht, sowie strukturelle Änderungen durch pulverdiffraktometrische Analyse nachgewiesen werden. Die für die ternären Systeme eingesetzten Elemente entsprachen dabei neben Kupfer und Molybdän den Elementen mit den höchsten o-Tolylaldehydselektivitäten der heteropolysäurehaltigen Aktivmassen bzw. der imprägnierten Kupfermolybdate, sowie Dotiermetalle des V₂O₅/TiO₂-Systems der PSA Synthese. Die Abbildungen 4.39 und 4.40 zeigen die Umsatz gegen Selektivitäts-Plots der untersuchten ternären Systeme basierend auf Kupfer, Molybdän und den Elementen Wolfram, Bismut, Vanadium, Eisen, Phosphor, Niob, Antimon und Silber im Überblick. Dargestellt sind jeweils alle getesteten Katalysatoren des jeweiligen ternären Diagramms bei allen untersuchten Reaktoreinstellungen. Die Erhöhung der o-Xylol-Konzentration von 1 auf 3 Vol.% ist in den Umsatz gegen Selektivitäts-Diagrammen separat gekennzeichnet. Die strukturellen und experimentellen Ergebnisse der einzelnen ternären Oxide werden in den folgenden Abschnitten genauer betrachtet. Auch bei diesen Systemen konnte das Wertprodukt o-Phthaldialdehyd in keiner nennenswerten Ausbeute erzielt werden.

Im angestrebten Zielbereich zwischen 10-30 % Umsatz weisen alle betrachteten Aktivmassen, mit Ausnahme der Cu_xMo_yNb_z-Oxide und Cu_xMo_yP_z-Oxide eine o-Tolylaldehydselektivität von maximal 50 % auf. Die niob- und phosphorhaltigen Aktivmassen liegen mit maximal erzielten Selektivitäten zwischen 50 und 70 % geringfügig höher. Im zweiten Zielfenster bei 50 % Umsatz erniedrigen sich die

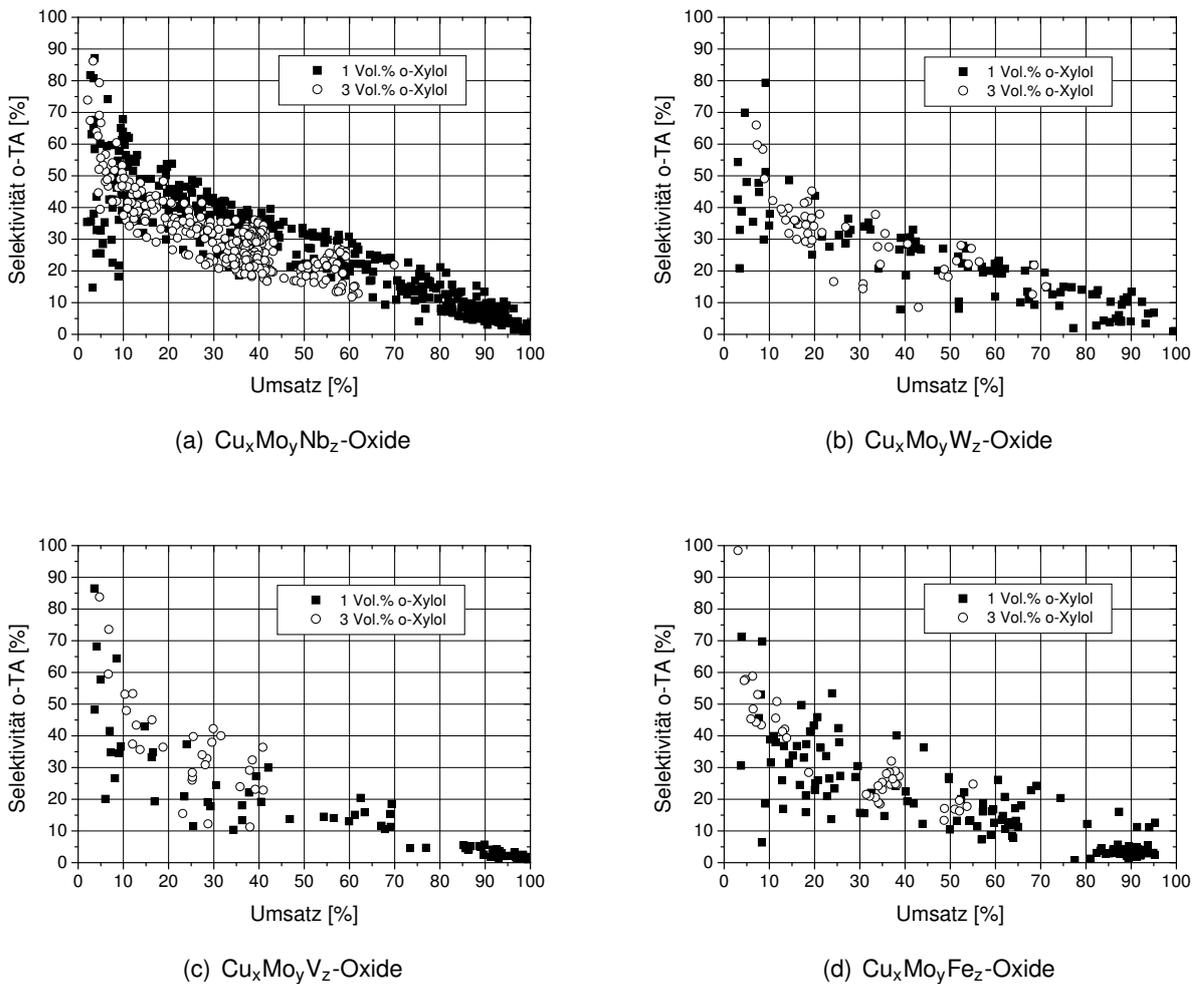


Abbildung 4.39.: Übersicht über die Umsatz gegen Selektivitäts-Plots der ternären Oxidsysteme basierend auf Kupfer, Molybdän und einem weiteren Element. Die Aktivmassen wurden in einem Temperaturbereich zwischen 250-350 °C, einer o-Xylol-Konzentration von 1-3 Vol.%, einer Sauerstoffkonzentration 4-17 Vol.%, einer Wasserkonzentration von 0-10 Vol.% und einer Belastung zwischen 1000-4000 h^{-1} untersucht.

Selektivitäten an gewünschtem Zielprodukt o-Tolylaldehyd auf unter 40 %. Die Erhöhung der o-Xylol-konzentration im Feed führt bei allen betrachteten Systemen zu einer Verringerung der Aktivität (gemessen am Umsatz), die auch durch Erhöhung der eingesetzten Sauerstoffkonzentrationen im Feed und/oder der Temperatur nicht kompensiert werden kann. Simultan konnten durch die Erhöhung der o-Xylol-Konzentration auf 3 Vol.% die maximalen o-Tolylaldehydselektivitäten im Vergleich zu den Ergebnissen bei 1 Vol.% für $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Bi}_z\text{-Oxide}$ und $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{V}_z\text{-Oxide}$ geringfügig erhöht bzw. für $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Fe}_z\text{-Oxide}$ und $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Nb}_z\text{-Oxide}$ geringfügig erniedrigt werden. Für $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{W}_z\text{-Oxide}$, $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Sb}_z\text{-Oxide}$ und $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{P}_z\text{-Oxide}$ zeigen die Erhöhungen der Eduktkonzentrationen keinen Einfluss auf die o-Tolylaldehydselektivitäten. Von den betrachteten Systemen weisen vanadium-, eisen- und vor allem antimonhaltige Systeme die höchsten Umsätze von bis zu 100 % bei 1 Vol.% o-Xylol im Feed auf. Der Umsatz von o-Xylol erfolgte dabei jedoch fast ausschließlich durch Totaloxidation zu CO_2 . Die Evaluierung niob- und wolframhaltiger Katalysatorsysteme zeigen für alle eingesetzten Niob- und Wolframkonzentrationen

4. Ergebnisse und Diskussion

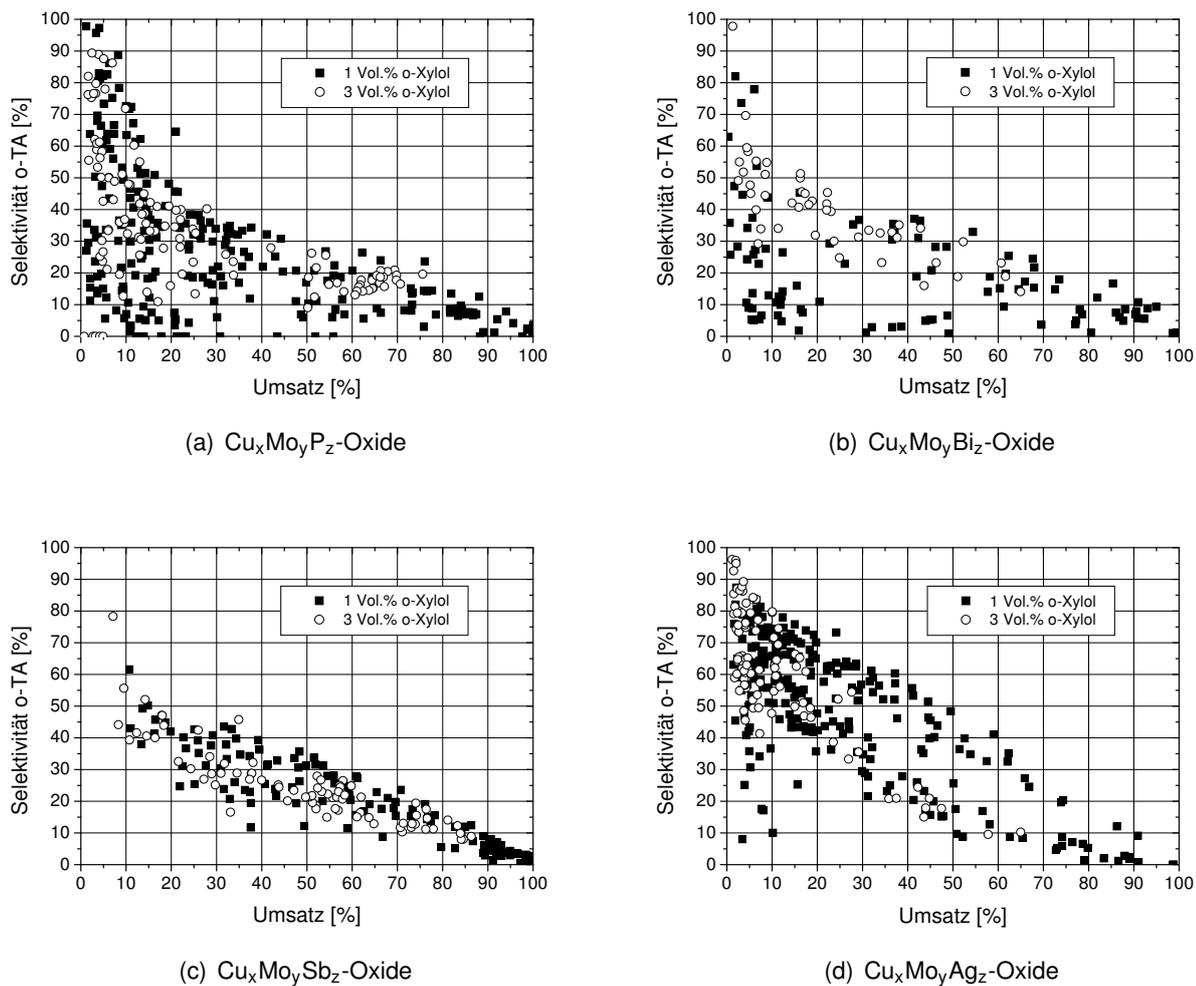


Abbildung 4.40.: Übersicht über die Umsatz gegen Selektivitäts-Plots der ternären Oxidsysteme basierend auf Kupfer, Molybdän und einem weiteren Element. Die Aktivmassen wurden in einem Temperaturbereich zwischen 250-350 °C, einer o-Xylol-Konzentration von 1-3 Vol.%, einer Sauerstoffkonzentration 4-17 Vol.% und einer Wasserkonzentration von 0-10 Vol.% und einer Belastung zwischen 1000-4000 h⁻¹ untersucht.

trationen ähnliche o-Tolylaldehydselektivitäten von 20-50 % bzw. 30-50 % bei einem Umsatz zwischen 10-30 %. Alle anderen Systeme erzielten innerhalb des ternären Diagramms bei den verwendeten Reaktionsbedingungen stark unterschiedliche Aktivitäten und Selektivitäten für die verschiedenen Zusammensetzungen.

Der Einsatz von Silber als Dotiermetall der Kupfermolybdate führt im Gegensatz zu den Dotierungen mit Nb, W, Bi, V, Fe, P und Sb zu einer starken Erhöhung der o-Tolylaldehydselektivität auf bis zu 80 % bei 10 % Umsatz.

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Kupfermolybdate systemen zeigen die ternären Oxide bei der experimentellen Untersuchung der verschiedenen Zusammensetzungen eine erhöhte Selektivität zu weiteren Wertprodukten (ohne o-Tolylaldehyd) von bis 93 % bei 14 % Umsatz (Anhang F). Im folgenden werden die experimentellen und analytischen Ergebnisse (XRD, BET) der verschiedenen ternären Oxide betrachtet und die erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten (S_{15} , S_{50}) bei 15 % und 50 %

Umsatz sowie die maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten (S_{\max}), WP-Selektivitäten und Gesamtwertproduktselektivitäten bei allen getesteten Bedingungen untersucht. Die in der pulverdiffraktometrischen Analysen identifizierten Phasen vor und nach der Reaktion im Reaktor werden im Anhang unter Angabe der Summenformel sowie der JCPDS Nummer dargestellt (Anhang B). Beinahe alle Systeme zeigen durch die bei der Reaktion verwendeten Bedingungen eine Umwandlung der nach der Synthese gebildeten Phasen.

4.3.1. $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Nb}_z$ -Oxide

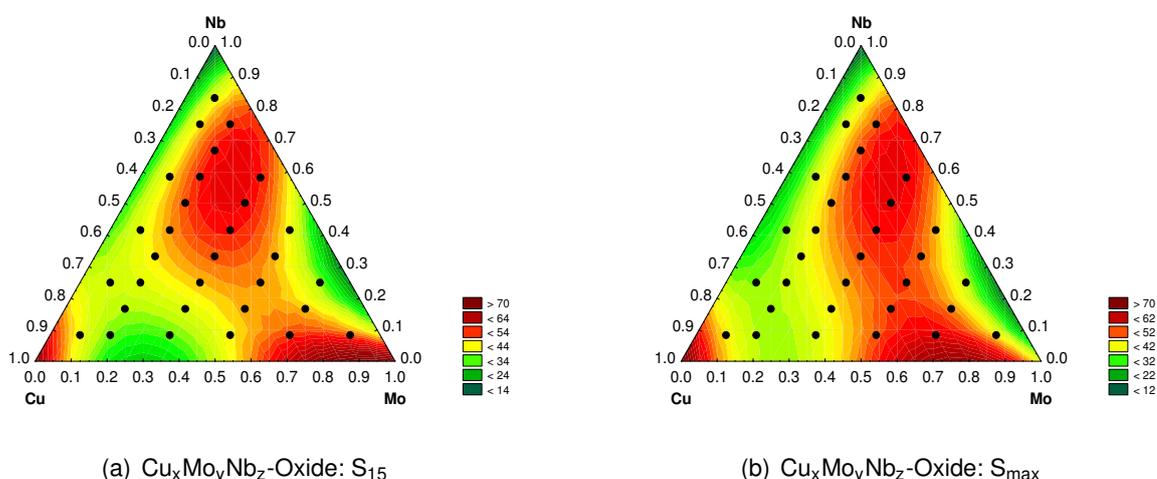


Abbildung 4.41.: Hyperplot der o-Tolylaldehydselektivitäten bei 15 % Umsatz, 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser bei a) variabler Temperatur und GHSV sowie b) der maximal erzielten Selektivitäten der jeweiligen Aktivmassen bei variablen Bedingungen. Die Farbe des Hyperplots ist dabei ein Maß für die o-Tolylaldehydselektivität (rot = hohe Selektivität, grün = geringe Selektivität)

Die Evaluierung der niobhaltigen Systeme mit Niobkonzentrationen zwischen 10 und 80 % zeigt wie bereits angesprochen eine enge Selektivitätsverteilung der verschiedenen Zusammensetzungen über den gesamten Umsatzbereich. Die höchsten Selektivitäten zwischen 52 und 63 % konnten bei einem Kupfergehalt zwischen 10-40 %, einem Molybdängehalt zwischen 10-60 % und einem breiten Fenster des Niobgehaltes erzielt werden (Abbildung 4.42 b und Tabelle 4.12). Die Hyperplots in Abbildung 4.41 verdeutlichen den Einfluss der Zusammensetzungen auf die maximal erzielten Ausbeuten bei 15 % Umsatz und konstanten Bedingungen, sowie auf die maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten bei variablen Bedingungen. Eine Erhöhung der Kupferkonzentration führt zu einer Verringerung der o-Tolylaldehydselektivität aufgrund der Bildung von unselektivem Kupferoxid. Die extrapolierten Werte der niobhaltigen Oxide weisen dabei mitunter höhere als die tatsächlichen, maximal experimentell bestimmten Werte auf, die jedoch durch Feinvariation der Reaktionsparameter auch experimentell erzielt werden können. Die höchsten o-Tolylaldehydselektivitäten von 62 % bzw. 63 % konnten für die Aktivmassen P3700_025_CAL010 ($\text{Cu}_{0.17}\text{Mo}_{0.17}\text{Nb}_{0.67}$) und P3700_025_CAL018 ($\text{Cu}_{0.08}\text{Mo}_{0.33}\text{Nb}_{0.58}$) bei einem Umsatz von 11 % (Bedingungen: 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 290 °C,

4. Ergebnisse und Diskussion

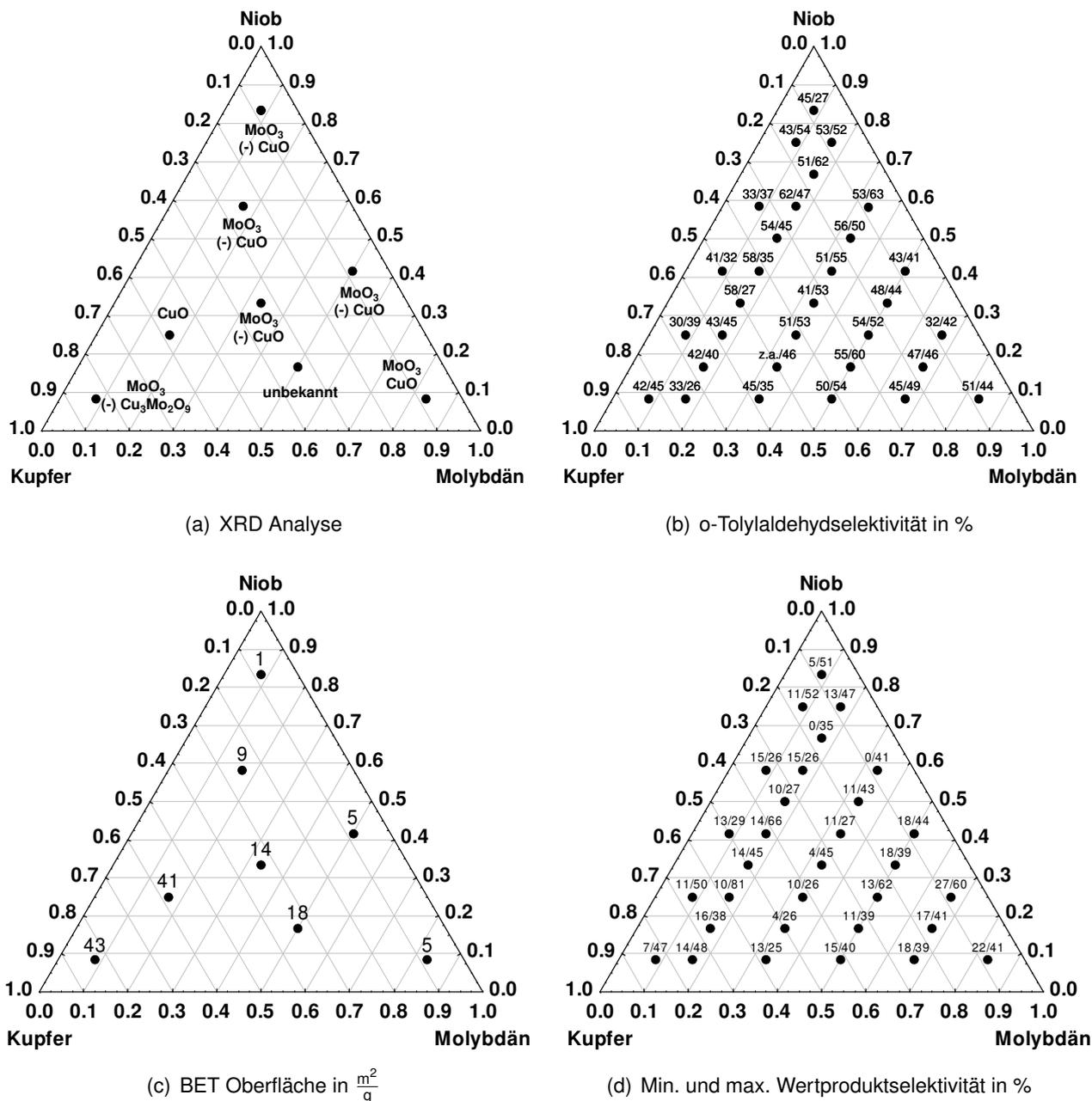


Abbildung 4.42.: Übersicht über a) im XRD identifizierte Phasen der $Cu_xMo_yNb_z$ -Oxide vor den katalytischen Tests im Reaktor, b) experimentell erhaltene Selektivitäten bei 15% Umsatz bei 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser und variabler Temperatur und Belastung / Maximal erzielte Selektivitäten bei variablen Bedingungen, c) die spezifischen Oberflächen, d) minimal und maximal erzielte Wertproduktselectivitäten für Umsätze größer 10% bei variablen Bedingungen.

GHSV 2000 h^{-1} bzw. 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, $290\text{ }^\circ\text{C}$, GHSV 2500 h^{-1}) beobachtet werden. Alle niobhaltigen Systeme erzielten je nach Bedingungen im Reaktor zwischen 25 und 81 % maximale Selektivitäten an weiteren Wertprodukten, deren Bildung durch Variation der Reaktionsparameter nicht unterdrückt werden konnte (Abbildung 4.42 d).

Die Auswertung der pulverdiffraktometrischen Analysen vor den katalytischen Tests zeigt, dass bei keinem Konzentrationsverhältnis niobhaltige Phasen beobachtet werden können (Abbildung 4.42 a).

Tabelle 4.12.: Übersicht über die durch Extrapolation erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten (S_{15} , S_{50}) bei 15 und 50 % Umsatz (Bedingungen: 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, variable Temperatur und GHSV) sowie die maximal erzielten Selektivitäten der betrachteten Aktivmassen ($Cu_xMo_yNb_z$ -Oxide) zwischen 10 und 30 % Umsatz unter Angabe des Umsatzes und der Reaktionsbedingungen.

Bezeichnung	BET [$\frac{m^2}{g}$]	S_{15} (o-TA) [%]	S_{50} (o-TA) [%]	S_{max} (o-TA) [%] (X; KW/O ₂ /H ₂ O/GHSV/T)
CAL003 (Cu _{0.75} Mo _{0.17} Nb _{0.08})		32.7	13.3	26.2 (10.0; 1/7/5/2000/270)
CAL004 (Cu _{0.67} Mo _{0.17} Nb _{0.17})		35.6	14.7	39.5 (11.1; 1/7/5/2000/270)
CAL005 (Cu _{0.58} Mo _{0.17} Nb _{0.25})	40.8	43.1	17.8	44.5 (11.2; 1/7/5/2000/270)
CAL006 (Cu _{0.50} Mo _{0.17} Nb _{0.33})		58.4	20.2	26.6 (35.2; 3/7/5/2500/330)
CAL007 (Cu _{0.42} Mo _{0.17} Nb _{0.42})		57.7	23.1	34.5 (35.5; 1/7/5/2000/290)
CAL008 (Cu _{0.33} Mo _{0.17} Nb _{0.50})		53.5	30.5	45.1 (28.5; 1/7/5/2000/290)
CAL009 (Cu _{0.25} Mo _{0.17} Nb _{0.58})	9.3	61.7	22.0	46.6 (23.7; 1/7/5/2000/290)
CAL010 (Cu _{0.17} Mo _{0.17} Nb _{0.67})		50.9	31.0	62.0 (11.2; 1/7/5/2000/290)
CAL011 (Cu _{0.08} Mo _{0.17} Nb _{0.75})		52.8	25.3	51.6 (12.2; 1/7/5/2000/290)
CAL012 (Cu _{0.58} Mo _{0.33} Nb _{0.08})		44.9	16.8	34.9 (39.3; 3/7/10/2000/330)
CAL013 (Cu _{0.50} Mo _{0.33} Nb _{0.17})		z.a.	22.8	45.8 (20.6; 1/11/5/2000/290)
CAL014 (Cu _{0.42} Mo _{0.33} Nb _{0.25})		50.7	30.5	52.9 (11.0; 1/7/5/2000/270)
CAL015 (Cu _{0.33} Mo _{0.33} Nb _{0.33})	14.0	40.9	33.9	52.8 (19.7; 1/11/5/2000/290)
CAL016 (Cu _{0.25} Mo _{0.33} Nb _{0.42})		51.1	30.6	55.4 (11.1; 1/7/5/2000/270)
CAL017 (Cu _{0.17} Mo _{0.33} Nb _{0.50})		56.1	25.8	50.2 (19.4; 1/7/5/2000/290)
CAL018 (Cu _{0.08} Mo _{0.33} Nb _{0.58})		52.5	26.6	62.5 (10.7; 1/7/5/2500/290)
CAL019 (Cu _{0.42} Mo _{0.5} Nb _{0.08})		49.5	29.3	54.3 (12.7; 1/11/5/2000/290)
CAL020 (Cu _{0.33} Mo _{0.5} Nb _{0.17})	17.5	54.9	31.4	59.8 (10.3; 1/7/5/2000/290)
CAL021 (Cu _{0.25} Mo _{0.5} Nb _{0.25})		53.5	33.7	52.1 (18.3; 1/11/5/2000/310)
CAL022 (Cu _{0.17} Mo _{0.5} Nb _{0.33})		48.2	22.4	43.5 (23.2; 1/11/5/2000/290)
CAL023 (Cu _{0.08} Mo _{0.5} Nb _{0.42})	4.5	42.8	24.1	40.5 (22.8; 1/11/5/2000/290)
CAL024 (Cu _{0.25} Mo _{0.67} Nb _{0.08})		45.1	24.9	49.1 (16.0; 1/7/5/2000/290)
CAL025 (Cu _{0.17} Mo _{0.67} Nb _{0.17})		47.0	26.1	45.8 (20.2; 1/11/5/2000/290)
CAL026 (Cu _{0.08} Mo _{0.67} Nb _{0.25})		31.9	20.7	42.0 (12.0; 1/7/5/2500/310)
CAL027 (Cu _{0.08} Mo _{0.83} Nb _{0.08})	5.1	50.7	25.0	43.9 (21.5; 1/7/5/2500/310)
CAL028 (Cu _{0.83} Mo _{0.08} Nb _{0.08})	42.6	42.0	15.3	45.1 (10.8; 1/7/5/2000/270)
CAL029 (Cu _{0.67} Mo _{0.08} Nb _{0.25})		30.4	13.7	39.3 (11.4; 1/7/5/2000/270)
CAL030 (Cu _{0.50} Mo _{0.08} Nb _{0.42})		40.9	16.9	32.4 (38.5; 3/7/5/2500/350)
CAL031 (Cu _{0.33} Mo _{0.08} Nb _{0.58})		33.4	14.1	36.7 (24.4; 1/7/5/2000/290)
CAL032 (Cu _{0.17} Mo _{0.08} Nb _{0.75})		43.2	z.i.	53.8 (20.8; 1/5/5/2000/330)
CAL033 (Cu _{0.08} Mo _{0.08} Nb _{0.83})	1.2	44.6	z.i.	26.6 (35.2; 3/7/5/2500/330)

Es werden lediglich Phasen von Molybdäntrioxid, Kupferoxid und Kupfermolybdat ($Cu_3Mo_2O_9$) für die verschiedenen Zusammensetzungen beobachtet. Auch nach der Evaluierung im Reaktor konnte in keiner Probe niobhaltige Phasen identifiziert werden. Es konnten jedoch neben der Identifizierung von Molybdän- und Kupferoxide auch unbekannte Phasen gefunden werden. Die BET Untersuchung der niobhaltigen Oxide zeigt einen Anstieg der spezifischen Oberflächen mit zunehmendem Kupfer- und sinkendem Niobgehalt (Abbildung 4.42 c).

4.3.2. $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{W}_z\text{-Oxide}$

Tabelle 4.13.: Übersicht über die durch Extrapolation erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten (S_{15} , S_{50}) bei 15 und 50 % Umsatz (Bedingungen: 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, variable Temperatur und GHSV) sowie die maximal erzielten Selektivitäten der betrachteten Aktivmassen ($\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{W}_z\text{-Oxide}$) zwischen 10 und 30 % Umsatz unter Angabe des Umsatzes und der Reaktionsbedingungen.

Bezeichnung (Zusammensetzung)	BET [$\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$]	$S_{15}(\text{o-TA})$ [%]	$S_{50}(\text{o-TA})$ [%]	$S_{\text{max}}(\text{o-TA})$ (X; KW/ O_2 / H_2O /GHSV/T) [%]
CAL001 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{W}_{0.8}$)	4.1	31.7	22.4	32.1 (21.6; 2/7/5/2000/330)
CAL002 ($\text{Cu}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}\text{W}_{0.1}$)	8.4	20.1	9.8	20.5 (48.7; 3/11/5/2000/340)
CAL003 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{W}_{0.1}$)	15.1	34.8	21.4	39.8 (14.2; 3/11/5/2000/330)
CAL004 ($\text{Cu}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}\text{W}_{0.4}$)	6.7	35.5	23.7	36.1 (13.6; 3/7/10/2000/330)
CAL005 ($\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}\text{W}_{0.4}$)	11.5	26.1	11.0	27.6 (33.9; 3/7/5/2000/330)
CAL006 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.4}$)	16.9	39.7	24.0	41.4 (17.7; 3/7/10/2000/330)
CAL007 ($\text{Cu}_{0.45}\text{Mo}_{0.45}\text{W}_{0.1}$)	6.3	31.7	24.2	41.9 (18.5; 2/7/5/2000/330)
CAL008 ($\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{W}_{0.25}$)	7.6	32.6	14.3	38.0 (10.1; 1/7/5/2000/270)
CAL009 ($\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.55}\text{W}_{0.25}$)	1.8	44.0	24.6	48.6 (14.4; 1/7/5/2000/320)
CAL010 ($\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{W}_{0.6}$)	4.2	41.2	25.5	42.2 (10.8; 3/7/10/2000/330)

Ein Vergleich der wolframhaltigen Oxide bei 15 % Umsatz, 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser und variabler Temperatur und Belastung zeigt, dass die Aktivmasse P3700_029_CAL009 mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.55}\text{W}_{0.25}$ die höchste Selektivität bezüglich o-Tolylaldehyd von 49 % bei 14 % Umsatz erzielt (Tabelle 4.13 und Abbildung 4.43 b). Die experimentellen Ergebnisse der $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{W}_z\text{-Oxide}$ belegen, dass eine Steigerung der Kupferkonzentration im Oxid die Selektivität erniedrigt, unabhängig von der Molybdän- bzw. Wolframkonzentration. Gleichzeitig führt eine Erhöhung der Molybdänkonzentration zu einer Erhöhung der o-Tolylaldehydselektivität. Die höchsten Selektivitäten werden bei einem Kupfergehalt zwischen 20-50 %, einem Molybdängehalt zwischen 20-60 % und einem Wolframgehalt zwischen 10-60 % beobachtet. Die pulverdiffraktometrische Analyse zeigt in diesem Bereich für die untersuchten Aktivmassen Reflexe von Ip-CuMoO_4 , Wolframtrioxid und Molybdäntrioxid. Ein analoges Bild zeigt sich für ein Vergleich der o-Tolylaldehydselektivitäten bei 50 % Umsatz. Die maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten liegen zwischen 20-49 % und wurden größtenteils in Experimenten mit hohem o-Xylol-Gehalt (3 Vol.%) und Temperaturen gleich bzw. größer 330 °C erreicht.

Die wolframhaltigen Systeme weisen neben den Ausbeuten an o-Tolylaldehyd teilweise auch hohe Ausbeuten an weiteren Wertprodukten zwischen 0 und 33 %, respektive Selektivitäten zwischen 0 und 74 % bei einem Umsatz zwischen 10-30 % auf (Abbildung 4.43 d). Das Maximum der erzielten Wertproduktselektivitäten kann bei hohem Kupfer- und geringem Wolfram- bzw. Molybdängehalt beobachtet werden.

Die pulverdiffraktometrische Analyse der Aktivmasse $\text{Cu}_{0.45}\text{Mo}_{0.45}\text{W}_{0.1}$ (P3700_029_CAL007) zeigt analog der undotierten Kupfermolybdate die Ip-Phase von CuMoO_4 , welche durch die vorliegenden Reaktionsbedingungen in mp- CuMoO_4 umgewandelt wird (Abbildung 4.44).

Die Bildung von mp- $CuMoO_4$ unter Anwesenheit von Wolfram ist bereits in der Literatur bekannt und untersucht worden.^[112] Unmittelbar nach der Kalzinierung liegt bei der Synthesemethode über Gefriertrocknung jedoch nicht wie in der Literatur beschrieben die mp-Phase vor, sondern diese wird erst durch die vorhandenen Reaktionsbedingungen aus der lp-Phase gebildet (Abbildung 4.43 a und Abbildung 4.44). Die spezifischen Oberflächen der wolframhaltigen Oxide ist für alle Aktivmassen mit

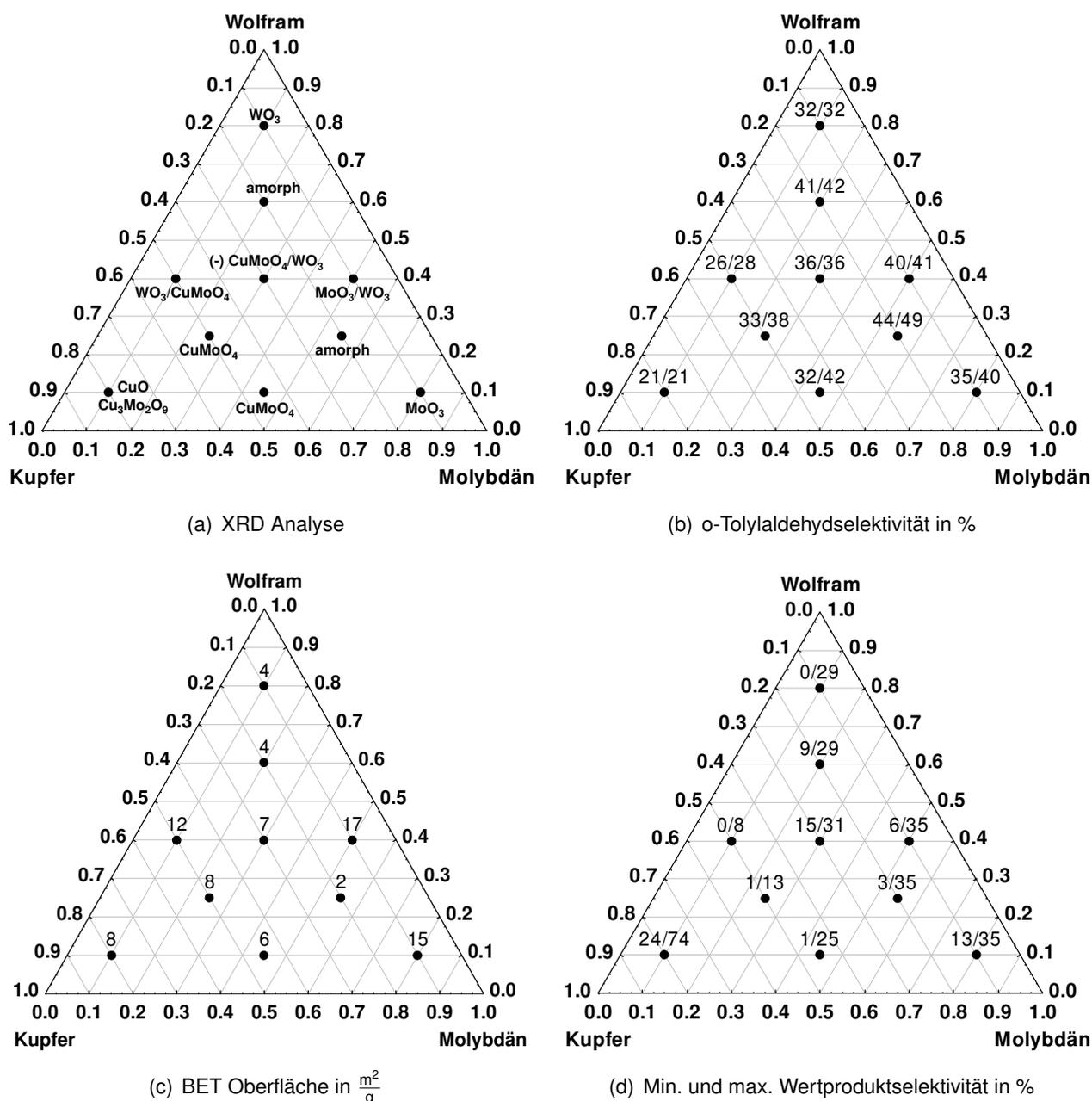


Abbildung 4.43.: Übersicht über a) im XRD identifizierte Phasen der $Cu_xMo_yM_z$ -Oxide vor den katalytischen Tests im Reaktor, b) experimentell erhaltene Selektivitäten bei 15% Umsatz bei 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser und variabler Temperatur und Belastung / Maximal erzielte Selektivitäten bei variablen Bedingungen, c) die spezifischen Oberflächen, d) minimal und maximal erzielte Wertproduktselektivitäten für Umsätze größer 10% bei variablen Bedingungen.

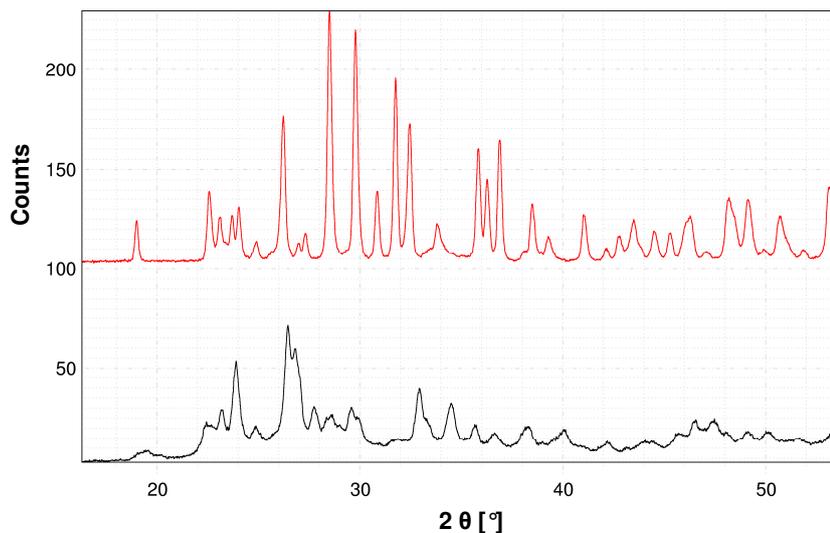


Abbildung 4.44.: Pulverdiffraktometrische Analysen der Aktivmasse P3700_029_CAL007 vor und nach dem Test im Reaktor.

maximal $17 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ gering und zeigt keinen direkten Zusammenhang mit den erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten (Tabelle 4.13 und Abbildung 4.43).

4.3.3. $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{V}_z$ -Oxide

Mit Vanadium dotierte Cu_xMo_y -Oxide haben im Vergleich zu den übrigen betrachteten ternären Oxiden deutlich höhere spezifische Oberflächen, die stark von der Vanadiumkonzentration beeinflusst werden (Tabelle 4.14 und Abbildung 4.45 c). Die ermittelten spezifischen Oberflächen steigen mit zunehmendem Vanadiumgehalt im Oxid auf bis zu $47 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ für die Aktivmasse $\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.8}$ an. Der

Tabelle 4.14.: Übersicht über die durch Extrapolation erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten (S_{15} , S_{50}) bei 15 und 50 % Umsatz (Bedingungen: 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, variable Temperatur und GHSV) sowie die maximal erzielte Selektivität der betrachteten Aktivmassen ($\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{V}_z$ -Oxide) zwischen 10 und 30 % Umsatz unter Angabe des Umsatzes und der Reaktionsbedingungen.

Bezeichnung (Zusammensetzung)	BET [$\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$]	$S_{15}(\text{o-TA})$ [%]	$S_{50}(\text{o-TA})$ [%]	$S_{\text{max}}(\text{o-TA})$ (X; KW/O ₂ /H ₂ O/GHSV/T) [%]
CAL001 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.8}$)	47.4	18.7	11.1	19.3 (16.9; 1/7/5/2000/250)
CAL002 ($\text{Cu}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.1}$)	14.2	20.9	9.6	26.9 (25.3; 3/11/5/2500/310)
CAL003 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.1}$)	5.1	51.5	21.2	53.1 (10.4; 3/11/5/2500/330)
CAL004 ($\text{Cu}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}\text{V}_{0.4}$)	21.1	27.4	10.8	35.7 (13.7; 3/11/5/2500/310)
CAL005 ($\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.4}$)	32.1	z.a.	z.a.	34.0 (27.4; 3/11/5/2500/310)
CAL006 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{V}_{0.4}$)	6.0	47.2	13.4	53.3 (12.1; 3/11/5/2500/330)
CAL007 ($\text{Cu}_{0.45}\text{Mo}_{0.45}\text{V}_{0.1}$)	11.2	35.9	16.5	40.0 (31.6; 3/11/5/2500/330)
CAL008 ($\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{V}_{0.25}$)	34.8	38.5	12.4	42.9 (14.7; 1/7/5/2000/270)
CAL009 ($\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.55}\text{V}_{0.25}$)	8.3	29.8	12.5	45.1 (16.3; 3/11/5/2500/310)
CAL010 ($\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{V}_{0.6}$)	25.8	32.1	14.7	48.0 (10.7; 3/11/5/2500/330)

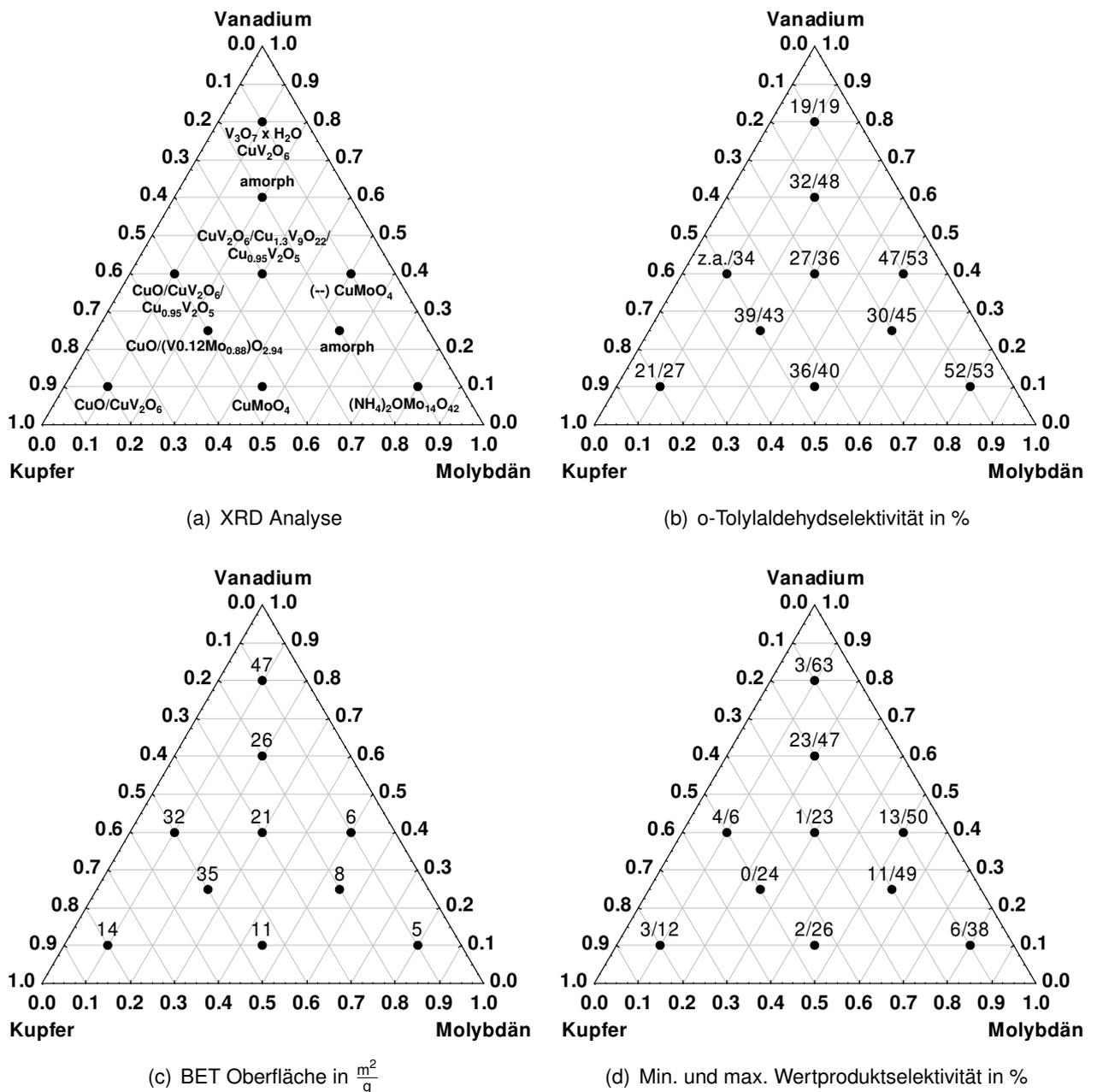


Abbildung 4.45.: Übersicht über a) im XRD identifizierte Phasen der $Cu_xMo_yV_z$ -Oxide vor den katalytischen Tests im Reaktor, b) experimentell erhaltene Selektivitäten bei 15 % Umsatz bei 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser und variabler Temperatur und Belastung / Maximal erzielte Selektivitäten bei variablen Bedingungen, c) die spezifischen Oberflächen, d) minimal und maximal erzielte Wertproduktselektivitäten für Umsätze größer 10 % bei variablen Bedingungen.

Vergleich der Aktivmassen bei 15 % Umsatz mit 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser und variabler Belastung und Temperatur zeigt eine Erniedrigung der o-Tolylaldehydselektivitäten mit steigendem Vanadium- und Kupfergehalt (Tabelle 4.14 b). Eine Steigerung der Molybdänkonzentration führt dagegen zu einer Erhöhung der o-Tolylaldehydselektivität auf 53 % bei 10 % Umsatz für die Aktivmasse P3700_031_CAL003 ($Cu_{0.1}Mo_{0.8}V_{0.1}$). Betrachtet man die maximal erzielten Selektivitäten über alle experimentell untersuchten Bedingungen, so erzielen die Aktivmassen mit einem Kupferge-

halt von 10 %, einem Molybdängehalt zwischen 50 und 80 % und einem Vanadiumgehalt zwischen 20 und 50 % die höchsten Selektivitäten von bis zu 53 % für die Systeme $\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.1}$ (Bedingungen: 3 Vol.% o-Xylol, 11 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 330 °C, GHSV 2500 h⁻¹) und $\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{V}_{0.4}$ (Bedingungen: 3 Vol.% o-Xylol, 11 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 330 °C, GHSV 2500 h⁻¹) bei Umsätzen von 10 bzw. 12 %. Wird die o-Xylol-Konzentration im Feed erhöht, führt dies für die betrachteten Systeme nicht nur zu einer Erniedrigung der Aktivitäten, sondern auch zu einer Steigerung der o-Tolylaldehydselektivitäten. Dies verdeutlicht, dass die maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten nahezu ausschließlich bei hohen o-Xylol-Konzentrationen und leicht erhöhten Belastungen von 2500 h⁻¹ beobachtet werden (Tabelle 4.14 und Abbildung 4.45 b).

Die Dotierung der Kupfermolybdate mit Vanadium führt für die betrachteten Systeme zum einen zu einer Erhöhung des Umsatzes (Umsatz gegen Selektivitätsplot Abbildung 4.39 c) und zum anderen zu einer erhöhten Bildung von weiteren Wertprodukten, besonders bei hohem Vanadiumgehalt im Oxid mit einer Selektivität von bis zu 67 % bei 17 % Umsatz für die Aktivmasse $\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.8}$ (Abbildung 4.39 d). Bei Vollumsatz von o-Xylol werden jedoch hauptsächlich Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid und nur geringe Mengen an o-Tolylaldehyd und weiteren Wertprodukten bei der Reaktion beobachtet.

Durch pulverdiffraktometrische Analysen der ternären vanadiumhaltigen Oxide lassen sich die erhaltenen Reflexe für die Katalysatoren mit den höchsten erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten CuMoO_4 (JCPDS: 77-0699 (C)) bzw. $(\text{NH}_4)_2\text{OMo}_{14}\text{O}_{42}$ (JCPDS: 26-0079 (I)) zuordnen (Abbildung 4.39 a). Die erneute pulverdiffraktometrische Untersuchung nach der Reaktion zeigt für beide Proben die Umwandlung der bekannten Phasen in JCPDS Unbekannte.

4.3.4. $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Fe}_z$ -Oxide

Die analytischen Untersuchungen der $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Fe}_z$ -Oxide zeigen, dass durch den Einsatz von Eisen als Dotiermetall, wie auch bei Verwendung von Vanadium, die spezifischen Oberflächen der Aktivmassen stark beeinflusst werden (Tabelle 4.15 und Abbildung 4.46 c). Durch Steigerung der Eisenkonzentration im Oxid auf bis zu 80 % bei variablen Kupfer- und Molybdänkonzentrationen wird die spezifische Oberfläche auf bis zu 117 $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ erhöht. Simultan zur Steigerung der Oberfläche kommt es zu einer starken Erhöhung der Aktivität der $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Fe}_z$ -Oxide gemessen am Umsatz bei 1 Vol.% o-Xylol im Feed (Tabelle 4.15 b). Jedoch liegen die o-Tolylaldehydselektivitäten bei Umsätzen zwischen 80-100 % maximal bei 10 % und es erfolgt lediglich eine Umsetzung von o-Xylol in CO_2 und weitere Wertprodukte mit einer Selektivität von bis 100 % respektive bis zu 67 % (Abbildung 4.46 b + d).

Die Evaluierung der $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Fe}_z$ -Oxide erzielt insgesamt o-Tolylaldehydselektivitäten von bis zu 51 % bei 12 % Umsatz (Bedingungen: 3 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 10 Vol.% Wasser, 310 °C, GHSV 2000 h⁻¹) für die Aktivmasse P3700_034_CAL006 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{Fe}_{0.4}$). Auch bei diesem ternären System führt ein steigender Molybdängehalt und ein sinkender Kupfer- und Eisengehalt bei 15 % Umsatz zu einer Steigerung der o-Tolylaldehydselektivitäten (Tabelle 4.15). Maximale Selektivitäten werden bei einem Kupfergehalt zwischen 10-30 %, einem Molybdängehalt zwischen 50-80 % und einem Eisengehalt kleiner 50 % erzielt (P3700_034_CAL003, P3700_034_CAL006). Vergleicht man die Selektivitäten

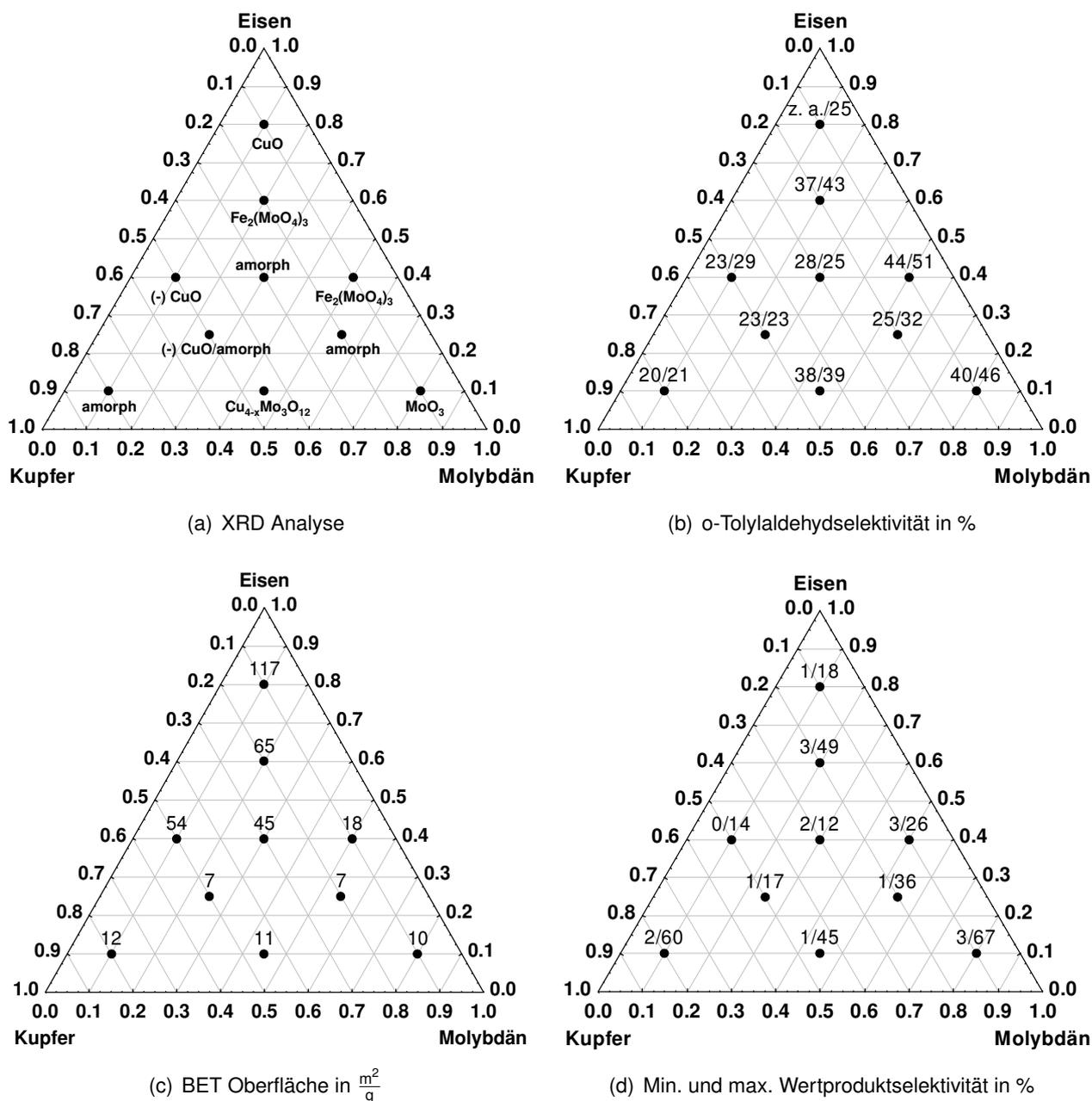


Abbildung 4.46.: Übersicht über a) im XRD identifizierte Phasen der $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Fe}_z$ -Oxide vor den katalytischen Tests im Reaktor, b) experimentell erhaltene Selektivitäten bei 15 % Umsatz bei 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser und variabler Temperatur und Belastung / Maximal erzielte Selektivitäten bei variablen Bedingungen, c) die spezifischen Oberflächen, d) minimal und maximal erzielte Wertproduktselektivitäten für Umsätze größer 10 % bei variablen Bedingungen.

bei 50 % Umsatz bzw. die maximal erzielten Selektivitäten der $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Fe}_z$ -Oxide ergibt sich eine ähnliche Verteilung.

Die pulverdiffraktometrische Analyse zeigt für die höchsten o-Tolylaldehydselektivitäten Reflexe, die sich Eisenmolybdat (JCPDS: 83-1701 (C)) und Molybdäntrioxid (JCPDS: 05-0508 (*)) zuordnen lassen (Abbildung 4.46 a + b). Wird dagegen Kupfermolybdat in den Analysen nachgewiesen bzw. sind die erhaltenen Strukturen amorph, sinken die erzielten Selektivitäten deutlich ab. Eine erneute Analyse der

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.15.: Übersicht über die durch Extrapolation erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten (S_{15} , S_{50}) bei 15 und 50 % Umsatz (Bedingungen: 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, variable Temperatur und GHSV) sowie die maximal erzielten Selektivitäten der betrachteten Aktivmassen ($\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Fe}_z$ -Oxide) zwischen 10 und 30 % Umsatz unter Angabe des Umsatzes und der Reaktionsbedingungen.

Bezeichnung (Zusammensetzung)	BET [$\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$]	$S_{15}(\text{o-TA})$ [%]	$S_{50}(\text{o-TA})$ [%]	$S_{\text{max}}(\text{o-TA})$ (X; KW/O ₂ /H ₂ O/GHSV/T) [%]
CAL001 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}$)	117.0	z.a.	z.a.	25.1 (37.3; 3/7/10/2000/310)
CAL002 ($\text{Cu}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}$)	12.4	19.8	10.4	20.9 (22.8; 1/7/5/2000/290)
CAL003 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}$)	10.4	39.5	26.4	45.9 (20.7; 1/7/10/2000/310)
CAL004 ($\text{Cu}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}$)	45.0	27.6	13.2	24.9 (20.1; 1/7/5/2000/250)
CAL005 ($\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.4}$)	53.6	23.4	13.4	28.5 (36.6; 3/7/10/2000/310)
CAL006 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{Fe}_{0.4}$)	18.0	44.2	12.3	50.8 (11.7; 3/7/10/2000/310)
CAL007 ($\text{Cu}_{0.45}\text{Mo}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}$)	11.1	37.9	14.8	39.4 (13.8; 3/7/5/2000/310)
CAL008 ($\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}$)	6.9	23.0	10.5	23.0 (20.1; 1/7/5/2000/290)
CAL009 ($\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.55}\text{Fe}_{0.25}$)	6.9	25.3	21.1	31.5 (10.3; 1/7/5/2000/270)
CAL010 ($\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}$)	64.9	36.6	32.0	43.2 (19.8; 1/7/5/2000/310)

Proben $\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{Fe}_{0.4}$ nach den katalytischen Tests zeigt, dass die nachgewiesene Phase von Eisenmolybdat erhalten geblieben ist, während sich die Molybdäntrioxid-Phase der Probe $\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}$ in weitere nicht sehr ausgeprägte Phasen von molybdän- und kupferhaltigen Oxiden (MoO_2 , Cu_2O , $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$) umgewandelt hat.

4.3.5. $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Sb}_z$ -Oxide

Tabelle 4.16.: Übersicht über die durch Extrapolation erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten (S_{15} , S_{50}) bei 15 und 50 % Umsatz (Bedingungen: 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, variable Temperatur und GHSV) sowie die maximal erzielten Selektivitäten der betrachteten Aktivmassen ($\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Sb}_z$ -Oxide) zwischen 10 und 30 % Umsatz unter Angabe des Umsatzes und der Reaktionsbedingungen.

Bezeichnung (Zusammensetzung)	BET [$\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$]	$S_{15}(\text{o-TA})$ [%]	$S_{50}(\text{o-TA})$ [%]	$S_{\text{max}}(\text{o-TA})$ (X; KW/O ₂ /H ₂ O/GHSV/T) [%]
CAL002 ($\text{Cu}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}\text{Sb}_{0.1}$)	7.6	z.a.	14.2	41.3 (16.2; 1/11/5/2000/300)
CAL003 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{Sb}_{0.1}$)	6.0	45.3	29.6	49.2 (13.7; 1/7/5/2000/310)
CAL004 ($\text{Cu}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}\text{Sb}_{0.4}$)	0.7	41.2	28.1	50.2 (14.9; 1/11/5/2000/300)
CAL005 ($\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Sb}_{0.4}$)	41.8	z.a.	z.a.	22.3 (54.6; 3/11/5/2000/330)
CAL006 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{Sb}_{0.4}$)	5.0	53.1	27.8	61.6 (10.7; 1/7/5/2000/300)
CAL007 ($\text{Cu}_{0.45}\text{Mo}_{0.45}\text{Sb}_{0.1}$)	2.9	z.a.	23.4	44.7 (18.7; 1/11/5/2000/300)
CAL008 ($\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}$)	16.6	z.a.	z.a.	26.5 (58.0; 3/11/5/2000/320)
CAL009 ($\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.55}\text{Sb}_{0.25}$)	1.2	z.a.	22.0	35.2 (26.0; 1/7/5/2000/300)
CAL010 ($\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Sb}_{0.6}$)	12.7	z.a.	20.6	32.5 (58.0; 3/11/5/2000/320)

Die Evaluierung der antimonhaltigen ternäre Oxide zeigt, dass diese Aktivmassen deutlich aktiver (gemessen an den Umsätzen) sind als ternären Oxide anderer Elemente (Tabelle 4.16). Ausgenommen von den Untersuchung war hierbei die Aktivmasse CAL001 mit einer hohe Antimonkonzentration von 80 %, da sie über die gewählte Synthesemethode (Gefriertrocknung) nicht hergestellt werden konnte. Die höchsten o-Tolylaldehydselektivitäten erzielte das Oxid $Cu_{0.1}Mo_{0.5}Sb_{0.4}$ mit maximal 62 % bei 11 % Umsatz (Tabelle 4.16 und Abbildung 4.47b). Den Reflexen der Aktivmasse in der pulverdiffrak-

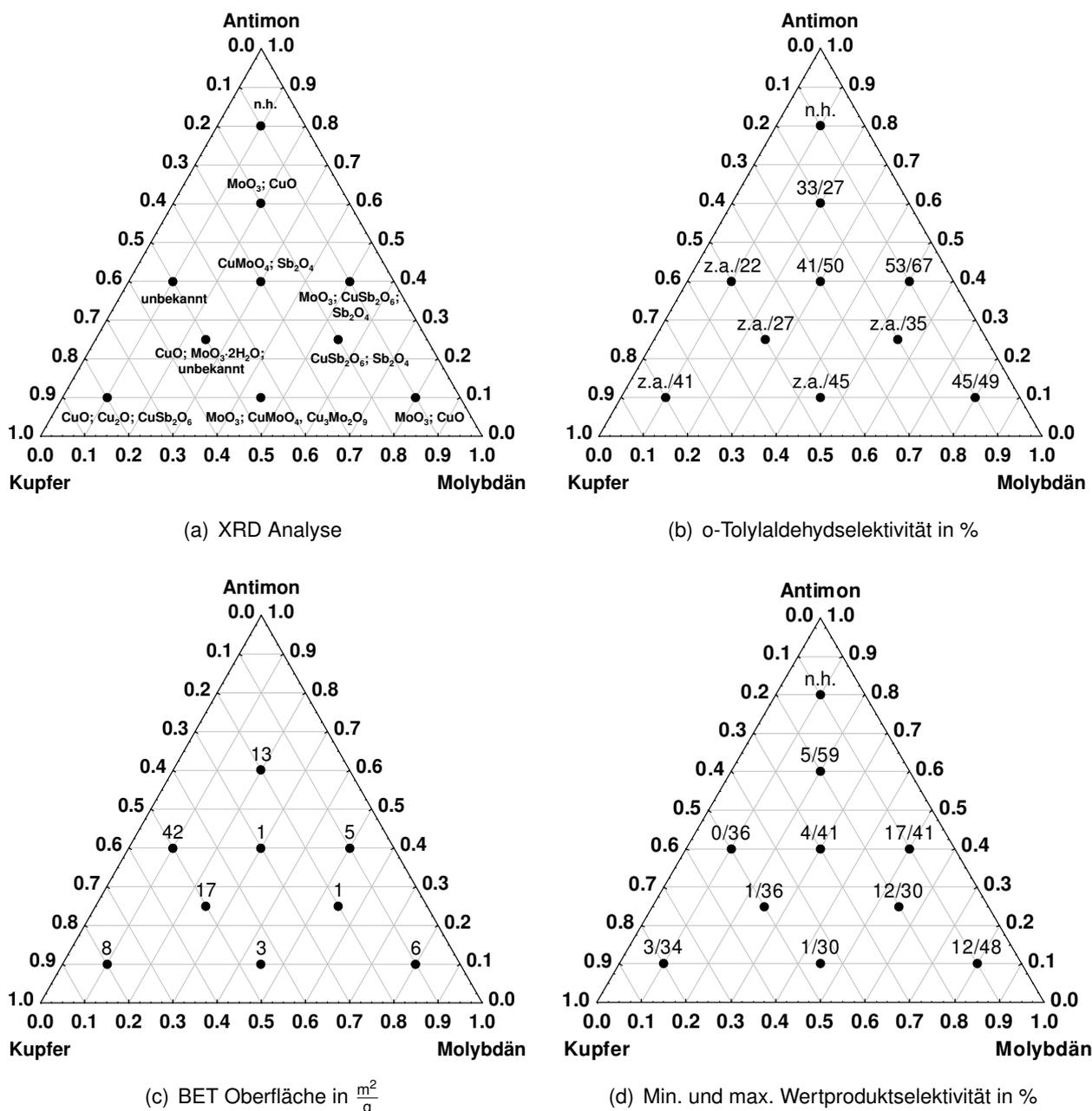


Abbildung 4.47.: Übersicht über a) im XRD identifizierte Phasen der $Cu_xMo_ySb_z$ -Oxide vor den katalytischen Tests im Reaktor, b) experimentell erhaltene Selektivitäten bei 15 % Umsatz bei 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser und variabler Temperatur und Belastung / Maximal erzielte Selektivitäten bei variablen Bedingungen, c) die spezifischen Oberflächen, d) minimal und maximal erzielte Wertproduktselektivitäten für Umsätze größer 10 % bei variablen Bedingungen.

tometrischen Analyse konnten dabei Molybdäntrioxid (JCPDS: 05-0508 (*)), Antimonoxid (JCPDS: 71-0143 (C)) sowie Kupferantimonoxid (JCPDS: 85-2404 (C)) zugeordnet werden (Tabelle 4.16 und Abbildung 4.47 a). Durch die Reaktionsbedingungen im Reaktor erfolgte teilweise eine Umwandlung der zu Beginn vorliegenden Phasen in mp-CuMoO₄ (JCPDS: 77-0699) und Sb₂Mo₁₀O₃₁ (JCPDS: 70-2321). Das Vorliegen der mp-Phase von CuMoO₄ konnte für viele Aktivmassen nach dem Ausbau neben weiteren Phasen nachgewiesen werden. Allgemein werden bei einer Kupferkonzentration zwischen 10-30 %, einer Molybdänkonzentration zwischen 30-80 % und einer Antimonkonzentration zwischen 10-40 % die höchsten Selektivitäten für diese Systeme erzielt.

Die spezifischen Oberflächen zeigen für die betrachteten Oxide keinen direkten Einfluss auf die erzielten o-Tolylaldehyd-Selektivitäten, werden aber bei geringer bzw. mittlerer Kupferkonzentration, geringer Molybdänkonzentration und hoher Antimonkonzentration maximal (Abbildung 4.47 c).

4.3.6. Cu_xMo_yP_z-Oxide

Tabelle 4.17.: Übersicht über die durch Extrapolation erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten (S₁₅, S₅₀) bei 15 und 50 % Umsatz (Bedingungen: 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, variable Temperatur und GHSV) sowie die maximal erzielten Selektivitäten der betrachteten Aktivmassen (Cu_xMo_yP_z-Oxide) zwischen 10 und 30 % Umsatz unter Angabe des Umsatzes und der Reaktionsbedingungen.

Bezeichnung (Zusammensetzung)	BET [$\frac{m^2}{g}$]	S ₁₅ (o-TA) [%]	S ₅₀ (o-TA) [%]	S _{max} (o-TA) (X; KW/O ₂ /H ₂ O/GHSV/T)
OR000151_073_ CAL002 (Cu _{0,8} Mo _{0,1} P _{0,1})	2.1	25.9	12.8	26.9 (15.2; 1/11/5/2000/290)
OR000151_073_ CAL003 (Cu _{0,1} Mo _{0,8} P _{0,1})	5.2	41.3	19.5	60.3 (11.8; 3/15/10/2000/320)
CAL004 (Cu _{0,3} Mo _{0,3} P _{0,4})	3.1	6.7	z.i.	12.2 (15.1; 1/11/5/1500/330)
CAL005 (Cu _{0,5} Mo _{0,1} P _{0,4})	1.4	z.a.	z.a.	30.6 (13.3; 3/15/10/3500/320)
CAL006 (Cu _{0,1} Mo _{0,5} P _{0,4})	0.3	z.i.	z.i.	7.5 (15.7; 1/11/5/2000/330)
CAL007 (Cu _{0,45} Mo _{0,45} P _{0,1})	9.0	35.2	z.i.	45.7 (20.8; 1/15/10/2000/330)
CAL008 (Cu _{0,5} Mo _{0,25} P _{0,25})	15.3	54.1	25.1	55.0 (13.0; 3/15/10/3500/340)
CAL009 (Cu _{0,2} Mo _{0,55} P _{0,25})	6.3	23.6	z.i.	43.7 (13.8; 1/7/5/1500/330)

Oxide mit einem Phosphorgehalt über 60 % konnten mit der eingesetzten Synthesemethode nicht hergestellt und evaluiert werden, da sie auch nach der Trocknungszeit in der Gefriertrocknung immernoch in flüssigem Zustand vorlagen. Die Untersuchung der hergestellten Cu_xMo_yP_z-Oxide bei 15 % Umsatz belegt eine starke Abhängigkeit der Aktivmassen vom eingesetzten Phosphorgehalt (Tabelle 4.17 und Abbildung 4.48 b). Der Vergleich der erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten bei 15 % Umsatz zeigt, dass eine zunehmende Erniedrigung des Phosphorgehaltes unter 40 % mit variablen Kupfer- und Molybdängehalt zu einer starken Erhöhung der o-Tolylaldehydselektivität auf bis zu 60 % bei 12 % Umsatz (OR000151_073_CAL003 (Cu_{0,1}Mo_{0,8}P_{0,1}); Bedingungen: 3 Vol.% o-Xylol, 15 Vol.% Sauerstoff, 10 Vol.% Wasser, 320 °C, GHSV 2000 h⁻¹) führt (Tabelle 4.17 und Abbildung 4.48). Ein Vergleich der o-Tolylaldehydselektivitäten bei 50 % Umsatz zeigt, dass die betrachteten Aktivmassen OR000151_073_CAL004, CAL006, CAL007 und CAL009 eine stark verringerte Aktivität (gemessen

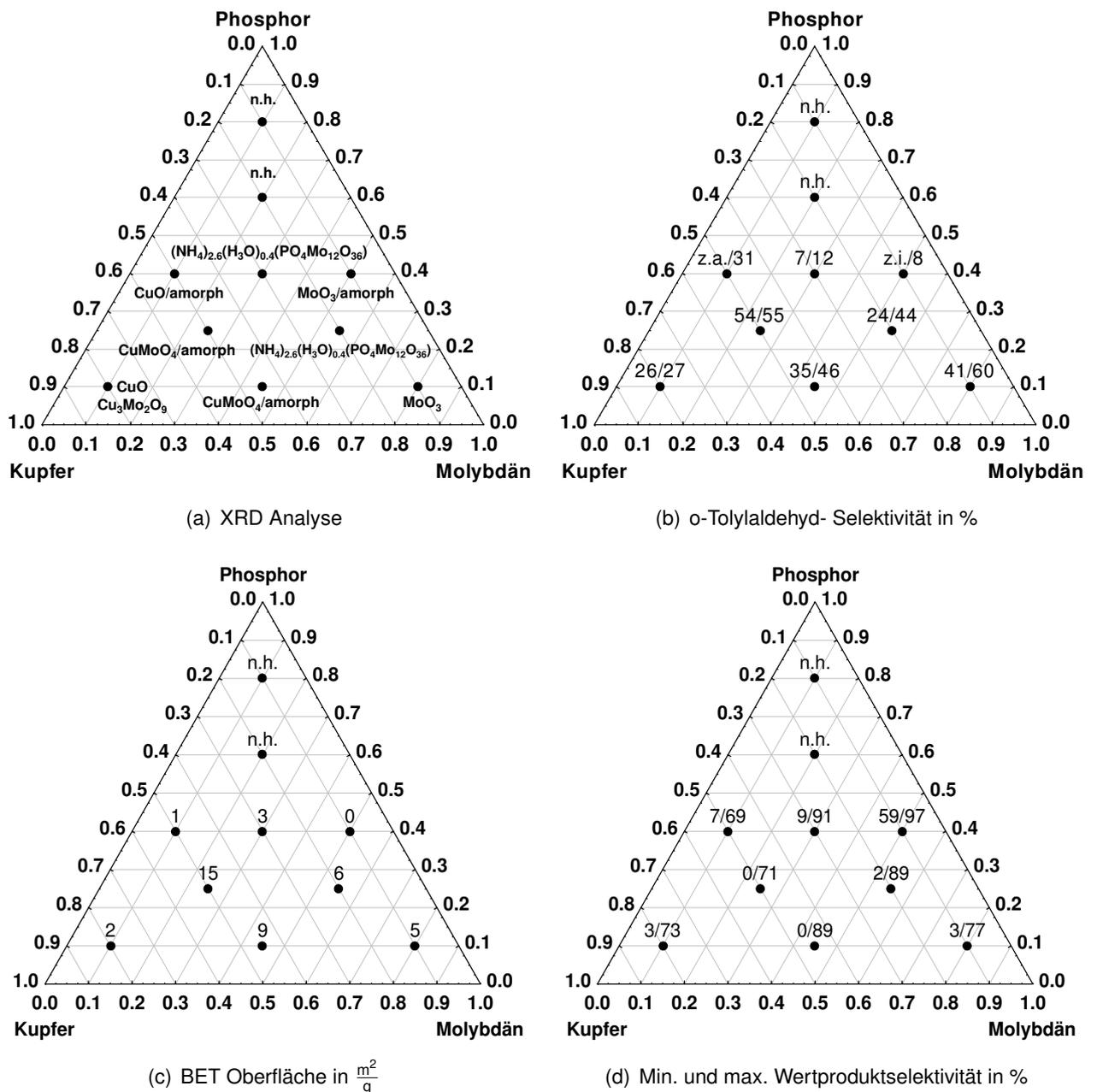


Abbildung 4.48.: Übersicht über a) im XRD identifizierte Phasen der $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{P}_z\text{-Oxide}$ vor den katalytischen Tests im Reaktor, b) experimentell erhaltene Selektivitäten bei 15 % Umsatz bei 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser und variabler Temperatur und Belastung / Maximal erzielte Selektivitäten bei variablen Bedingungen, c) die spezifischen Oberflächen, d) minimal und maximal erzielte Wertproduktselektivitäten für Umsätze größer 10 % bei variablen Bedingungen.

am Umsatz) aufweisen und kein o-Tolylaldehyd im betrachteten Bereich gebildet wird. Die maximal erzielten Selektivitäten bei variablen Bedingungen liegen analog den Ergebnissen bei 15 % Umsatz bei einem Phosphorgehalt kleiner 40 % und variablen Kupfer- und Molybdänkonzentrationen. In diesem Bereich identifiziert die pulverdiffraktometrische Analyse Reflexe von $\text{I}_p\text{-CuMoO}_4$ und Molybdäntrioxid vor, und eine Umwandlung dieser Modifikationen nach den katalytischen Tests im Reaktor (Abbildung 4.48 a). Die pulverdiffraktometrische Analyse zeigt für die Aktivmassen mit einem Kupfergehalt zwi-

4. Ergebnisse und Diskussion

schen 20-30 %, einem Molybdängehalt zwischen 30 und 60 % und einem Phosphorgehalt zwischen 20-45 % Reflexe, die sich der Heteropolysäuren $(\text{NH}_4)_{0.6}(\text{H}_3\text{O})_{0.4}(\text{PO}_4\text{Mo}_{12}\text{O}_{36})$ des Keggin Typs zuordnen lassen.

Die Erhöhung der o-Xylol-Konzentration im Feed führt bei den betrachteten $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{P}_z$ -Oxiden zwar zu einer Erniedrigung der Aktivität gemessen am Umsatz, jedoch nicht zwingend auch für alle Systeme zu einer Erhöhung der o-Tolylaldehydselektivität. Alle betrachteten Aktivmassen zeigen neben dem Umsatz zu o-Tolylaldehyd und CO_2 teilweise sehr hohe Wertproduktselektivitäten von über 90 % bei Umsätzen zwischen 10 und 60 % (Abbildung 4.48 d).

Die ermittelten spezifischen Oberflächen zeigen alle geringe Werte von maximal $15 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ und keinen direkten Zusammenhang mit den erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten (Abbildung 4.48 c).

4.3.7. $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Bi}_z$ -Oxide

Tabelle 4.18.: Übersicht über die durch Extrapolation erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten (S_{15} , S_{50}) bei 15 und 50 % Umsatz (Bedingungen: 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, variable Temperatur und GHSV) sowie die maximal erzielten Selektivitäten der betrachteten Aktivmassen ($\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Bi}_z$ -Oxide) zwischen 10 und 30 % Umsatz unter Angabe des Umsatzes und der Reaktionsbedingungen.

Bezeichnung (Zusammensetzung)	BET [$\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$]	$S_{15}(\text{o-TA})$ [%]	$S_{50}(\text{o-TA})$ [%]	$S_{\text{max}}(\text{o-TA})$ (X; KW/ O_2 / H_2O /GHSV/T) [%]
CAL001 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{Bi}_{0.8}$)	1.7	zu inaktiv	zu inaktiv	zu inaktiv
CAL002 ($\text{Cu}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}$)	10.8	20.7	9.4	33.5 (31.4; 3/7/5/2000/330)
CAL003 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{Bi}_{0.1}$)	10.0	38.1	27.5	42.7 (18.9; 2/7/5/2000/330)
CAL004 ($\text{Cu}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}\text{Bi}_{0.4}$)	15.0	z.a.	z.a.	35.2 (38.1; 3/7/5/2000/330)
CAL005 ($\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Bi}_{0.4}$)	20.5	4.5	0.9	12.6 (11.5; 1/7/5/2500/330)
CAL006 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{Bi}_{0.4}$)	12.7	z.a.	z.a.	45.6 (16.6; 3/7/10/2000/330)
CAL007 ($\text{Cu}_{0.45}\text{Mo}_{0.45}\text{Bi}_{0.1}$)	3.7	42.9	29.6	45.3 (16.1; 1/5/5/2000/330)
CAL008 ($\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{Bi}_{0.25}$)	10.8	z.a.	z.a.	31.1 (37.7; 3/7/5/2000/330)
CAL009 ($\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.55}\text{Bi}_{0.25}$)	9.8	33.8	21.2	51.3 (16.3; 3/11/5/2000/330)
CAL010 ($\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Bi}_{0.6}$)	7.0	8.0	z.i.	14.2 (12.3; 1/7/5/2000/330)

Die experimentellen Untersuchungen der $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Bi}_z$ -Oxide zeigen, dass bei 15 bzw. 50 % Umsatz für 1 Vol.% o-Xylol im Feed die Aktivmassen im Zentrum des ternären Systems (Kupfergehalt zwischen 10-60 %, Molybdängehalt zwischen 50-90 %, Bismutgehalt zwischen 50-75 %) bei den experimentellen Bedingungen zu hohe Umsätze aufweisen, so dass in diesem Umsatzbereich keine o-Tolylaldehydselektivitäten bestimmt werden konnten (Tabelle 4.18 und Abbildung 4.49 b). Durch eine Erhöhung des o-Xylolgehalts auf 3 Vol.% und somit einer Erniedrigung der Aktivität der $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Bi}_z$ -Oxide können auch in diesem Bereich o-Tolylaldehydselektivitäten zwischen 30-45 % beobachtet werden.

Betrachtet man das gesamte ternäre System bei 15 % Umsatz führt eine Erhöhung der Bismutkonzentration über 60 % bei 10 % Molybdän zu einem Abfall der o-Tolylaldehydselektivität bis hin zu einer

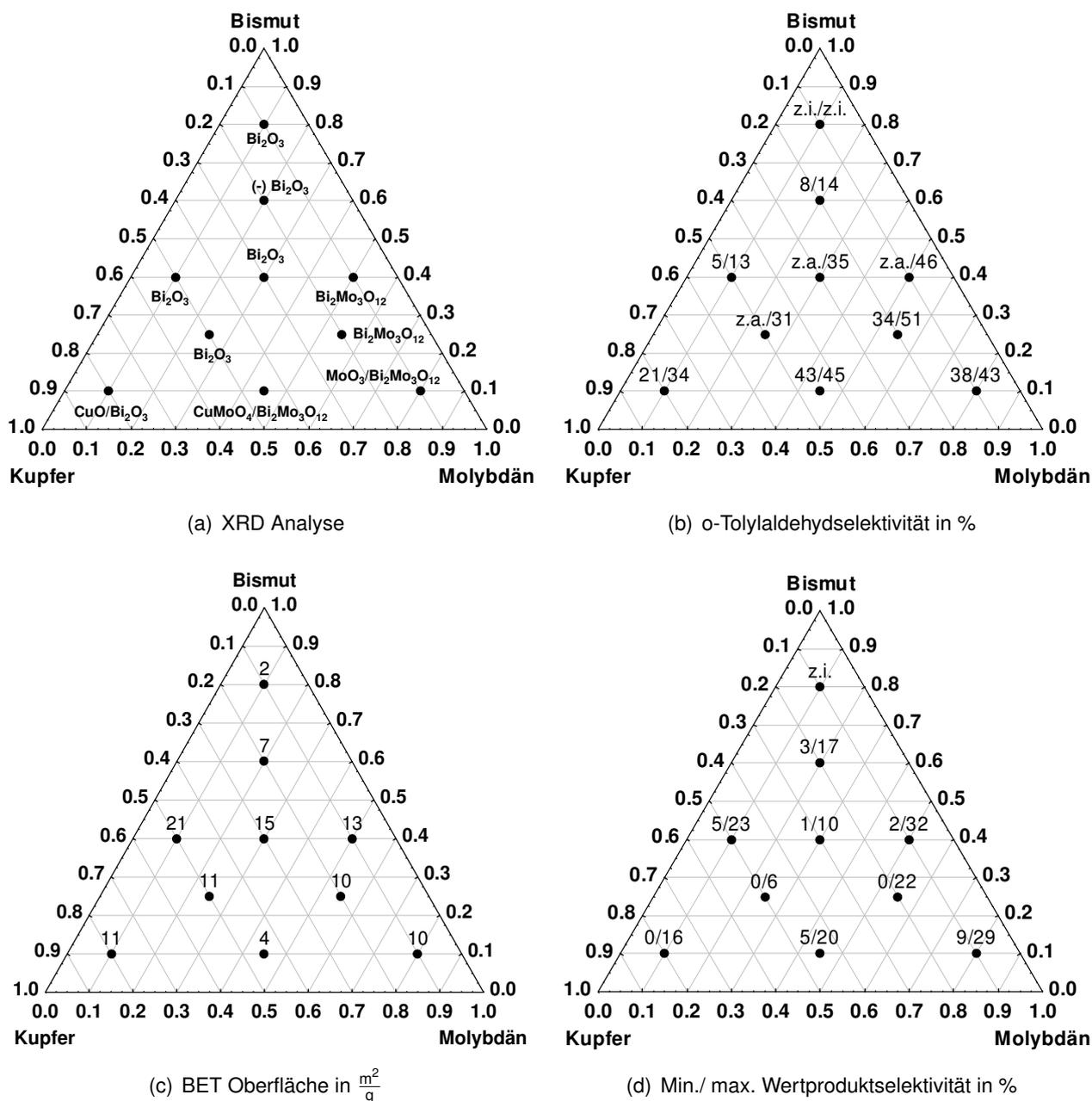


Abbildung 4.49.: Übersicht über a) im XRD identifizierte Phasen der $Cu_xMo_yBi_z$ -Oxide vor den katalytischen Tests im Reaktor, b) experimentell erhaltene Selektivitäten bei 15 % Umsatz bei 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser und variabler Temperatur und Belastung / Maximal erzielte Selektivitäten bei variablen Bedingungen, c) die spezifischen Oberflächen, d) minimal und maximal erzielte Wertproduktselektivitäten für Umsätze größer 10 % bei variablen Bedingungen.

vollkommenen Inaktivität für die Aktivmasse CAL001 bei 90 % Bismut. Auch eine Erhöhung der Temperatur bzw. des Sauerstoffgehalts führte zu keiner Erhöhung der Aktivität gemessen am Umsatz. Maximale o-Tolylaldehydselektivitäten lassen sich bei einem Kupfergehalt zwischen 10-40 %, einem Molybdängehalt größer 40 % und einem Bismutgehalt geringer 60 % beobachten. Dies gilt analog für die Umsätze bei 50 % Umsatz. Die maximale o-Tolylaldehydselektivität von 51 % wird durch Verwendung der Aktivmasse OR000151_030_CAL009 ($Cu_{0.2}Mo_{0.55}Bi_{0.25}$) bei 16 % Umsatz, 330 °C, einer

Belastung von 2000 h^{-1} und 3 Vol.% o-Xylol, 11 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser im Feed erzielt. Die pulverdiffraktometrische Analyse dieser Aktivmasse zeigt Reflexe, die sich $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (JCPDS: 78-2420 (A)) zuordnen lassen. Eine erneute Analyse nach der Reaktion zeigt den Erhalt der Phase und zusätzlich die Bildung einer intensitätsschwachen Phase von Bi_2MoO_6 . Tabelle 4.18 belegt, dass für die meisten Systeme eine hohe o-Xylol-Konzentration zu maximalen o-Tolylaldehydselektivitäten führt. Analog zu den bisher betrachteten ternären Systemen können auch bei diesem System weitere Wertprodukte detektiert werden, die erzielten Selektivitäten liegen jedoch mit 0-30 % deutlich unter denen der übrigen Oxide (Abbildung 4.49 d). Die ermittelten spezifischen Oberflächen betragen zwischen 2 und $21 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$, wobei ein hoher Bismutgehalt zu einer Reduzierung der spezifischen Oberfläche führt. Maximale Werte werden für eine geringe bis mittlere Kupfer-, eine geringe Molybdän- und eine hohe Bismutkonzentration erzielt (Abbildung 4.49 c).

4.3.8. $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Ag}_z$ -Oxide

Tabelle 4.19.: Übersicht über die durch Extrapolation erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten bei 15 und 50 % Umsatz (Bedingungen: 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, variable Temperatur und GHSV) sowie die maximal erzielten Selektivitäten der betrachteten Aktivmassen ($\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Ag}_z$ -Oxide) zwischen 10 und 30 % Umsatz unter Angabe des Umsatzes und der Reaktionsbedingungen.

Bezeichnung (Zusammensetzung)	BET [$\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$]	$S_{15}(\text{o-TA})$ [%]	$S_{50}(\text{o-TA})$ [%]	$S_{\text{max}}(\text{o-TA})$ (X; KW/ O_2 / H_2O /GHSV/T)
CAL001 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{Ag}_{0.8}$)	n.m.	43.4	z.i.	43.4 (15.8; 1/7/5/2000/320)
CAL002 ($\text{Cu}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}\text{Ag}_{0.1}$)	2.0	z.a.	4.4	43.2 (14.2; 1/17/5/2000/290)
CAL003 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}$)	9.7	48.3	z.i.	54.9 (15.6; 1/11/5/2000/320)
CAL004 ($\text{Cu}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}\text{Ag}_{0.4}$)	1.0	z.a.	37.5	79.5 (10.0; 3/17/5/2000/310)
CAL005 ($\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Ag}_{0.4}$)	n.m.	z.i.	z.i.	10.1 (10.2; 1/7/5/2000/310)
CAL006 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{Ag}_{0.4}$)	1.8	62.1	z.i.	72.0 (10.9; 1/7/5/2500/340)
CAL007 ($\text{Cu}_{0.45}\text{Mo}_{0.45}\text{Ag}_{0.1}$)	3.2	77.2	50.2	79.8 (10.1; 3/11/5/3000/330)
CAL008 ($\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{Ag}_{0.25}$)	n.m.	z.i.	z.i.	z.i.
CAL009 ($\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.55}\text{Ag}_{0.25}$)	3.7	z.i.	z.i.	74.3 (10.5; 1/7/5/2000/340)
CAL010 ($\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ag}_{0.6}$)	0.5	56.9	23.3	59.5 (10.8; 3/11/5/2000/320)
CAL011 ($\text{Cu}_{0.375}\text{Mo}_{0.375}\text{Ag}_{0.25}$)	0.6	72.3	z.i.	72.4 (19.2; 1/7/10/2000/330)
CAL012 ($\text{Cu}_{0.25}\text{Mo}_{0.65}\text{Ag}_{0.1}$)	6.3	55.2	z.i.	58.0 (12.8; 1/17/5/3000/330)
CAL013 ($\text{Cu}_{0.6}\text{Mo}_{0.25}\text{Ag}_{0.15}$)	1.6	z.a.	15.3	62.1 (10.6; 3/11/5/2000/310)
CAL014 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.4}\text{Ag}_{0.5}$)	0.5	58.3	z.i.	70.4 (13.3; 3/17/5/2000/330)
CAL015 ($\text{Cu}_{0.4}\text{Mo}_{0.1}\text{Ag}_{0.5}$)	n.m.	z.i.	z.i.	z.i.
CAL016 ($\text{Cu}_{0.368}\text{Mo}_{0.579}\text{Ag}_{0.053}$)	5.5	66.9	z.i.	74.6 (12.5; 1/7/5/2500/330)
CAL017 ($\text{Cu}_{0.333}\text{Mo}_{0.556}\text{Ag}_{0.111}$)	4.9	72.3	z.i.	73.2 (10.9; 1/7/10/2000/330)
CAL018 ($\text{Cu}_{0.294}\text{Mo}_{0.529}\text{Ag}_{0.176}$)	5.3	70.7	z.i.	78.1 (12.4; 1/17/5/3000/330)

Die silberhaltigen Aktivmassen wurden analog zu den bisher betrachteten Oxide bei 15 % bzw. 50 % Umsatz bei 1 Vol% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser und variabler Temperatur und Belastung sowie hinsichtlich ihrer maximal erzielten Selektivitäten bei variablen Bedingungen experimentell

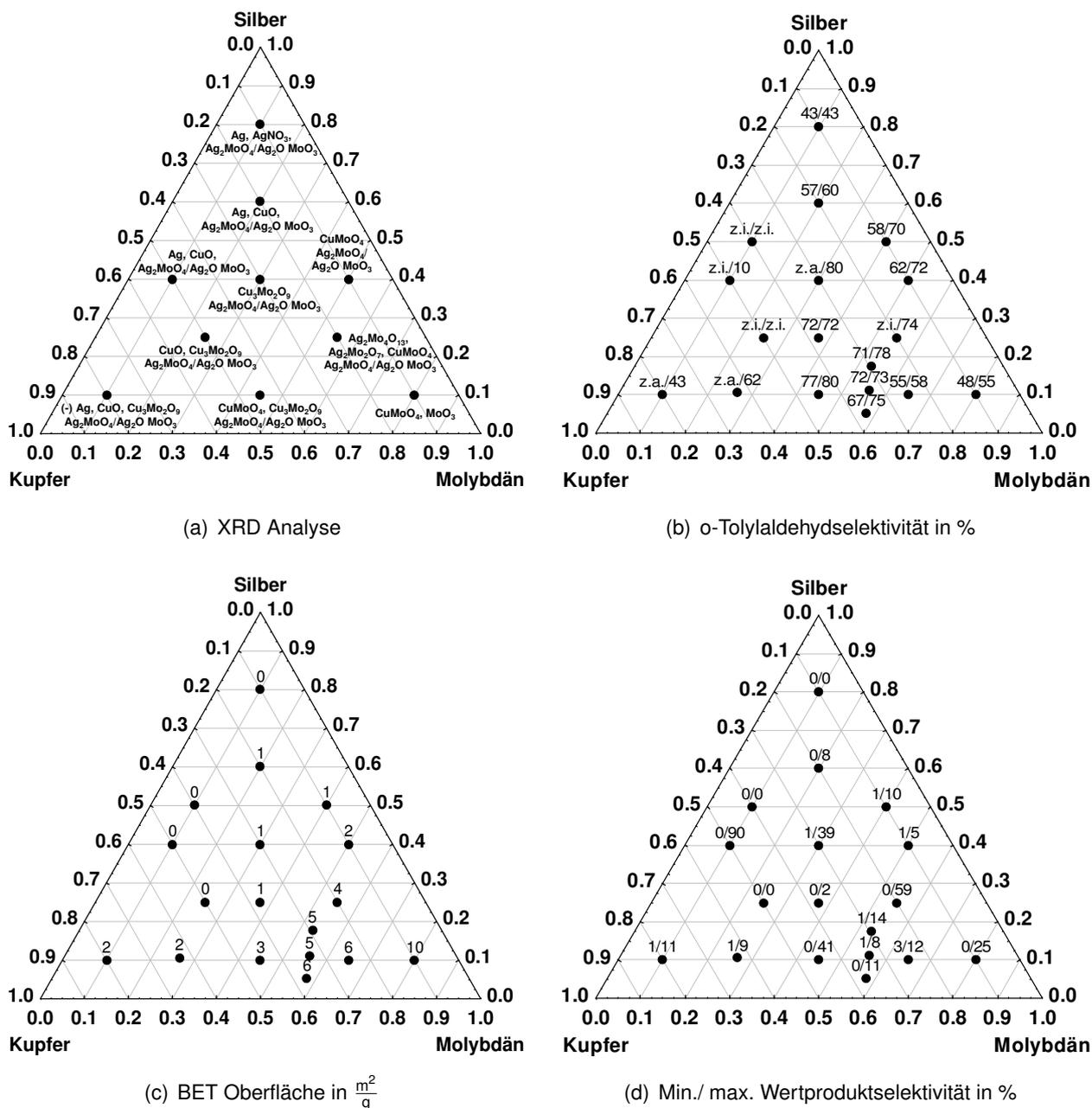


Abbildung 4.50.: Übersicht über a) im XRD identifizierte Phasen der $Cu_xMo_yAg_z$ -Oxide vor den katalytischen Tests im Reaktor, b) experimentell erhaltene Selektivitäten bei 15% Umsatz bei 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser und variabler Temperatur und Belastung / Maximal erzielte Selektivitäten bei variablen Bedingungen, c) die spezifischen Oberflächen, d) minimal und maximal erzielte Wertproduktselectivitäten für Umsätze größer 10% bei variablen Bedingungen.

untersucht (Tabelle 4.50 und Abbildung 4.51 b). Die BET Oberflächen zeigen mit Werten von maximal $10 \frac{m^2}{g}$ sehr geringe Oberflächen, die vor allem bei hohen Silberkonzentrationen auf nicht messbare Werte (0) absinken (Abbildung 4.51 c).

Die Evaluierung der $Cu_xMo_yAg_z$ -Oxide zeigt, dass die höchsten o-Tolylaldehydselectivitäten bei einem Kupfergehalt zwischen 20 und 45%, einem Molybdängehalt zwischen 30 und 60% und einem Silbergehalt zwischen 5 und 30% erzielt werden konnten (Tabelle 4.19). Lediglich fünf Aktivmassen

4. Ergebnisse und Diskussion

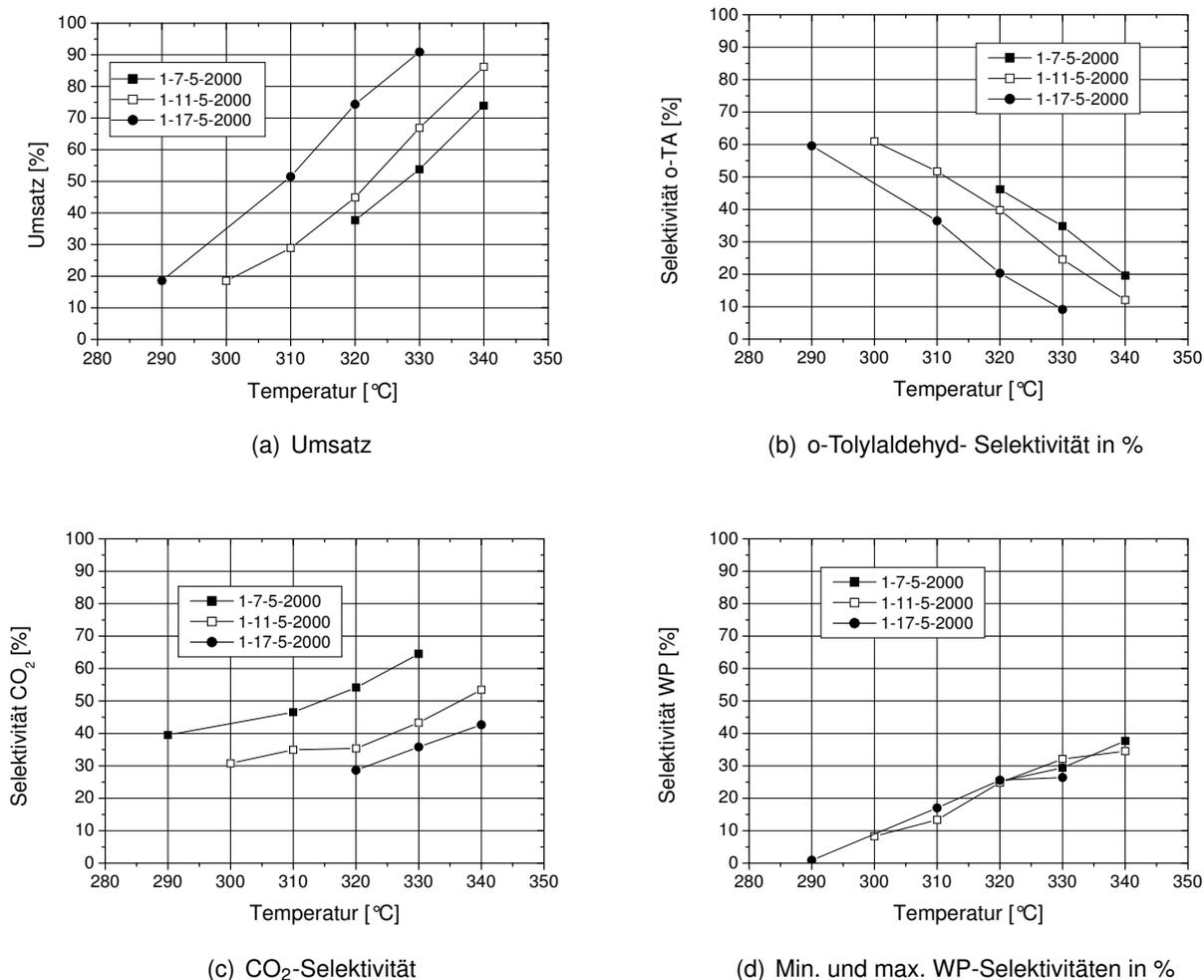


Abbildung 4.51.: Abhängigkeit von Umsatz sowie o-Tolylaldehyd CO₂ und WP-Selektivitäten der Aktivmasse OR000151_087_CAL004 bei Variation der Sauerstoffkonzentration und der Temperatur bei 1 Vol.% o-Xylol, 5 Vol.% Wasser und einer GHSV von 2000 h⁻¹.

(CAL002, CAL004, CAL007, CAL010 und CAL013) konnten bei 50 % Umsatz noch Selektivitäten von bis zu 59 % erzielen, die übrigen Oxide erwiesen sich bei diesen Bedingungen im betrachteten Umsatzfenster als zu inaktiv. Die Umsätze der Aktivmassen OR000151_087_CAL008 (Cu_{0.5}Mo_{0.25}Ag_{0.25}) und OR000151_087_CAL015 (Cu_{0.4}Mo_{0.1}Ag_{0.5}) konnten auch bei Erhöhung der o-Xylol-Konzentration, der Temperatur bzw. der Belastung nicht auf über 10 % gesteigert werden.

Die Evaluierung der silberhaltigen Aktivmassen bei den verschiedenen Bedingungen zeigt, dass durch die Dotierung mit Silber die Umsätze der Katalysatoren auch aufgrund der geringen spezifischen Oberflächen deutlich gedämpft werden im Vergleich zu den undotierten Kupfermolybdaten bzw. den mit anderen Elementen dotierten Aktivmassen. Gleichzeitig werden, wie bereits in den Experimenten mit den heteropolysäurehaltigen Trägerkatalysatoren durch den Einsatz von Silber beschrieben, die o-Tolylaldehydselektivitäten erhöht und erzielen mit bis zu 80 % für die Aktivmassen Cu_{0.3}Mo_{0.3}Ag_{0.4}O_x (OR000151_087_CAL004) und Cu_{0.45}Mo_{0.45}Ag_{0.1}O_x (OR000151_087_CAL007) bei 10 % Umsatz ein Maximum (Tabelle 4.19). Die Aktivmasse OR000151_087_CAL018 (Cu_{0.294}Mo_{0.529}Ag_{0.176}) zeigt mit

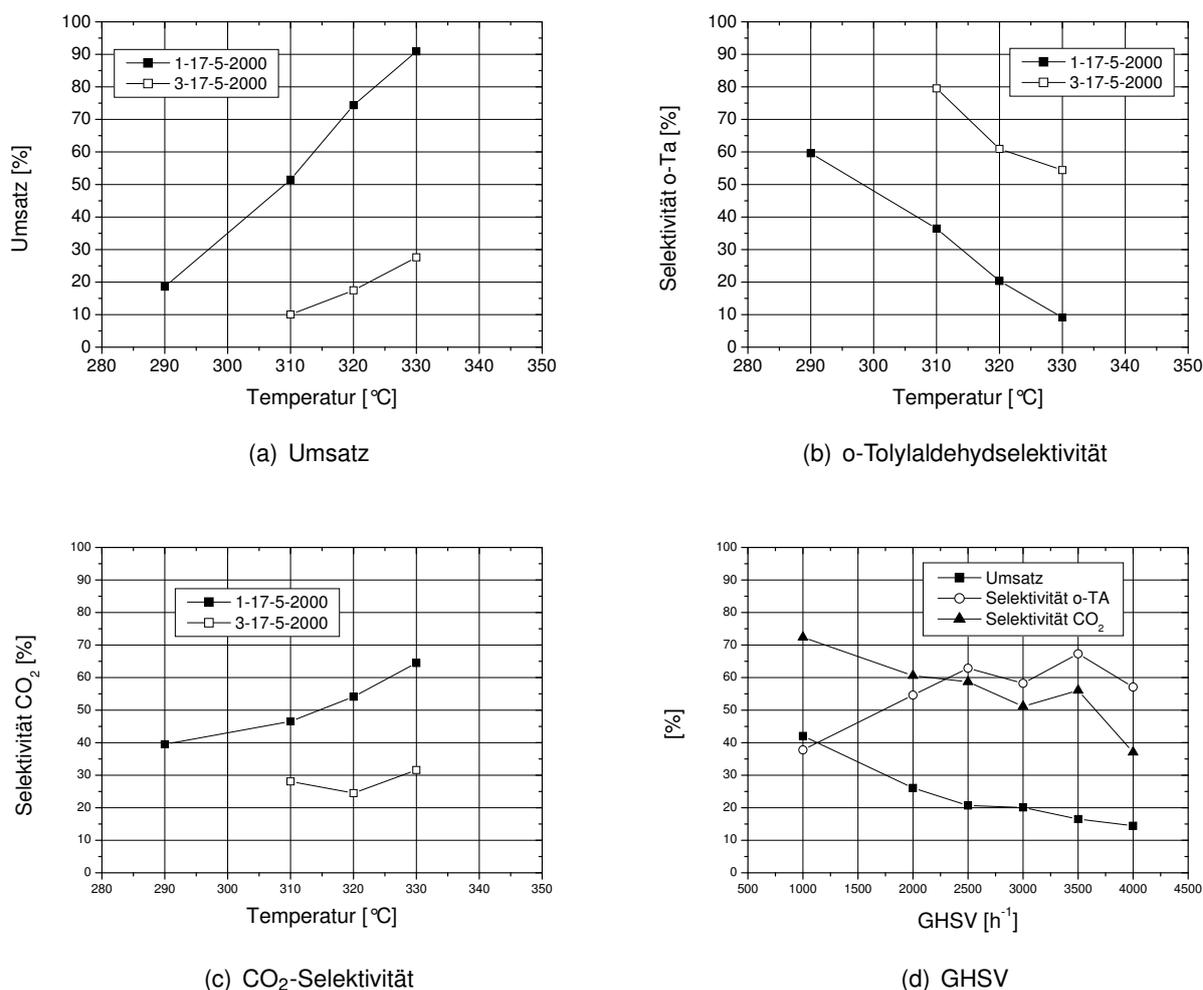


Abbildung 4.52.: a) - c) Einfluss der o-Xylol-Konzentration auf den Umsatz, die o-Tolylaldehydselektivität sowie die CO₂-Selektivitäten der Aktivmasse OR000151_087_CAL004 bei den angegebenen Bedingungen d) Einfluss der Belastung bei 1 Vol.% o-Xylol, 13 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser bei 320 °C.

78 % ähnliche o-Tolylaldehydselektivitäten, weist aber eine geringere Aktivität mit Umsätzen von unter 50 % auf.

Die erzielten Wertproduktselektivitäten liegen deutlich unter den bisher beobachteten Werten für ternäre Oxide und lassen sich durch die Reaktionsparameter so lenken, dass weitere Wertprodukte nahezu vollständig unterdrückt werden können (Abbildung 4.51 d). Die pulverdiffraktometrischen Analysen der Aktivmassen zeigen für alle silberhaltigen Aktivmassen Phasengemische aus Kupfermolybdaten, Silbermolybdaten, Kupferoxid und Silber (Abbildung 4.50 a). Die Reflexe der Aktivmassen mit den höchsten o-Tolylaldehydselektivitäten lassen sich dem Oxid $CuMoO_4$ (JCPDS: 70-2493 (C)), $Cu_3Mo_2O_9$ (JCPDS: 87-0455 (C)) sowie der silberhaltigen Phasen $Ag_2MoO_4/Ag_2O \cdot MoO_3$ (JCPDS: 08-0473 (I)) zuordnen. Durch die Reaktion kommt es zur Zersetzung der vorliegenden Phasen und es lässt sich elementares Silber (JCPDS: 87-0717 (C)), Molybdäntrioxid (JCPDS: 05-0508 (*)), Kupferoxid (JCPDS: 45-0937 (*)) und die Grundstruktur von $Cu_6Mo_5O_{18}$ (JCPDS: 84-0842 (C)) in den pulverdiffraktometrischen Analysen nachweisen. Abbildung 4.51 gibt die Abhängigkeit des Umsatzes

und der Selektivität der Aktivmasse $\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{O}_x$ von Temperatur, Sauerstoff und Belastung wieder. Dabei zeigen sowohl die Umsätze als auch die o-Tolylaldehydselektivitäten eine nahezu lineare Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei 1 Vol.% o-Xylol, 7-17 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser und einer GHSV von 2000 h^{-1} . Die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration und die Erhöhung der Temperatur führten dabei zu einer zunehmenden Steigerung der Aktivität (gemessen am Umsatz) und einer stetigen Abnahme der o-Tolylaldehydselektivität. Mit steigender Temperatur werden auch zunehmend weitere Wertprodukte durch nicht geschlossene Kohlenstoffbilanzen nachgewiesen.

Eine Erhöhung der o-Xylol-Konzentration von 1 auf 3 Vol.% führt für die silberhaltigen Aktivmassen zu einem starken Einbruch der Aktivitäten um bis zu 66% bei gleichzeitiger Erhöhung der o-Tolylaldehydselektivität um beinahe das Doppelte (Abbildung 4.52). Die Ergebnisse belegen eine starke Abhängigkeit des katalytischen Verhaltens der silberhaltigen Oxide von den Reaktionsparametern, insbesondere von der Belastung und der o-Xylol-Konzentration.

4.3.9. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen der experimentellen Ergebnisse der ternären Systeme

Durch die Evaluierung der mit Nb, W, Bi, V, Fe, P und Sb dotierten Kupfermolybdate konnte keine bzw. lediglich eine geringe weitere Erhöhung der o-Tolylaldehydselektivität nachgewiesen werden. Die maximal beobachteten Selektivitäten liegen für alle betrachteten Systeme deutlich unter der maximal erzielten Selektivität des mit Antimon dotierten Cu_6Mo_5 -Oxides (P3700_053_IMP034). Jedoch zeigen alle betrachteten dotierten Kupfermolybdänoxidsysteme eine mittlere bis hohe Selektivität zur Bildung von weiteren Wertprodukten, die bei den undotierten Kupfermolybdaten lediglich bei hohen Reaktionstemperaturen zwischen $340\text{--}350\text{ °C}$ zu beobachten waren (Abbildung 4.53 c-d). Die höchsten Wertproduktelektivitäten von 91% bei 24% konnten für phosphorhaltige ternäre Oxide erzielt werden. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Erzielung hoher Wertproduktelektivitäten mit den identifizierten Phasen in der pulverdiffraktometrischen Analyse konnte nicht festgestellt werden, da sowohl kupferreiche System wie bei Verwendung von Niob und Wolfram als auch molybdänreiche Systeme wie bei Verwendung von Eisen und Silber hohe Selektivitäten erzielen. Antimon und Vanadium hingegen erzielten die höchsten Wertproduktelektivitäten bei hohem Antimon- bzw. Vanadiumgehalt. Bei dem Vergleich der direkt nach der Kalzinierung bzw. unmittelbar nach dem Ausbau aus dem Reaktor angefertigten pulverdiffraktometrischen Analysen aller betrachteten kupferhaltigen ternären Oxidsysteme, konnte für alle Systeme eine Umwandlung der nach der Kalzinierung vorliegenden Phasen durch die Reaktorbedingungen in den pulverdiffraktometrischen Analysen beobachtet werden (Anhang B). Abbildung 4.53 b zeigt die durch pulverdiffraktometrische Analysen identifizierten Oxide für die maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten, die ein Maximum beim Vorhandensein von Molybdäntrioxid und Kupfermolybdaten zeigen. Ein ähnliches Bild ergibt sich für den Zusammenhang der BET Oberflächen und den maximal erzielten o-Tolylaldehyd- oder Wertprodukt-Selektivitäten. Auch hier konnte kein direkter Zusammenhang zwischen den eingesetzten Elementen, den erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten und den spezifischen Oberflächen der Aktivmaterialien festgestellt werden. Es zeigt sich jedoch, dass durch die Verwendung von Eisen bzw. Vanadium in ternären Oxiden

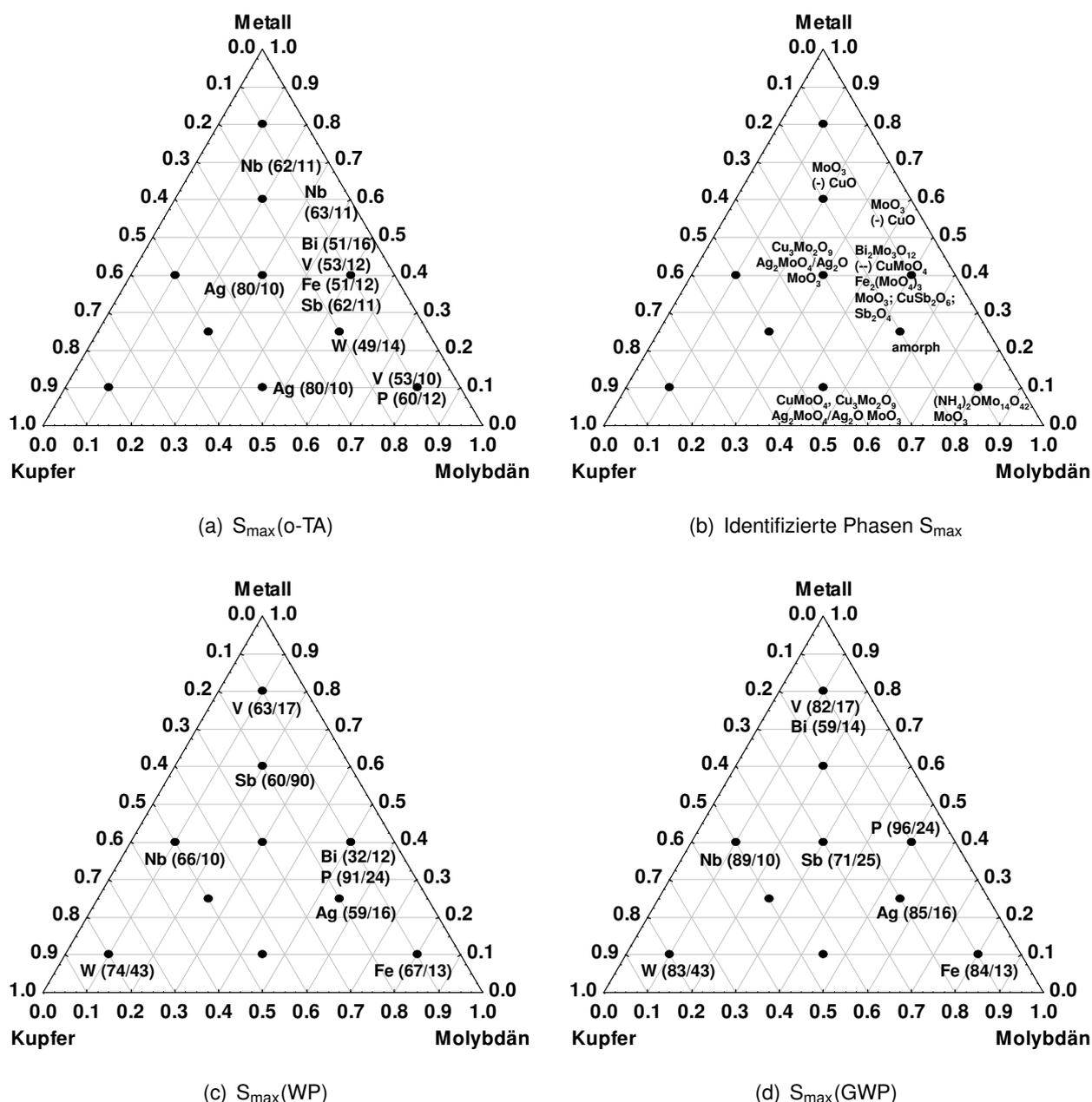


Abbildung 4.53.: Übersicht über die a) maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten/Umsatz, b) identifizierten Phasen in der pulverdiffraktometrischen Analyse, c) maximal erzielte Wertprodukt-Selektivität/Umsatz und die d) maximal erzielte Gesamtwertproduktselektivität/Umsatz (Summe o-Tolylaldehydselektivität + Wertprodukt-Selektivität) für die Verwendung der verschiedenen Dotierelemente Nb, W, Bi, V, Fe, P, Sb und Ag bei allen untersuchten Bedingungen.

die Oberflächen der Aktivmassen im Vergleich zu den Dotierungen mit anderen Elementen deutlich auf bis zu $117 \frac{m^2}{g}$ erhöht werden.

Im Gegensatz dazu führt die Dotierung mit Silber zu einer deutlichen Steigerung der maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivität auf bis zu 80 % bei 10 % Umsatz für die ternären Oxide $Cu_{0.3}Mo_{0.3}Ag_{0.4}$ und $Cu_{0.45}Mo_{0.45}Ag_{0.1}$. Die erhöhten o-Tolylaldehydselektivitäten werden vor allem bei Kupferkonzentrationen zwischen 10-50 %, einer Molybdänkonzentration zwischen 30-80 % und einer Silberkonzentration

zwischen 10-50 % beobachtet. Die pulverdiffraktometrischen Analysen zeigen für diese Systeme Phasen von Kupfermolybdate (CuMoO_4 , $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$) sowie das Silbermolybdat $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{MoO}_3$. Diese silberhaltigen ternären Oxide zeigen wie auch die Kupfermolybdate eine starke Abhängigkeit von der eingesetzten o-Xylol-Konzentration und der Belastung. Sowohl eine Steigerung der Eduktkonzentration als auch der Belastung führt zu einer deutlichen Erhöhung der o-Tolylaldehyd- und WP-Selektivitäten der verschiedenen ternären Systeme mit unterschiedlichen Elementen graphisch bzw. tabellarisch dar. Für alle Systeme werden die höchsten Werte bei einer Kupferkonzentration zwischen 10 und 20 %, einer Molybdänkonzentration zwischen 30 und 80 % sowie Konzentrationen der weiteren Metalle zwischen 10 und 80 % erzielt. In diesem Bereich kommt es neben der Ausbildung von charakteristischen Phasen der jeweiligen ternären Oxide durch den hohen Molybdängehalt auch zur Ausbildung von aktivitäts- und teilweise selektivitätssteigerndem Molybdäntrioxid (MoO_3). Demgegenüber führt ein hoher Kupfergehalt bei geringem Gehalt an Molybdän und Dotierelement zur Bildung von unselektivem Kupferoxid und somit zu einer erhöhten Bildung von CO_2 .

Die untersuchten ternären Oxide können, basierend auf der Konzentration und der Art des verwendeten dritten Elements, in ihrer Oberfläche sowie in ihrer Selektivität zu weiteren Wertprodukten beeinflusst werden. Dabei führt die Verwendung von Eisen und Vanadium zu einer Steigerung der spezifischen Oberflächen, während beim Einsatz von Silber die Oberflächen auf sehr geringe Werte bis in den nicht mehr messbaren Bereich absinken.

Tabelle 4.20.: Überblick über die Ergebnisse der ternäre Oxide basierend auf Kupfer, Molybdän und einem weiteren Element.

Element	max. S(o-TA)/Umsatz (Oxid) [%]/[%]	max. S(WP)/Umsatz (Oxid) [%]/[%]
Nb	62/11 ($\text{Cu}_{0.17}\text{Mo}_{0.17}\text{Nb}_{0.67}$) 63/11 ($\text{Cu}_{0.08}\text{Mo}_{0.33}\text{Nb}_{0.58}$)	66/10 ($\text{Cu}_{0.42}\text{Mo}_{0.17}\text{Nb}_{0.42}$)
W	49/14 ($\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.55}\text{W}_{0.25}$)	74/43 ($\text{Cu}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}\text{W}_{0.1}$)
V	53/10 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.1}$) 53/12 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{V}_{0.4}$)	63/17 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.8}$)
Fe	51/12 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{Fe}_{0.4}$)	67/13 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}$)
Sb	62/11 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{Sb}_{0.4}$)	60/99 ($\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Sb}_{0.6}$)
P	60/12 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{P}_{0.1}$)	91/24 ($\text{Cu}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}\text{P}_{0.4}$)
Bi	51/16 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{Bi}_{0.4}$)	32/12 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{Bi}_{0.4}$)
Ag	80/10 ($\text{Cu}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}\text{Ag}_{0.4}$) 80/10 ($\text{Cu}_{0.45}\text{Mo}_{0.45}\text{Ag}_{0.1}$)	90/10 ($\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Ag}_{0.4}$)

4.4. Abschätzung der Aktivierungsenergien

Unter der Voraussetzung, dass ein linearer Zusammenhang zwischen dem Umsatz von o-Xylol und der Geschwindigkeitskonstanten besteht, wurden die Aktivierungsenergien E_a für die Katalysatorsysteme CuMoO_4 (OR000151_052_CAL001), $\text{Cu}_{0.33}\text{Mo}_{0.5}\text{Nb}_{0.17}$ (P3700_025_CAL020) sowie für die

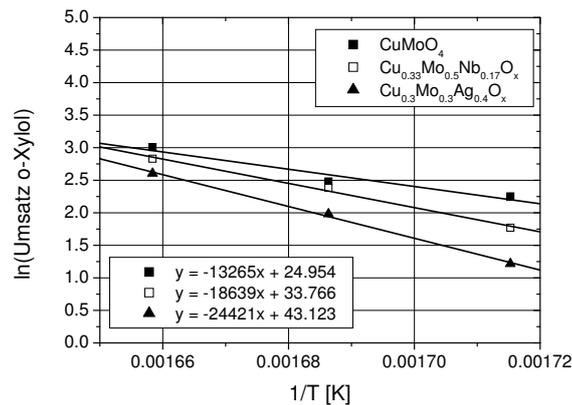


Abbildung 4.54.: Abschätzung der Aktivierungsenergien E_a verschiedener Katalysatoren bei 2 Vol.% o-Xylol, 13 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol% Wasser, einer GHSV von 4000 h^{-1} und variabler Temperatur.

Aktivmasse $\text{Cu}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}\text{Ag}_{0.4}$ (OR000151_087_CAL004) für die Bedingung 2 Vol.% o-Xylol, 13 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol% Wasser, einer GHSV von 4000 h^{-1} und variabler Temperatur abgeschätzt.

$$k = A e^{-(E_a/RT)} \ln k = -(E_a/RT) + \ln A \quad (4.1)$$

Durch Anwendung der Arrheniusgleichung (Gleichung 4.1) kann durch Auftragung von $\ln(\text{o-Xylol-Umsatz})$ gegen den Kehrwert der Temperatur anhand der Geradensteigung die Aktivierungsenergie abgeschätzt werden (Abbildung 4.54). Tabelle 4.21 stellt die abgeschätzten Aktivierungsenergien E_a der verschiedenen Katalysatoren dar. Die Aktivierungsenergie des Kupfermolybdat liegt mit $110 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ um 45 bzw. $100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ über den Energien der niob- und silberhaltigen Oxide. Im Vergleich zu den durch Bond ermittelten Aktivierungsenergien von $43\text{-}133 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ für eine Monolage V_2O_5 auf einer Titanoberfläche liegen die für die vorliegenden Katalysatoren abgeschätzten Aktivierungsenergien von $110\text{-}203 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ deutlich darüber.^[134]

Tabelle 4.21.: Abgeschätzte Aktivierungsenergien E_a verschiedener Katalysatoren bei 2 Vol.% o-Xylol, 13 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol% Wasser, einer GHSV von 4000 h^{-1} und variabler Temperatur.

Katalysator	Aktivierungsenergie E_a [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]
CuMoO_4	110.3 ± 46
$\text{Cu}_{0.33}\text{Mo}_{0.5}\text{Nb}_{0.17}$	155.0 ± 21
$\text{Cu}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}\text{Ag}_{0.4}$	210.0 ± 17

4.5. Quantenmechanische Rechnungen

Um die gute katalytische Selektivität zu o-Tolylaldehyd beim Einsatz von mp- CuMoO_4 genauer zu untersuchen, wurde versucht in quantenmechanischen Rechnungen die Oxidation von Methan (als Ersatz für o-Xylol zur Vereinfachung und Verkürzung der Rechnungen) an verschiedenen Modellsys-

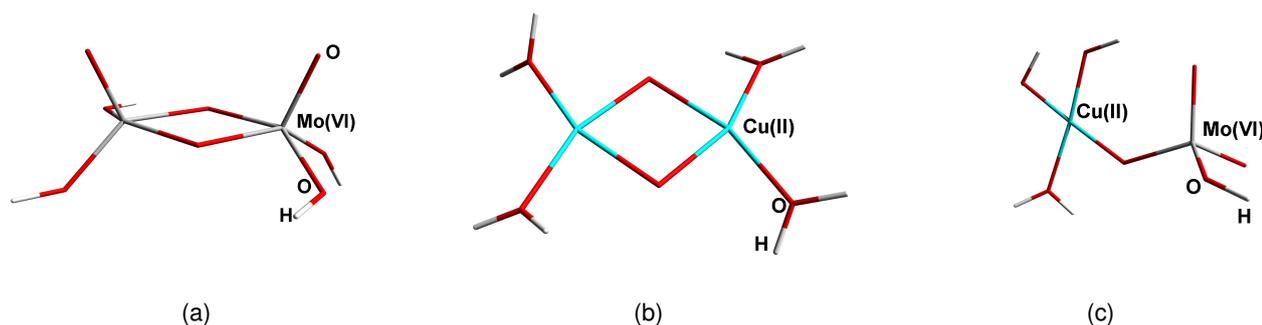


Abbildung 4.55.: Modellverbindung für die DFT Rechnungen bestehend aus a) zwei Molybdän(VI)-Zentren verbunden über zwei Sauerstoffbrücken b) zwei Kupfer(II)-Zentren verbunden über zwei Sauerstoffbrücken c) ein Molybdän(VI)- und ein Kupfer(II)-Zentrum verbunden über eine Sauerstoffbrücke.

temen zu simulieren. Mit Hilfe der Rechnungen wurde versucht einen postulierten Mechanismus (Abbildung 4.56) zu bestätigen und Informationen über die beteiligten Metallzentren (Kupfer, Molybdän oder Kupfer und Molybdän), die Aktivierungsenergien und die Stabilitäten zu gewinnen. Die verwendeten neutralen Modellsysteme setzen sich aus zwei Metallen (Mo und Cu) die über eine bzw. zwei Sauerstoffbrücken miteinander verbunden sind zusammen und wurden mit Sauerstoff, Wasser bzw. Hydroxylgruppen ergänzt (Abbildung 4.55). Unter Einsatz der Programme Gaussian03 und Jaguar sowie des Hybrid-Funktional B3LYP und des Basissatzes LANL2DZ wurden zunächst die Geometrien der Modellverbindungen für alle drei Systeme optimiert und anschließend das Edukt Methan in die Reaktionsumgebung des Modellsystems gebracht. Als einleitender Schritt für die Reaktion wird dabei die Abstraktion eines Wasserstoffatoms durch die an die Metallzentren gebundenen Sauerstoff- bzw. Hydroxylgruppen und die Bildung eines Methylradikals angesehen (C-H-Aktivierung). Das entstehende Methylradikal bindet sich vermutlich anschließend in einem zweiten Schritt an ein Sauerstoffatom des Molybdän- oder Kupferzentrums, und überträgt in einem dritten Schritt zur Bildung des Aldehyds ein weiteres Proton an eine benachbarte Hydroxylgruppe oder einen Brückensauerstoff. Gleichzeitig oder anschließend erfolgt die Desorption des Produktes und die Reoxidation des Katalysators (Abbildung 4.56).

Bei Verwendung des Modellsystems mit zwei Molybdänzentren (Abbildung 4.55 a) konnte weder durch Übertragung des Wasserstoffatoms an eine Hydroxylgruppe noch an einen Brückensauerstoff eine C-H-Aktivierung und der dazugehörige Übergangszustand berechnet werden. Ein analoges Verhalten zeigte das zweite Modellsystem mit zwei Kupferzentren (Abbildung 4.55 b). Beide Modellsysteme haben sich für die betrachtete Reaktion und dem vermuteten Mechanismus als nicht geeignet erwiesen. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wird vermutet, dass bei dem ablaufenden Mechanismus analog der Katalyse an Bismutmolybdatkatalysatoren beide Metalle (Kupfer und Molybdän) oder zumindest die Anwesenheit des zweiten Metalles eine wichtige Rolle bei der partiellen Oxidation von *o*-Xylol zu *o*-Tolylaldehyd spielen.^[98] Eventuell findet auch hier die CH-Aktivierung an dem einen Metallzentrum und die Sauerstoffübertragung am anderen Metallzentrum statt (Abbildung 2.12). Bei Verwendung des dritten Modellsystems (Abbildung 4.55 c) mit einem Kupfer und einem Molybdänzentrum konnte

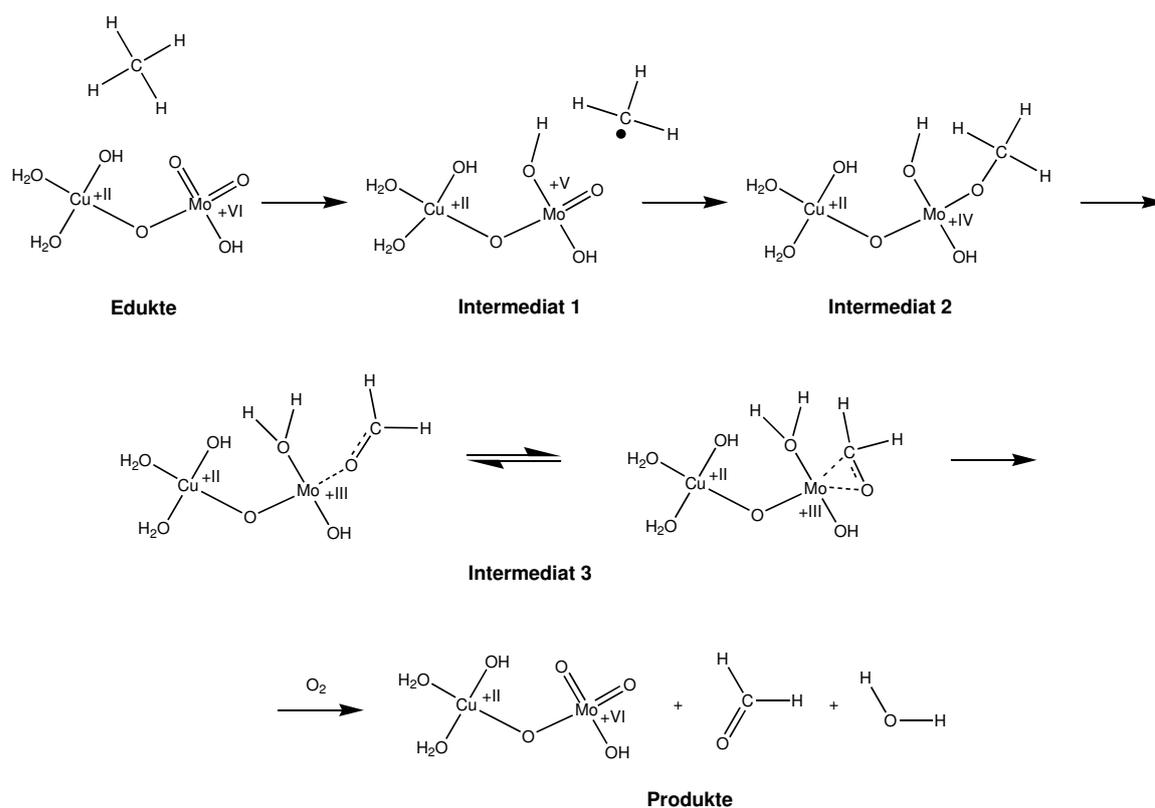


Abbildung 4.56.: Postulierter Mechanismus für die Oxidation von Methan am Cu-Mo-Modellsystem.

der vermutete Mechanismus (Abbildung 4.56) erfolgreich berechnet werden (Abbildung 4.58). Die Berechnung der Spindichte der Edukte zeigt, dass Molybdän im Modellsystem als Mo(VI) d^0 mit einer Spindichte von 0.00(086) und Kupfer als Cu(II) d^9 mit einer Spindichte von 0.55 vorliegen. Die übrige Spindichte ist auf die koordinierten Atome verteilt. Der Abstand zwischen Kupfer und Molybdän beträgt 3.398 Å (Tabelle 4.22). Im Übergangszustand TS1 wurde der Abstand zwischen dem Wasserstoff H16 des Methans und dem doppelt gebundenen Sauerstoff O4 des Molybdänzentrums verringert (Abbildung 4.57). Im erhaltenen Übergangszustand TS1 wurde Mo(VI) d^0 zu Mo(V) d^1 reduziert. Dieses wird durch die berechnete Spindichte von 0.72 für Mo(V) bestätigt. Die Spindichte von Cu(II) beträgt weiterhin 0.55. Die relative Destabilisierung im Vergleich zum Edukt beträgt $+301 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Der Abstand des Sauerstoffs O4 gebunden an Mo(V) zum übertragenen Wasserstoff H16 ist 1.20 Å, der Abstand des Wasserstoff H16 zum Kohlenstoff C17 1.35 Å (Tabelle 4.22).

Durch vollständige Übertragung des Wasserstoffs H16 auf den Sauerstoff O4 entsteht das Intermediat 1 mit einer relative Destabilisierung im Vergleich zum Edukt von $+253 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Dieses besteht aus dem protonierten Modellsystem und einem Methylradikal. Die Berechnung der Spindichte zeigt für Mo(V) d^1 0.92, für Cu(II) d^9 0.55 und für den Kohlenstoff des Methylradikals C17 1.12. Durch Annäherung des Methylradikals an den molybdängebundenen Sauerstoff O5 wird über den Übergangszustand TS 2 mit einer Energie von $+286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ das Intermediat 2 gebildet. Die relative Destabilisierung des Intermediats 2 im Vergleich zum Edukt beträgt $+153 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Molybdän liegt als Mo(IV) und Kupfer als Cu(II) vor.

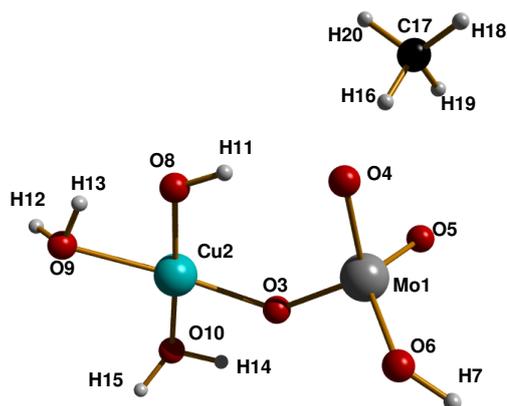


Abbildung 4.57.: Label der Atome des Modellsystems und des Edukts Methan.

Dies wird durch die Spindichte von Molybdän mit 1.82 und Cu 0.54 bestätigt. Durch Annäherung und Übertragung von H18 an O4 (Bildung von Intermediat 3) und Reoxidation des Modellsystems wird das Produkt Formaldehyd und von der Oberfläche des Modellsystems abgespaltenes Wasser gebildet. Die Energie des Produktsystems liegt bei $-425 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ im Vergleich zum Eduktsystem. Molybdän wird durch Luftsauerstoff reoxidiert und liegt wie im Ausgangssystem wieder als Mo(VI) neben Cu(II) vor. Der

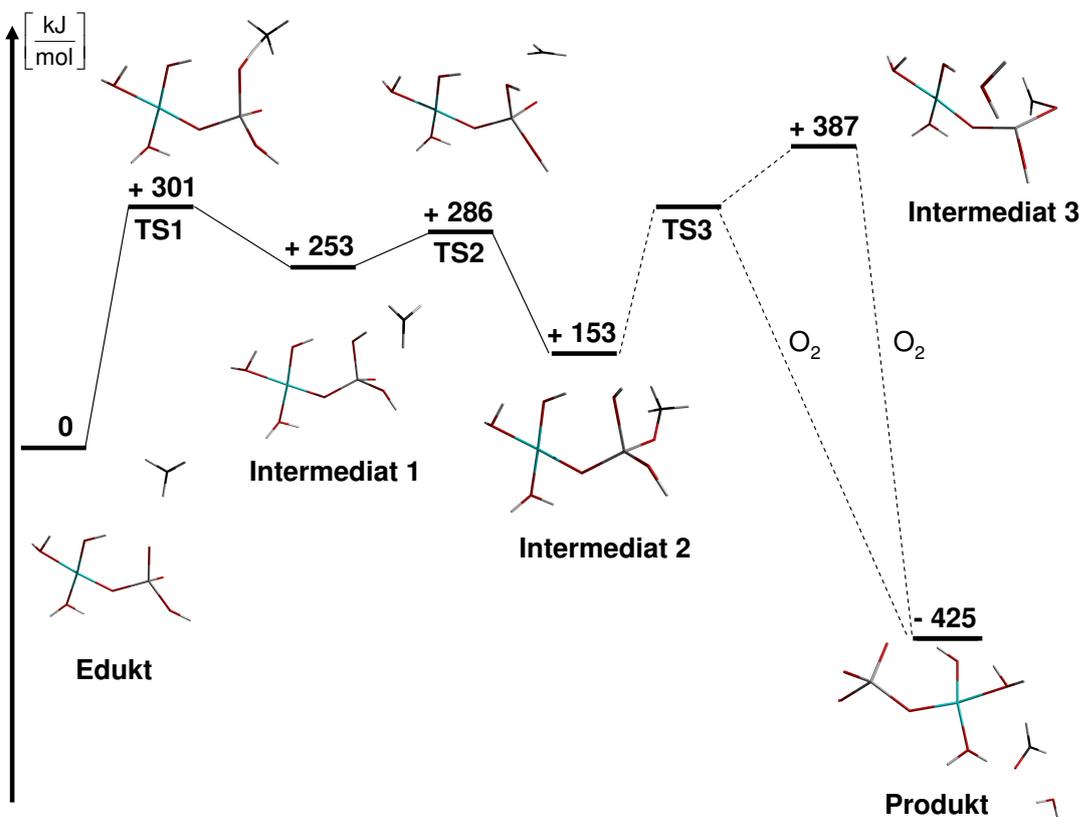


Abbildung 4.58.: Berechnete Energien des Eduktes, der verschiedenen Übergangszustände TS, der verschiedenen Intermediaten und des Produkts.

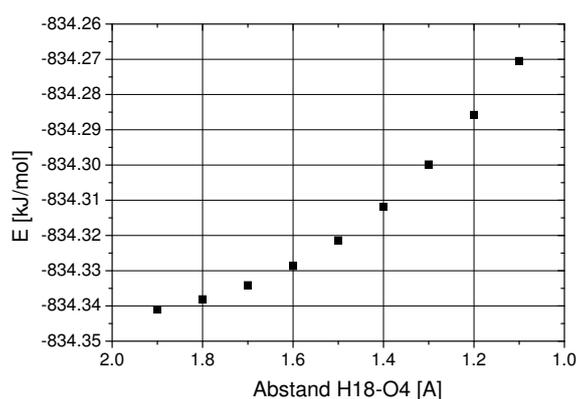


Abbildung 4.59.: Berechnete Energien bei Annäherung von H18 an O4.

Übergangszustand TS3, der zu den freiwerdenden Produkten führt, konnte nicht durch stufenweise Annäherung von H18 an O4 identifiziert und berechnet werden.

Abbildung 4.59 zeigt die berechneten Energien in Abhängigkeit vom Abstand zwischen H18 und O4. Es wird vermutet, dass die Bildung und Abspaltung des Formaldehyds sowie die Reoxidation des Modellsystems simultan stattfindet, da die berechnete Energie für an Molybdän gebundenes Formaldehyd (Intermediat 3) mit $+387 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ deutlich erhöht ist. Tabelle 4.22 zeigt die Bindungsabstände des

Tabelle 4.22.: Bindungsabstände der berechneten Zustände des Cu-Mo-Modellsystems für die Oxidation von Methan.

Atome	Edukt [Å]	TS1 [Å]	Intermediat1 [Å]	TS2 [Å]	Intermediat2 [Å]	Produkt [Å]
Cu2-Mo1	3.3982	3.4023	3.2982	3.3899	3.3899	3.4341
Mo1-O3	1.8675	1.8703	1.8675	1.8596	1.8596	1.8335
Mo1-O4	1.9644	1.9581	1.9644	1.9665	1.9665	1.7523
Mo1-O5	1.7465	1.7480	1.7465	1.7703	1.7703	1.7410
Mo1-O6	1.9267	1.9253	1.9267	1.9541	1.9541	1.9053
Cu2-O3	1.9395	1.9365	1.9359	1.9409	1.9409	1.9305
Cu2-O8	1.8702	1.8698	1.8702	1.8679	1.8679	1.8659
Cu2-O9	2.0525	2.0540	2.0525	2.0548	2.0548	2.1183
Cu2-O10	2.0270	2.0292	2.0271	2.0214	2.0214	1.9601
O6-H7	0.9733	0.9734	0.9733	0.9754	0.9754	0.9790
O10-H14	0.9897	0.9909	0.9897	0.9875	0.9875	0.9714
O10-H15	0.9710	0.9711	0.9710	0.9707	0.9707	0.9980
O9-H12	0.9721	0.9722	0.9721	0.9724	0.9724	0.9754
O9-H13	1.0157	1.0163	1.0157	1.0173	1.0173	1.0389
O8-H11	0.9834	0.9846	0.9834	0.9870	0.9870	0.9787
O4-H16	1.5500	1.2000	0.9800	0.9806	0.9806	-
C17-H16	1.1000	1.3530	1.5438	4.1717	3.7485	-
C17-H18	1.0900	1.0889	1.0900	1.0829	1.0829	-
C17-H19	1.0894	1.0887	1.0894	1.0815	1.0815	1.0977
C17-H20	1.0898	1.0885	1.0898	1.0823	1.0823	1.0944

berechneten Eduktsystems, der Übergangszustände TS, der Intermediate sowie des Produktsystems im Überblick.

Die Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen stützen den postulierten Mechanismus und lassen vermuten, dass die Reaktion nur in Anwesenheit von sowohl Kupferzentren als auch von Molybdänzentren erfolgen kann. Diese Erkenntnis wird von den experimentellen Ergebnissen der kupfer- bzw. molybdänreichen Systeme gestützt, die die Selektivität an o-Tolylaldehyd zugunsten von Kohlenstoffoxiden erniedrigen.

Diese vorläufigen Rechnungen können jedoch nicht andere mögliche Katalysatoren für die Oxidation von o-Xylol ausschließen. So ist beispielsweise auch eine Reaktion an zwei Eisen- oder zwei Molybdänzentren denkbar. Weiterhin werden die Reaktionschritte wie auch die relativen Energien sicherlich durch die Wahl und die Größe des Modellsystems bestimmt.

5. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde versucht, neuartige Katalysatorsysteme für die partielle Oxidation von o-Xylol zum Wertprodukt o-Tolylaldehyd in der Gasphase zu entwickeln und zu optimieren. Das Hauptaugenmerk des Katalysatorscreenings lag dabei auf einer hohen bis sehr hohen Selektivität eines partiellen Oxidationsproduktes im Umsatzbereich zwischen 10 und 30 % bzw. einer Gesamtwertproduktselektivität (o-Tolylaldehyd, Phthalid, PSA) höher 90 % bei Umsätzen größer 50 % Umsatz (Abbildung 5.1). Aus diesem Grund wurden alle experimentell getesteten Katalysatoren auf ihre Produktselektivität (S_{15} und S_{50}) bei 15 bzw. 50 % Umsatz sowie auf ihre maximal erzielte Produktselektivität S_{\max} (Umsatz > 10 %) untersucht und untereinander ins Verhältnis gesetzt. Das Haupt-

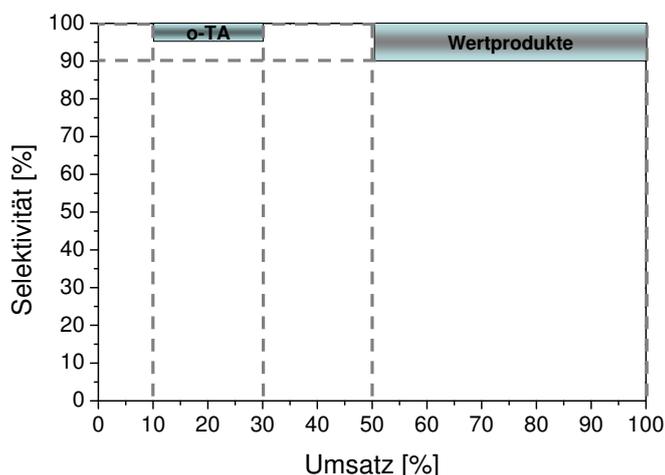


Abbildung 5.1.: Zielbereiche des "NanoSelOx" Projektes bezüglich Umsatz und Selektivität.

ziel bestand darin Aktivmassen aufzufinden und zu optimieren, die die Bildung von o-Tolylaldehyd in hoher Selektivität begünstigen, da dieses aufgrund seines relativ geringen Siedepunktes gut in der Gasphase zu halten ist. Um eine effiziente und zeitsparende Testung potentieller Aktivmassen gewährleisten zu können, erfolgte die Evaluierung in einem Hochdurchsatzreaktor der Firma hte AG mit angeschlossenem Gaschromatographen. Die im Gaschromatographen eingebauten Säulen sowie die verwendete GC Methode und die vorgenommenen Kalibrierungen waren dabei so ausgelegt, dass die Detektion des Eduktes o-Xylol, den Produkten o-Tolylaldehyd und o-Phthaldialdehyd sowie den Totaloxidationsprodukten CO und CO₂ gewährleistet war. Als Edukte wurden o-Xylol, Sauerstoff, Wasser sowie das Balancegas Stickstoff eingesetzt. Im verwendeten Reaktor bestand die Möglichkeit 48 Aktivmassen simultan in einem Temperaturbereich zwischen 250 und 400 °C bei Normaldruck zu untersuchen. Innerhalb der Testung wurden dabei die o-Xylol- (1-3 Vol.%), Sauerstoff- (7-18 Vol.%) und Wasserkonzentrationen (0-20 Vol.%) sowie die Belastung (1000 und 8000 h⁻¹) variiert.

5. Zusammenfassung

Insgesamt wurden ca. 1500 Oxidsysteme basierend auf verschiedenen Elementen (Cu, Mo, Fe, W, Nb, Bi, Sb, V...) synthetisiert, charakterisiert und zur Identifizierung potentieller neuartiger Katalysatorsysteme für die Oxidation von o-Xylol im Reaktor getestet. Aufbauend auf eine zu Beginn durchgeführte Literaturrecherche wurden zunächst in den ersten Versuchsreihen heteropolysäurehaltige Katalysatorsysteme auf ihre Aktivität und Selektivität zu partiell oxidierten Zwischenprodukten untersucht. Die dabei verwendeten Aktivmassen bestanden aus einem Siliciumoxidträger (50 wt.%) imprägniert mit einer Heteropolysäure, sowie einem weiteren Redoxmetall (Summe 50 wt.%) wie beispielsweise Pd, Cu, Mn oder Fe. Die verwendeten Systeme basierten auf wackerähnlichen Katalysatorsystemen, die sowohl für die CH-Aktivierung geeignet sind, als auch eine hohe Acidität aufweisen. Für die heteropolysäurehaltigen Aktivmassen wurden zum einen molybdänhaltige und zum anderen wolframhaltige Heteropolysäuren mit Kegginstruktur und unterschiedlichen Zentralatomen (P, Si) eingesetzt. Die Evaluierung

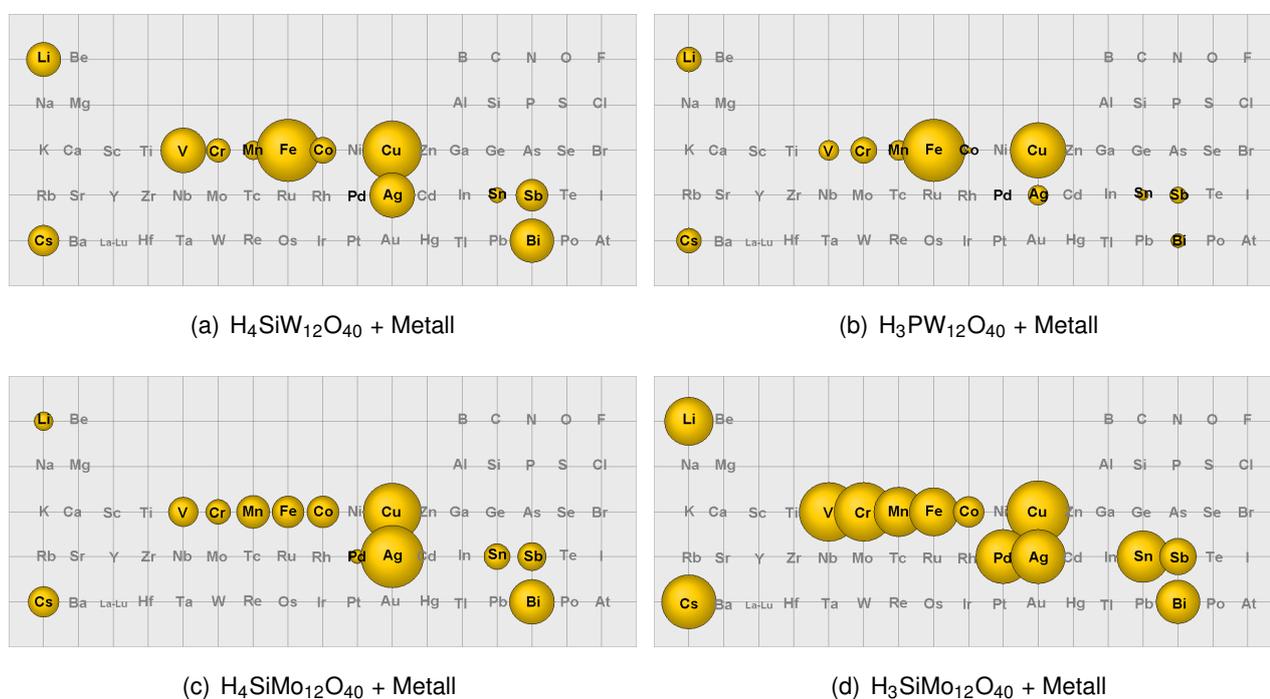


Abbildung 5.2.: Maximal erzielte o-Tolylaldehydselektivitäten der Trägerkatalysatoren, imprägniert mit einer HPA und 0.5 Mol% Metall. Die erhaltenen o-Tolylaldehydselektivitäten werden dabei anhand der Größe der Blasen für die jeweiligen verwendeten Heteropolysäuren der Trägerkatalysatoren relativ zueinander dargestellt.

der heteropolysäurehaltigen Katalysatorsysteme zeigte für mit Silber, Eisen und vor allem für mit Kupfer imprägnierte Aktivmassen eine deutliche Erhöhung der Selektivität zum gewünschtem Zielprodukt o-Tolylaldehyd (Abbildung 5.2). Dabei war eine starke Abhängigkeit des erhaltenen Produktspektrums von der eingesetzten Heteropolysäure, dem Metall sowie der Metallbeladung feststellbar. Mit Heteropolysäuren imprägnierte, molybdänhaltige Trägerkatalysatoren erwiesen sich sowohl mit Phosphor als auch mit Siliciumzentralatom als deutlich aktiver und selektiver bezüglich o-Tolylaldehyd als vergleichbare wolframhaltige. Die besten Ergebnisse bezüglich der o-Tolylaldehydselektivität von bis zu 38 % bei einem Umsatz von 11 % (Bedingungen: 2.5 Vol.% o-Xylol, 13 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 310 °C, GHSV: 2500 h⁻¹) wurden für den mit $H_4SiMo_{12}O_{40}$ und 1.5 mol% Kupfer imprägnierten

Silicaträger erhalten. o-Phthalsäuredialdehyd konnte für alle imprägnierten Aktivmassen lediglich in sehr geringen Mengen detektiert werden.

Die Evaluierung der Aktivmassen der heteropolysäurehaltigen Katalysatoren mit verschiedenen Beladungen an weiteren Metallen hat gezeigt, dass die Acidität der verschiedenen Heteropolysäuren keine entscheidende Rolle bei der Partialoxidation von o-Xylol spielt. Wird die Anzahl an ausgetauschten Protonen der Heteropolysäure durch steigende Metallbeladung an Kupfer erhöht und somit die Acidität verändert, bleibt die o-Tolylaldehydselektivität konstant bzw. steigt sogar weiter an (Träger dotiert mit $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ und 1.5 mol% Kupfer). Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass die aciden Heteropolysäuren für die katalytische Oxidation von o-Xylol nicht notwendig sind. Aufbauend auf diesem Erkenntnis und den positiven Screening-Resultaten bezüglich der Oxidation von o-Xylol zu o-Tolylaldehyd der mit Kupfer imprägnierten, molybdänhaltigen Trägerkatalysatoren der ersten Bibliotheken wurden Vollkatalysatoren basierend auf Kupfer und Molybdän über Gefrier- und Sprühtrocknung sowie über hydrothermale Synthese geplant und hergestellt. Diese weisen eine höhere Stabilität der Struktur und geringere Redox Eigenschaften im Vergleich zu den heteropolysäurehaltigen Trägerkatalysatoren auf. Die Kalzinierung der Aktivmassen erfolgte dabei entweder an Luft, unter Stickstoff oder zunächst an Luft und anschließend unter Stickstoff. Die erhaltenen Aktivmassen wurden mit DSC, BET und XRD charakterisiert, wobei die pulverdiffraktometrische Analyse sowohl vor dem Einbau in den Reaktor, als auch nach dem Abschluss der katalytischen Tests erfolgte, um eventuell auftretende Strukturänderungen aufzuzeigen.

Innerhalb der Versuchsreihen wurden zunächst JCPDS bekannte Kupfermolybdänoxide für die katalytischen Tests synthetisiert (Tabelle 5.1) und in weiteren Untersuchungen die Experimente auf binäre Systeme mit den Zusammensetzungen $\text{Cu}_{0,1}\text{Mo}_{0,9}$ - $\text{Cu}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}$ ausgeweitet. Bei der Evaluierung der Katalysatoren erwies sich vor allem das Kupfermolybdat mit der Zusammensetzung CuMoO_4 und o-Tolylaldehydselektivitäten von bis zu 49 % bei 10 % Umsatz (Bedingungen: 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 330 °C, GHSV: 2500 h^{-1}) als gutes Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen. Dabei wurde sowohl der Einfluss der Zusammensetzung, der Synthesemethode, der Kalzinierungsatmosphäre, des Konditionierungsprogramms sowie der Imprägnierung mit weiteren Elementen experimentell analysiert. Die Untersuchung der verschiedenen Herstellungsmethoden der Molybdate zeigt, dass sowohl durch Gefriertrocknung als auch über Sprühtrocknung ein Kupfermolybdat gebildet wird, welches in der pulverdiffraktometrischen Analyse als Ip-Phase von CuMoO_4 (literaturbekannt als $\alpha\text{-CuMoO}_4$) identifiziert wurde. Die spezifische Oberfläche und die erzielten Umsätze der

Tabelle 5.1.: Überblick über synthetisierte Vollkatalysatoren basierend auf Kupfer und Molybdän.

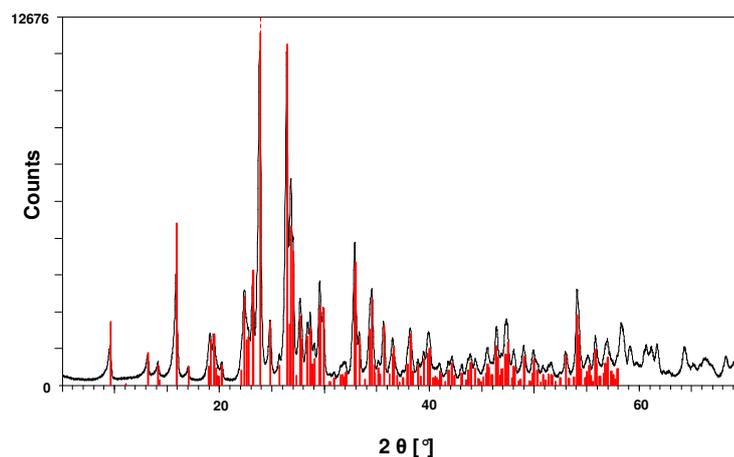
Literaturbekannte Kupfermolybdate	JCPDS-Nummer
$\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{O}_{20}$	78-0380
$\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$	39-0181
$\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$	40-0865
$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	70-2493
$\text{Cu}_1\text{Mo}_1\text{O}_4$	77-0699

5. Zusammenfassung

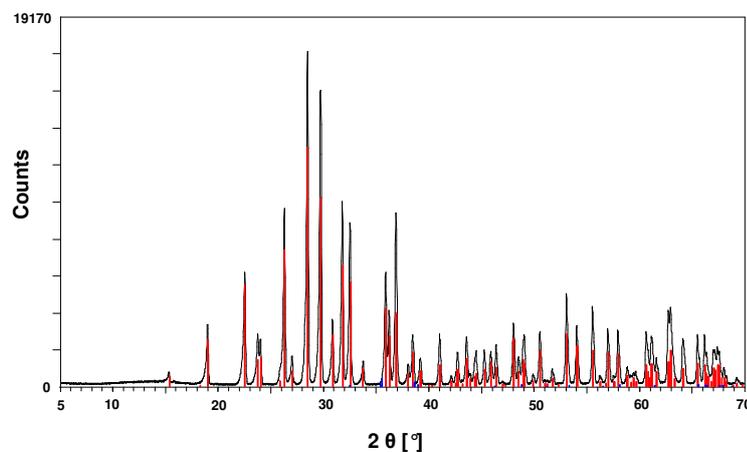
erhaltenen Oxide sind dabei jedoch stark von der eingesetzten Synthesemethode (Gefriertrocknung, Erhitzen und Gefriertrocknung, Sprühtrocknung) beeinflusst. So besitzt die über Erhitzen und Gefriertrocknen erhaltene Aktivmasse mit $<1 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ die geringste BET Oberfläche und zeigt bei den experimentellen Untersuchungen auch die geringsten Umsätze, während das über Sprühtrocknung hergestellte Oxid mit $4.7 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ eine ähnliche spezifische Oberfläche wie die über Gefriertrocknung (ohne Erwärmen) hergestellte Aktivmasse aufweist, dafür aber deutlich höhere Umsätze erzielt als diese. Dennoch befinden sich die maximal erzielten Selektivitäten an o-Tolylaldehyd für alle Synthesemethoden in einem ähnlichen Bereich zwischen 45-48%.

Durch Anwendung der hydrothermalen Syntheseroute konnte ebenfalls ein phasenreines Oxid von CuMoO_4 hergestellt werden dessen Reflexe in der pulverdiffraktometrischen Analyse jedoch nicht der lp-Phasen von CuMoO_4 zugeordnet werden konnten sondern der mp-Phase, die in der Literatur als CuMoO_4 -III bezeichnet wird (Abbildung 5.3).

Die hydrothermal hergestellte Aktivmasse von CuMoO_4 besitzt im Vergleich zu den über andere Syn-



(a) Gefriertrocknung



(b) Hydrothermale Synthese

Abbildung 5.3.: a) Vorliegen von lp- CuMoO_4 bei Synthese über Gefriertrocknung und b) mp- CuMoO_4 bei hydrothormaler Synthese (OR000151_039_REF006).

thesemethoden hergestellten Aktivmassen mit $9.1 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ eine fast doppelt so hohe spezifische Oberfläche und zeigt deutlich höhere Umsätze bei vergleichbaren Testbedingungen.

Weitere literaturbekannte Kupfermolybdate mit anderen stöchiometrischen Verhältnissen (Tabelle 5.1) konnten ebenfalls über die hydrothermale Synthesemethode weitgehend phasenrein hergestellt, charakterisiert und im Reaktor getestet werden. Die maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten liegen mit 26-38 % bei 10-30 % Umsatz jedoch unter den Ergebnissen des Oxides CuMoO_4 . Lediglich das hydrothermal hergestellte Oxid $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{O}_{20}$ zeigt mit einer o-Tolylaldehydselektivität von 47 % bei 10 % Umsatz noch ähnliche Ergebnisse.

Im Gegensatz zur Synthesemethode zeigt die Untersuchung der verschiedenen Kalzinierungsatmosphären (Luft, Stickstoff, Luft/Stickstoff) lediglich einen geringen Einfluss auf die bei der Evaluierung erzielten Umsätze und Selektivitäten der Aktivmassen. Die Selektivitäten der unter Sauerstoff kalzinieren Aktivmassen liegen geringfügig höher als die unter Stickstoff oder unter Luft/Stickstoff kalzinierten Oxide.

Die Untersuchung verschiedener Konditionierungsprogramme für den Katalysator CuMoO_4 während der Anfahrphase hat gezeigt, dass diese einen starken Einfluss auf die erzielten Umsätze und o-Tolylaldehydselektivitäten der Katalysatoren bei der Oxidationsreaktion von o-Xylol besitzen. Die experimentellen Untersuchungen zeigen, dass es bei Verwendung von zu hohen Kohlenwasserstoffkonzentrationen (≥ 1 Vol.%) zu Beginn der Konditionierung zu einer Erniedrigung der Katalysatorperformance sowohl bezüglich der Umsätze als auch der o-Tolylaldehydselektivität kommt. Werden die Aktivmassen jedoch langsam mit steigendem o-Xylolgehalt bei Temperaturen zwischen 250-300 °C und einem Sauerstoffgehalt zwischen 7-17 Vol.% angefahren, so zeigen diese maximale Ergebnisse in der Evaluierung von bis zu 64 % o-Tolylaldehydselektivität bei einem Umsatz von 14 % (Bedingungen: 3 Vol.% o-Xylol, 11 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 330 °C, GHSV 2000 h^{-1}). Durch Anfahren der Aktivmasse CuMoO_4 unter Verwendung der besten experimentell ermittelten Konditionierungsmethode (300 °C,

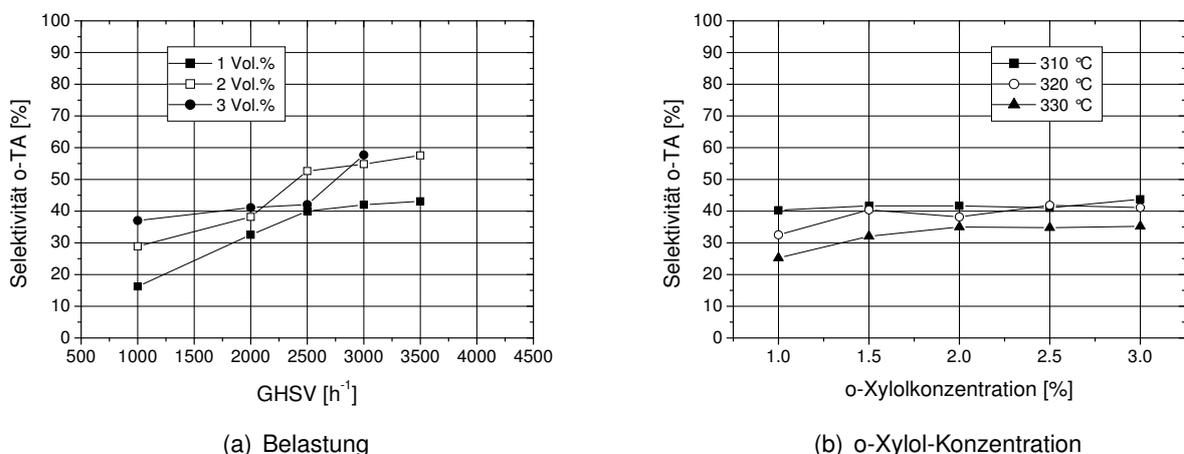


Abbildung 5.4.: Abhängigkeit der o-Tolylaldehydselektivität der Aktivmasse CuMoO_4 (OR000151_052_Cal001) von der Belastung (Bedingungen: 13 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 320 °C) und der o-Xylol-Konzentration (13 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 2000 h^{-1}).

5. Zusammenfassung

Tabelle 5.2.: Übersicht über den Einfluss (X Einfluss; **X** starker Einfluss; - kein Einfluss) der verschiedenen Parameter (stöchiometrische Zusammensetzung, Synthesemethode, Kalzinierungsatmosphäre, Imprägnierungen und Konditionierung) auf die Struktur des gebildeten Molybdate, deren Oberfläche und auf die erzielten Umsätze und o-Tolylaldehydselektivitäten, sowie die Angabe der besten Parametereinstellung in Klammer.

Einfluss der Parameter	Cu_xMo_y Zusammensetzung	Synthesemethode	Kalzinierungsatmosphäre	Imprägnierung	Konditionierung
Gebildetes Oxid	X (CuMoO_4)	X	-	-	X
Spez. Oberfläche	X	X	X	n.g.	n.g.
Umsatz	X	X	-	X ($\text{Sb/Cu}_6\text{Mo}_5$)	X (4)
o-TA-Selektivität	X	-	-	X ($\text{Sb/Cu}_6\text{Mo}_5$)	X (4)

langsame Steigerung der o-Xylol-Konzentration bei 17 Vol.% Sauerstoff) und Evaluierung bei verschiedenen Temperaturen, Belastungen, o-Xylol-, Sauerstoff- und Wasserkonzentrationen konnte eine starke Abhängigkeit des Produktspektrums von den Feedbedingungen und der Temperatur beobachtet werden. Durch geeignete Wahl dieser Parameter ist es möglich o-Xylol selektiv in o-Tolylaldehyd und CO_2 umzusetzen, ohne dass es zur Bildung weiterer Wert- oder Zersetzungsprodukte kommt. Die besten Ergebnisse bezüglich der o-Tolylaldehydselektivitäten (64 %) werden bei Reaktionen unter hohen Belastungen ($3000\text{-}3500\text{ h}^{-1}$) und hohen o-Xylol-Konzentrationen (2-3 Vol.%), also einer reduzierenden Fahrweise, erzielt (Abbildung 5.4). Da lediglich o-Xylol, o-Tolylaldehyd und CO_2 als Produkte identifiziert wurden, kann man eine direkte Oxidation von o-Xylol zu PSA bzw. zu weiteren Partialoxidationsprodukten ausschließen, so dass für die untersuchten Kupfermolybdate in der Gasphase das in Abbildung 5.5 dargestellte Reaktionsnetzwerk aufgestellt werden kann. Es wird vermutet, dass eine hohe o-Xylol-Konzentration im Feed die mp-Phase reduziert hält und gleichzeitig durch einen hohen o-Xylol-Bedeckungsgrad der Katalysatoroberfläche die Desorption des Produktes o-Tolylaldehyd begünstigt und die Weiteroxidation verhindert. Tabelle 5.2 zeigt den Einfluss der verschiedenen Parameter auf die hergestellten Kupfermolybdate im Überblick. Eine Ausbeute an o-Phthaldialdehyd konnte bei keiner untersuchten Aktivmasse basierend auf Kupfer und Molybdän in nennenswerten Ausbeuten bzw. Selektivitäten nachgewiesen werden. Alle betrachteten Kupfermolybdatkatalysatoren zeigen bei einem Vergleich der pulverdiffraktometrischen Analysen vor und nach der Oxidationsreaktion im Reaktor, dass durch die Reaktionsbedingungen (250-350 °C, o-Xylol Konzentration 1-3 Vol.%) eine Phasen-

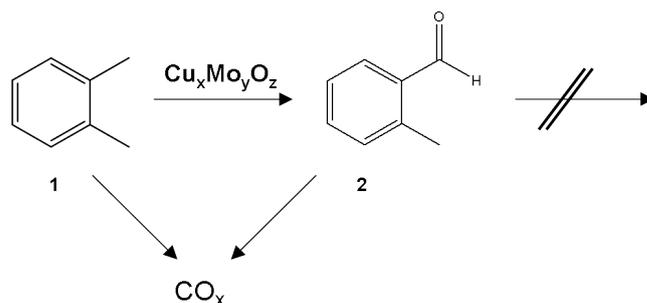


Abbildung 5.5.: Aufgestelltes Reaktionsnetzwerk für die Oxidation von o-Xylol mit $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ -Katalysatoren in der Gasphase.

Umwandlung der verschiedenen Kupfermolybdate zu mp-CuMoO₄ stattgefunden hat (Abbildung 5.3). Die Umwandlung in mp-CuMoO₄ war dabei weder von der stöchiometrischen Zusammensetzung der verwendeten Kupfermolybdate noch von der Wertigkeit des Kupfers (+I, +II) abhängig. Auch die zu Beginn der Reaktion vorliegenden Molybdate mit einem Kupfer- oder Molybdänüberschuss (Cu₄Mo₆O₂₀, Cu₄Mo₅O₁₇, Cu₆Mo₅O₁₈, Cu₃Mo₂O₉) und Cu(I) zeigten nach dem Ausbau in den pulverdiffraktometrischen Analysen überwiegend mp-CuMoO₄ und somit eine Oxidation des Kupfers zu Cu(II) und eine Umwandlung der nach der Synthese vorliegenden Phase. Dieser Übergang wird laut Phasendiagramm der Literatur unter Abwesenheit von o-Xylol in diesem Temperaturbereich (300-330 °C) nur bei hohen Drücken oder bei Zugabe von geringen Mengen Wolfram während der Synthese beobachtet.^[114] Die erhaltenen Ergebnisse erklären auch den Einfluss des Konditionierungsprogramms auf die erhaltenen o-Tolylaldehydselektivitäten anhand der Strukturen von CuMoO₄. Wird der Katalysator gleich zu Beginn des Konditionierungsprogramms mit einer zu hohen Kohlenwasserstoffkonzentration (1 Vol.%) im Feed und somit einer reduktiven Fahrweise angefahren bildet sich nicht die mp-Modifikation von CuMoO₄ sondern die lp-Modifikation bleibt erhalten und die erzielten Selektivitäten sind geringer. Im Gegensatz dazu findet bei Anwendung des Konditionierungsprogramms mit einem hohen Sauerstoffgehalt und einer langsamen Erhöhung der Kohlenwasserstoffkonzentration die Umwandlung von lp- in mp-CuMoO₄ statt und die Selektivitäten können auf 64 % gesteigert werden. Eine STA Analyse bestätigte den Übergang der lp- in die mp-Modifikation des Katalysts CuMoO₄ bei 322 °C bei Anwesenheit von o-Xylol im Feed. Die Bildung der mp-Phase von CuMoO₄ bzw. die bereits vor den katalytischen Tests vorhandene mp-Phase in der hydrothermal hergestellten Aktivmasse von CuMoO₄ stellt eine Voraussetzung für die Erzielung hoher o-Tolylaldehydselektivitäten dar (Strukturwirkungsbeziehung). Erfolgt die Umwandlung der Phase nur unvollständig oder sind weitere Nebenphasen wie bei den Aktivmassen mit stark von 1 abweichendem Kupfer zu Molybdänverhältnissen vorhanden, so kommt es zu einer Erniedrigung der o-Tolylaldehydselektivitäten. Die Einführung und Untersuchung weiterer

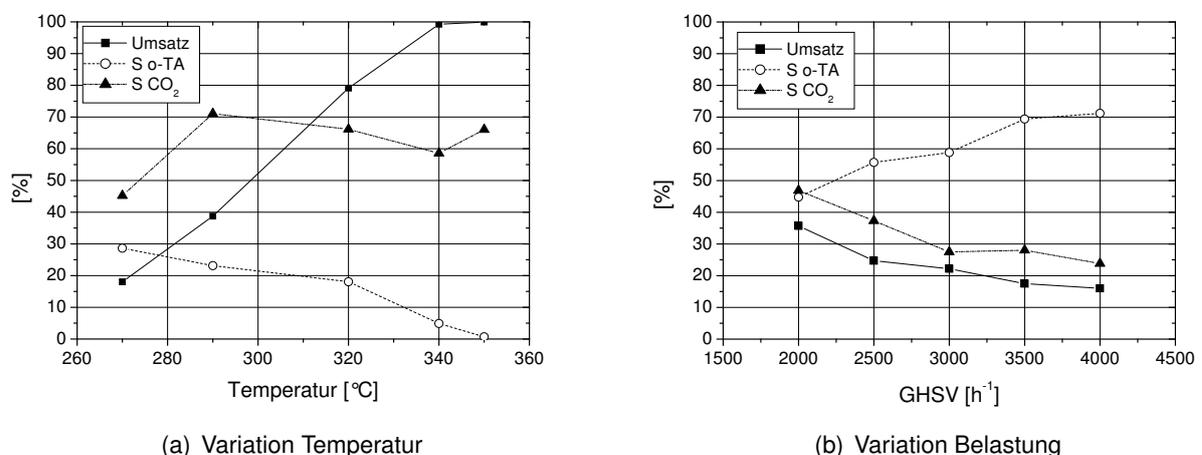


Abbildung 5.6.: Überblick über den Einfluss von Temperatur und Belastung auf die Aktivmasse OR000151_053_IMP027 bei a) 1 Vol.% o-Xylol, 11 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 2000 h⁻¹ und b) 3 Vol.% o-Xylol, 11 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 330 °C.

Elemente (Nb, W, Bi, V, Fe, P, Sb, Ag) in das Cu_xMo_y -Oxidsystem erfolgte zum einen durch die Imprägnierung der bereits kalzinierten Oxide und zum anderen durch Dotierung der Aktivmassen während der Synthese. Die Imprägnierungen basierend auf den Oxiden CuMoO_4 und $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_x$ erfolgten in drei unterschiedlichen Beladungen (Monolayer, Multilayer, isolierte Zentren) und zeigten einen starken Einfluss auf die Aktivität und o-Tolylaldehydselektivität der Oxide. Die Monolayerbeladung wurde dabei aus den ermittelten spezifischen Oberflächen für die jeweiligen Elemente berechnet, so dass eine einzelne Lage Metalloxid die Trägeroberfläche bedeckt. Für eine Multilayerimprägnierung wurde das fünffache der Monolayerbeladung angenommen und für die isolierte Zentrenbeladung entsprechend 1/5. Die Multilayerimprägnierungen führten dabei in den meisten Fällen zu einer Erniedrigung der Selektivitäten unter die o-Tolylaldehydselektivität des unimprägnierten Oxides, während Monolayer- und isolierte Zentrenbeladungen in einer mitunter deutlichen Steigerung der o-Tolylaldehydselektivität resultierten. Durch die Imprägnierung des Oxides $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_x$ mit einer isolierten Zentrenbeladung an Antimon (0.095 wt.%) konnte eine maximale o-Tolylaldehydselektivität von bis zu 71 % bei 16 % Umsatz (Bedingungen: 3 Vol.% o-Xylol, 11 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 330 °C, GHSV 4000 h⁻¹) beobachtet werden.

Die Untersuchung des imprägnierten Katalysators bei verschiedenen Temperaturen, Belastungen, o-Xylol-, Wasser- und Sauerstoffkonzentrationen zeigt, dass analog der unimprägnierten Aktivmasse CuMoO_4 die höchsten Selektivitäten bei einer reduktiven Fahrweise mit hoher Belastung (3000-4000 h⁻¹) und hoher o-Xylol-Konzentration (2-3 Vol.%) erzielt werden können (Abbildung 5.6). Ebenso wie bei den unimprägnierten Kupfermolybdaten kann auch bei diesem System durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Eduktkonzentrationen, Belastung) die Reaktion so gesteuert werden (hohe Belastung, hohe o-Xylol-Konzentration), dass selektiv o-Tolylaldehyd und CO_2 und keine weiteren Partialoxidationsprodukte wie Phthalid oder Zersetzungsprodukte wie MSA oder Benzol gebildet werden (Reaktionsnetzwerk Abbildung 5.5). Durch die teilweise Substitution von Kupfer bzw. Molybdän in Kupfermolybdaten durch weitere Elemente (Nb, W, Bi, V, Fe, P, Sb, Ag) während

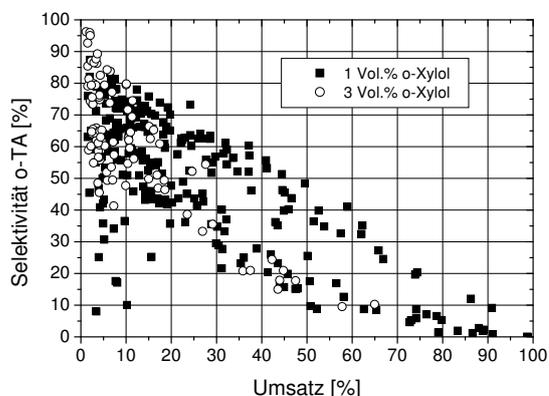


Abbildung 5.7.: Übersicht über den Umsatz gegen Selektivitäts-Plot des ternären Oxidsystems $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{Ag}_z$. Die Aktivmassen wurden in einem Temperaturbereich zwischen 250-350 °C bei einer o-Xylol-Konzentration von 1-3 Vol.%, einer Sauerstoffkonzentration 4-17 Vol.% und einer Wasserkonzentration von 0-10 Vol.% untersucht

der Synthese konnten ternäre Systeme als potentielle Katalysatorsysteme mit teilweise stark erhöhten o-Tolylaldehydselektivitäten im Vergleich zu den Kupfermolybdaten identifiziert werden. Alle ternären Oxide wurden sowohl vor als auch nach den katalytischen Tests im Reaktor durch pulverdiffraktometrische Analysen charakterisiert. Die Evaluierung der ternären Aktivmassen zeigt im Vergleich zu dem binären Kupfermolybdat CuMoO_4 für die getesteten Systeme eine hohe bis sehr hohe Selektivität an weiteren Wertprodukten von bis zu 91 % für phosphorhaltige Systeme zwischen 10-24 % Umsatz. Die maximal erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten waren dabei stark von der Konzentration des dritten Elementes abhängig. Lediglich die ternären Systeme basierend auf Kupfer, Molybdän und Niob bzw. auf Kupfer, Molybdän und Wolfram erzielten bei allen Niob- bzw. Wolframgehalten ähnliche o-Tolylaldehydselektivitäten. Es konnte jedoch weder bei Einsatz von Nb, W, Bi, V, Fe, P noch von Sb eine deutliche Steigerung der maximalen o-Tolylaldehydselektivitäten im Vergleich zu den Kupfermolybdaten erzielt werden. Alle Selektivitäten lagen im ähnlichen Bereich bzw. deutlich darunter. Die ermittelten Gesamtwertproduktselektivitäten, bestehend aus der nachgewiesenen Menge o-Tolylaldehyd sowie der durch die Kohlenstoffbilanz nachgewiesene Menge Wertprodukt, zeigen für die verschiedenen Elemente Selektivitäten zwischen 71 % bei 25 % Umsatz für antimonhaltige Systeme und 96 % bei 24 % Umsatz für phosphorhaltige Systeme.

Durch den Einsatz von Silber als Dotiermetall konnten im Vergleich zu Dotierungen mit anderen Elementen die o-Tolylaldehydselektivitäten deutlich auf bis zu 80 % (3 Vol.% o-Xylol, 17 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, 310 °C, GHSV 2000 h⁻¹) bei 10 % Umsatz für das ternäre Oxid $\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{O}_x$ gesteigert werden. Gleichzeitig wurde jedoch der Umsatz von o-Xylol der Katalysatoren gedämpft (Abbildung 5.7). Die maximal erzielte Selektivität konnte bei einer hohen o-Xylol-Konzentration von 3 Vol.% im Feed und einem hohem Sauerstoffgehalt beobachtet werden (Abbildung 5.8).

Die quantenmechanischen Rechnungen die simultan zu den experimentellen Ergebnissen von mp- CuMoO_4 für die Oxidation von Methan (als Ersatz für o-Xylol) an Modellverbindungen mit Kupfer,

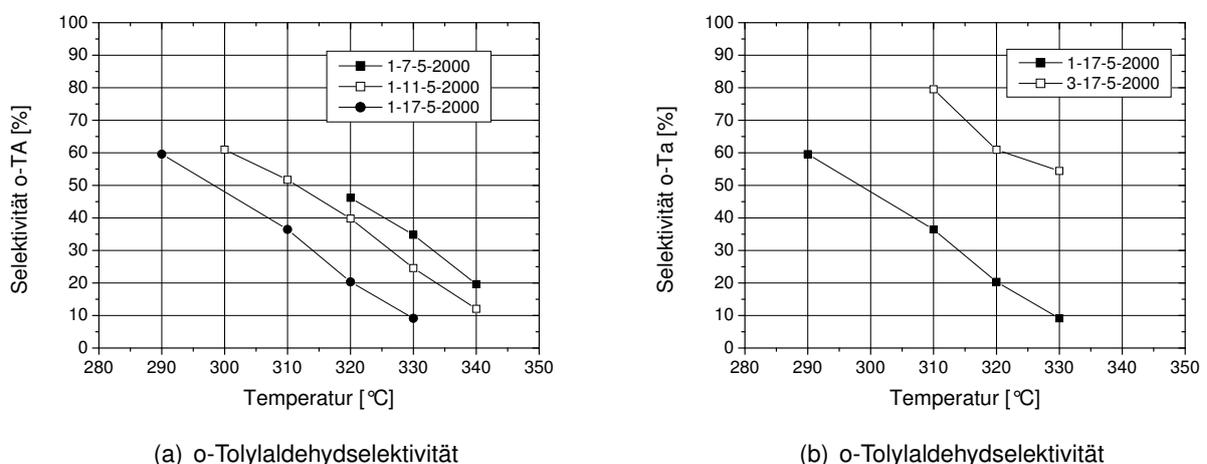


Abbildung 5.8.: Abhängigkeit der o-Tolylaldehydselektivität der Aktivmasse OR000151_087_CAL004 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{O}_x$) von a) der Temperatur bzw. der Sauerstoffkonzentration und b) der Temperatur und o-Xylol-Konzentration (Bedingungen: KW/Sauerstoff/Wasser/GHSV).

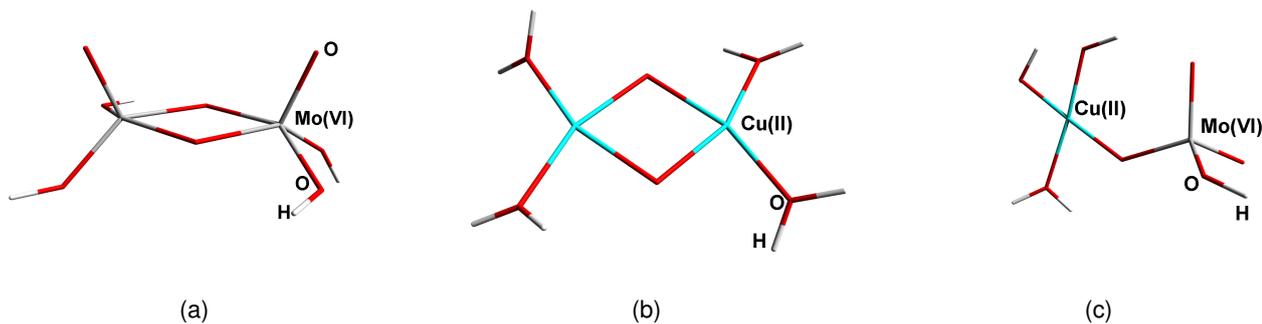


Abbildung 5.9.: Modellverbindung für die DFT Rechnungen bestehend aus a) zwei Molybdän(VI)-Zentren verbunden über zwei Sauerstoffbrücken b) zwei Kupfer(II)-Zentren verbunden über zwei Sauerstoffbrücken c) ein Molybdän(VI)- und ein Kupfer(II)-Zentrum verbunden über eine Sauerstoffbrücke.

Molybdän oder beidem (Abbildung 5.9) durchgeführt wurden lassen vermuten, dass beide Metalle sowohl Kupfer als auch Molybdän für die Reaktion und dem postulierten Mechanismus nötig sind (Abbildung 5.10). Im betrachteten Mechanismus wird zunächst ein Wasserstoff des Methans an einen an Molybdän gebundenen Sauerstoff übertragen. Das gebildete Methylradikal reagiert mit einem weiteren doppelt gebundenem Sauerstoff des Molybdäns welches dadurch reduziert wird.

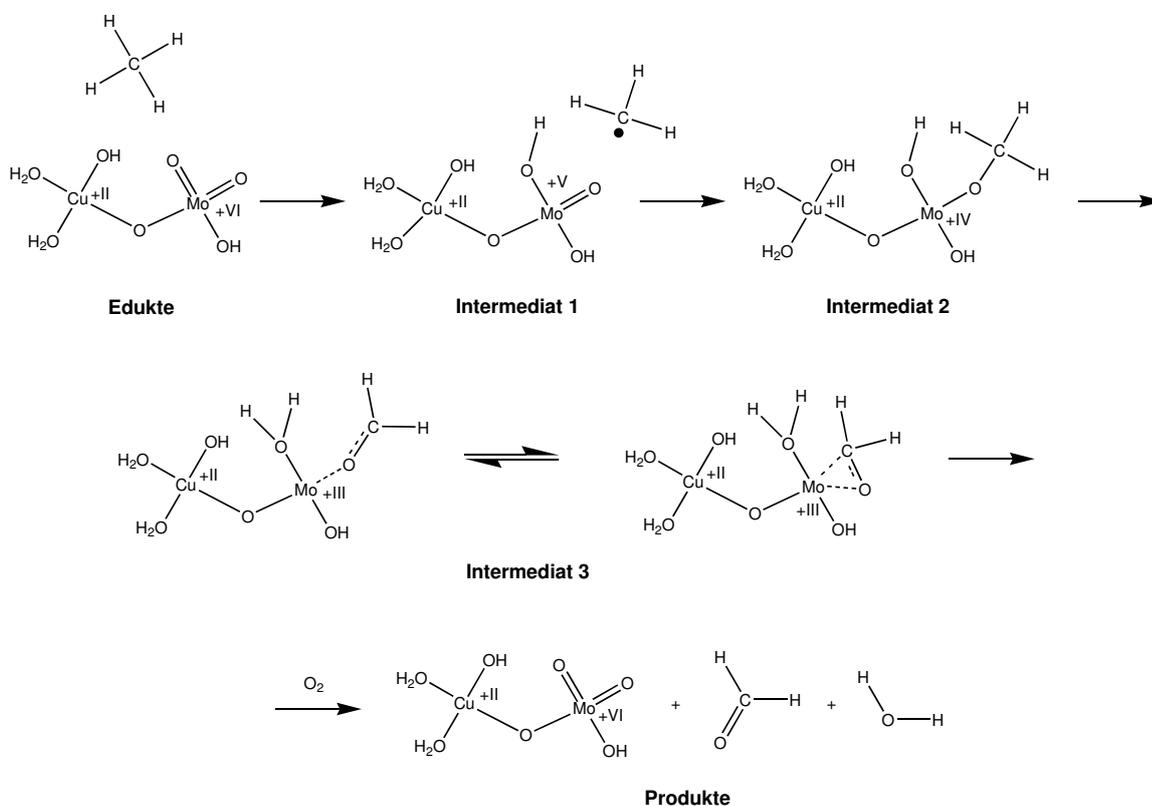


Abbildung 5.10.: Postulierter Mechanismus für die Oxidation von Methan am Cu-Mo-Modellsystem.

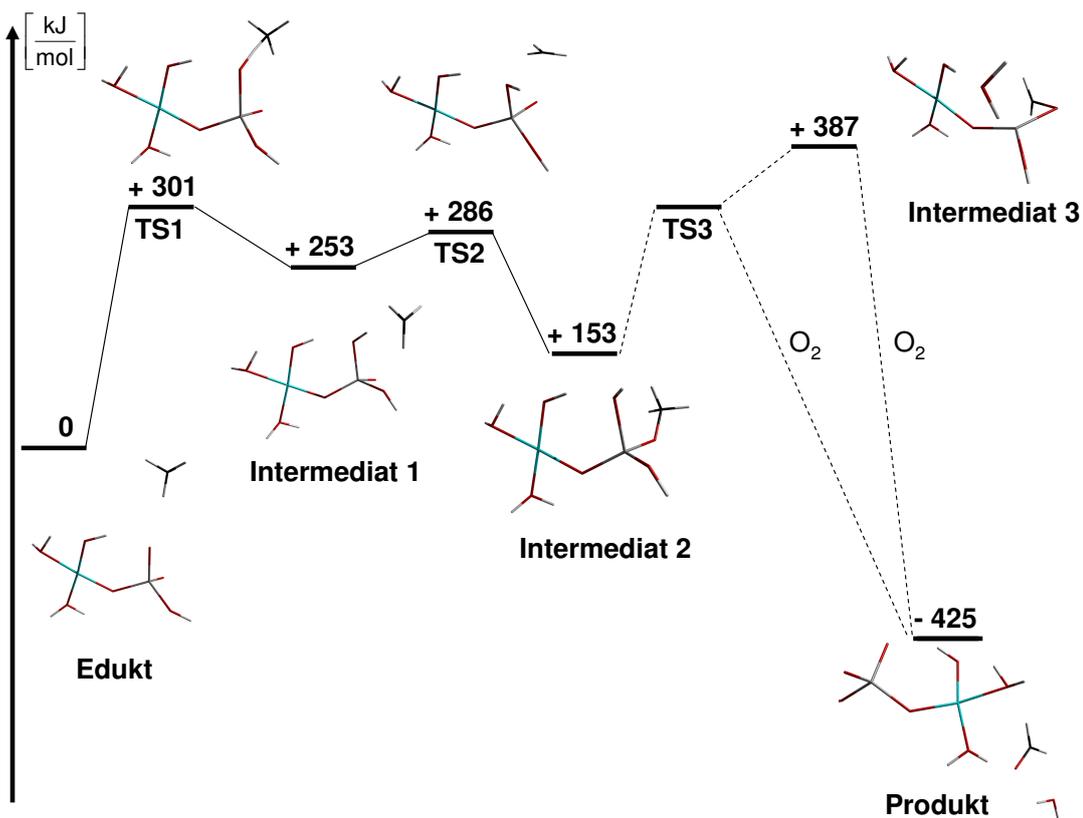


Abbildung 5.11.: Energien des Eduktes, der verschiedenen Übergangszustände TS, der verschiedenen Intermediate und des Produkts.

Im abschließenden Schritt wird ein weiterer Wasserstoff des Kohlenstoffs an die zuvor entstandene OH-Gruppe übertragen, Wasser und das Produkt Formaldehyd abgespalten und das Modellsystem reoxidiert. Abbildung 5.11 stellt die Energien des Eduktsystems, der Übergangszustände TS, der Intermediate sowie der Produkte dar. Dabei besitzen die Übergangszustände 1 und 2 Energiebarrieren von $+301 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bzw. $+286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und die aus den Übergangszuständen gebildeten Intermediate 1 und 2 weisen Energien von $+253 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bzw. $+153 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ auf. Im letzten Schritt erfolgt die exotherme Bildung der Endprodukte Formaldehyd und Wasser sowie dem reoxidierten Modellsystem ($E = -425 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ im Vergleich zum Eduktsystem). Der zum Endprodukt führende Übergangszustand TS3 konnte dabei nicht identifiziert und berechnet werden. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse wird vermutet, dass die Bildung der Produkte und die Reoxidation des Metallzentrums simultan erfolgt. Die Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen werden von den experimentellen Ergebnissen der Kupfermolybdate mit steigendem Kupfergehalt gestützt. Sowohl bei einem hohen Kupfergehalt als auch einem hohen Molybdängehalt sinkt die Selektivität ab, während sie bei einem gleichmässigen Kupfer- und Molybdänverhältnis ein Maximum zeigt.

Im Rahmen des BMBF Projektes "NanoSelOx" ist es in der vorliegenden Arbeit gelungen, potentielle silberhaltige Katalysatorsysteme für die Gasphasenoxidation zu identifizieren, zu synthetisieren und zu

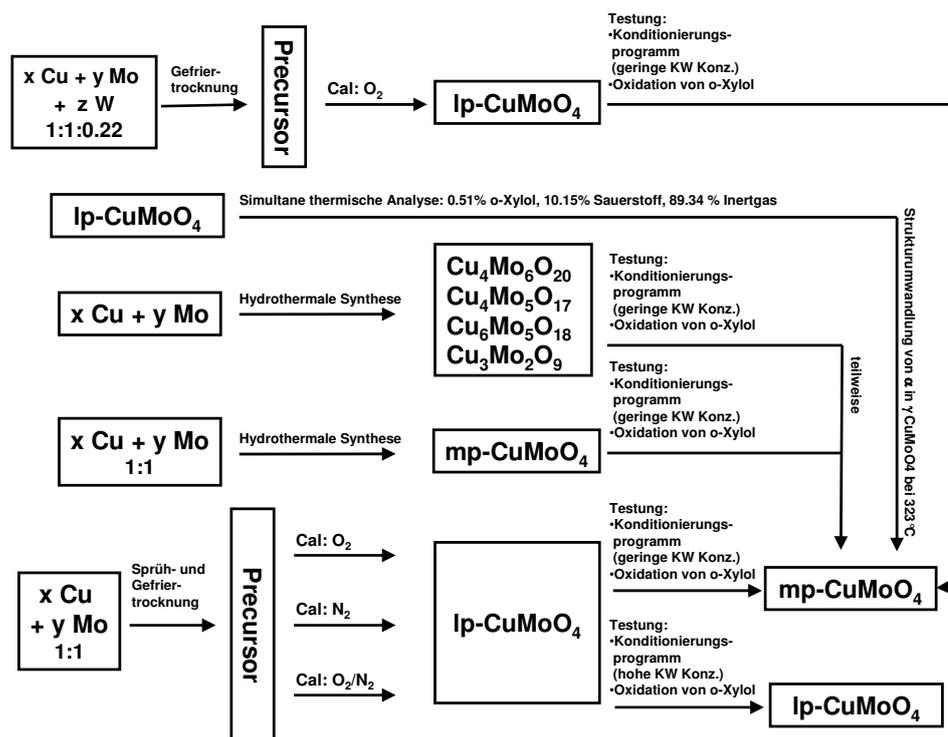


Abbildung 5.12.: Bildung von Ip- und mp-CuMoO_4 in Abhängigkeit von den gewählten Synthesemethoden, Produktzusammensetzungen, Kalzinierungsatmosphären und den Reaktionsparametern.

optimieren, welche *o*-Xylole mit hoher Selektivität von bis zu 80 % in *o*-Tolylaldehyd überführen. Darüber hinaus konnte durch die Verwendung von Kupfermolybdaten bzw. imprägnierten Kupfermolybdaten gezeigt werden, dass eine selektive Umsetzung von *o*-Xylole zu *o*-Tolylaldehyd durch geeignete Wahl der Temperatur und der Reaktionsbedingungen ohne die Bildung weiterer Partialoxidations- oder Zersetzungsprodukte möglich ist. Dabei zeigt sich jedoch, dass eine starke Strukturwirkungsbeziehung von dem während der Reaktion aus Ip-CuMoO_4 gebildetem bzw. bereits zu Beginn eingesetzten mp-CuMoO_4 besteht. Abbildung 5.12 zeigt zusammenfassend den Einfluss der stöchiometrischen Produktzusammensetzung, der Synthesemethode und der Kalzinierungsatmosphäre auf die gebildeten Strukturen der Kupfermolybdate.

Das Partialoxidationsprodukt *o*-Phthaldialdehyd konnte bei allen untersuchten Katalysatorsystemen lediglich in Spuren nachgewiesen werden. Basierend auf diesen experimentellen Ergebnissen wird vermutet, dass *o*-Phthaldialdehyd schnell zu weiteren Wertprodukten oder PSA weiterreagiert, falls es gebildet wird.

6. Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit wurden insgesamt ca. 1500 Aktivmassen untersucht. Die experimentellen und analytischen Ergebnisse der untersuchten Aktivmassen basierend auf Kupfer, Molybdän bzw. auf Kupfer, Molybdän und einem weiteren Element zeigen, dass durch Einsatz dieser Aktivmassen eine o-Tolylaldehydselektivität von bis zu 80 % bei der Oxidation von o-Xylol erzielt werden kann.

Darüberhinaus wurden viele potentielle, neuartige Katalysatorsysteme für die Selektivoxidation von o-Xylol zu o-Tolylaldehyd identifiziert, die über 90 % Gesamtwertproduktselektivität (o-Tolylaldehyd, o-Tolylalkohol, Phthalid, PSA) erzielen, und zum Patent angemeldet. Die betreffenden Aktivmassen konnten jedoch bis zum Abschluß dieser Arbeit nicht vollständig untersucht werden. Aufbauend auf diesen Katalysatorsystemen kann eine weitere, vielversprechende Erforschung der partiellen Oxidation von o-Xylol erfolgen.

Literaturverzeichnis

- [1] Zitiert nach Ostwald Wilhelm, Leitlinien der Chemie, Leipzig, **1906**.
- [2] G. Emig, E. Klemm, *Technische Chemie*, Springer Verlag, **1995**.
- [3] Internationales Wirtschaftsforum Regenerative Energien (IWR).
- [4] F. Schüth, *Chem. Unserer Zeit*, 40, **2006**, 92-103.
- [5] Ed. B. Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlögl, C.-H. Wong, *Catalysis from A to Z*, Wiley-VCH Verlag, **2000**.
- [6] A. Hagenmeyer, P. Strasser, A. F. Volpe, *High-Throughput Screening in Chemical Catalysis*, Wiley-VCH-Verlag, **2004**.
- [7] M. Jakubith, *Chemische Verfahrenstechnik*, Wiley-VCH-Verlag, **1991**.
- [8] J. Hagen, *Technische Katalyse*, Wiley-VCH-Verlag, **1996**.
- [9] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, *Technische Chemie*, Wiley VCH Verlag, **2006**.
- [10] M. Jakubith, *Chemische Verfahrenstechnik*, Wiley VCH Verlag, **1991**.
- [11] S. Korres, *Partial Oxidation of Alkylated Aromates via Nanocatalysis: A High-throughput Approach*, Masterarbeit Technische Universität München, **2007**.
- [12] P. Mars, D. W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.*, 3, **1954**, 41-59.
- [13] K. Hertwig, L. Martens, *Chemische Verfahrenstechnik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, **2007**.
- [14] M. Felleisen, *Prozeßleittechnik für die Verfahrenstechnik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, **2001**.
- [15] B. Lohrengel, *Einführung in die thermischen Trennverfahren*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, **2007**.
- [16] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Preparation of Solid Catalysts*, Wiley-VCH Verlag, **1999**.
- [17] Ed. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Volume 1, Wiley-VCH Verlag, **2008**.
- [18] R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz (Hrsg.), *Chemische Technik*, Wiley-VCH Verlag, **2003-2005**.
- [19] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 51, **1989**.

- [20] H. J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Wiley VCH-Verlag, **2007**.
- [21] H. Haase, *Chem. Ing. Tech.*, **44**, **1972**, 987-994.
- [22] P. Karrer, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, **1941**.
- [23] A. Wollrab, *Organische Chemie*, Springer-Verlag, **2002**.
- [24] F. Celeste, G. Ranghino, SISAS, Patentschrift EP 0256352, **1988**.
- [25] A. Brodhagen, B. Rössler, T. Rühl, H. J. Wolf, F. Rosowski, Patentschrift WO 03/078377 A1, **2003**.
- [26] A. Brodhagen, B. Rössler, T. Rühl, H. J. Wolf, F. Rosowski, Patentschrift WO 03/078369 A2, **2003**.
- [27] A. Walch, U. Kammel, T. Heidemann, Patentschrift WO 01/55072 A2, **2001**.
- [28] A. Walch, U. Kammel, Patentschrift WO 01/55073 A2, **2001**.
- [29] F. Rosowski, Patentschrift WO 04/014819 A2, **2003**.
- [30] M. Okuno, T. Takahashi, Patentschrift EP 1063222 A1, **2000**.
- [31] T. Heidemann, H. Hibst, S. Bauer, U. Dietrich, BASF AG, Patentschrift WO 00/27753, **1999**.
- [32] T. Mackewitz, F. Rosowski, A. Tenten, Patentschrift WO 07/135104 A2, **2007**.
- [33] T. Heidemann, H. Hibst, S. Bauer, U. Dietrich, V. Beckenhaupt, Patentschrift WO 01/85337 A1, **2001**.
- [34] S. Neto, H. Hibst, F. Rosowski, S. Storck, J. Zühlke, Patentschrift WO 2007/071726 A1, **2007**.
- [35] S. Neto, H. Hibst, F. Rosowski, S. Storck, Patentschrift WO 2005/012216 A1, **2005**.
- [36] S. Neto, H. Hibst, F. Rosowski, S. Storck, J. Zühlke, Patentschrift WO 2005/123596 A1, **2005**.
- [37] S. Neto, H. Hibst, F. Rosowski, S. Storck, Patentschrift US 2006/0247446 A1, **2006**.
- [38] S. Neto, H. Hibst, F. Rosowski, S. Storck, J. Zühlke, Patentschrift WO 2007/071749 A1, **2007**.
- [39] S. Neto, H. Hibst, F. Rosowski, S. Storck, J. Zühlke, Patentschrift US 2008/0019892 A1, **2008**.
- [40] M. Rusiecka, B. Grzybowska, M. Gasior, *Appl. Catal.*, **10**, **1984**, 101-110.
- [41] R. Y. Saleh, I. E. Wachs, *Appl. Catal.*, **31**, **1987**, 87-98.
- [42] M. Gasior, J. Haber, T. Machej, *Appl. Catal.*, **33**, **1987**, 1-14.
- [43] R. Y. Saleh, I. E. Wachs, S. S. Chan, C. C. Chersich *J. Catal.*, **98**, **1986**, 102-114.
- [44] I. E. Wachs, R. Y. Saleh, S. S. Chan, C. C. Chersich *Appl. Catal.*, **12**, **1985**, 339-352.

- [45] I. E. Wachs, S. S. Chan, *J. Catal.*, 91, **1985**, 366-369.
- [46] J. Kijenski, A. Baiker, M. Glinski, P. Dollenmeier, A. Wokaun, *J. Catal.*, 101, **1986**, 1-11.
- [47] C. R. Dias, M. F. Portela, M. Galán-Fereres, M. A. Banares, M. López Granados, M. A. Pena, J. L. G. Fierro, *Catal. Lett.*, 43, **1997**, 117-121.
- [48] M. Wojciechowska, S. Lomnicki, W. Gut, *Catal. Lett.*, 20, **1993**, 305-316.
- [49] F. Cavani, C. Cortelli, A. Frattini, B. Panzacchi, V. Ravaglia, F. Trifirò, C. Fumagalli, R. Leanza, G. Mazzoni, *Catal. Today*, 118, **2006**, 298-306.
- [50] U. A. Schubert, J. Spengler, R. K. Grasselli, B. Pillep, P. Behrens, H. Knözinger, *3rd World Congress on Oxidation Catalysis*, **1997**, 817-827.
- [51] U. A. Schubert, F. Anderle, J. Spengler, J. Zühlke, H.-J. Eberle, R. K. Grasselli, H. Knözinger, *Top. Catal.*, 15, **2001**, 195-200.
- [52] G. Deo, I. E. Wachs, *J. Catal.*, 146, **1994**, 335-345.
- [53] M. G. Nobbenhuis, P. Hug, T. Mallat, A. Baiker, *Appl. Catal. A.*, 108, **1994**, 241-260.
- [54] A. Franz, *Phosphor-modifizierte Katalysatoren zur PSA-Herstellung*, Dissertation Universität München (LMU), **2001**.
- [55] J. Herten, G. F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Proc. DD*, 7, **1968**, 516-526.
- [56] A. A. Yabrov, A.A. Ivanov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 3, **1980**, 347-352.
- [57] W. Krajewski, J. Skrzypek, A. Gawdzik, J. Aerts, H. Herman, C. Masal, M. Galantowicz, I. Mikolajczak, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 4, **1977**, 461-466.
- [58] P. H. Calderbank, K. Chandrasekharan, C. Fumagalli, *Chem. Eng. Sci.*, 32, **1977**, 1435-1443.
- [59] A. I. Anastasov, *Chem. Eng. Process.*, 42, **2003**, 449-460.
- [60] D. Vanhove, M. Blanchard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 9, **1971**, 3291.
- [61] D. Vanhove, M. Blanchard, *J. Catal.*, 36, **1975**, 6-10.
- [62] I. F. Boag, D. W. Bacon, J. Downie *J. Catal.*, 38, **1975**, 375-384.
- [63] M. G. Nobbenhuis, P. Barnickel, A. Wokaun, A. Baiker, *Chem. Eng. Technol.*, 18, **1995**, 17-22.
- [64] C. R. Dias, M. F. Portela, G.C. Bond, *J. Catal.*, 164, **1996**, 276-287.
- [65] M. S. Wainwright, N. R. Foster, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 19, **1979**, 211-292.

- [66] M. P. Gimeno, J. Gascón, C. Téllez, J. Herguido, M. Menéndez, *Chem. Eng. Process.*, **47**, **2008**, 1844-1852.
- [67] G. C. Bond, *J. Catal.*, **116**, **1989**, 531-539.
- [68] G. C. Bond, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **68**, **1997**, 6-13.
- [69] F. Battin-Leclerc, R. Bounaceur, N. Belmekki, P. A. Glaude, *Int. J. Chem. Kinet.*, **38**, **2006**, 284-302.
- [70] I. K. Song, R. B. Shnitser, J. J. Cowan, C. L. Hill, M. A. Barteau, *Inorg. Chem.*, **31**, **2002**, 1292-1298.
- [71] M. Misono, *Chem. Commun.*, **2001**, 1141-1152.
- [72] E. Coronado, C. J. Gómez-García, *Chem. Rev.*, **98**, **1998**, 273-296.
- [73] B. Dawson, *Acta Cryst.*, **6**, **1953**, 113-126.
- [74] A. Pöpl, P. Manikandan, K. Köhler, P. Maas, P. Strauch, R. Böttcher, D. Goldfarb, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, **2001**, 4577-4584.
- [75] I. K. Song, R. B. Shnitser, J. J. Cowan, C. L. Hill, M. A. Barteau, *Inorg. Chem.*, **41**, **2002**, 1292-1298.
- [76] M. N. Timofeeva, A. V. Demidov, A. A. Davydov, I. V. Kozhevnikov, *J. Mol. Catal.*, **79**, **1993** 21-28.
- [77] G. Mestl, T. Ilkenhans, D. Spielbauer, M. Dieterle, I. Timpe, J. Kröhnert, F. Jentoft, H. Knözinger, R. Schlögl, *Appl. Catal. A*, **210**, **2001**, 13-34.
- [78] M. Gutjahr, J. Hoentsch, R. Böttcher, O. Storcheva, K. Köhler, A. Pöpl, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, **2004**, 2905-2911.
- [79] I. V. Kozhevnikov, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, **37**, **1995**, 311-352.
- [80] N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.*, **98**, **1998**, 199-217.
- [81] S. Berndt, *Beziehung zwischen Reaktivität, Mikrostruktur und Synthese von Heteropolymolybdaten*, Dissertation, Technical University of Berlin, **1999**.
- [82] M. Misono, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **29**, **1987**, 269-321.
- [83] M. N. Timofeeva, *Appl. Catal. A*, **256**, **2003** 19-35.
- [84] I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.*, **98**, **1998**, 171-198.
- [85] N. Mizuno, M. Misono, *J. Mol. Catal.*, **86**, **1994** 319-342.
- [86] A. B. Evin, J. A. Rabo, P.H. Kasai, **30**, *J. Catal.*, **1973**, 109-117.

- [87] F. C. Jentoft, S. Klokishner, J. Kröhnert, J. Melsheimer, T. Ressler, O. Timpe, J. Wienold, R. Schlögl, *Appl. Catal. A*, 256, **2003**, 291-317.
- [88] F. Cavani, R. Mezzogori, A. Pigamo, F. Trifiró, C. R. *Acad. Sci. Pairs, Série IIc, Chimie /Chemistry*, 3, **2000**, 523-531.
- [89] L. Marosi, C. Otero Aréan, *J. Catal.*, 213, **2003**, 235-240.
- [90] L. Marosi, G. Cox, A. Tenten, H. Hibst, *J. Catal.*, 194, **2000**, 140-145.
- [91] N. Mizuno and M. Misono, *Chem. Rev.*, 98, **1998**, 199-217.
- [92] L. M. Madeira, M. F. Portela, C. Mazzocchia, *Catal. Rev.*, 46, **2004**, 53-110.
- [93] L. M. Madeira, M. F. Portela, C. Mazzocchia, A. Kaddouri, R. Anouchinsky, *Catal. Today*, 40, **1998**, 229-243.
- [94] B. Pillay, M. R. Mathebula, H. B. Friedrich, *Appl. Catal. A*, 361, **2009** 57-64.
- [95] C. Mazzocchia , R. Anouchinsky, A. Kaddouri, M. Sautel, G. Thomas, *J. Therm. Anal.*, 40, **1993**, 1253-1265.
- [96] C. Mazzocchia, C. Aboumrad, C. Diagne, E. Tempesti, J.M. Herrmann, G. Thomas, *Catal. Lett.*, 10, **1991**, 181-192.
- [97] D. Levin, *Novel Transition Metal Molybdates for Catalytic Oxidative Dehydrogenation*, Dissertation Massachusetts Institute of Technology, **1997**.
- [98] S. Pudar, J. Oxgaard, K. Chenoweth, A. C. T. van Duin, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. C*, 111, **2007**, 16405-16415.
- [99] A. Drochner, M. Fehlings, D. König, H. Vogel, *Chem. Ing. Tech.*, 75, **2003**, 864-867.
- [100] S.-P. Pei, B. Zhang, K. Jiao, R.-L. Bao, B. Yue, H.-Y. He, *Acta. Phys.-Chim. Sin.*, 24, **2008**, 561-564.
- [101] G. Sankar, M. A. Roberts, J. Meurig Thomas, G. U. Kulkarni, N. Rangavittal, C. N. R. Rae, *J. Solid State Chem.*, 119, **1995**, 210-215.
- [102] J. A. Rodriguez, S. Chaturvedi, J. C. Hanson, A. Albornoz, J. L. Brito, *J. Phys. Chem. B*, 102, **1998**, 1347-1355.
- [103] H. Ehrenberg, I. Svoboda, G. Wltschek, M. Wiesmann, F. Trouw, H. Weitzel, H. Fuess, *J. Magn. Mater.*, 150, **1995**, 371-376.
- [104] K. Edaa, Y. Unoa, No. Nagaia, N. Sotania, M. S. Whittingham, *J. Solid State Chem.*, 178, **2005**, 2971-2997.

- [105] J. D. Burrington, C. T. Kartisek, R. K. Grasselli, *J. Catal.*, 81, **1983**, 489-498.
- [106] U. Ozkan, G.L. Schrader, *J. Catal.*, 95, **1985**, 120–136.
- [107] C. Mazzocchia, C. Aboumrad, C. Diagne, E. Tempesti, J. M. Herrmann, G. Thomas, *Catal. Let.*, 10, **1991**, 181-192.
- [108] G. W. Smith, J. A. Ibers, *Acta Cryst.*, 19, **1965**, 269-275.
- [109] H. Fansuri, *Catalytic partial oxidation of propylene to acrolein: the catalyst structure, reaction mechanisms and kinetics*, Dissertation Curtin University of Technology, Department of Chemical Engineering, **2005**.
- [110] P. Vuuren, *Selective Oxidation of Propene to Acrolein on α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ Nano-particles*, Dissertation University of Stellenbosch, Department of Process Engineering, **2005**.
- [111] B. K. Hodnett, *Heterogeneous Catalytic Oxidation*, Wiley-VCH-Verlag, **2000**.
- [112] H. Ehrenberg, H. Weitzel, H. Paulus, M. Wiesmann, G. Wiltschek, M. Geselle, H. Fuess, *J. Phys. Chem. Solids*, 58, **1997**, 153-160.
- [113] F. Rodríguez, D. Hernández, *Physical Review B*, 61, **2000**, 16497-16501.
- [114] M. Wiesmann, H. Ehrenberg, G. Miehe, T. Peun, H. Weitzel, H. Fuess, *J. Solid State Chem.*, 132, **1997**, 88-97.
- [115] G. Steiner, R. Salzer, W. Reichelt, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 370, **2001**, 731-734.
- [116] J. Haber, *Pure Appl. Chem.*, 50, **1978**, 923-940.
- [117] G. Lowe, *Chem. Soc. Rev.*, 24, **1995**, 309-317.
- [118] F. Schüth, D. Demuth, *Chemie Ingenieur Technik*, 78, **2006**, 851-861.
- [119] S. Sieg, *Angew. Chem.*, 119, **2007**, 6122-6179.
- [120] Ed. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Volume 4, Wiley-VCH Verlag, **2008**.
- [121] F. Oellien, *Algorithmen und Applikationen zur interaktiven Visualisierung und Analyse chemie-spezifischer Datensätze*, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg, **2003**.
- [122] P. Jacobs, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH-Verlag, **1997**, 2284-2295.
- [123] A. W. Stobbe-Kreemers, G. van der Lans, M. Makkee, J. J. F. Scholten, *J. Catal.*, 154, **1995**, 187-193.
- [124] K. Nowinska, M. Sopa, D. Dudko, M. Mocna, *J. Catal.*, 49, **1997**, 43-48.

- [125] A. W. Stobbe-Kreemers, R. B. Dielis, M. Makkee, J. J. F. Scholten, *J. Catal.*, 154, **1995**, 178-186.
- [126] L. Kihlorg, R. Norrestam, B. Olivecrona, *Acta. Cryst.*, B27, **1971**, 2066-2077.
- [127] U. Steiner, W. Reichelt, *Acta. Cryst.*, C53, **1997**, 1371-1373.
- [128] E. M. McCarron III, J.C. Calabrese, *J. Solid State Chem.*, 65, **1986**, 215-224.
- [129] M. Koop, H.K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 530, **1985**, 7-15.
- [130] E. M. McCarron III, J.C. Calabrese, *J. Solid State Chem.*, 62, **1986**, 64-74.
- [131] M. Koop, H.K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 531, **1985**, 140-146.
- [132] S. Somiyar, R. Roy, *Bull. Mater. Sci.*, 23, **2000**, 453-460.
- [133] W. L. Suchanek, R. E. Riman, *Advances in Science and Technology*, 45, **2006**, 184-193.
- [134] G. C. Bond, K. Brückmann, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, 72, **1981**, 235-246.

A. Synthese

Für die Synthese der Precursoren wurden wässrige Metallsalzlösungen bzw. verdünnte Säuren eingesetzt:

Eingesetztes Edukt	Summenformel	Abkürzung in den Tabellen
Kupferniträt	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Cu
Kupfer(I)oxid	Cu_2O	Cu_2O
Kupfer(II)oxid	CuO	CuO
Ammoniumheptamolybdat	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	Mo
Molybdäntrioxid	MoO_3	MoO_3
Bismutniträt	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	Bi
Ammoniummetawolframat	$(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}(\text{OH})_2\text{O}_{38}$	W
Ammoniummetavanadat	NH_4VO_3	V
Nioboxalat	$\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9$	Nb
Antimonacetat	$\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	Sb
Phosphorsäure	H_3PO_4	P
Silberniträt	AgNO_3	Ag

Cu_xMo_y -Oxide

In den folgenden Tabellen werden die für die Precursoren nötigen Mengen Eduktlösungen sowie die Kalzinierungstemperaturen beschrieben. Soweit nicht anders angegeben erfolgt durch Kalzinierung der Aktivmassen immer die Änderung des Namens von PRC in CAL unter Erhalt der Probennummer, beispielsweise PRC003 -> CAL003.

Bezeichnung (Zusammensetzung)	Kal.T [°C]	Cu (4 M)	Mo (0.15 M)
P3700_019_PRC001 (Cu_1Mo_1)	330	265.1 ml	1010.0 ml
P3700_019_PRC002 (Cu_1Mo_1)	330	265.1 ml	1010.0 ml
P3700_019_PRC003 (Cu_1Mo_1)	330	265.1 ml	1010.0 ml
P3700_019_PRC007 (Cu_3Mo_2)	330	106.8 ml	271.3 ml
P3700_019_PRC017 -> CAL040 ($\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.9}$)	330	2.7 ml	93.5 ml
P3700_019_PRC018 -> CAL041 ($\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}$)	330	5.7 ml	87.2 ml
P3700_019_PRC019 -> CAL042 ($\text{Cu}_{0.3}\text{Mo}_{0.7}$)	330	9.0 ml	80.2 ml
P3700_019_PRC020 -> CAL043 ($\text{Cu}_{0.4}\text{Mo}_{0.6}$)	330	12.7 ml	72.5 ml
P3700_019_PRC021 -> CAL044 ($\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}$)	330	16.8 ml	63.9 ml
P3700_019_PRC022 -> CAL045 ($\text{Cu}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}$)	330	21.4 ml	54.3 ml

P3700_019_PRC023 -> CAL046 (Cu _{0.7} Mo _{0.3})	330	26.6 ml	43,4 ml
P3700_019_PRC024 -> CAL047 (Cu _{0.8} Mo _{0.2})	330	32.5 ml	30.9 ml
P3700_019_PRC025 -> CAL048 (Cu _{0.9} Mo _{0.1})	330	39.3 ml	16.6 ml

Bezeichnung (Zusammensetzung)	Kal.T [°C]	Cu ₂ O (fest)	CuO ₂ (fest)	MoO ₃ (fest)
Hydrothermale Synthese				
P3700_022_REF003 (Cu ₄ Mo ₆ O ₂₀)	-	28.62 g		94.99 g
P3700_022_REF004 (Cu ₄ Mo ₅ O ₁₇)	-	36.06 g		90.68 g
P3700_022_REF005 (Cu ₆ Mo ₅ O ₁₈)	-	51.51 g		90.68 g
P3700_022_REF006 (Cu ₃ Mo ₂ O ₉)	-		75.71 g	90.68 g
P3700_039_REF006 (Cu ₁ Mo ₁ O ₄)	-		48.60 g	90.68 g

Ternäre Systeme basierend auf Cu_xMo_yM_z-Oxiden

In den folgenden Tabellen werden die für die ternären Precursoren nötigen Mengen Eduktlösungen sowie die Kalzinierungstemperaturen angegeben. Aktivmassen bei denen eine Trocknung des Precursors über Gefriertrocknung nicht möglich war, werden durch einen Strich ("-") bei der Kalzinierungstemperatur gekennzeichnet und konnten dementsprechend nicht kalziniert und getestet werden. In der Regel beziehen sich die angegeben Mengen auf 10 bzw. 20 g hergestelltes Oxid.

Bezeichnung (Zusammensetzung)	Kal.T [°C]	Cu (4 M)	Mo (0.15 M)	Nb (0.45 M)
P3700_025_PRC003 (Cu _{0.75} Mo _{0.17} Nb _{0.08})	305	197.9 ml	167.6 ml	195.5 ml
P3700_025_PRC004 (Cu _{0.67} Mo _{0.17} Nb _{0.17})	305	33.6 ml	32.0 ml	74.7 ml
P3700_025_PRC005 (Cu _{0.58} Mo _{0.17} Nb _{0.25})	305	28.1 ml	30.7 ml	107.2 ml
P3700_025_PRC006 (Cu _{0.50} Mo _{0.17} Nb _{0.33})	305	23.1 ml	29.4 ml	137.1 ml
P3700_025_PRC007 (Cu _{0.42} Mo _{0.17} Nb _{0.42})	305	18.5 ml	28.2 ml	164.6 ml
P3700_025_PRC008 (Cu _{0.33} Mo _{0.17} Nb _{0.50})	305	14.3 ml	27.1 ml	190.0 ml
P3700_025_PRC009 (Cu _{0.25} Mo _{0.17} Nb _{0.58})	305	10.3 ml	26.2 ml	213.5 ml
P3700_025_PRC010 (Cu _{0.17} Mo _{0.17} Nb _{0.67})	305	3.3 ml	12.6 ml	117.7 ml
P3700_025_PRC011 (Cu _{0.08} Mo _{0.17} Nb _{0.75})	305	1.6 ml	12.2 ml	127.9 ml
P3700_025_PRC012 (Cu _{0.58} Mo _{0.33} Nb _{0.08})	305	13.8 ml	30.1 ml	17.6 ml
P3700_025_PRC013 (Cu _{0.50} Mo _{0.33} Nb _{0.17})	305	11.4 ml	28.9 ml	33.7 ml
P3700_025_PRC014 (Cu _{0.42} Mo _{0.33} Nb _{0.25})	305	9.1 ml	27.8 ml	48.6 ml
P3700_025_PRC015 (Cu _{0.33} Mo _{0.33} Nb _{0.33})	305	7.0 ml	26.7 ml	62.4 ml
P3700_025_PRC016 (Cu _{0.25} Mo _{0.33} Nb _{0.42})	305	5.1 ml	25.8 ml	75.1 ml

P3700_025_PRC017 (Cu _{0.17} Mo _{0.33} Nb _{0.50})	305	3.3 ml	24.9 ml	87.0 ml
P3700_025_PRC018 (Cu _{0.08} Mo _{0.33} Nb _{0.58})	305	1.6 ml	24.0 ml	98.1 ml
P3700_025_PRC019 (Cu _{0.42} Mo _{0.5} Nb _{0.08})	305	9.0 ml	41.0 ml	15.9 ml
P3700_025_PRC020 (Cu _{0.33} Mo _{0.5} Nb _{0.17})	305	6.9 ml	39.5 ml	30.7 ml
P3700_025_PRC021 (Cu _{0.25} Mo _{0.5} Nb _{0.25})	305	5.0 ml	38.1 ml	44.4 ml
P3700_025_PRC022 (Cu _{0.17} Mo _{0.5} Nb _{0.33})	305	3.2 ml	36.8 ml	57.2 ml
P3700_025_PRC023 (Cu _{0.08} Mo _{0.5} Nb _{0.42})	305	1.6 ml	35.5 ml	69.1 ml
P3700_025_PRC024 (Cu _{0.25} Mo _{0.67} Nb _{0.08})	305	4.9 ml	50.0 ml	14.6 ml
P3700_025_PRC025 (Cu _{0.17} Mo _{0.67} Nb _{0.17})	305	3.2 ml	48.3 ml	28.2 ml
P3700_025_PRC026 (Cu _{0.08} Mo _{0.67} Nb _{0.25})	305	1.5 ml	46.8 ml	40.9 ml
P3700_025_PRC027 (Cu _{0.08} Mo _{0.83} Nb _{0.08})	305	1.5,ml	57.7 ml	13.5 ml
P3700_025_PRC028 (Cu _{0.83} Mo _{0.08} Nb _{0.08})	305	23.3 ml	8.9 ml	20.7 ml
P3700_025_PRC029 (Cu _{0.67} Mo _{0.08} Nb _{0.25})	305	17.0 ml	8.1 ml	56.5 ml
P3700_025_PRC030 (Cu _{0.50} Mo _{0.08} Nb _{0.42})	305	11.7 ml	7.4 ml	86.4 ml
P3700_025_PRC031 (Cu _{0.33} Mo _{0.08} Nb _{0.58})	305	7.2 ml	6.8 ml	111.7 ml
P3700_025_PRC032 (Cu _{0.17} Mo _{0.08} Nb _{0.75})	305	3.3 ml	6.4 ml	133.4 ml
P3700_025_PRC033 (Cu _{0.08} Mo _{0.08} Nb _{0.83})	305	1.7 ml	6.1 ml	143.1 ml

Bezeichnung (Zusammensetzung)	Kal.T [°C]	Cu (4 M)	Mo (0.15 M)	W (0.5 M)
P3700_029_PRC001 (Cu _{0.1} Mo _{0.1} W _{0.8})	305	2.4 ml	9.2 ml	12.8 ml
P3700_029_PRC002 (Cu _{0.8} Mo _{0.1} W _{0.1})	305	39.5 ml	18.8 ml	3.3 ml
P3700_029_PRC003 (Cu _{0.1} Mo _{0.8} W _{0.1})	305	3.4 ml	104.2 ml	2.3 ml
P3700_029_PRC004 (Cu _{0.3} Mo _{0.3} W _{0.4})	305	9.4 ml	35.8 ml	8.3 ml
P3700_029_PRC005 (Cu _{0.5} Mo _{0.1} W _{0.4})	305	17.0 ml	13.0 ml	9.1 ml
P3700_029_PRC006 (Cu _{0.1} Mo _{0.5} W _{0.4})	305	2.9 ml	55.2 ml	7.7 ml
P3700_029_PRC007 (Cu _{0.45} Mo _{0.45} W _{0.1})	305	18.2 ml	69.3 ml	2.7 ml
P3700_029_PRC008 (Cu _{0.5} Mo _{0.25} W _{0.25})	305	18.7 ml	35.6 ml	6.2 ml
P3700_029_PRC009 (Cu _{0.2} Mo _{0.55} W _{0.25})	305	6.5 ml	68.5 ml	5.4 ml
P3700_029_PRC010 (Cu _{0.2} Mo _{0.2} W _{0.6})	305	5.4 ml	20.7 ml	10.9 ml

Bezeichnung (Zusammensetzung)	Kal.T [°C]	Cu (4 M)	Mo (0.15 M)	Bi (1.25 M)
P3700_030_PRC001 (Cu _{0.1} Mo _{0.1} Bi _{0.8})	300	1.8 ml	10.3 ml	46.0 ml
P3700_030_PRC002 (Cu _{0.8} Mo _{0.1} Bi _{0.1})	300	29.6 ml	21.2 ml	11.8 ml
P3700_030_PRC003 (Cu _{0.1} Mo _{0.8} Bi _{0.1})	300	2.6 ml	117.1 ml	8.2 ml
P3700_030_PRC004 (Cu _{0.3} Mo _{0.3} Bi _{0.4})	300	7.0 ml	40.1 ml	30.0 ml
P3700_030_PRC005 (Cu _{0.5} Mo _{0.1} Bi _{0.4})	300	12.7 ml	14.5 ml	32.6 ml

A. Synthese

P3700_030_PRC006 (Cu _{0.1} Mo _{0.5} Bi _{0.4})	300	2.9 ml	82.5 ml	37.0 ml
P3700_030_PRC007 (Cu _{0.45} Mo _{0.45} Bi _{0.1})	300	18.2 ml	103.8 ml	12.9 ml
P3700_030_PRC008 (Cu _{0.5} Mo _{0.25} Bi _{0.25})	300	18.7 ml	53.3 ml	29.9 ml
P3700_030_PRC009 (Cu _{0.2} Mo _{0.55} Bi _{0.25})	300	6.5 ml	102.5 ml	26.1 ml
P3700_030_PRC010 (Cu _{0.2} Mo _{0.2} Bi _{0.6})	300	5.4 ml	31.0 ml	52.0 ml

Bezeichnung (Zusammensetzung)	Kal.T [°C]	Cu (4 M)	Mo (0.25 M)	V (0.45 M)
P3700_031_PRC001 (Cu _{0.1} Mo _{0.1} V _{0.8})	305	2.6 ml	6.0 ml	186.9 ml
P3700_031_PRC002 (Cu _{0.8} Mo _{0.1} V _{0.1})	305	23.0 ml	6.6 ml	25.5 ml
P3700_031_PRC003 (Cu _{0.1} Mo _{0.8} V _{0.1})	305	1.9 ml	34.6 ml	16.8 ml
P3700_031_PRC004 (Cu _{0.3} Mo _{0.3} V _{0.4})	305	7.3 ml	16.6 ml	86.0 ml
P3700_031_PRC005 (Cu _{0.5} Mo _{0.1} V _{0.4})	305	13.8 ml	6.3 ml	98.2 ml
P3700_031_PRC006 (Cu _{0.1} Mo _{0.5} V _{0.4})	305	2.1 ml	24.6 ml	76.4 ml
P3700_031_PRC007 (Cu _{0.45} Mo _{0.45} V _{0.1})	305	10.3 ml	23.5 ml	20.3 ml
P3700_031_PRC008 (Cu _{0.5} Mo _{0.25} V _{0.25})	305	12.7 ml	14.5 ml	56.4 ml
P3700_031_PRC009 (Cu _{0.2} Mo _{0.55} V _{0.25})	305	4.2 ml	26.7 ml	47.2 ml
P3700_031_PRC010 (Cu _{0.2} Mo _{0.2} V _{0.6})	305	5.0 ml	11.5 ml	134.3 ml

Bezeichnung (Zusammensetzung)	Kal.T [°C]	Cu (4 M)	Mo (0.1 M)	Fe (2.5 M)
P3700_034_PRC001 (Cu _{0.1} Mo _{0.1} Fe _{0.8})	350	4.3 ml	24.9 ml	55.7 ml
P3700_034_PRC002 (Cu _{0.8} Mo _{0.1} Fe _{0.1})	350	34.9 ml	24.9 ml	7.0 ml
P3700_034_PRC003 (Cu _{0.1} Mo _{0.8} Fe _{0.1})	350	2.9 ml	130.8 ml	4.6 ml
P3700_034_PRC004 (Cu _{0.3} Mo _{0.3} Fe _{0.4})	240	11.4 ml	64.9 ml	24.3 ml
P3700_034_PRC005 (Cu _{0.5} Mo _{0.1} Fe _{0.4})	240	21.8 ml	24.9 ml	27.9 ml
P3700_034_PRC006 (Cu _{0.1} Mo _{0.5} Fe _{0.4})	240	3.4 ml	95.8 ml	21.5 ml
P3700_034_PRC007 (Cu _{0.45} Mo _{0.45} Fe _{0.1})	240	15.6 ml	88.8 ml	5.5 ml
P3700_034_PRC008 (Cu _{0.5} Mo _{0.25} Fe _{0.25})	240	19.6 ml	56.0 ml	15.7 ml
P3700_034_PRC009 (Cu _{0.2} Mo _{0.55} Fe _{0.25})	350	6.5 ml	102.4 ml	13.0 ml
P3700_034_PRC010 (Cu _{0.2} Mo _{0.2} Fe _{0.6})	240	8.1 ml	46.3 ml	38.9 ml

Bezeichnung (Zusammensetzung)	Kal.T [°C]	Cu (2.5 M)	Mo (0.25 M)	Sb (1.00 M)
OR000151_072_PRC001 (Cu _{0.1} Mo _{0.1} P _{0.8})	-	1.8 ml	4.1 ml	57.6 ml
OR000151_072_PRC002 (Cu _{0.8} Mo _{0.1} P _{0.1})	380	21.6 ml	6.2 ml	10.8 ml
OR000151_072_PRC003 (Cu _{0.1} Mo _{0.8} P _{0.1})	500	1.8 ml	33.2 ml	7.3 ml
OR000151_072_PRC004 (Cu _{0.3} Mo _{0.3} P _{0.4})	500	6.0 ml	13.7 ml	31.9 ml

OR000151_072_PRC005 (Cu _{0.5} Mo _{0.1} P _{0.4})	500	11.1 ml	5.1 ml	35.6 ml
OR000151_072_PRC006 (Cu _{0.1} Mo _{0.5} P _{0.4})	500	1.8 ml	20.7 ml	28.9 ml
OR000151_072_PRC007 (Cu _{0.45} Mo _{0.45} P _{0.1})	500	9.8 ml	22.3 ml	8.7 ml
OR000151_072_PRC008 (Cu _{0.5} Mo _{0.25} P _{0.25})	380	11.1 ml	12.7 ml	22.3 ml
OR000151_072_PRC009 (Cu _{0.2} Mo _{0.55} P _{0.25})	500	3.8 ml	23.9 ml	19.0 ml
OR000151_072_PRC010 (Cu _{0.2} Mo _{0.2} P _{0.6})	500	3.8 ml	8.6 ml	45.4 ml

Bezeichnung (Zusammensetzung)	Kal.T [°C]	Cu (2.5 M)	Mo (0.25 M)	P (5.00 M)
OR000151_073_PRC001 (Cu _{0.1} Mo _{0.1} P _{0.8})	-	3.2 ml	7.2 ml	20.2 ml
OR000151_073_PRC002 (Cu _{0.8} Mo _{0.1} P _{0.1})	300	23.5 ml	6.7 ml	2.3 ml
OR000151_073_PRC003 (Cu _{0.1} Mo _{0.8} P _{0.1})	430	1.9 ml	35.1 ml	1.5 ml
OR000151_073_PRC004 (Cu _{0.3} Mo _{0.3} P _{0.4})	300	7.9 ml	18.0 ml	8.4 ml
OR000151_073_PRC005 (Cu _{0.5} Mo _{0.1} P _{0.4})	300	15.1 ml	6.9 ml	9.7 ml
OR000151_073_PRC006 (Cu _{0.1} Mo _{0.5} P _{0.4})	430	2.3 ml	26.4 ml	7.4 ml
OR000151_073_PRC007 (Cu _{0.45} Mo _{0.45} P _{0.1})	300	10.5 ml	23.9 ml	1.9 ml
OR000151_073_PRC008 (Cu _{0.5} Mo _{0.25} P _{0.25})	300	13.4 ml	15.3 ml	5.3 ml
OR000151_073_PRC009 (Cu _{0.2} Mo _{0.55} P _{0.25})	430	4.4 ml	27.9 ml	4.4 ml
OR000151_073_PRC010 (Cu _{0.2} Mo _{0.2} P _{0.6})	-	5.7 ml	13.1 ml	13.8 ml

Bezeichnung (Zusammensetzung)	Kal.T [°C]	Cu (4 M)	Mo (0.25 M)	Ag (4 M)
OR000151_087_PRC001 (Cu _{0.1} Mo _{0.1} Ag _{0.8})	400	2.2 ml	5.0 ml	17.4 ml
OR000151_087_PRC002 (Cu _{0.8} Mo _{0.1} Ag _{0.1})	300	22.3 ml	6.4 ml	2.8 ml
OR000151_087_PRC003 (Cu _{0.1} Mo _{0.8} Ag _{0.1})	350	1.9 ml	33.9 ml	1.9 ml
OR000151_087_PRC004 (Cu _{0.3} Mo _{0.3} Ag _{0.4})	400	6.6 ml	15.1 ml	8.8 ml
OR000151_087_PRC005 (Cu _{0.5} Mo _{0.1} Ag _{0.4})	600	12.4 ml	5.7 ml	9.9 ml
OR000151_087_PRC006 (Cu _{0.1} Mo _{0.5} Ag _{0.4})	400	2.0 ml	22.6 ml	7.9 ml
OR000151_087_PRC007 (Cu _{0.45} Mo _{0.45} Ag _{0.1})	300	10.0 ml	22.9 ml	2.2 ml
OR000151_087_PRC008 (Cu _{0.5} Mo _{0.25} Ag _{0.25})	600	11.9 ml	13.6 ml	6.0 ml
OR000151_087_PRC009 (Cu _{0.2} Mo _{0.55} Ag _{0.25})	400	4.0 ml	25.3 ml	5.0 ml
OR000151_087_PRC010 (Cu _{0.2} Mo _{0.2} Ag _{0.6})	400	4.4 ml	10.0 ml	13.1 ml
OR000151_087_PRC011 (Cu _{0.375} Mo _{0.375} Ag _{0.25})	300	8.3 ml	19.0 ml	5.5 ml
OR000151_087_PRC012 (Cu _{0.25} Mo _{0.65} Ag _{0.1})	350	5.0 ml	29.7 ml	2.0 ml
OR000151_087_PRC013 (Cu _{0.6} Mo _{0.25} Ag _{0.15})	300	15.7 ml	15.0 ml	2.6 ml
OR000151_087_PRC014 (Cu _{0.1} Mo _{0.4} Ag _{0.5})	400	2.0 ml	18.5 ml	10.1 ml
OR000151_087_PRC015 (Cu _{0.4} Mo _{0.1} Ag _{0.5})	600	9.6 ml	5.5 ml	12.0 ml
OR000151_087_PRC016 (Cu _{0.368} Mo _{0.579} Ag _{0.053})	350	7.7 ml	27.9 ml	1.1 ml

A. Synthese

OR000151_087_PRC017 (Cu _{0.333} Mo _{0.556} Ag _{0.111})	400	7.0 ml	26.6 ml	2.3 ml
OR000151_087_PRC018 (Cu _{0.294} Mo _{0.529} Ag _{0.176})	400	6.1 ml	25.2 ml	3.7 ml

B. Pulverdiffraktometrische Ergebnisse kupfermolybdänhaltiger Oxide

Die folgende Tabelle zeigt die in der pulverdiffraktometrischen Analyse identifizierten Phasen vor dem Einbau in den Reaktor und nach dem Ausbau. Die Ergänzungen "-" (Grundstruktur noch erkennbar) und "-" (Grundstruktur kaum noch erkennbar) geben dabei Auskunft über die Qualität der Grundstruktur.

Bezeichnung	Zusammensetzung	Phasenzusammensetzung (XRD)	JCPDS
CAL040-1	$\text{Cu}_{0,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_x$	MoO_3	05-0508 (*)
		(-) CuMoO_4	73-0488 (C)
CAL041-1	$\text{Cu}_{0,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_x$	MoO_3	05-0508 (*)
		(-) CuMoO_4	73-0488 (C)
CAL042-1	$\text{Cu}_{0,3}\text{Mo}_{0,7}\text{O}_x$	Textur	
		MoO_3	05-0508 (*)
		CuMoO_4	47-0511 (I)
		(-) $\text{HMo}_{5,35}\text{O}_{15,75}(\text{OH})_{1,6} \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$	47-0872 (*)
CAL043-1	$\text{Cu}_{0,4}\text{Mo}_{0,6}\text{O}_x$	Textur	
		MoO_3	05-0508 (*)
		CuMoO_4	47-0511 (I)
		(-) $\text{HMo}_{5,35}\text{O}_{15,75}(\text{OH})_{1,6} \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$	47-0872 (*)
CAL044-1	$\text{Cu}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_x$	CuMoO_4	47-0511 (C)
		CuMoO_4	73-0488 (C)
CAL045-1	$\text{Cu}_{0,6}\text{Mo}_{0,4}\text{O}_x$	$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	70-2493 (C)
		CuMoO_4	85-1529 (C)
		(-) MoO_3	85-2405 (C)
		Textur	
		CuMoO_4	73-0488 (C)
CAL046-1	$\text{Cu}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_x$	$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	70-2493 (C)
		CuMoO_4	85-1529 (C)
		(-) MoO_3	85-2405 (C)
		Textur	
		CuMoO_4	73-0488 (C)
CAL047-1	$\text{Cu}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_x$	$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	70-2493 (C)
		Cu	85-1326 (C)
		CuMoO_4	85-1529 (C)
		CuMoO_4	73-0488 (C)

B. Pulverdiffraktometrische Ergebnisse kupfermolybdänhaltiger Oxide

		CuO	74-1021 (C)
		Cu ₂ O	75-1531 (C)
		(-)MoO ₃	85-2405 (C)
		Textur	
CAL048-1	Cu _{0.9} Mo _{0.1} O _x	CuMoO ₄	73-0488 (C)
		Cu ₃ Mo ₂ O ₉	70-2493 (C)
		Cu	85-1326 (C)
		CuO	45-0937 (*)
		CuMoO ₄	85-1529 (C)
		CuO	74-1021 (C)
		Cu ₂ O	75-1531 (C)
		(-)MoO ₃	85-2405 (C)
		Textur	
<hr/>			
CAL005	Cu _{0.58} Mo _{0.17} Nb _{0.25}	CuO	45-0937 (*)
CAL005-1	Cu _{0.58} Mo _{0.17} Nb _{0.25}	Cu	70-2493 (C)
		CuO	45-0937 (*)
		Cu ₂ O	75-1531 (C)
CAL009	Cu _{0.25} Mo _{0.17} Nb _{0.58}	MoO ₃	05-0508 (*)
		(-) CuO	45-0937 (*)
CAL009-1	Cu _{0.25} Mo _{0.17} Nb _{0.58}	unbekannte Phase	
CAL015	Cu _{0.33} Mo _{0.33} Nb _{0.33}	MoO ₃	05-0508 (*)
		(-) CuO	45-0937 (*)
CAL015-1	Cu _{0.33} Mo _{0.33} Nb _{0.33}	unbekannte Phase	
		Textur	
CAL020	Cu _{0.33} Mo _{0.5} Nb _{0.17}	unbekannte Phase	
CAL020-1	Cu _{0.33} Mo _{0.5} Nb _{0.17}	unbekannte Phase	
		Textur	
P3700_025_	CAL023	Cu _{0.08} Mo _{0.5} Nb _{0.42}	MoO ₃ 05-0508 (*)
		(-) CuO	45-0937 (*)
	CAL023-1	Cu _{0.08} Mo _{0.5} Nb _{0.42}	(-) MoO ₃ 05-0508 (*)
	CAL027	Cu _{0.08} Mo _{0.83} Nb _{0.08}	MoO ₃ 05-0508 (*)
		CuO	45-0937 (*)
	CAL027-1	Cu _{0.08} Mo _{0.83} Nb _{0.08}	MoO ₃ 05-0508 (*)
		Textur	
	CAL028	Cu _{0.83} Mo _{0.08} Nb _{0.08}	MoO ₃ 05-0508 (*)
		(-) Cu ₃ Mo ₂ O ₉	70-2493 (C)
	CAL028-1	Cu _{0.83} Mo _{0.08} Nb _{0.08}	Cu 70-2493 (C)

		CuO	45-0937 (*)
		Cu ₂ O	75-1531 (C)
CAL033	Cu _{0.08} Mo _{0.08} Nb _{0.83}	MoO ₃	05-0508 (*)
		(-) CuO	45-0937 (*)
CAL033-1	Cu _{0.08} Mo _{0.08} Nb _{0.83}	unbekannte Phase	
		Textur	

P3700_029_	_CAL001	Cu _{0.1} Mo _{0.1} W _{0.8}	WO ₃	83-0950 (C)
	CAL001-1	Cu _{0.1} Mo _{0.1} W _{0.8}	WO ₃	83-0950 (C)
			Cu(WO ₄)	88-0269 (C)
	CAL002	Cu _{0.8} Mo _{0.1} W _{0.1}	CuO	45-0937 (*)
			Cu ₃ Mo ₂ O ₉	70-2493 (C)
	CAL002-1	Cu _{0.8} Mo _{0.1} W _{0.1}	Cu	85-1326 (C)
			Cu ₆ Mo ₅ O ₁₈	84-0842 (C)
			Cu(WO ₄)	88-0269 (C)
			Textur	
	CAL003	Cu _{0.1} Mo _{0.8} W _{0.1}	MoO ₃	05-0508 (*)
	CAL003-1	Cu _{0.1} Mo _{0.8} W _{0.1}	MoO ₃	05-0508 (*)
			CuMoO ₄	47-0511 (I)
			Mo _{0.5} W _{0.5} O ₃ /Mo _{1-x} W _x O ₃	28-0667 (N)
			Textur	
	CAL004	Cu _{0.3} Mo _{0.3} W _{0.4}	(-) CuMoO ₄	73-0488 (C)
			WO ₃	83-0950 (C)
	CAL004-1	Cu _{0.3} Mo _{0.3} W _{0.4}	CuMoO ₄	77-0699 (C)
			WO ₃	83-0950 (C)
			unbekannte Struktur	
	CAL005	Cu _{0.5} Mo _{0.1} W _{0.4}	WO ₃	83-0950 (C)
		CuMoO ₄	85-1529 (C)	
CAL005-1	Cu _{0.5} Mo _{0.1} W _{0.4}	WO ₃	83-0950 (C)	
		Cu(WO ₄)	88-0269 (C)	
		Textur		
CAL006	Cu _{0.1} Mo _{0.5} W _{0.4}	MoO ₃	05-0508 (*)	
		WO ₃	83-0950 (C)	
CAL006-1	Cu _{0.1} Mo _{0.5} W _{0.4}	MoO ₃	05-0508 (*)	
		Cu(WO ₄)	88-0269 (C)	
		Textur		
CAL007	Cu _{0.45} Mo _{0.45} W _{0.1}	CuMoO ₄	73-0488 (C)	
CAL007-1	Cu _{0.45} Mo _{0.45} W _{0.1}	CuMoO ₄	77-0699 (C)	

B. Pulverdiffraktometrische Ergebnisse kupfermolybdänhaltiger Oxide

		$\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_3/\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$	28-0667 (N)
CAL008	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{W}_{0.25}$	CuMoO_4	73-0488 (C)
CAL008-1	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{W}_{0.25}$	CuMoO_4	77-0699 (C)
		$\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	24-0056 (C)
		Textur	
CAL009	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.55}\text{W}_{0.25}$	amorph	
CAL009-1	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.55}\text{W}_{0.25}$	CuMoO_4	73-0488 (C)
	M	oO_3	05-0508 (*)
		WO_3	83-0950 (C)
CAL010	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{W}_{0.6}$	amorph	
CAL010	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{W}_{0.6}$	CuMoO_4	77-0699 (C)
		WO_3	83-0950 (C)
		$\text{Cu}(\text{WO}_4)$	88-0269 (C)
<hr/>			
		Bi_2O_3	76-2478 (C)
CAL001	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{Bi}_{0.8}$	Bi_2CuO_4	80-0996 (C)
CAL001-1	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{Bi}_{0.8}$	$\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$	49-0281 (I)
		$\text{Bi}_{38}\text{Mo}_7\text{O}_{78}$	38-0249 (*)
		Textur	
CAL002	$\text{Cu}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}$	CuO	74-1021 (C)
		Bi_2O_3	78-1793 (C)
CAL002-1	$\text{Cu}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}$	CuO	45-0937 (*)
		Bi_2MoO_6	84-0787 (C)
		Cu_2O	75-1531 (C)
		Textur	
CAL003	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{Bi}_{0.1}$	MoO_3	05-0508 (*)
		$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	78-2420 (A)
CAL003-1	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{Bi}_{0.1}$	MoO_3	05-0508 (*)
		$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	78-2420 (A)
		Textur	
CAL004	$\text{Cu}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}\text{Bi}_{0.4}$	Bi_2O_3	78-1793 (C)
CAL004-1	$\text{Cu}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}\text{Bi}_{0.4}$	(-) $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	70-2493 (C)
		Bi_2MoO_6	84-0787 (C)
		Cu_2O	75-1531 (C)
CAL005	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Bi}_{0.4}$	Bi_2O_3	76-2478 (C)
CAL005-1	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Bi}_{0.4}$	CuO	45-0937 (*)
		$\text{BiO}_{1.5}$	78-0736 (C)
CAL006	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{Bi}_{0.4}$	$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	78-2420 (A)

P3700_030_

CAL006-1	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{Bi}_{0.4}$	$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ Bi_2MoO_6	78-2420 (A) 84-0787 (C)
CAL007	$\text{Cu}_{0.45}\text{Mo}_{0.45}\text{Bi}_{0.1}$	CuMoO_4 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	73-0488 (C) 78-2420 (A)
CAL007-1	$\text{Cu}_{0.45}\text{Mo}_{0.45}$	n.b.	
CAL008	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{Bi}_{0.25}$	Bi_2O_3	78-1793 (C)
CAL008-1	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{Bi}_{0.25}$	(-) $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ Bi_2MoO_6 Cu_2O	70-2493 (C) 84-0787 (C) 75-1531 (C)
CAL009	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.55}\text{Bi}_{0.25}$	$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	78-2420 (A)
CAL009-1	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.55}\text{Bi}_{0.25}$	$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (-) Bi_2MoO_6	78-2420 (A) 84-0787 (C)
CAL010	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Bi}_{0.6}$	(-) Bi_2O_3	76-2478 (C)
CAL010-1	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Bi}_{0.6}$	Bi_2MoO_6 CuO	84-0787 (C) 74-1021 (C)

P3700_031_

CAL001	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.8}$	$\text{V}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ CuV_2O_6	28-1433 (N) 45-1054 (*)
CAL001-1	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.8}$	unbekannte Phase Textur	
CAL002	$\text{Cu}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.1}$	CuO CuV_2O_6	45-0937 (*) 45-1054 (*)
CAL002-2	$\text{Cu}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.1}$	unbekannte Phase	
CAL003	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.1}$	$(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Mo}_{14}\text{O}_{42}$	26-0079 (I)
CAL003-1	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.1}$	unbekannte Phase Textur	
CAL004	$\text{Cu}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}\text{V}_{0.4}$	CuV_2O_6 $\text{Cu}_{1.3}\text{V}_9\text{O}_{22}$ $\text{Cu}_{0.95}\text{V}_2\text{O}_5$	45-1054 (*) 46-0362 (I) 18-0463 (Q)
CAL004-1	$\text{Cu}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}\text{V}_{0.4}$	unbekannte Phase Textur	
CAL005	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.4}$	CuO CuV_2O_6 $\text{Cu}_{0.95}\text{V}_2\text{O}_5$	45-0937 (*) 45-1054 (*) 18-0463 (Q)
CAL005-1	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.4}$	unbekannte Phase Textur	
CAL006	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{V}_{0.4}$	(-) CuMoO_4	77-0699 (C)
CAL006-1	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{V}_{0.4}$	unbekannte Phase	

B. Pulverdiffraktometrische Ergebnisse kupfermolybdänhaltiger Oxide

		Textur	
CAL007	$\text{Cu}_{0.45}\text{Mo}_{0.45}\text{V}_{0.1}$	CuMoO_4	73-0488 (C)
CAL007-1	$\text{Cu}_{0.45}\text{Mo}_{0.45}\text{V}_{0.1}$	unbekannte Phase	
		Textur	
CAL008	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{V}_{0.25}$	CuO	45-0937 (*)
		$(\text{V}_{0.12}\text{Mo}_{0.88})\text{O}_{2.94}$	81-2414 (C)
CAL008-1	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{V}_{0.25}$	unbekannte Phase	
		Textur	
CAL009	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.55}\text{V}_{0.25}$	amorph	
CAL009-1	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.55}\text{V}_{0.25}$	unbekannte Phase	
		Textur	
CAL010	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{V}_{0.6}$	amorph	
CAL010-1	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{V}_{0.6}$	unbekannte Phase	
		Textur	

CAL001	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}$	CuO	45-0937 (*)
CAL001-1	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}$	Fe_2O_3	87-1166 (C)
CAL002	$\text{Cu}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}$	amorph	
CAL002-1	$\text{Cu}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}$	CuO	45-0937 (*)
		Cu_2O	75-1531 (C)
		$\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$	84-0842 (C)
CAL003	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}$	MoO_3	05-0508 (*)
CAL003-1	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}$	(-) MoO_2	76-1807 (C)
		(-) Cu_2O	75-1531 (C)
		(-) $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$	84-0842 (C)
CAL004	$\text{Cu}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}$	amorph	
CAL004-1	$\text{Cu}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}$	MoO_3	05-0508 (*)
CAL005	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.4}$	(-) CuO	45-0937 (*)
CAL005-1	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.4}$	CuO	45-0937 (*)
		(-) Cu_2O	75-1531 (C)
		(-) $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$	84-0842 (C)
CAL006	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{Fe}_{0.4}$	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	83-1701 (C)
CAL006-1	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{Fe}_{0.4}$	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	83-1701 (C)
CAL007	$\text{Cu}_{0.45}\text{Mo}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}$	$\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	24-0056 (C)
CAL007-1	$\text{Cu}_{0.45}\text{Mo}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}$	$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	70-2493 (C)
CAL008	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}$	(-) CuO	74-1021 (C)
		amorph	
CAL008-1	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}$	(-) CuMoO_4	73-0488 (C)

P3700_034_

		CuO	45-0937 (*)
		(-) Cu ₂ O	75-1531 (C)
		(-) Cu ₆ Mo ₅ O ₁₈	84-0842 (C)
CAL009	Cu _{0.2} Mo _{0.55} Fe _{0.25}	Fe ₂ (MoO ₄) ₃	83-1701 (C)
CAL009-1	Cu _{0.2} Mo _{0.55} Fe _{0.25}	Fe ₂ (-) Cu	85-1326 (C)
		(-) CuO	45-0937 (*)
		(-) Cu ₂ O	75-1531 (C)
		(-) Cu ₆ Mo ₅ O ₁₈	84-0842 (C)
CAL010	Cu _{0.2} Mo _{0.2} Fe _{0.6}	amorph	
CAL010-1	Cu _{0.2} Mo _{0.2} Fe _{0.6}	Fe ₂ (MoO ₄) ₃	83-1701 (C)

OR000151_072_

CAL002	Cu _{0.8} Mo _{0.1} Sb _{0.1}	CuO	45-0937 (*)
		Cu ₂ O	75-1531 (C)
		CuSb ₂ O ₆	85-2404 (C)
CAL002-1	Cu _{0.8} Mo _{0.1} Sb _{0.1}	CuO	45-0937 (*)
		Cu ₃ Mo ₂ O ₉	70-2493 (C)
		NH ₄ NO ₃	47-0867 (*)
		Textur	
CAL003	Cu _{0.1} Mo _{0.8} Sb _{0.1}	MoO ₃	05-0508 (*)
		CuO	45-0937 (*)
		(-) CuMoO ₄	73-0488 (C)
CAL003-1	Cu _{0.1} Mo _{0.8} Sb _{0.1}	CuMoO ₄	77-0699 (C)
		MoO ₃	05-0508 (*)
		(-) MoO ₂	76-1807 (*)
		Sb ₂ Mo ₁₀ O ₃₁	70-2321 (C)
		Textur	
CAL004	Cu _{0.3} Mo _{0.3} Sb _{0.4}	CuMoO ₄	73-0488 (C)
		(-) Sb ₂ O ₄	75-1566 (C)
		(-) Sb ₂ O ₃	11-0691 (D)
		Sb ₂ O ₄	71-0143 (C)
CAL004-1	Cu _{0.3} Mo _{0.3} Sb _{0.4}	CuMoO ₄	77-0699 (C)
		(-) HMo _{5.35} O _{15.75} (OH) _{1.6} ·1.7H ₂ O	47-0872 (*)
		CuSb ₂ O ₆	85-2404 (C)
		(-) Sb ₂ O ₄	71-0143 (C)
		Textur	
CAL005	Cu _{0.5} Mo _{0.1} Sb _{0.4}	(-) (NH ₄) ₂ O·Mo ₁₄ O ₄₂	26-0079 (I)
		(-) Sb ₂ O ₄	71-0143 (C)
		unbekannte Phase	

B. Pulverdiffraktometrische Ergebnisse kupfermolybdänhaltiger Oxide

OR000151_072_	CAL005-1	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Sb}_{0.4}$	(-) $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$	84-0842 (C)
			Sb_2O_4	75-1566 (C)
			(-) $\text{HMo}_{5.35}\text{O}_{15.75}(\text{OH})_{1.6} \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$	47-0872 (*)
			CuSb_2O_6	85-2404 (C)
			(-) Sb_2O_4	71-0143 (C)
			Textur	
	CAL006	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{Sb}_{0.4}$	MoO_3	05-0508 (*)
			CuSb_2O_6	85-2404 (C)
			Sb_2O_4	71-0143 (C)
	CAL006-1	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{Sb}_{0.4}$	CuMoO_4	77-0699 (C)
		MoO_3	05-0508 (*)	
			(-) Sb_2O_4	71-0143 (C)
			$\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$	70-2321 (C)
			Textur	
	CAL007	$\text{Cu}_{0.45}\text{Mo}_{0.45}\text{Sb}_{0.1}$	CuMoO_4	73-0488 (C)
		MoO_3	05-0508 (*)	
		$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	70-2493 (C)	
CAL007-1	$\text{Cu}_{0.45}\text{Mo}_{0.45}\text{Sb}_{0.1}$	CuMoO_4	77-0699 (C)	
		CuMoO_4	73-0488 (C)	
		$\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$	84-0842 (C)	
		Sb_2O_4	75-1566 (C)	
		Textur		
CAL008	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}$	(-) CuMoO_4	77-0699 (C)	
		CuO	45-0937 (*)	
		$\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	39-0363 (I)	
CAL008-1	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}$	(-) $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Mo}_{14}\text{O}_{42}$	26-0079 (I)	
		MoO_3	05-0508 (*)	
		Cu	85-1326 (C)	
		$\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$	40-0865 (*)	
		(-) Sb_2O_4	75-1566 (C)	
		CuMoO_4	73-0488 (C)	
		Textur		
CAL009	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.55}\text{Sb}_{0.25}$	CuSb_2O_6	85-2404 (C)	
		Sb_2O_4	71-0143 (C)	
CAL009-1	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.55}\text{Sb}_{0.25}$	CuMoO_4	77-0699 (C)	
		MoO_3	05-0508 (*)	
		(-) Sb_2O_4	71-0143 (C)	
		$\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$	70-2321 (C)	
		Textur		

CAL010	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Sb}_{0.6}$	CuMoO_4 MoO_3 CuO	73-0488 (C) 05-0508 (*) 45-0937 (*)
CAL010-1	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Sb}_{0.6}$	MoO_3 (-) H_2MoO_5 (-) $\text{Sb}_3\text{O}_6(\text{OH})$ $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ (-) $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_8\text{O}_{27}(\text{H}_2\text{O})_4$	05-0508 (*) 41-0359 (I) 74-0130 (C) 70-2321 (C) 70-0957 (C)

CAL002	$\text{Cu}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}\text{P}_{0.1}$	CuO $\text{Cu}_3(\text{Mo}_2\text{O}_9)$	45-0937 (*) 87-0455 (C)
CAL002-1	$\text{Cu}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}\text{P}_{0.1}$	CuMoO_4 CuO Cu_2O Textur	73-0488 (C) 45-0937 (*) 75-1531 (C)
CAL003	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{P}_{0.1}$	MoO_3	85-2405 (C)
CAL003-1	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{P}_{0.1}$	MoO_3 Textur	05-0508 (*)
CAL004	$\text{Cu}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}\text{P}_{0.4}$	$(\text{NH}_4)_{2.6}(\text{H}_3\text{O})_{0.4}(\text{PO}_4\text{Mo}_{12}\text{O}_{36})$	70-0129 (C)
CAL004-1	$\text{Cu}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}\text{P}_{0.4}$	MoO_3 Textur	05-0508 (*)
CAL005	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}\text{P}_{0.4}$	CuO	45-0937 (*)
CAL005-1	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}\text{P}_{0.4}$	CuMoO_4 Cu_2O Textur	73-0488 (C) 75-1531 (C)
CAL006	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{P}_{0.4}$	MoO_3	85-2405 (C)
CAL006-1	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{P}_{0.4}$	MoO_3	05-0508 (*)
CAL007	$\text{Cu}_{0.45}\text{Mo}_{0.45}\text{P}_{0.1}$	CuMoO_4	73-0488 (C)
CAL007-1	$\text{Cu}_{0.45}\text{Mo}_{0.45}\text{P}_{0.1}$	CuMoO_4 MoO_3	73-0488 (C) 05-0508 (C)
CAL008	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{P}_{0.25}$	CuMoO_4	85-1530 (C)
CAL008-1	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{P}_{0.25}$	CuMoO_4 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ Textur	73-0488 (C) 70-2493 (C)
CAL009	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.55}\text{P}_{0.25}$	$(\text{NH}_4)_{2.6}(\text{H}_3\text{O})_{0.4}(\text{PO}_4\text{Mo}_{12}\text{O}_{36})$	70-0129 (C)
CAL009-1	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.55}\text{P}_{0.25}$	MoO_3	05-0508 (*)

OR000151_073_

B. Pulverdiffraktometrische Ergebnisse kupfermolybdänhaltiger Oxide

OR000151_087_	CAL001	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{Ag}_{0.8}$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{MoO}_3$ Ag AgNO ₃ Textur	08-0473 (I) 87-0717 (C) 84-0713 (C)
	CAL001-1	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{Ag}_{0.8}$	CuMoO_4 (-) $\text{Ag}_2\text{MoO}_4 / \text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{MoO}_3$ Ag (-) H_2MoO_5 Textur	77-0699 (C) 08-0473 (I) 87-0717 (C) 41-0359 (I)
	CAL002	$\text{Cu}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}\text{Ag}_{0.1}$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{MoO}_3$ (-) Ag CuO (-) $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ Textur	08-0473 (I) 87-0717 (C) 45-0937 (*) 70-2493 (C)
	CAL002-1	$\text{Cu}_{0.8}\text{Mo}_{0.1}\text{Ag}_{0.1}$	CuO Cu_2O $\text{Cu}_3(\text{Mo}_2\text{O}_9)$ Ag	45-0937 (*) 75-1531 (C) 87-0455 (C) 87-0717 (C)
	CAL003	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}$	CuMoO_4 MoO_3	73-0488 (C) 05-0508 (*)
	CAL003-1	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}$	CuO MoO_3 Ag Textur	45-0937 (*) 05-0508 (*) 87-0717 (C)
	CAL004	$\text{Cu}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}\text{Ag}_{0.4}$	$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{MoO}_3$ Textur	87-0455 (C) 08-0473 (I)
	CAL004-1	$\text{Cu}_{0.3}\text{Mo}_{0.3}\text{Ag}_{0.4}$	CuO MoO_3 (-) $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ Ag Textur	45-0937 (*) 05-0508 (*) 84-0842 (C) 87-0717 (C)
	CAL005	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Ag}_{0.4}$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{MoO}_3$ Ag CuO	08-0473 (I) 87-0717 (C) 48-1548 (*)
	CAL005-1	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Ag}_{0.4}$	CuO $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{MoO}_3$	45-0937 (*) 70-2493 (C) 08-0473 (I)

OR000151_087_

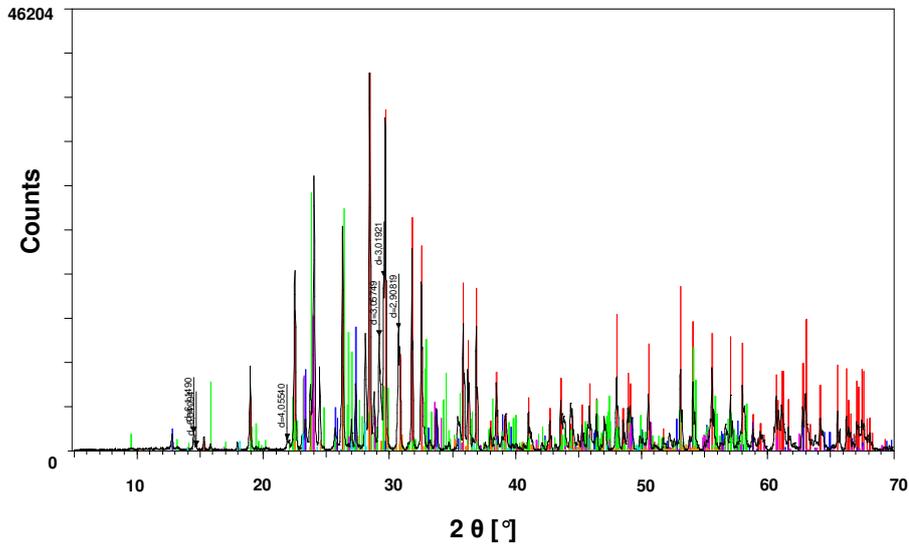
		Ag	87-0717 (C)
		Textur	
CAL006	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{Ag}_{0.4}$	CuMoO_4	85-1530 (C)
		$\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	75-1505 (C)
CAL006-1	$\text{Cu}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{Ag}_{0.4}$	CuMoO_4	77-0699 (C)
		MoO_3	05-0508 (*)
		$\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{MoO}_3$	08-0473 (I)
		Ag	87-0717 (C)
		Textur	
CAL007	$\text{Cu}_{0.45}\text{Mo}_{0.45}\text{Ag}_{0.1}$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{MoO}_3$	08-0473 (I)
		$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	70-2493 (C)
		CuMoO_4	73-0488 (C)
		Textur	
CAL007-1	$\text{Cu}_{0.45}\text{Mo}_{0.45}\text{Ag}_{0.1}$	CuO	45-0937 (*)
		Ag	87-0717 (C)
		Textur	
CAL008	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{Ag}_{0.25}$	$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	87-0455 (C)
		$\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{MoO}_3$	08-0473 (I)
		CuO	48-1548 (*)
		Textur	
CAL008-1	$\text{Cu}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{Ag}_{0.25}$	CuO	45-0937 (*)
		$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	70-2493 (C)
		$\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{MoO}_3$	08-0473 (I)
		Ag	87-0717 (C)
		Textur	
CAL009	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.55}\text{Ag}_{0.25}$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{MoO}_3$	08-0473 (I)
		CuMoO_4	73-0488 (C)
		$\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	75-1505 (C)
		$\text{Ag}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	21-1342 (N)
CAL009-1	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.55}\text{Ag}_{0.25}$	CuO	45-0937 (*)
		MoO_3	05-0508 (*)
		Ag	87-0717 (C)
		Textur	
CAL010	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ag}_{0.6}$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{MoO}_3$	08-0473 (I)
		Ag	87-0717 (C)
		CuO	45-0937 (*)
CAL010-1	$\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ag}_{0.6}$	CuO	45-0937 (*)
		Ag	87-0717 (C)
		(-) Cu_4O_3	33-0480 (D)

B. Pulverdiffraktometrische Ergebnisse kupfermolybdänhaltiger Oxide

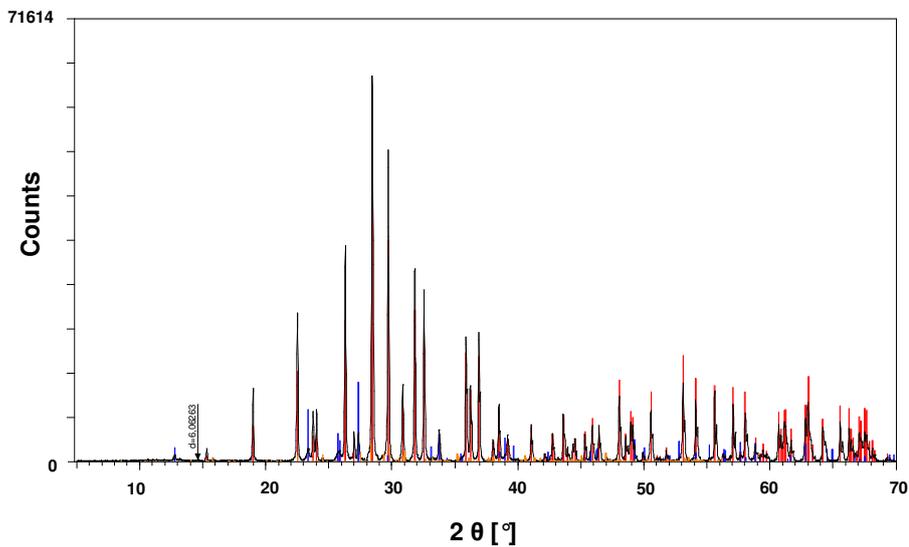
		Textur	
	CAL011	Cu _{0.375} Mo _{0.375} Ag _{0.25}	Cu ₃ Mo ₂ O ₉ 70-2493 (C) Ag ₂ MoO ₄ /Ag ₂ O·MoO ₃ 08-0473 (I)
		Textur	
	CAL011-1	Cu _{0.375} Mo _{0.375} Ag _{0.25}	CuO 45-0937 (*) Cu ₃ Mo ₂ O ₉ 70-2493 (C) Ag 87-0717 (C)
		Textur	
	CAL012	Cu _{0.25} Mo _{0.65} Ag _{0.1}	CuMoO ₄ 73-0488 (C) MoO ₃ 05-0508 (*) Ag ₂ Mo ₄ O ₁₃ 21-1342 (N)
		Textur	
	CAL012-1	Cu _{0.25} Mo _{0.65} Ag _{0.1}	CuO 45-0937 (*) MoO ₃ 05-0508 (*) Ag 87-0717 (C)
		Textur	
	CAL013	Cu _{0.6} Mo _{0.25} Ag _{0.15}	Ag ₂ MoO ₄ /Ag ₂ O·MoO ₃ 08-0473 (I) CuO 45-0937 (*) Cu ₃ Mo ₂ O ₉ 70-2493 (C)
OR000151_087_		Textur	
	CAL013-1	Cu _{0.6} Mo _{0.25} Ag _{0.15}	Cu ₃ Mo ₂ O ₉ 70-2493 (C) Ag 87-0717 (C) CuO 48-1548 (*)
		Textur	
	CAL014	Cu _{0.1} Mo _{0.4} Ag _{0.5}	(-) Cu ₃ Mo ₂ O ₉ 87-0455 (C) Ag ₂ MoO ₄ /Ag ₂ O·MoO ₃ 08-0473 (I) Ag ₂ Mo ₂ O ₇ 75-1505 (C)
		Textur	
	CAL014-1	Cu _{0.1} Mo _{0.4} Ag _{0.5}	CuO 45-0937 (*) MoO ₃ 05-0508 (*) Ag 87-0717 (C) (-) Cu ₄ O ₃ 33-0480 (D)
		Textur	
	CAL015	Cu _{0.4} Mo _{0.1} Ag _{0.5}	Ag ₂ MoO ₄ /Ag ₂ O·MoO ₃ 08-0473 (I) Ag 87-0717 (C) CuO 48-1548 (*)
		Textur	
	CAL015-1	Cu _{0.4} Mo _{0.1} Ag _{0.5}	CuO 45-0937 (*) Cu ₃ Mo ₂ O ₉ 70-2493 (C) Ag ₂ MoO ₄ /Ag ₂ O·MoO ₃ 08-0473 (I) Ag 87-0717 (C)
		Textur	

CAL016	$\text{Cu}_{0.368}\text{Mo}_{0.579}\text{Ag}_{0.053}$	CuMoO_4 05-0508 (*)	73-0488 (C)
	MoO_3		
CAL016-1	$\text{Cu}_{0.368}\text{Mo}_{0.579}\text{Ag}_{0.053}$	CuO MoO_3 Ag Textur	45-0937 (*) 05-0508 (*) 87-0717 (C)
CAL017	$\text{Cu}_{0.333}\text{Mo}_{0.556}\text{Ag}_{0.111}$	CuMoO_4 MoO_3 $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{MoO}_3$ $\text{Ag}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	73-0488 (C) 05-0508 (*) 08-0473 (I) 21-1342 (N)
CAL017-1	$\text{Cu}_{0.333}\text{Mo}_{0.556}\text{Ag}_{0.111}$	CuO MoO_3 Ag Textur	45-0937 (*) 05-0508 (*) 87-0717 (C)
CAL018	$\text{Cu}_{0.294}\text{Mo}_{0.529}\text{Ag}_{0.176}$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{MoO}_3$ CuMoO_4 $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ $\text{Ag}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	08-0473 (I) 73-0488 (C) 75-1505 (C) 21-1342 (N)
CAL018-1	$\text{Cu}_{0.294}\text{Mo}_{0.529}\text{Ag}_{0.176}$	CuO MoO_3 Ag Textur	45-0937 (*) 05-0508 (*) 87-0717 (C)

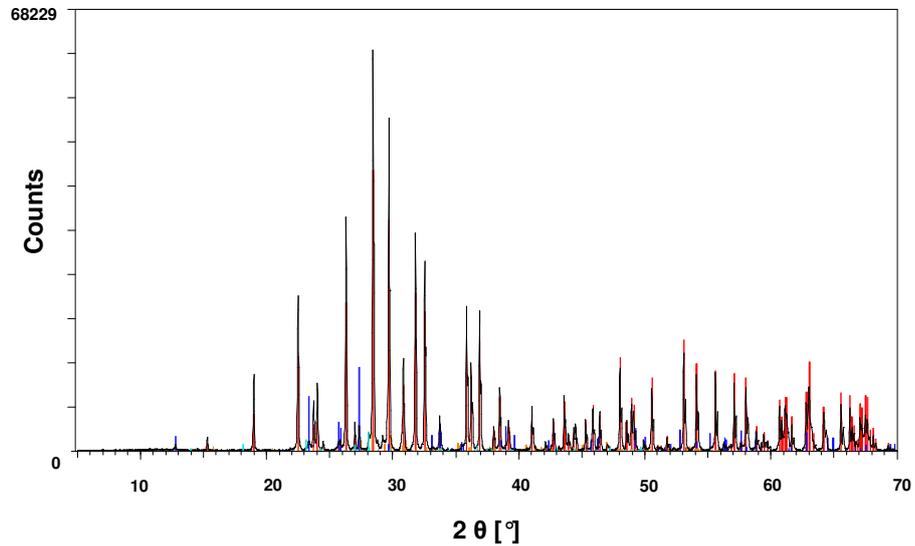
C. Pulverdiffraktogramme der ausgebauten Kupfermolybdate nach den Test im Reaktor



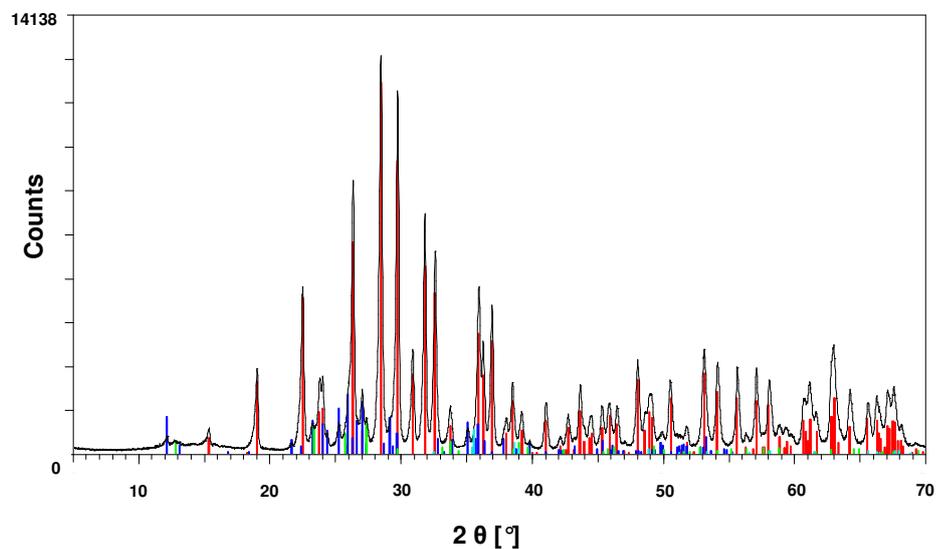
(a) P3700_019_CAL001-1; rot = CuMoO_4 ICDD: 01-077-0699 (*); blau = CuMoO_4 ICDD: 01-076-1003 (*); grün = CuMoO_4 ICDD: 01-073-0488 (*); pink = MoO_3 ICDD: 01-080-0347 (*); orange = $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ ICDD: 01-084-1106 (*); türkis = MoO_3 ICDD: 00-054-1013 (*)



(b) P3700_019_CAL004-1; rot = CuMoO_4 ICDD: 01-077-0699 (*); blau = MoO_3 ICDD: 01-076-1003 (C); blau = MoO_3 ICDD: 01-076-1003 (*); orange = $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ ICDD: 01-084-1106 (*)



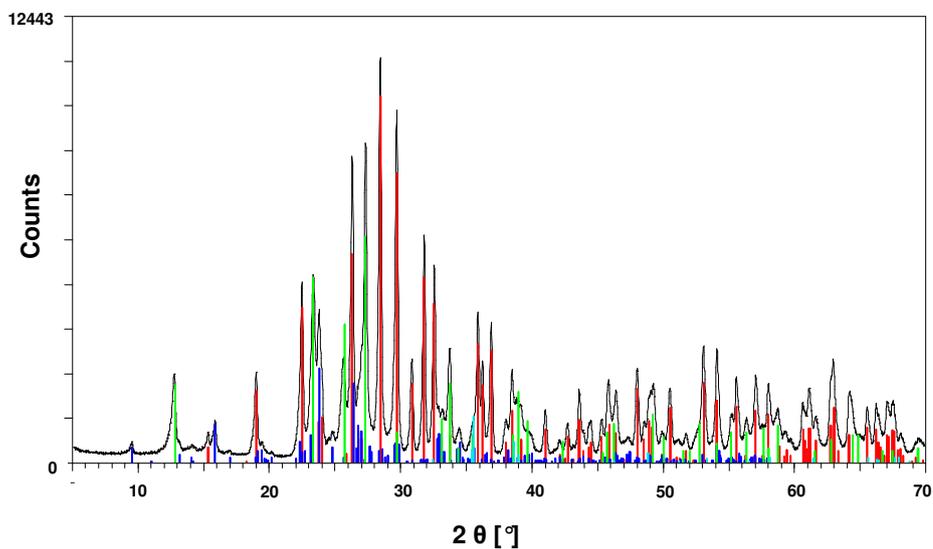
(c) P3700_019_CAL007-1; rot = CuMoO_4 ICDD: 01-077-0699 (*); blau = MoO_3 ICDD: 01-076-1003 (*); orange = $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ ICDD: 01-084-1106 (*); türkis = MoO_3 ICDD: 00-054-1013 (*)



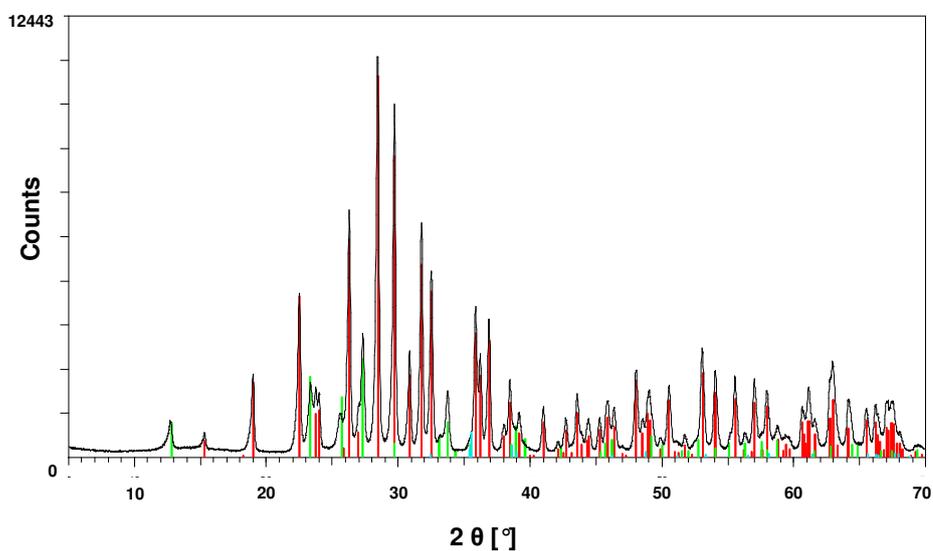
(d) OR000151_039_REF006-1; rot = CuMoO_4 ICDD: 01-077-0699 (*); blau = $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ICDD: 00-024-0055 (C); grün = MoO_3 ICDD: 00-005-0508 (*); türkis = CuO ICDD: 01-080-0076 (*)

Abbildung C.1.: Pulverdiffraktometrische Analysen der ausgebauten, über verschiedene Synthesemethoden hergestellten Aktivmassen CuMoO_4 P3700_019_CAL001, CAL004, CAL007 und OR000151_039_REF006 nach dem Test im Reaktor.

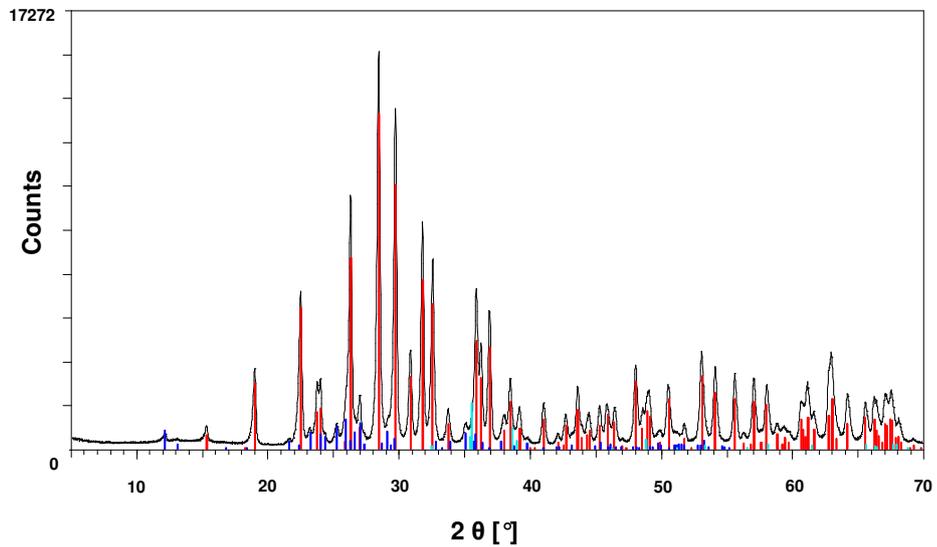
C. Pulverdiffraktogramme der ausgebauten Kupfermolybdate nach den Test im Reaktor



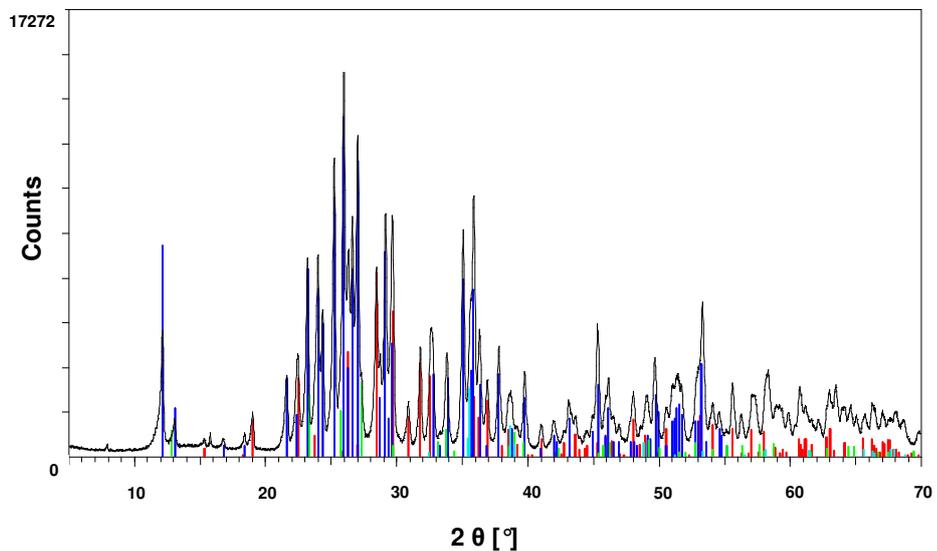
(a) OR000151_039_REF001-1; rot = CuMoO_4 ICDD: 01-077-0699 (*); blau = CuMoO_4 ICDD: 01-085-1530 (*); grün = MoO_3 ICDD: 00-005-0508 (*); türkis = CuO ICDD: 01-080-0076 (*)



(b) OR000151_039_REF003-1; rot = CuMoO_4 ICDD: 01-077-0699 (*); grün = MoO_3 ICDD: 00-005-0508 (*); türkis = CuO ICDD: 01-080-0076 (*)



(c) OR000151_039_REF004-1; rot = CuMoO_4 ICDD: 01-077-0699 (*); blau = $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ICDD: 00-024-0055 (C); türkis = CuO ICDD: 01-080-0076 (*)



(d) OR000151_039_REF005-1; rot = CuMoO_4 ICDD: 01-077-0699 (*); blau = $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ICDD: 00-024-0055 (C); grün = MoO_3 ICDD: 00-005-0508 (*); türkis = CuO ICDD: 01-080-0076 (*)

Abbildung C.2.: Diffraktogramme der ausgebauten, hydrothermal hergestellten Aktivmassen OR000151_039_REF001 + REF003-005.

D. Experimentelle Ergebnisse der heteropolysäurehaltigen Trägerkatalysatoren

Tabelle D.1.: Vergleich der maximal erzielten Selektivitäten an o-Tolylaldehyd und weiteren Wertprodukten bei Dotierung mit wolframhaltigen Heteropolysäuren und weiteren Metallen bei einem Umsatz größer 10 %. Angegeben werden jeweils die Selektivitäten und Wertproduktselektivitäten [%], der Umsatz [%] sowie die Reaktionsbedingungen unter Angabe der Feedzusammensetzung [Vol.%], der Belastung [h^{-1}] und der der Temperatur [$^{\circ}\text{C}$].

Imprägniermetall	Träger dotiert mit W12Si	Träger dotiert mit W12P
0.5 wt% Ag	6.3/4.4 (11.8; 0.5/17/10/2000/290)	4.9/35.7 (11.4; 0.5/13/5/2000/290)
0.5 wt% Bi	6.0/17.5 (12.6 3/13/5/2000/330)	3.4/74.7 (13.3; 0.5/7/10/2000/290)
0.5 wt% Co	3.6/61.6 (18.2; 0.5/13/10/2000/290)	1.5/79.8 (28.5; 0.5/17/0/2000/290)
0.5 wt% Cr	3.3/76.8 (16.3; 0.5/7/0/2000/290)	6.1/29.9 (13.2; 0.5/17/10/2000/290)
0.5 wt% Cs	4.3/25.4 (14.7; 0.5/17/5/2000/290)	5.9/5.7 (11.6; 3/13/5/2000/330)
0.5 wt% Cu	8.2/72.5 (10.6; 0.5/17/5/2000/250)	13.2/18.5 (13.3; 0.5/7/10/2000/290)
1.5 wt% Cu	10.4/81.1 (19.4; 0.5/7/5/2000/250)	12.1/86.8 (11.8; 0.5/7/5/2000/250)
3.0 wt% Cu	18.8/2.8 (10.7; 3/13/5/2000/310)	11.8/28.9 (27.8; 0.5/7/5/2000/290)
0.5 wt% Fe	8.6/61.2 (21.6.; 0.5/13/10/2000/290)	14.7/71.2 (27.5; 1/13/5/2000/310)
1.5 wt% Fe	13.3/84.7 (10.9; 0.5/7/5/2000/250)	18.2/50.1 (12.5; 2/13/5/2000/310)
3.0 wt% Fe	20.3/5.3 (10.5; 0.5/17/10/2000/250)	15.2/25.3 (12.8; 0.5/13/0/200/2900)
0.5 wt% Li	4.7/4.1 (10.9; 0.5/17/5/2000/290)	5.9/13.4 (11.8; 3/13/5/2000/330)
0.5 wt% Mn	2.6/78.4 (14.0; 0.5/13/0/2000/290)	4.8/36.8 (12.1; 0.5/13/5/2000/290)
0.001 wt% Pd	5.3/2.7 (14.3; 3/13/5/2000/330)	4.2/58.3 (11.5; 0.5/13/10/2000/290)
0.5 wt% Pd	0.2/5.9 (21.1; 3/7/5/2000/250)	0.1/0 (99.4; 0.5/13/10/2000/330)
0.5 wt% Sb	4.4/41.8 (14.7; 0.5/13/5/2000/290)	3.9/60.4 (11.7; 0.5/13/10/2000/290)
0.5 wt% Sn	2.2/29.3 (23.4; 0.5/7/0/2000/330)	2.7/48.9 (13.7; 0.5/17/0/200/2900)
0.5 wt% V	6.3/40.3 (16.5; 0.5/17/10/2000/290)	4.8/14.5 (22.4; 3/13/5/2000/330)
1.5 wt% V	6.3/40.3 (16.5; 0.5/17/10/2000/290)	11.6/1.6 (11.9; 0.5/17/10/2000/330)

S(o-TA/WP) (X; KW/O₂/H₂O/GHSV/T)

Tabelle D.2.: Übersicht über die durch Extrapolation erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten bei 15% bzw. 50% Umsatz bei konstanten Bedingungen (Bedingungen: 1 Vol.% o-Xylol, 13 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, variable Temperatur und GHSV) sowie die maximal erzielten Selektivitäten an o-Tolylaldehyd und die bei diesen Bedingungen erhaltenen Selektivitäten zu weiteren Wertprodukten bei einem Umsatz zwischen 10 und 30% für die mit $H_4Mo_{12}SiO_{40}$ und weiteren Metallen dotierten Träger. Angegeben werden jeweils die Selektivitäten und Wertproduktselektivitäten [%], der Umsatz [%] sowie die Reaktionsbedingungen unter Angabe der Feedzusammensetzung [Vol.%], der Belastung [h^{-1}] und der Temperatur [$^{\circ}C$].

Imprägniermetall	$S_{15}(o-TA)$ [%]	$S_{50}(o-TA)$ [%]	$S_{max}(o-TA)$ [%]
0.5 wt% Ag	19.9	z.i.	37.4/26.3 (18.3; 1/7/5/2000/330)
0.5 wt% Bi	17.9	7.5	27.1/0.8 (11.3; 1/13/5/2000/330)
0.5 wt% Co	14.8	z.i.	19.0/29.6 (14.8; 1/7/10/2000/330)
0.5 wt% Cr	16.4	6.7	14.8/52.6 (18.0; 3/13/5/2000/290)
0.5 wt% Cs	14.4	6.7	18.9/42.7 (10.2; 3/13/5/2000/290)
0.5 wt% Cu	27.9	20.7	34.7/10.4 (10.0; 2/13/5/4000/310)
1.5 wt% Cu	27.6	23.5	37.9/5.1 (10.5; 2.5/13/5/2500/310)
3.0 wt% Cu	25.3	21.4	33.3/5.3 (13.2; 1.5/13/5/3000/310)
0.5 wt% Fe	18.4	9.0	19.1/44.2 (17.7; 3/13/5/2000/290)
1.5 wt% Fe	16.8	9.2	16.1/44.6 (21.9; 3/13/5/2000/290)
3.0 wt% Fe	16.0	8.1	22.3/29.2 (11.3; 3/13/5/2000/290)
0.5 wt% Li	z.i.	z.i.	11.3/52.5 (10.2; 1/7/0/2000/330)
0.5 wt% Mn	15.2	z.i.	19.9/20.4 (13.7; 1.5/13/5/2000/290)
0.001 wt% Pd	15.2	5.6	14.5/8.5 (18.0; 1/7/10/2000/290)
0.01 wt% Pd	z.a.	2.0	6.6/9.5 (22.6; 1/7/10/2000/250)
0.5 wt% Pd	z.a.	z.a.	8.7/4.5 (15.5; 1/7/5/2000/250)
1.5 wt% Pd	z.a.	z.a.	1.2/0 (49.9; 1.5/7/10/2000/250)
0.5 wt% Sb	15.9	6.7	17.2/35.0 (10.2; 1.5/17/5/2000/250)
0.5 wt% Sn	11.2	6.0	15.8/39.3 (10.5; 3/13/5/2000/290)
0.5 wt% V	13.3	6.1	17.6/45.3 (14.5; 3/13/5/2000/290)
1.5 wt% V	18.6	6.6	20.5/37.8 (10.0; 1/17/5/2000/250)
3.0 wt% V	19.6	7.4	23.3/38.3 (10.2; 1/17/5/2000/250)

$S(o-TA/WP)$ (X; KW/O₂/H₂O/GHSV/T)

Tabelle D.3.: Übersicht über die durch Extrapolation erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten bei 15 % bzw. 50 % Umsatz bei konstanten Bedingungen (Bedingungen: 1 Vol.% o-Xylol, 13 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, variable Temperatur und GHSV) sowie die maximal erzielten Selektivitäten an o-Tolylaldehyd und die bei diesen Bedingungen erhaltenen Selektivitäten zu weiteren Wertprodukten bei einem Umsatz zwischen 10 und 30 % für die mit $H_3Mo_{12}PO_{40}$ und weiteren Metallen dotierten Träger. Angegeben werden jeweils die Selektivitäten und Wertproduktselektivitäten [%], der Umsatz [%] sowie die Reaktionsbedingungen unter Angabe der Feedzusammensetzung [Vol.%], der Belastung [h^{-1}] und der Temperatur [$^{\circ}C$].

Imprägnierelement	S ₁₅ (o-TA) [%]	S ₅₀ (o-TA) [%]	S _{max} (o-TA) [%]
0.5 wt% Ag	13.9	5.6	16.8/31.2 (10.1; 1/17/5/2000/250)
0.5 wt% Bi	12.0	4.6	13.3/70.7 (10.5; 1/7/10/2000/250)
0.5 wt% Co	13.8	5.9	9.4/59.4 (13.9; 1/17/10/2000/250)
0.5 wt% Cr	14.5	6.0	18.2/38.9 (10.2; 1/13/10/2000/250)
0.5 wt% Cs	12.6	4.8	16.8/23.3 (11.2; 1/17/5/2000/250)
0.5 wt% Cu	16.6	8.0	19.1/42.8 (10.7; 1/13/10/2000/250)
1.5 wt% Cu	20.9	14.4	27.5/26.0 (14.6; 1.5/13/5/3000/310)
3 wt% Cu	36.6	23.1	36.1/0.1 (14.3; 2/13/5/2500/310)
0.5 wt% Fe	13.4	5.6	14.8/49.4 (12.2; 1/13/5/2000/250)
1.5 wt% Fe	13.6	7.1	10.0/25.7 (25.1; 3/13/5/2000/290)
3 wt% Fe	19.2	12.4	20.6/21.0 (15.9; 1.5/13/5/2000/310)
0.5 wt% Li	16.0	6.6	14.9/59.9 (11.8; 1/7/10/2000/250)
0.5 wt% Mn	13.4	5.8	15.2/43.9 (11.4; 1/13/5/2000/250)
0.001 wt% Pd	13.6	5.2	12.1/58.6 (11.4; 1/17/10/2000/250)
0.01 wt% Pd	14.5	5.4	13.0/50.2 (11.4; 1/17/10/2000/250)
0.5 wt% Pd	z.i.	1.1	16.7/30.3 (11.2; 1/13/5/2000/250)
1.5 wt% Pd	14.5	5.4	10.7/30.0 (11.3; 1/13/5/2000/250)
0.5 wt% Sb	13.1	5.0	11.2/68.0 (12.9; 1/17/10/2000/250)
0.5 wt% Sn	12.8	5.2	15.8/28.8 (10.8; 1/17/5/2000/250)
0.5 wt% V	13.7	5.1	18.1/39.4 (10.5; 1/13/10/2000/250)
1.5 wt% V	13.3	5.3	9.5/47.7 (25.4; 1.5/7/5/2000/290)
3 wt% V	15.1	6.3	12.1/50.4 (21.7; 3/13/5/2000/290)

S(o-TA/WP) (X; KW/O₂/H₂O/GHSV/T)

E. Experimentelle Ergebnisse der imprägnierten Kupfermolybdate

Übersicht über die durch Extrapolation erzielten o-Tolylaldehydselektivitäten (S_{15} , S_{50}) der imprägnierten Kupfermolybdate ($\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_x$) bei 15 und 50 % Umsatz (Bedingungen: 1 Vol.% o-Xylol, 7 Vol.% Sauerstoff, 5 Vol.% Wasser, variable Temperatur und GHSV) sowie die maximal erzielten Selektivitäten (S_{max}) der imprägnierten Aktivmassen zwischen 10 und 30 % Umsatz. Angegeben werden jeweils die Selektivitäten, der Umsatz [%] sowie die Reaktionsbedingungen unter Angabe der Feedzusammensetzung [Vol.%], der Belastung [h^{-1}] und der Temperatur [$^{\circ}\text{C}$].

Imprägnierelement (Beladung)	$S_{15}(\text{o-TA})$ [%]	$S_{50}(\text{o-TA})$ [%]	$S_{\text{max}}(\text{o-TA})$ (X; KW/ O_2 / H_2O /GHSV/T) [%] [%; Vol.%/Vol.%/Vol.%/ h^{-1} / $^{\circ}\text{C}$]
CuMoO_4			
undotiert	34.0	z.i.	40.1 (15.2; 1/11/5/3000/330)
Cr (isol.)	37.9	24.0	43.4 (12.2; 1/7/5/2000/290)
Cr (mono.)	39.4	34.2	41.8 (15.2; 1/7/10/2000/320)
Cr (multi.)	28.6	16.0	35.4 (15.0; 3/7/5/2000/330)
Mo (isol.)	42.5	z.i.	49.4 (13.5; 1/7/5/2500/320)
Mo (mono.)	39.6	z.i.	44.1 (17.0; 1/7/10/2000/320)
Mo (multi.)	36.7	z.i.	51.6 (12.5; 1/7/10/2000/320)
Re (isol.)	47.8	z.i.	44.6 (13.7; 1/7/10/2000/320)
Re (mono.)	39.5	33.9	51.8 (11.1; 1/7/10/2000/320)
Re (multi.)	35.1	z.i.	35.9 (13.2; 1/7/5/2500/320)
Co (isol.)	44.6	27.6	46.1 (20.3; 1/7/5/2500/320)
Co (mono.)	43.0	z.i.	42.2 (11.6; 3/7/5/2000/330)
Co (multi.)	42.0	z.i.	37.5 (14.7; 3/7/5/2500/330)
Ni (isol.)	35.6	29.5	41.0 (14.7; 3/7/10/2000/320)
Ni (mono.)	35.7	27.6	40.0 (19.5; 1/7/5/2000/290)
Ni (multi.)	26.4	25.8	34.2 (12.5; 1/7/5/2000/270)
Zn (isol.)	36.9	z.i.	54.2 (10.1; 1/7/10/2000/320)
Zn (mono.)	38.5	29.8	40.1 (30.7; 1/7/5/2500/320)
Zn (multi.)	37.3	26.8	37.8 (18.3; 3/7/5/2500/330)
Al (isol.)	38.3	30.5	44.3 (24.1; 1/7/5/2500/320)
Al (mono.)	46.3	28.8	45.4 (14.6; 1/7/5/2000/290)
Al (multi.)	48.3	26.7	35.2 (14.9; 3/7/10/2000/320)

E. Experimentelle Ergebnisse der imprägnierten Kupfermolybdate

Pb (isol.)	42.7	30.8	47.1 (15.0; 3/7/5/2500/330)
Pb (mono.)	36.1	30.7	41.2 (28.9; 1/7/5/2500/320)
Pb (multi.)	32.7	31.6	45.2 (11.0; 1/7/5/2000/270)
Sb (isol.)	41.9	30.6	49.4 (20.3; 1/7/5/2500/320)
Sb (mono.)	39.9	28.8	47.9 (13.2; 3/7/5/2000/330)
Sb (multi.)	35.8	28.7	44.7 (13.1; 1/7/5/2000/270)
Bi (isol.)	42.5	24.7	52.2 (18.2; 1/7/10/2000/320)
Bi (mono.)	41.3	30.7	48.1 (21.9; 1/7/5/2500/320)
Bi (multi.)	53.3	28.5	40.9 (31.4; 1/7/5/2500/320)
Ga (isol.)	45.8	28.2	52.8 (14.2; 1/7/5/2500/320)
Ga (mono.)	48.2	26.3	56.7 (13.5; 1/7/5/2500/320)
Ga (multi.)	42.0	25.4	40.4 (25.3; 1/7/5/2500/320)
B (isol.)	39.6	z.i.	55.9 (11.8; 1/7/10/2000/320)
B (mono.)	40.3	25.8	59.1 (12.1; 1/7/5/2500/320)
B (multi.)	45.0	25.0	48.9 (15.0; 1/7/5/2500/320)
P (isol.)	36.7	29.8	45.0 (22.2; 1/7/5/2500/320)
P (mono.)	35.4	z.i.	40.8 (12.6; 1/7/5/2000/320)
P (multi.)	z.i.	z.i.	41.2 (10.2; 1/11/5/2500/320)

"Cu₆Mo₅O_x"

undotiert	48.3	z.i.	55.8 (15.2; 1/11/5/2500/330)
Cr (isol.)	z.a.	31.3	57.0 (10.0; 3/11/5/4000/330)
Cr (mono.)	45.8	z.i.	48.7 (10.1; 3/7/5/2000/330)
Cr (multi.)	z.a.	15.3	52.2 (11.4; 3/11/15/2000/330)
Mo (isol.)	z.a.	34.1	61.7 (14.5; 3/11/15/2000/330)
Mo (mono.)	z.a.	31.7	59.6 (16.5; 3/11/10/2000/330)
Mo (multi.)	z.a.	40.2	58.5 (12.0; 3/11/5/2500/330)
Re (isol.)	z.a.	36.5	49.1 (14.6; 3/11/5/3500/330)
Re (mono.)	57.8	z.i.	67.2 (14.9; 3/11/15/2000/330)
Re (multi.)	41.1	z.i.	55.5 (22.0; 1/11/5/3500/330)
Co (isol.)	z.a.	34.7	59.6 (15.0; 3/11/5/3500/330)
Co (mono.)	z.a.	35.8	46.8 (14.7; 3/11/5/3500/330)
Co (multi.)	z.a.	31.1	54.8 (12.8; 3/11/5/3500/330)
Ni (isol.)	z.a.	33.8	48.7 (17.5; 3/11/5/4000/330)
Ni (mono.)	z.a.	32.8	46.7 (18.9; 3/11/5/2500/330)
Ni (multi.)	z.a.	25.6	44.9 (14.7; 3/11/5/3500/330)
Zn (isol.)	z.a.	36.8	47.1 (29.5; 3/11/15/2000/330)
Zn (mono.)	z.a.	36.8	51.4 (11.9; 3/11/5/4000/330)

Zn (multi.)	z.a.	35.2	49.6 (11.4; 3/11/5/4000/330)
Al (isol.)	z.a.	36.8	61.8 (14.9; 3/11/5/4000/330)
Al (mono.)	z.a.	32.9	57.0 (17.0; 3/11/5/3500/330)
Al (multi.)	z.a.	33.4	45.6 (22.9; 3/11/5/2500/330)
Pb (isol.)	z.a.	39.4	68.3 (14.1; 3/11/5/3500/330)
Pb (mono.)	z.a.	39.3	63.6 (16.4; 3/11/5/3500/330)
Pb (multi.)	z.a.	30.1	55.8 (22.4; 3/11/15/2000/330)
Sb (isol.)	z.a.	38.6	71.2 (16.0; 3/11/5/4000/330)
Sb (mono.)	z.a.	35.6	53.2 (18.6; 3/11/5/3000/330)
Sb (multi.)	z.a.	z.a.	41.5 (41.2; 3/7/5/2000/330)
Bi (isol.)	z.a.	35.6	63.6 (14.5; 3/11/5/3500/330)
Bi (mono.)	z.a.	35.5	62.4 (18.5; 3/11/5/3000/330)
Bi (multi.)	z.a.	42.0	57.8 (15.3; 3/11/5/3500/330)
Ga (isol.)	z.a.	36.6	57.1 (19.1; 3/11/15/2000/330)
Ga (mono.)	z.a.	31.8	59.0 (17.8; 3/11/15/2000/330)
Ga (multi.)	z.a.	28.4	50.6 (21.6; 3/11/15/2000/330)
B (isol.)	67.7	z.i.	58.2 (11.1; 3/7/5/2000/330)
B (mono.)	z.a.	32.5	57.8 (14.0; 3/11/5/3000/330)
B (multi.)	z.a.	32.0	63.5 (10.9; 3/11/5/3500/330)
P (isol.)	z.a.	26.1	48.6 (24.7; 1/11/5/2500/320)
P (mono.)	z.a.	25.2	55.8 (13.3; 3/11/15/2000/330)
P (multi.)	35.9	z.i.	51.8 (16.9; 1/7/5/2500/330)

F. Experimentelle Ergebnisse der ternären Oxide

Minimal und maximal erzielte Selektivitäten an weiteren Wertprodukten (ermittelt anhand der Kohlenstoffbilanz) der verschiedenen ternären Oxide. Angegeben werden jeweils die minimal und maximalen Wertproduktselektivitäten sowie in Klammer der Umsatz, die Selektivität an o-Tolylaldehyd sowie die Reaktionsbedingungen.

Bezeichnung	WP min [%]	WP max [%]
P3700_025_CAL003	13.9 (25.6/23.6; 1/7/5/2000/290)	48.1 (35.0/20.0; 3/7/5/2000/320)
P3700_025_CAL004	16.0 (84.1/5.8; 1/7/5/2500/290)	37.7 (34.8/22.3; 3/7/5/2000/340)
P3700_025_CAL005	10.3 (32.5/30.0; 1/7/5/2000/290)	81.0(10.0/19.0; 1/7/5/2000/250)
P3700_025_CAL006	13.7 (80.3/7.2; 1/7/5/2500/290)	44.7 (31.1/20.8; 3/7/10/2000/320)
P3700_025_CAL007	14.2 (35.7/28.4; 3/7/5/2500/330)	65.9 (10.3/22.8; 1/7/5/2000/250)
P3700_025_CAL008	9.9 (28.5/45.1; 1/7/5/2000/290)	26.6 (93.3/5.3; 1/7/10/2500/330)
P3700_025_CAL009	14.5 (38.0/31.4; 3/7/10/2000/330)	26.1 (93.4/4.5; 1/7/10/2500/330)
P3700_025_CAL010	0.0 (11.2/62.0; 1/7/5/2000/290)	34.9 (42.7/34.2; 1/7/10/2500/330)
P3700_025_CAL011	12.6 (18.8/42.0; 3/7/5/2000/330)	46.8 (57.7/25.2; 1/7/10/2500/330)
P3700_025_CAL012	12.9 (39.3/34.9; 3/7/10/2000/330)	25.3 (93.2/5.5; 1/7/10/2500/330)
P3700_025_CAL013	4.0 (20.6/45.8; 1/11/5/2000/290)	25.8 (93.3/5.8; 1/7/10/2500/330)
P3700_025_CAL014	10.4 (11.0/52.9; 1/7/5/2000/270)	25.8 (91.6/6.5; 1/7/10/2500/330)
P3700_025_CAL015	4.1 (19.7/52.8; 1/11/5/2000/290)	44.7 (13.5/36.0; 1/7/5/2000/270)
P3700_025_CAL016	10.7 (11.1/55.4; 1/7/5/2000/270)	26.9 (92.9/4.7; 1/7/10/2500/330)
P3700_025_CAL017	10.9 (19.4/50.2; 1/7/5/2000/290)	43.1 (93.1/6.9; 1/7/10/2500/330)
P3700_025_CAL018	0.4 (10.7/62.5; 1/7/5/2500/290)	40.7 (75.6/18.2; 1/7/10/2500/330)
P3700_025_CAL019	15.3 (34.9/36.0; 3/7/10/2000/330)	39.9 (75.4/19.0; 1/7/10/2500/330)
P3700_025_CAL020	10.7 (10.3/59.8; 1/7/5/2000/290)	38.6 (58.9/26.2; 1/7/10/2500/330)
P3700_025_CAL021	12.5 (25.3/48.6; 1/7/10/2500/330)	62.3 (13.1/24.5; 1/7/5/2500/290)
P3700_025_CAL022	18.2 (100.0/0.3; 1/11/5/2000/330)	39.3 (94.4/6.5; 1/11/5/2000/320)
P3700_025_CAL023	17.8 (100.0/0.1; 1/11/5/2000/330)	44.0 (83.9/11.4; 1/7/10/2500/330)
P3700_025_CAL024	18.0 (16.0/49.1; 1/7/5/2000/290)	39.2 (87.6/7.4; 1/7/10/2500/330)
P3700_025_CAL025	17.3 (29.6/41.9; 1/7/5/2500/310)	41.3 (60.5/11.8; 3/11/5/2000/350)
P3700_025_CAL026	27.1 (12.0/42.0; 1/7/5/2500/310)	60.0 (11.2/25.4; 1/7/5/2500/290)
P3700_025_CAL027	21.7 (24.8/31.7; 3/7/5/2500/340)	41.2 (55.0/20.7; 1/7/10/2500/330)
P3700_025_CAL028	7.1 (10.8/45.1; 1/7/5/2000/270)	46.9 (41.8/16.7; 3/7/5/2000/350)
P3700_025_CAL029	10.8 (11.4/39.3; 1/7/5/2000/270)	49.9 (28.2/21.9; 3/7/10/2000/320)
P3700_025_CAL030	13.4 (86.0/7.9; 1/7/5/2500/310)	28.5 (26.9/28.9; 1/7/5/2000/290)
P3700_025_CAL031	14.5 (36.5/32.2; 3/7/5/2500/320)	25.6 (91.0/4.8; 1/7/10/2500/330)
P3700_025_CAL032	10.7 (19.6/53.7; 1/7/10/2000/330)	52.2 (14.4/32.1; 1/7/5/2500/310)

P3700_025_CAL033	4.8 (13.0/56.5; 1/5/5/2000/330)	51.1 (19.4/30.0; 1/7/10/2500/330)
<hr/>		
P3700_029_CAL001	0.8 (74.4/13.3; 1/7/5/2000/320)	29.4 (59.8/22.3; 1/5/5/2000/340)
P3700_029_CAL002	24.3 (51.9/10.3; 1/7/5/2000/320)	74.2 (43.0/8.5; 3/7/5/2000/330)
P3700_029_CAL003	12.9 (14.2/39.8; 3/11/5/2000/330)	35.2 (38.7/26.8; 1/5/5/2000/330)
P3700_029_CAL004	14.7 (48.4/27.1; 1/7/5/2000/310)	31.3 (52.7/22.4; 1/7/5/2500/330)
P3700_029_CAL005	0.4 (89.9/4.1; 1/7/5/2000/340)	8.5 (67.4/11.0; 1/5/5 2000/330)
P3700_029_CAL006	5.5 (21.1/37.9; 3/11/5/2000/330)	34.8 (51.8/24.6; 1/7/5/2500/330)
P3700_029_CAL007	0.5 (18.5/41.9; 2/7/5/2000/330)	25.0 (19.4/29.7; 3/11/5/2000/330)
P3700_029_CAL008	1.2 (71.5/14.9; 1/5/5/2000/340)	13.5 (72.6/12.6; 1/5/5/2000/330)
P3700_029_CAL009	3.3 (14.4/48.6; 1/7/5/2000/320)	35.2 (27.5/31.8; 1/7/5/2500/330)
P3700_029_CAL010	9.1 (12.6/39.5; 3/7/5/2000/330)	29.3 (14.3/31.8; 3/11/5/2000/330)
<hr/>		
P3700_031_CAL001	3.3 (97.3/1.2; 1/7/5/2000/330)	62.6 (16.9/19.3; 1/7/5/2000/250)
P3700_031_CAL002	3.1 (25.2/26.0; 3/11/5/2500/330)	12.1 (25.3/26.9; 3/11/5/2500/310)
P3700_031_CAL003	5.8 (10.4/53.1; 3/11/5/2500/330)	38.2 (62.4/20.4; 1/7/5/2000/330)
P3700_031_CAL004	1.1 (89.7/2.5; 1/7/5/2000/290)	22.5 (39.2/23.1; 3/7/5/2500/330)
P3700_031_CAL005	3.8 (27.4/34.0; 3/11/5/2500/310)	6.1 (37.9/29.1; 3/7/5/2500/330)
P3700_031_CAL006	12.6 (96.8/1.9; 1/7/5/2000/330)	50.5 (28.6/19.1; 1/7/5/2000/290)
P3700_031_CAL007	2.1 (93.0/1.3; 1/7/5/2000/330)	26.3 (37.8/22.1; 1/7/5/2000/290)
P3700_031_CAL008	0.4 (92.4/3.0; 1/7/5/2500/330)	24.2 (16.3/33.3; 1/7/5/2000/250)
P3700_031_CAL009	10.8 (99.1/1.7; 1/7/5/2000/330)	49.4 (85.3/5.5; 1/4/5/2000/330)
P3700_031_CAL010	22.8 (10.7/48.0; 3/11/5/2500/330)	46.9 (23.5/20.9; 1/7/5/2000/290)
<hr/>		
P3700_034_CAL001	1.4 (80.9/1.3; 1/7/5/2000/270)	17.8 (62.9/12.7; 1/4/5/2000/330)
P3700_034_CAL002	2.0 (91.2/1.8; 1/7/5/2000/330)	60.0 (18.0/15.9; 1/7/5/2000/250)
P3700_034_CAL003	2.5 (20.7/45.9; 1/7/10/2000/310)	66.6 (13.1/17.0; 1/7/5/2000/270)
P3700_034_CAL004	1.6 (35.0/23.1; 3/7/10/2000/310)	12.4 (59.7/12.6; 1/4/5/2000/330)
P3700_034_CAL005	0.1 (52.0/19.6; 3/11/5/2000/310)	14.5 (64.4/17.2; 1/4/10/2000/330)
P3700_034_CAL006	2.8 (93.4/2.9; 1/7/5/2000/330)	26.5 (25.7/27.4; 1/7/5/2500/300)
P3700_034_CAL007	1.1 (13.8/39.4; 3/7/5/2000/310)	44.7 (16.7/24.5; 1/7/5/2000/290)
P3700_034_CAL008	1.2 (91.0/4.9; 1/7/10/2000/330)	17.2 (23.7/13.7; 1/7/5/2000/270)
P3700_034_CAL009	0.5 (38.2/24.5; 3/7/5/2500/310)	36.3 (10.3/31.5; 1/7/5/2000/270)
P3700_034_CAL010	3.4 (25.3/42.4; 1/7/10/2000/310)	48.7 (12.8/26.0; 1/7/5/2000/270)

F. Experimentelle Ergebnisse der ternären Oxide

OR000151_072_CAL002	2.7 (21.9/24.7; 1/7/5/2000/300)	33.9 (82.7/5.2; 1/11/5/2000/330)
OR000151_072_CAL003	12.4 (14.5/40.6; 3/11/5/1000/320)	48.2 (73.3/17.5; 1/7/5/1000/330)
OR000151_072_CAL004	4.1 (16.5/45.7; 1/7/5/2000/310)	40.9 (34.0/26.0; 1/7/5/2000/320)
OR000151_072_CAL005	0.5 (54.6/22.2; 3/11/5/2000/330)	36.4 (99.4/0.5; 1/11/5/2000/320)
OR000151_072_CAL006	16.9 (24.3/30.2; 3/11/5/1000/320)	41.3 (85.0/12.0; 1/7/5/1000/330)
OR000151_072_CAL007	0.7 (59.4/24.8; 1/7/10/2000/330)	30.5 (66.5/17.6; 1/11/5/2000/330)
OR000151_072_CAL008	0.7 (58.0/26.5; 3/11/5/2000/320)	36.0 (99.7/0.7; 1/11/5/2000/320)
OR000151_072_CAL009	12.2 (43.8/24.4; 3/11/5/2000/330)	30.1 (61.1/15.1; 3/11/5/1000/330)
OR000151_072_CAL010	5.2 (17.9/47.1; 3/11/5/3000/330)	58.9 (98.4/3.1; 1/11/5/2000/330)

OR000151_073_CAL002	3.1 (37.3/11.9; 1/18/5/2000/300)	73.1 (64.4/17.7; 3/15/10/3500/350)
OR000151_073_CAL003	3.1 (15.1/36.4; 0.8/18/5/2000/300)	77.3 (71.5/8.3; 1/15/10/2000/320)
OR000151_073_CAL004	9.3 (22.6/32.7; 0.2/18/5/2000/300)	93.3 (13.9/0.0; 1/15/10/2000/320)
OR000151_073_CAL005	7.1 (77.7/14.4; 1/7/5/2500/330)	69.4 (47.5/11.1; 1/18/5/2000/300)
OR000151_073_CAL006	59.4 (10.0/13.1; 0.4/18/5/2000/300)	96.9 (30.8/0.0; 1/11/10/2000/320)
OR000151_073_CAL007	0.1 (15.8/39.8; 0.6/18/5/2000/300)	88.7 (49.2/6.0; 1/7/10/2000/320)
OR000151_073_CAL008	0.5 (19.5/41.1; 3/15/10/2000/330)	70.7 (19.8/16.0; 3/11/5/2000/310)
OR000151_073_CAL009	2.1 (17.5/34.5; 1/18/5/2000/330)	89.1 (30.2/6.1; 1/11/5/2000/300)

P3700_030_CAL002	0.3 (78.6/7.0; 1/11/5/2000/330)	16.8 (57.7/14.0; 1/7/5/2500/330)
P3700_030_CAL003	8.6 (18.9/42.7; 2/7/5/2000/330)	29.2 (48.6/28.2; 1/7/5/2500/330)
P3700_030_CAL004	0.6 (90.3/7.0; 1/7/5/2000/330)	10.2 (61.6/18.9; 3/11/5/2000/340)
P3700_030_CAL005	4.7 (15.9/1.7; 1/7/5/2000/270)	23.8 (32.1/2.9; 1/7/5/2000/330)
P3700_030_CAL006	2.4 (94.9/9.3; 1/7/5/2000/340)	31.9 (12.3/26.5; 1/7/5/2000/250)
P3700_030_CAL007	5.0 (22.1/39.8; 3/11/5/2000/340)	20.0 (11.3/34.0; 3/11/5/2000/330)
P3700_030_CAL008	0.5 (90.7/5.7; 1/7/5/2000/340)	6.2 (34.3/23.3; 3/7/10/2000/330)
P3700_030_CAL009	0.1 (16.3/51.3; 3/11/5/2000/330)	22.1 (36.8/35.4; 1/5/5/2000/330)
P3700_030_CAL010	3.2 (12.3/14.2; 1/7/5/2000/330)	16.9 (16.8/7.5; 1/7/5/2000/340)

OR000151_087_CAL001	z.i.	
OR000151_087_CAL002	0.7 (48.7/9.1; 0.8/17/5/2000/320)	11.0 (44.0/17.9; 3/11/5/2000/320)
OR000151_087_CAL003	0.3 (12.9/51.0; 1/7/5/2500/330)	24.5 (11.6/45.9; 1/7/5 2000/320)
OR000151_087_CAL004	0.9 (18.6/59.6; 1/17/5/2000/290)	38.7 (85.9/13.0; 0.8/11/5/2000/335)

OR000151_087_CAL005	89.9 (10.2/10.1; 1/7/5/2000/310)	89.9 (10.2/10.1; 1/7/5/2000/310)
OR000151_087_CAL006	0.9 (12.2/69.2; 1/17/5/2000/320)	4.7 (14.8/64.6; 1/7/5/2000/340)
OR000151_087_CAL007	0.1 (39.6/60.1; 0.8/17/5/2000/330)	41.1 (18.7/43.2; 1/11/5/1000/295)
OR000151_087_CAL008	z.i.	
OR000151_087_CAL009	59.3 (15.6/25.3; 1/11/5/1000/310)	59.3 (15.6/25.3; 1/11/5/1000/310)
OR000151_087_CAL010	0.0 (49.7/21.5; 0.8/11/5/2000/335)	7.5 (10.4/54.7; 3/11/5/3000/320)
OR000151_087_CAL011	1.8 (41.1/53.3; 1/11/5/2000/340)	1.8 (41.1/53.3; 1/11/5/2000/340)
OR000151_087_CAL012	3.1 (23.3/58.2; 0.8/11/5/2000/340)	12.4 (22.6/48.9; 1/11/5/2000/340)
OR000151_087_CAL013	0.6 (35.4/23.2; 1/7/5/2000/320)	8.9 (65.4/8.4; 1/17/5/3000/330)
OR000151_087_CAL014	1.2 (13.0/66.3; 1/7/5/2000/340)	10.1 (14.0/67.2; 1/17/5/2000/320)
OR000151_087_CAL015	z.i.	
OR000151_087_CAL016	0.3 (14.2/66.2; 1/17/5/2000/310)	10.7 (13.5/58.5; 1/11/5/1000/310)
OR000151_087_CAL017	1.3 (11.1/71.5; 1/7/5/2500/330)	7.6 (11.4/66.0; 1/17/5/3000/330)
OR000151_087_CAL018	0.6 (18.3/67.7; 1/17/5/3000/320)	13.9 (13.7/55.7; 1/11/5/1000/310)

S(WP) (X/S(o-TA); KW/O₂/H₂O/GHSV/T)

Eidesstattliche Versicherung

Erklärungen gemäß § 8 (3) b) und c) der Promotionsordnung:

a) ich erkläre hiermit, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen bedient habe,

b) ich erkläre hiermit, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder an einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

.....

(Nadine Brem)

Mühlhausen, den 12.08.2009