



seit 1558

Friedrich-Schiller-Universität Jena

---

Festbettreaktor vs. Mikrostrukturreaktor am Beispiel der  
oxidativen Dimerisierung von Isobuten

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der  
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Chemiker Thomas Taubert

geboren am 21.02.1978 in Karl-Marx-Stadt (jetzt: Chemnitz)

1. Gutachter: Prof. Dr. B. Ondruschka
2. Gutachter: Prof. Dr. V. Hessel

Tag der öffentlichen Verteidigung: 15.11.2006

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. B. Ondruschka für die Anfertigung des Erstgutachtens, die gute Betreuung und die vielen gewährten Freiheiten während meiner Zeit im Institut für Technische Chemie und Umweltchemie. Bei Herrn Dr. P. Scholz bedanke ich mich für die gute wissenschaftliche Betreuung, seine Hilfsbereitschaft und Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. V. Hessel (IMM, Mainz) danke ich für sein Interesse an meiner Arbeit sowie für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn P. Voigt, Herrn A. Wagner und Herrn M. Kallenbach möchte ich für die während ihrer Tutor-Praktika durchgeführten Experimente danken, die Eingang in diese Arbeit gefunden haben.

Frau B. Fährdrich, Herrn Dr. R. Brüning, Herrn Dr. S. Fälsch und Herrn A. Meißner danke ich für die zahlreichen Hilfestellungen und konstruktiven Gespräche, Frau R. Grunert für die Beschaffung der Chemikalien und Frau H. Süß für die Anfertigung bzw. Reparatur benötigter Glas-Geräte. Weiterhin danke ich Herrn Dr. B. Schröter für die Aufnahme und Interpretation der XPS-Spektren.

Allen Mitarbeiter des Institutes für Technische Chemie und Umweltchemie möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken.

Herrn J. Schmidt vom Institut für Physikalische Chemie der FSU Jena danke ich für die Bestimmung der spezifischen Oberflächen der Katalysatoren. Mein Dank gilt zusätzlich Frau C. Apfel für die XRD-Untersuchungen und Frau M. Ludwig für die Durchführung der IR-Untersuchungen. Weiterhin danke ich Frau B. Rambach und Dr. M. Friedrich für die ESR-Aufnahmen und Spektren-Interpretationen. Zusätzlich bedanke ich mich bei Herrn Dr. G. Völksch für die REM-Aufnahmen. Mein besonderer Dank gilt außerdem Herrn J. Gause und W. Fährdrich für die Konstruktion von Apparatur-Teilen.

Zusätzlich danke ich Herrn M. J.M. Mies, Prof. Dr. J. C. Schouten und den Mitarbeitern seiner Arbeitsgruppe für die wissenschaftliche Betreuung während meines Auslandsaufenthalts in Eindhoven.

Meinen Eltern gilt mein herzlichster Dank für die stets moralische und finanzielle Unterstützung während meiner Promotionszeit. Meinen Freunden danke ich für die schöne Zeit in und um Jena.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Ziel- und Aufgabenstellung</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Theoretischer Teil</b>	<b>5</b>
3.1	Die Mikroreaktionstechnologie . . . . .	5
3.1.1	Vorteile / Nachteile der Miniaturisierung . . . . .	6
3.1.2	Beschichtung von Mikrostrukturen . . . . .	8
3.2	Oxidative Dimerisierung von Olefinen . . . . .	12
3.2.1	Modellreaktion: oxidative Dimerisierung von Isobuten in der Gas- phase . . . . .	16
3.2.1.1	Rolle des Sauerstoffes . . . . .	19
3.2.1.2	Edukt Isobuten . . . . .	20
3.2.1.3	Thermodynamik . . . . .	20
3.2.1.4	Katalysator . . . . .	21
3.2.1.5	Platzbedarf . . . . .	21
3.2.1.6	Acidität der Katalysatoroberfläche . . . . .	22
3.2.1.7	Mars/van Krevelen-Mechanismus . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>25</b>
4.1	Aufbau und Betrieb der Versuchsanlage . . . . .	25
4.2	Reaktoren . . . . .	27
4.2.1	Metallischer Mikrostrukturreaktor . . . . .	27
4.2.2	Klassisches Strömungsrohr . . . . .	28
4.3	Durchführung der Versuche . . . . .	29
4.3.1	Identifizierung der Reaktionsprodukte . . . . .	29
4.3.2	Auswertung der Messungen . . . . .	30
4.3.3	Verwendete Chemikalien . . . . .	33
4.4	Katalysatoren . . . . .	34

---

4.4.1	Nomenklatur der Katalysatoren für das Strömungsrohr . . . . .	34
4.4.2	Präparation der Katalysatoren für den Festbettreaktor . . . . .	35
4.4.3	Charakterisierung der Katalysatoren für das Strömungsrohr . . .	36
4.4.3.1	Bestimmung der spezifischen Oberfläche . . . . .	36
4.4.3.2	Bestimmung der Phasenzusammensetzung mittels XRD	36
4.4.3.3	Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung durch XPS . . . . .	36
4.4.3.4	ESR-Spektroskopie . . . . .	37
4.4.3.5	IR-Spektroskopie . . . . .	37
4.4.3.6	REM-Aufnahmen . . . . .	37
4.4.4	Nomenklatur der Katalysatoren für den Mikrostruktureaktor .	37
4.4.5	Katalysatorbeschichtung für den Mikrostruktureaktor . . . . .	38
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>40</b>
5.1	Charakterisierung der Katalysatoren im Strömungsrohr . . . . .	40
5.1.1	Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Katalysatoren und Trägeroxide . . . . .	40
5.1.2	XRD-Charakterisierung . . . . .	40
5.1.3	ESR-Untersuchung der Katalysatoren . . . . .	42
5.1.4	IR-spektroskopische Untersuchungen der Katalysator-Proben . .	42
5.2	Charakterisierung der Katalysatorschichten . . . . .	43
5.2.1	Homogenität der Washcoat-Suspension . . . . .	43
5.2.2	REM-Aufnahmen von beschichteten Mikrostrukturen . . . . .	44
5.3	Charakterisierung und Vergleich der Reaktoreigenschaften . . . . .	45
5.3.1	Druckverlustmessungen . . . . .	45
5.3.2	Thermisches Verhalten . . . . .	47
5.3.3	Inneres und äußeres Stofftransportverhalten . . . . .	48
5.3.4	Blindaktivität . . . . .	53
5.4	Oxidative Isobuten-Dimerisierung . . . . .	54
5.4.1	Einfluss der Reaktionsbedingungen im Strömungsrohr . . . . .	55
5.4.1.1	Einfluss der Temperatur . . . . .	55
5.4.1.2	Einfluss der Verweilzeit . . . . .	56
5.4.1.3	Einfluss des Isobuten-Sauerstoff-Molverhältnisses . . .	57
5.4.1.4	Einfluss unterschiedlicher $\alpha$ -Bismutoxide . . . . .	58
5.4.1.5	Einfluss des Katalysator-Zusatzes . . . . .	59
5.4.1.6	Einfluss des Trägeroxides . . . . .	61
5.5	Test der Katalysatorschichten im Mikrostruktureaktor . . . . .	63
5.5.1	Variation der $\alpha$ -Bismutoxid-Konzentration in den Mikrostrukturen	63

---

5.5.2	Verwendung von $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Vorläufern . . . . .	65
5.6	Vergleich von Mikrostrukturreaktor mit konventionellem Festbett-Reaktor	67
5.6.1	Einfluss der Temperatur . . . . .	67
5.6.2	Einfluss der modifizierten Verweilzeit . . . . .	68
5.6.3	Einfluss des Isobuten-Sauerstoff-Verhältnisses . . . . .	69
5.7	Indium-Zinn-Oxid als neuer Katalysator . . . . .	70
5.8	Formselektiver Katalysator Zeolith Beta . . . . .	73
<b>6</b>	<b>Diskussion und Ausblick</b>	<b>77</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>84</b>
<b>Anhang</b>		<b>90</b>
	Abbildungsverzeichnis . . . . .	90
	Tabellenverzeichnis . . . . .	93
	Selbstständigkeitserklärung . . . . .	94
	Lebenslauf . . . . .	95
	Veröffentlichungen . . . . .	97

## Abkürzungen

BET	-	<i>Brunauer, Emmet und Teller</i>
CVD	-	<i>chemical vapour deposition</i> - chemische Gasphasenabscheidung
DHD	-	2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol
DHPH	-	2,5-Dihydroxyperoxy-2,5-dimethylhexan
DMH	-	2,5-Dimethyl-1,5-hexadien
ELBA	-	<i>electron beam ablation</i>
EPD	-	elektrophoretische Deposition
ESR	-	Elektronenspinresonanz
ETBE	-	Ethyl-tert.-butylether
FIC	-	<i>flow indicating controller</i> - Masse-Durchflusskontroller
FID	-	Flammenionisationsdetektor
FIR	-	fernes Infrarot
GC	-	Gaschromatograph
IMM	-	Institut für Mikrotechnik Mainz
ITO	-	Indium-Zinn-Oxid ( $\text{In}_2\text{O}_3 \bullet \text{SnO}_2$ )
MIR	-	mittleres Infrarot
MS	-	Massenspektrometrie
MTBE	-	Methyl-tert.-butylether
N	-	Nachkanal
PEEK	-	Polyetheretherketon
pH	-	negativer dekadischer Logarithmus der $H^+$ -Ionen-Konzentration
PSA	-	Phthalsäureanhydrid
PVA	-	Polyvinylalkohol
PVD	-	<i>physical vapour deposition</i> - physikalische Gasphasenabscheidung
REM	-	Rasterelektronenmikroskop
$\text{RMR}_i$	-	relative molare Ansprechempfindlichkeit der Komponente i
<i>SOSI</i>	-	<i>strong oxide support interaction</i>
TEAOH	-	Tetraethylammoniumhydroxid
TEOS	-	Tetraethylorthosilikat
V	-	Vorkanal
XPS	-	<i>x-ray photoelectron spectroscopy</i> - Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	-	<i>x-ray diffraction</i> - Röntgendiffraktometrie

## Verwendete Symbole

Symbol	Bezeichnung		Einheit
$\beta$	Stoffübergangskoeffizient		$m \cdot s^{-1}$
$\epsilon$	Porosität	0.1	-
$\eta$	dynamische Viskosität für Stickstoff	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$Pa \cdot s$
$\nu$	kinematische Viskosität für Isobuten	$7.6 \cdot 10^{-5}$	$m^2 \cdot s^{-1}$
$\rho$	Dichte einer Komponente		$g \cdot cm^{-3}$
$\tau$	hydrodynamische Verweilzeit		s
$\tau_{[mod]}$	modifizierte Verweilzeit bezogen auf Katalysatormasse und Gesamtstoffmengenstrom		$g \cdot min \cdot mol^{-1}$
$\tau_t$	Tortuositätsfaktor		-
$\nu_{[Isobuten]}$	Stöchiometrie-Zahl vom Isobuten	2	-
$\nu_{[Produkt]}$	Stöchiometrie-Zahl vom Reaktionsprodukt		-
$A$	Avogadro-Konstante	$6.02214 \cdot 10^{23}$	$mol^{-1}$
$A_i$	korrigierte Peakfläche der Substanz i		-
$A_{V(Iso)}$	korrigierte Isobuten-Peakfläche im Vorkanal		-
$A_{N(Iso)}$	korrigierte Isobuten-Peakfläche im Nachkanal		-
$A_{N(org.P)}$	korrigierte Peakfläche an organischem Produkt im Nachkanal		-
$c_{[Korn]}$	Konzentration im Katalysator-Korn		$mol \cdot m^{-3}$
$d_K$	Kanaldurchmesser		m
$d_p$	mittlerer Partikeldurchmesser	$3.75 \cdot 10^{-4}$	m
$d_{[Rohr]}$	Reaktor-Innendurchmesser	0.018	m
$D_{[eff]}$	effektiver, binärer Diffusionskoeffizient	$2.3 \cdot 10^{-6}$	$m^2 \cdot s^{-1}$
$D_{[bin]}$	binärer Diffusionskoeffizient für Isobuten	$7.3 \cdot 10^{-5}$	$m^2 \cdot s^{-1}$
$E_A$	Aktivierungsenergie		$J \cdot mol^{-1}$
$f_i$	substanzspezifischer Flächenkorrekturfaktor der Substanz i		
$F_i$	Peakfläche der Substanz i		-
$F_V$	Peakfläche von Isobuten im Vorkanal		-



$F_N$	Peakfläche von Isobuten im Nachkanal		-
$g$	Erdbeschleunigung	9.80665	$m \cdot s^{-2}$
$j_m$	j-Faktor		-
$k_{[eff]}$	effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante		$s^{-1}$
$k_{[ox]}$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante im Reoxidationsschritt		$\frac{mol}{min \cdot m^2 \cdot kPa}$
$k_{[red]}$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante im Reduktionsschritt		$\frac{mol}{min \cdot m^2 \cdot kPa^2}$
$l_K$	Kanallänge	0.05	$m$
$m$	Katalysatormasse		$g$
$M_i$	Molekularmasse der Substanz i		$g \cdot mol^{-1}$
$M_E$	Molekularmasse von Isobuten	110.2	$g \cdot mol^{-1}$
$\Delta p$	Druckverlust		$Pa$
$p$	Gesamtdruck in der Apparatur		$Pa$
$p_R$	Partialdruck vom Reaktand		$Pa$
$p_{O_2}$	Partialdruck von Sauerstoff		$Pa$
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit		$mol \cdot min^{-1} \cdot m^{-2}$
$r_{[eff]}$	effektive Reaktionsgeschwindigkeit		$mol \cdot (s \cdot m^3)^{-1}$
$R$	ideale Gaskonstante		$J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$
$Re$	Reynolds-Zahl		-
$S$	Selektivitätsgrad an organischem Produkt		%
$Sc$	Schmidt-Zahl		-
$Sh$	Sherwood-Zahl		-
$S_P$	Platzbedarf einer Komponente		$m^2$
$u$	Strömungsgeschwindigkeit		$m \cdot s^{-1}$
$u_m$	mittlere Strömungsgeschwindigkeit		$m \cdot s^{-1}$
$U$	Umsatzgrad an Isobuten		%
$\dot{V}$	Gesamtvolumenstrom bei Normbedingungen		$Nm^3 \cdot s^{-1}$
$V_{[Kat]}$	Katalysatorvolumen		L
$V_0$	Gasvolumen pro mol bei Normbedingungen	22.4	$NL \cdot mol^{-1}$
$x_i$	Konzentration der Komponente i		Vol. - %
$Z_E$	Anzahl der C-Atome im Molekül Isobuten	4	-

---

$Z_i$	Anzahl der C-Atome im Molekül der Substanz i	-
-------	---	---

---

---

# 1 Einleitung

Das Flüssiggas Isobuten ist eine Grundchemikalie der industriellen organischen Synthesechemie zur Herstellung von modernen Kraftstoffen (Oligomerbenzin, häufig auch als „Polymerbenzin“ bezeichnet), Kraftstoffzusätzen, Schmierstoffen (z.B. Pivalinsäureester), Pflanzenschutzmitteln (z.B. Fenpropimorph) sowie Kunst- und Aromastoffen (z.B. Lysmeral, Xylolmoschus). Über die Veredlungsstufe Polyisobuten geht es in Produkte für die Kautschuk- und Papierindustrie ein. Weiterhin findet es Anwendung als Treibmittel bei kosmetischen und pharmazeutischen Produkten (z.B. Visnadin). Durch Additionsreaktionen sind Halogenkohlenwasserstoffe, Pentylalkohole und -aldehyde durch Oxosynthese, durch Oxidation Methacrolein, Methacrylsäure und durch Ammonoxidation Methacrylsäurenitril synthetisierbar. Über eine Prinsreaktion mit Formaldehyd ist zusätzlich Isopren darstellbar [1]. Die Jahresproduktion von Buten und Isobuten betrug im Jahre 2005 in Westeuropa ca. 2.6 Millionen Tonnen [2].

Im Zeitraum der späten 70-iger bis zum Ende des 20. Jahrhunderts wurde Isobuten hauptsächlich zu Methyl-tert.-butylether (MTBE) umgesetzt - was nicht nur zu bleifreiem Treibstoff führte, sondern auch die Qualität der Abgase verbesserte [3]. Aber das „goldene Zeitalter“ von MTBE währte nicht lange - eine gute Wasserlöslichkeit von MTBE und seine sehr langsame Bioabbaubarkeit führten binnen weniger Jahre in Kalifornien zu einem generellen MTBE Produktions- und Nutzungsverbot [4]. Wahrscheinlich werden in Europa und Asien in nächster Zukunft ähnliche gesetzliche Regelungen folgen. Deshalb wird die Frage nach einem neuen Markt für mindestens die Hälfte aller MTBE-Anlagen und einem Ersatz für MTBE beantwortet werden müssen [5].

Als Teilantwort kann entweder ein Ausweichen auf Ethyl-tert.-butylether (ETBE) oder eine Alkylierung von Isobuten mit Butenen bzw. Isomeren mit Butanen und anschließender Reduktion zu Trimethylpentanen, welche umweltfreundlich und einen hohen Oktanwert aufweisen, dienen. Aber diese verzweigten Alkylate sind bis heute nicht kommerziell verfügbar und nur marginal im Erdölanteil enthalten. Eine teure Investition in neue Alkylierungsanlagen würde zwar diesen Missstand beheben, aber die Verwendung von Schwefelsäure bzw. Flusssäure als Alkylierungskatalysator ist ökologisch gesehen bedenklich [6].

Eine weitere Lösung kann die oxidative Dimerisierung zu 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien (DMH) und Aromatisierung zu p-Xylen sein. Die zuerst genannte Komponente kann durch Hydrierung in ein verzweigtes Oktan überführt und als Kraftstoff für Verbrennungsmotoren fungieren.

DMH ist allgemein als Rohstoff für Synthesen in den Bereichen Schmiermittel, Peroxide und Polyester von großer Bedeutung. Als Beispiele wären 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol (DHD) zu nennen, was für die Herstellung technisch bedeutender Polykondensations- und Polyadditionsverbindungen verwendet wird. Außerdem findet DMH Einsatz bei der Synthese von Dialkylperoxiden, z.B. 2,5-Dihydroxyperoxy-2,5-dimethylhexan (DHPH), welche als Härter für ungesättigte Polyesterharze, zur Vernetzung von Polymeren und als Starter für Polymerisationsreaktionen dienen [7]. p-Xylen hingegen kann durch Oxidation leicht in die zur Polyesterherstellung eingesetzte Terephthalsäure überführt werden [8].

Des Weiteren rücken Kopplungsreaktionen zur Nutzung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe als Rohstoffbasis in den Blickpunkt des Interesses. Als Beispiel wäre hier die oxidative Kopplung von Methan zu nennen.

---

## 2 Ziel- und Aufgabenstellung

In der chemischen Industrie und in verwandten Industriebereichen werden viele unterschiedliche Reaktoren und Reaktortypen eingesetzt. Die Mikrostrukturtechnik stellt hier neue, weitere Reaktortypen bereit. Zu Beginn der 90er Jahre wurden unterschiedliche Ausführungen von Mikrostrukturen entwickelt. Obwohl die Umsetzung dieses Gedankengutes immer noch ein Außenseiterdasein genießt, zeigen sich in den letzten Jahren viele Aktivitäten auf dem Gebiet der Reaktionsführung in kleinsten Abmessungen [9].

In der vorliegenden Arbeit sollte ein kommerziell verfügbarer Mikrostruktureaktor für Gasphasenreaktionen in eine vorhandene Apparatur mit klassischer Reaktionsführung, bestehend aus einem Dosierteil, einem Reaktor und einem Analysenteil, integriert werden. Als Vergleichsreaktor wurde der in der heterogenen Katalyse am weitesten verbreitete Festbettreaktor gewählt. Zum Vergleich dieser beiden Reaktortypen sollte die Modellreaktion - die oxidative Dimerisierung von Isobuten - ausgewählt werden, die einen industriellen Hintergrund besitzt. Außerdem stellt diese oxidative Dimerisierung eine Teilantwort auf das MTBE-Verbot dar.

Zusätzlich sollten die Eigenschaften beider Reaktortypen ausführlich charakterisiert werden, um die unterschiedlichen Ergebnisse in den katalytischen Experimenten verstehen und erklären zu können. Denn eine detaillierte Beschreibung der Reaktoren macht eine gezielte Übertragung der Ergebnisse auf andere Reaktionssysteme möglich.

Für die oxidative Dimerisierung von Isobuten in der klassischen Reaktionsführung sollten eigene Katalysatoren synthetisiert, modifiziert und mit unterschiedlichen Methoden charakterisiert und ihre reaktionstechnischen Parameter ermittelt werden.

Neben der Verwendung von unterschiedlichen Trägeroxiden, zur Erhöhung der Dispersion und der katalytischen Aktivität der Aktivkomponente sollten für die Mikrostrukturen geeignete Beschichtungsverfahren auf ihre Durchführung und Anwendbarkeit aufgefunden und untersucht werden.

Durch Verwendung von unterschiedlichen Katalysatormaterialien (Oxid-Vorläufer, Haupt-

---

gruppen-Metalloxide) sollten Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede untersucht und mit dem klassischen Strömungsrohr bezüglich Isobutenumsatz, Selektivität zum Dimer und Produktspektrum verglichen werden. Außerdem sollten weitere, neue Katalysatorsysteme in diese Untersuchungen einbezogen werden.

---

## 3 Theoretischer Teil

### 3.1 Die Mikroreaktionstechnologie

Die Mikroreaktionstechnologie ist in der heutigen Zeit längst ihren Kinderschuhen entwachsen. Während in den ersten vier Jahren ihrer Entstehung die generelle Durchführbarkeit und Methoden-Entwicklung im Vordergrund stand - manchmal mit Skepsis und von Verständnis-Mangel begleitet - ist der Erfolg dieser entstandenen Technologie ohne jeden Zweifel [10]. Mikrostrukturierte Reaktoren führten nachweislich zu sehr guten Stoff- und Wärmetransporteigenschaften sowie zu einem einheitlichen Fließverhalten und einer uniformen Verweilzeitverteilung [11–13]. Viele dieser Apparate sind sogar kommerziell verfügbar und werden durch eine stetig wachsende, wissenschaftliche Gemeinschaft intensiv untersucht [14].

Die zahlreichen, wissenschaftlichen Gruppen, die sich mit Mikroreaktionstechnologie beschäftigen, gehören zu vielen Disziplinen, wie Biologie, Chemie, Physik oder den Materialwissenschaften. Eine lebhafte Kommunikation wurde ins Leben gerufen, die durch Serien der „International Conference on Microreaction Technology“ den Austausch an wissenschaftlichen Ergebnissen fokussiert. Es scheint sich zu bewahrheiten, dass manchmal etwas, was lange Zeit versteckt war, nun „hervorbricht“ und dessen Potential die heutigen chemischen Methodologien komplett verändern wird, vielleicht sogar die entsprechenden Gewohnheiten von Wissenschaftlern [10].

Industrielle Beiträge spielen eine wichtige Rolle in den ersten Entwicklungsjahren. Innovative Unternehmen wie DuPont und BASF fördern und unterstützen dieses Wachstum durch eigene Aktivitäten von Anfang an [15]. Merck präsentierte ein erstes Beispiel einer Integration eines neuen, industriellen Prozesses, zumindest assistiert mit der Mikroreaktionstechnologie [16]. Axiva scheint ein professioneller Anbieter an moderner Prozessentwicklung, gestützt auf Mikroreaktoren, zu werden [17]. Eine Reihe von Firmen folgen diesen Beispielen, z.B. Schering, Degussa und Bayer, um nur einige zu nennen [18]. Aber nicht nur deutsche Unternehmen sind involviert, Rhône-Poulenc/Rhodia in Frankreich, Shell in den Niederlanden und Großbritannien sowie DuPont und UOP

in den USA sind mehr oder weniger aktiv [19]. Natürlich sind die Aktivitäten im japanischen und im ganzasiatischen Raum, z.B. die Produktion von hochreinem Nitroglycerin bei der Xi'an Chemical Industrial Group (HAC) in China auch erwähnenswert.

### 3.1.1 Vorteile / Nachteile der Miniaturisierung

Unter Mikroreaktoren, besser als mikrostrukturierte Apparate bezeichnet, werden verfahrenstechnische Komponenten, wie z.B. Reaktoren, Mischer, Adsorber, Verdampfer und Extraktoren, die allesamt kleinste Kanäle enthalten, verstanden.

Vorteile dieser Miniaturisierung sind der erhöhte Wärme- und Stofftransport bei deutlich reduzierten Kontaktzeiten, eine gute Steuerbarkeit, isothermes Verhalten, ein geringes Sicherheitsrisiko, im Explosionsbereich durchführbare Reaktionen, erhebliche Kosten- und Zeitersparnis beim Katalysator-*Screening* und denkbar neue Reaktionswege, wie z.B. die direkte Fluorierung von Aromaten [14, 20].

Weiterhin können Untersuchungsergebnisse schneller in die Produktion übertragen werden, ein früherer Produktionsstart mit geringeren Kosten erfolgen, eine leichtere Erhöhung der Produktionskapazität durch *scale-up* stattfinden, kleinere Anlagen-Größen bei verteilter Produktion realisiert werden, geringere Kosten für Transport, Material und Energie umgesetzt bzw. eine teure Lagerung von gefährlichen Substanzen durch einfache „Vor-Ort-Produktion“ vermieden werden. Batch-Prozesse könnten durch kontinuierliche Produktionsweisen ersetzt und eine echte Prozessintensivierung eingeleitet werden [21].

Mikrostrukturierte Komponenten sind demzufolge prädestiniert für stark endo- bzw. exotherme Reaktionen mit kurzen Verweilzeiten. Außerdem könnten z.B. elektrochemische und photochemische Prozesse, die bislang ein Schattendasein sowohl im Labor als auch in der chemischen Industrie fristeten, in ihrem Potential durch die Mikroverfahrenstechnik neu bewertet werden.

Als Nachteile der „Chemie im Kleinen“ wären die Partikelanfälligkeit, was zu Verstopfungen bzw. Ablagerungen führen kann, und die nicht vorhandene adäquate Sensorik zu nennen, wobei die Devise aber nur lauten kann: „so klein wie nötig, aber nicht so klein wie möglich“ [9]. Auf dem Gebiet der noch nicht vorhandenen Sensorik sind zur Zeit große Aktivitäten und Anstrengungen im Gange, die in absehbarer Zeit zu kommerziell verfügbaren in-situ Detektoren führen werden [22].

Eine Verringerung von linearen Dimensionen erhöht, abgesehen von der Veränderung von physikalischen Eigenschaften die entsprechenden Gradienten. Dieser Sachverhalt wirkt sich besonders auf Eigenschaften im Ablauf chemischer Reaktionen, wie Temperatur, Konzentration, Dichte oder Druck aus. Infolgedessen erhöht sich durch die Ver-



wendung von Mikroreaktoren die Triebkraft für den Wärme- bzw. Stofftransport oder das Diffusionsverhalten pro Volumen- bzw. Flächeneinheit entsprechend dem Fourierschen bzw. Fickschen Gesetz. Bei kleinen Abmessungen bzw. Durchmessern gewinnen die Oberflächenkräfte ( $\sim$  zu  $d^2$ , z.B. Reibung, Oberflächenspannung) im Vergleich zu den Volumenkräften ( $\sim$  zu  $d^3$ , z.B. Auftrieb, Trägheit) stark an Bedeutung [23].

Diese einfachen theoretischen Vorhersagen wurden durch eine Vielzahl an Studien bewiesen, z.B. hinsichtlich des Wärme- und Stofftransports. Die Mehrheit der heutigen Mikrostrukturreaktoren und Wärmeaustauscher besitzt Kanaldimensionen im Bereich von 50 bis 500  $\mu\text{m}$ . Erforderliche Trennwände zwischen Reaktions- und Wärmetransportkanal nehmen oft Abmessungen von 20 bis 50  $\mu\text{m}$  an. Als Ergebnis werden Wärmeübergangskoeffizienten von bis zu  $25000 \text{ W} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{K})^{-1}$  in Mikroapparaten erreicht, was mindestens eine Größenordnung über denen konventioneller Geräte liegt [24]. Typische Fluidkompartimente in Mikromischern können auf wenige Mikrometer eingestellt werden, in speziellen Fällen sogar bis auf Nanometern. Die Mischzeit in Mikromischern beläuft sich auf Millisekunden, in manchen Fällen sogar auf Nanosekunden, was durch konventionelle Mischer kaum erreicht werden kann [25].

Als eine Konsequenz der reduzierten, fluiden Schichtdicken erhöht sich das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis der Fluid-Einheiten beachtlich. Spezifische Oberflächen von Mikrokanälen liegen im Bereich von 10000 bis 50000  $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ , typische Labor- und Produktionsbehälter besitzen im Allgemeinen Werte, die nicht größer sind als 100 bis 1000  $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ . Abgesehen vom Vorteil des Wärmeaustauschs, kann die Erhöhung an Oberfläche ausgenutzt werden, z.B. in Gasphasenreaktoren mit katalytisch-aktiven Material an den Wänden.

Ähnliche Vorteile können in mehrphasigen Systemen erwartet werden, wenn mindestens einer der fluiden Phasen eine Schichtdicke im Mikrometerbereich besitzt. Die Vorhersagen und Experimente bestätigten spezifische Phasengrenzflächen in mehrphasigen Mikroreaktoren im Bereich zwischen 5.000 und 30000  $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ . Traditionelle Blasen Säulen erreichen Werte nicht über 100  $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$  [14].

In der Literatur finden sich viele Beispiele von Reaktionen, in denen durch den Einsatz von Mikroreaktoren verbesserte Ausbeuten und erhöhte Selektivitäten an gewünschten Zielprodukten im Vergleich zu herkömmlichen Reaktoren erreicht wurden. Als Beispiele wären z.B. Oxidationen, oxidative Kopplungen, De-/Hydrierungen, De-/Hydratisierungen, Hydroformulierungen, Nitrierungen und Fluorierungen zu nennen, welche aber alle noch mehr oder weniger explorativen Charakter besitzen [26–31]. Wirklich ernsthafte Anstrengungen zeigen sich im Einsatz von Gasphasenmikroreaktoren als

Minireformer, wobei aber aufgrund der Komplexität in diesem Bereich noch viel Entwicklungsarbeit von Nöten ist [14].

### 3.1.2 Beschichtung von Mikrostrukturen

Neben der Reaktoroptimierung liegt ein großes Potential zur Prozessverbesserung in der Katalysatorentwicklung, weshalb der Katalysatorpräparation in der Mikrostrukturtechnik eine sehr große Bedeutung zukommt. Die Beschichtung ist demzufolge eine notwendige Voraussetzung für die Entwicklung von effizienten Mikrostrukturreaktoren.

Beim Aufbau kann zwischen zwei Konzepten unterschieden werden. Dem Monolith-Konzept, in dem der Mikrostrukturreaktor sozusagen aus „einem Guss“ aufgebaut ist, steht das Hybrid-Konzept gegenüber [32]. Monolith-Reaktoren besitzen zwar einerseits den Vorteil, dass eine nachträgliche Beschichtung mit einem Trägeroxid aufgrund ihres Aufbaus und eingesetzten Materials nicht erforderlich ist, andererseits schränkt dies die Anwendungsbreite und Gasdichtheit sehr stark ein. Auch wenn die Methode, bei der Mikrostrukturen direkt aus dem Katalysatormaterial gefertigt werden, als elegant und einfach angesehen werden kann, ist sie auf wenige und meist sehr teure Metalle beschränkt.

Beim zweiten Konzept werden bevorzugt konventionelle Materialien, z.B. Aluminium oder Edelstahl verwendet, welche nachträglich durch unterschiedliche Verfahren, z.B. anodische Oxidation, Coating-Varianten, CVD, ELBA, EPD, PVD und Sol-Gel Verfahren mit katalytisch-aktiven Materialien beschichtet werden können. Eine gute Haftwirkung dieser Schichten auf dem Träger kann somit als wichtiger Faktor angesehen werden.

Das vergrößerte Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis neben weiteren Vorteilen von Mikrostrukturen, wie erhöhter Stoff- und Wärmetransport, kann aber auch unerwünschte Effekte induzieren, z.B. erhöhte Korrosion oder Fouling. Dies kann zu Druckverlusten und im schlimmsten Fall zu Materialzerstörung führen. Funktionelle Beschichtungen versuchen diesem Nachteil entgegen zu wirken. Die größte Motivation für Oberflächenfunktionalisierungen stellen jedoch katalytische Reaktionen in der Gas- und Flüssigphase dar, die an einem heterogenen Katalysator ablaufen. Eine Übersicht über die wichtigsten in der Literatur beschriebenen Beschichtungsmethoden findet sich in [33]. Die Katalysatorschichten müssen im Allgemeinen gleichmäßig dick, homogen, mechanisch stabil, gut haftend und porös sein.

Eine Methode, um katalytisch-aktive, poröse Schichten auf mikrostrukturierten Me-

tallfolien zu erzeugen ist die anodische Oxidation dieser Folien mit einer nachträglichen Imprägnierung zu katalytisch-aktiven Spezies. Es ist möglich, festhaftende  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken und gleichmäßiger, mesoporöser Struktur zu erzeugen. Durch entsprechende Elektrolytlösungen, Variation der Badparameter (Spannung, Stromdichte, Temperatur) und unterschiedlich langen Anodisierungszeiten können Poren im Bereich von 10 bis 100 nm mit scharfer Porenradial-Verteilung erzeugt werden. Die Porenlänge und damit die Schichtdicke hängt im wesentlichen von der Oxidationsdauer ab, während die Porendichte und deren Durchmesser maßgeblich von der Wahl des Elektrolyten abhängen. Die Vorteile dieser Methode liegen in der guten Haftstärke der porösen Trägerschicht, da sie direkt aus dem Wandmaterial gebildet wird. Nachteilig sind eine zeitaufwendige Imprägnierung und eine Verwendung von ungebräuchlichen Vorläufersubstanzen bei der Imprägnierung aufgrund einer begrenzten Stabilität der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten sauren Medien gegenüber [23].

Eine andere, vielversprechende Methode zur Erzeugung von Oxidschichten an den Wänden von Mikrostrukturen ist die Sol-Gel Technik. Deren Vorteile sind gut haftende Schichten mit porösen Oberflächenstrukturen. Diese Eigenschaften können durch die Wahl der Zusammensetzung und Behandlung der Sole verändert werden. Ihr größter Vorteil ist die mögliche Erzeugung von keramischen Schichten verschiedener Metalloxide als Träger oder als Katalysator selbst.

Der Sol-Gel Prozess ist eine etablierte Methode zur Erzeugung von bestimmtem Vollmaterial als poröser Träger für Katalysatoren als auch für dichte, dünne Filme mit geringer Porosität auf Gläsern. Eine Kombination aus porösem Vollmaterial mit der guten Haftwirkung und mechanischen Stabilität der dichten, dünnen Schichten wäre sehr wichtig zur Ausbildung poröser Oxidschichten. Zur Erzeugung von Metalloxiden kann eine Vielzahl an Methoden zur Präparation der kolloidalen Sole angewandt werden, wie Reaktionen mit wässrigen Metallsalz-Lösungen oder Hydrolyse und Polykondensation von Metallalkoxiden.

Teilweise hydrolysierte Metalloxid-Vorläufer bilden durch fortschreitende Polykondensationsreaktionen ein Gel aus, dessen Bildung durch Säure- bzw. Basenzugabe beschleunigt werden kann. Metallsubstrate können beispielsweise durch Dip-coating mit einer dünnen Gelschicht überzogen werden. Die nasse Gelschicht wird dann durch Trocknung und späterer Kalzinierung in poröse Oxide umgewandelt.

Obwohl die chemischen Reaktionen und der Prozess anfangs sehr einfach erscheint, ist der Einfluss der unterschiedlichen Prozessparameter auf die Schichteigenschaften sehr komplex. Diese Parameter schließen die Wahl des Lösungsmittels, der sauren bzw. basischen Katalyse, die Natur der verwendeten Alkoxide und die Verwendung von sta-

bilisierenden Zusätzen ein. Dieser Einfluss auf die Eigenschaften sollte zu dünnen, porösen Schichten mit guter Haftwirkung auf Metallträgern führen. Bisherige Schichten basieren auf Aluminium-, Silicium- und Titanoxiden als Träger für katalytisch-aktive Komponenten.

Ein anderes Ziel ist die Entwicklung von Beschichtungen mit immobilisierten und gesinterten Nanopartikeln bzw. Beschichtung mit Katalysatorsuspensionen. Die Deposition von nanoskalierten Partikeln besitzt den deutlichen Vorteil, dass katalytisch-aktive Metalloxide auf die Wände der Mikrostrukturen abgelagert werden können. Die nachträgliche Imprägnierung des Trägers ist nicht erforderlich und die Methode ist sehr vielseitig. Die Abscheidung von Nanopartikeln kann durch zwei unterschiedliche Methoden bewerkstelligt werden: Die erste Methode ist die des Washcoatings. Die Dispersion von katalytisch-aktiven Materialien in einer Trägerstruktur wurde durch eine intensive Verteilung von kommerziell verfügbaren katalytischen Nanopartikeln mit Promotor- oder Trägermaterial erreicht. Diese Mischung wird auf den Mikrokanalwänden immobilisiert und gesintert. Der Sinterungsprozess beeinflusst die Porenstruktur und die Bildung binärer Phasen, welche in bestimmten Fällen sehr vorteilhaft für das katalytische Verhalten sein können. Vorteile dieser Methode bei der Nichtverwendung von Trägeroxiden sind der nicht notwendige Imprägnierungsschritt nach der Immobilisierung der nanoskalierten Materialien. Die Porenstruktur der Schicht ist hauptsächlich makroporös und ist außerdem vom Typ des Nanomaterials und der thermischen Behandlung abhängig [34]. Der Vorteil dieser Methode liegt in ihrer Flexibilität: es können konventionell hergestellte und optimierte Katalysatoren eingesetzt werden. Als Nachteile wären eine geringere mechanische Stabilität, Haftfestigkeit und teilweise unregelmässige Schichtdicken zu nennen.

Die elektrophoretische Deposition (EPD) von Nanoteilchen stellt die zweite Herstellungsmethode von Oxidschichten aus Nanoteilchen, wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  und  $\text{ZnO}$ , von kolloidalen Lösungen in Mikrokanälen dar. Die Masse und Eigenschaften der Oxidschicht(en) in den Mikrostrukturen kann durch ausgewählte Parameter, wie Zusammensetzung, pH-Wert, Spannung, Dichte und Dauer, spezifisch beeinflusst werden. Erste Studien wurden mit Aluminiumoxid durchgeführt. Dafür wurden stabile Suspensionen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanoteilchen in wässrigen, oxalsauren Glycerin-Lösungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung präpariert [35].

Die chemische Abscheidung aus der Gasphase (CVD) ist ein wertvolles Werkzeug zur Erzeugung von dünnen, porösen, keramischen Schichten auf den inneren Wänden von

Mikrokanalsystemen. Die Beschichtung erfolgt in Form geeigneter, in die Gasphase überführter Vorläufer, welche eine heterogene, chemische Reaktion mit den Kanalwänden eingehen. Der hohe, apparative Aufwand und die wenig vorhandene Erfahrung zur Katalysatorpräparation außerhalb der Mikroreaktionstechnik können als Nachteile genannt werden.

Das physikalische Pendant, der im Allgemeinen als Sputtering-Methode bezeichnete PVD-Prozess, wird ebenfalls zur Beschichtung von Mikrostrukturen verwendet. Zwei unterschiedliche Verfahren werden hier angewendet: ein erzeugtes Plasma überführt das abzuscheidende Material durch die kinetische Energie der Ionenstrahlen in die Gasphase. Im zweiten Verfahren wird das Material mithilfe eines Elektronenstrahls verdampft. In beiden Varianten können reine Metalle bzw. Metalloxide als dünne, porrenarme, gleichmäßige und festhaftende Schicht abgeschieden werden.

Aufgrund einer wachsenden Bedeutung von Zeolithen als vielseitige Katalysatoren wurde auch deren Präparation aufgegriffen und versucht, dessen Mikroporensystem gezielt auszunutzen. Eine Abscheidung von Zeolith-Suspensionen in Mikrokanälen wird durch die Entwicklung der direkten Synthese der Zeolithe in den Mikrostrukturen langsam abgelöst.

Bei der Beschichtung mit flüssigen Medien, z.B. bei der Imprägnierung spielen Oberflächenkräfte eine entscheidende Rolle. Durch die Ausbildung von Menisken in den Mikrostrukturen scheidet sich der Träger bzw. die Aktivkomponente nach einer thermischen Behandlung bevorzugt in den Ecken der Mikrostrukturen ab. Dies führt bei nicht-optimierten Bedingungen in eckigen bzw. halbrunden Mikrokanälen häufig zu V-Profilen. Außerdem kann es zu einer Porendiffusionslimitierung kommen [33].

In Gasphasen-katalysierten Reaktionen soll der Träger einerseits eine hohe thermische Leitfähigkeit besitzen. Andererseits ist eine hohe Dispersion der Aktivkomponente auf diesem Träger vorteilhaft. Alle bis dato vorhandenen Träger bzw. Trägeroxide erfüllen diese beiden Bedingungen nur befriedigend.

In allen Anwendungen soll entlang z.B. eines Reaktionskanals eine entsprechende Menge an katalytisch-aktiven Zentren eingebracht werden. Ihre Anzahl ist von der Reaktionsgeschwindigkeit und vom Stofftransport zu und von den katalytischen Zentren abhängig. Schnelle Reaktionen wie beispielsweise Partialoxidationen [36] benötigen Metalloberflächen mit milder katalytischer Aktivität, die z.B. durch Sputter-Methoden aufgebracht werden können. Eine Vielzahl an Reaktionen jedoch benötigt aktivere Zen-

tren [37]. Deshalb ist das oberste Ziel der Beschichtung, die Dispersion einer Aktivkomponente auf einem porösen Träger bzw. Trägeroxid stark zu erhöhen.

## 3.2 Oxidative Dimerisierung von Olefinen

Viele Übergangsmetalloxide (Cr, Cd, Mo, Pb, Sb, Sn, V, W), aber auch geträgerte Edelmetalle (z.B. Pt auf Aluminium) wurden auf ihre katalytische Aktivität für die oxidative Dimerisierung von Paraffinen und ihren ungesättigten Homologen in der Gasphase untersucht [38, 39]. Mitte der 70iger wurde die katalytische Oxidation von Propen zu Acrolein und von n-Buten zu Butadien über Mischoxide, wie Bi-Mo-, Bi-Mo-P-, Sb-Sn- und Cu-Se-Oxiden intensiv untersucht [40]. Die Aromatisierung von Propen wurde in späteren Untersuchungen über Bismut-Phosphat, -Arsenat, -Antimonat und  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  Katalysatoren beobachtet. Oxide von Blei, Cadmium, Indium, Thallium und Mangan sind für die oxidative Dimerisierung von Propen zu 1,5-Hexadien katalytisch aktiv [41–43]. Weiterhin ist Thallium(III)-oxid als Oxidationsmittel für Propen zu Propylenoxid bekannt [44].

In den nächsten drei Abschnitten wird kurz auf die Selektivoxidation von Propen eingegangen, dessen Ergebnisse für die oxidative Dimerisierung von Propen teilweise relevant sind und zum besseren Verständnis der Olefin-Dimerisierung beitragen.

Ungeträgertes bzw.  $\text{SiO}_2$ -geträgertes Bismutmolybdat ist für die Oxidation von Propen zu Acrolein und von n-Buten zu Butadien ein hochselektiver Katalysator [45]. Kinetische Untersuchungen bei der Oxidation von  $\text{C}_3$ - und  $\text{C}_4$ -Olefinen, verbunden mit Isomerisierungs- und Isotopenmarkierungsstudien, führten zur generellen Akzeptanz des ersten Schrittes in der katalytischen Oxidation, nämlich zur geschwindigkeitsbestimmenden Abstraktion eines Allyl-H-Atoms durch Oberflächensauerstoff. Die Reaktion verläuft dabei nach einer Kinetik 1. Ordnung, bezogen auf Propen und 0. Ordnung gegenüber Sauerstoff als Bezugssubstanz. Außerdem treten nach Keulks *et al.* [46] homogene Reaktionen durch eine vergrößerte, postkatalytische Reaktoroberfläche, z.B. durch Verwendung von Glaswolle, in Erscheinung. In späteren Untersuchungen beobachteten die Wissenschaftler [47] bei der katalytischen Oxidation von Propen eine Oberflächeninitiierte homogene Reaktion, ausgelöst durch Radikalreaktionen in der Gasphase. Diese Allylradikale können, so meinen die Autoren mit Sauerstoff Allylperoxide bzw. Allylhydroperoxide in der Gasphase bzw. auf der Oberfläche bilden. Diese Spezies oder abgebaute Fragmente - wie beispielsweise von  $\text{H}_2\text{O}$  - können dann als Ketteninitiator für die homogene Reaktion dienen.

Reines  $\text{MoO}_3$  zeigte in der Oxidation von Propen zu Acrolein zwar Aktivität aber

keine Selektivität,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  hingegen beides nur befriedigend. Erst die Mischung dieser Oxide zeigte sowohl hohe Aktivität als auch hohe Selektivität (70-80 %), was auf die Ausbildung gemischter Phasen z.B.  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \bullet 3 \text{MoO}_3$  ( $\alpha$ ),  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \bullet 2 \text{MoO}_3$  ( $\beta$ ) und  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \bullet \text{MoO}_3$  ( $\gamma$ ) zurückgeführt wurde. Kolchin *et al.* [48] fand nur bei der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase Aktivität und Selektivität bei der Oxidation von Propen zu Acrolein. Trotz hoher Aktivität in einem weiten Bi/Mo-Verhältnis von ca. 0.4 bis 2.0 schwankte dies aber mit der Wahl der Präparationsmethodik sehr stark. Daraufhin wurde das Katalysatorsystem intensiv mit XRD, IR-, ESR-Spektroskopie, elektrischer Leitfähigkeit und Niederdruck-Massenspektrometrie studiert [49].

Zusammengefasst können folgende Untersuchungsergebnisse angegeben werden:

- $\text{Mo}^{5+}$ -Spezies entstehen während der Reduktion von Bismutmolybdat oder  $\text{MoO}_3$ .
- Die Reduktion von  $\text{Bi}^{3+}$  findet nach der  $\text{MoO}_3$ -Reduktion bzw. ist mit der Reduktion von  $\text{Mo}^{6+}$  verknüpft.
- Sowohl  $\text{MoO}_3$  (n-Typ) als auch  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (p-Typ) und deren Mischoxide (n-Typ) sind Halbleiter. Ihre Leitfähigkeiten sind präparations- und vorbehandlungsabhängig.

Addition von elektronegativen Spezies, wie S-, P-, Se- und Te-Oxide sowie Halogenide erhöhen die Prozess-Selektivität bei der Propenoxidation durch Unterdrückung der Totaloxidation [50]. Veränderungen in den elektronischen Oberflächeneigenschaften, resultierend in geringerer Bedeckung von Aktivzentren an der Katalysatoroberfläche, werden als Ursache dafür angegeben. Außerdem wird durch Zugabe elektronegativer Elemente die Gasphasensauerstoff-Adsorption vermindert.

Viele Single- und Binäroxide, wie  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ , Bismutoxidhaltiges  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $-\text{TiO}_2$ ,  $-\text{SnO}_2$  und  $\text{SnO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  sind nach Seiyama *et al.* [51], Trimm und Doerr [52] und Ohdan *et al.* [53] Selektivkatalysatoren für die Dimersierung von Propen. Folgendes Reaktionsschema gilt in der Literatur als allgemein anerkannt: Olefin  $\rightarrow$  Allyl-Intermediate  $\rightarrow$  1,5-Hexadien  $\rightarrow$  Hexatrien  $\rightarrow$  1,3-Cyclohexadien  $\rightarrow$  Aromat. Eine Benzen-Bildung wurde auch in der Reaktion von Allylhaliden über  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  Katalysatoren beobachtet [54].

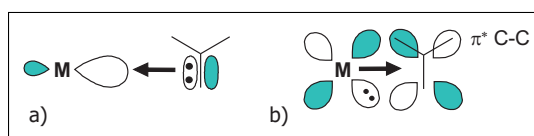
Dent *et al.* [55] untersuchten die Natur von adsorbiertem Propen auf Zinkoxid und dessen Formation von  $\pi$ -Allylspezies durch Hydrierung. Diese Allylspezies dimerisieren dann konsekutiv zu Diolefinen (Dehydrodimerisierung) und können weiter zu aromatischen Verbindungen cyclisieren. Dieser Schritt ist in der Regel unerwünscht.

Ein wichtiger Aspekt ist der inverse Trend der Adsorptionskonstanten in Relation zum Olefinionisierungspotential (bei gleicher C-Anzahl): je geringer das Ionisierungspoten-

tial ist, desto höher ist die Adsorptionskonstante des entsprechenden Olefins. Moro-oka *et al.* [56] bestimmten 1967 die relativen Adsorptionskonstanten für C<sub>2</sub> - C<sub>7</sub>- Olefine und einige Paraffine auf einem Nickeloxid-Katalysator, wobei die Autoren zu folgende Schlussfolgerungen kamen:

- Die Adsorptionskonstanten von Kohlenwasserstoffen mit der gleichen C-Anzahl verringern sich mit dem Sättigungsgrad.
- Sie steigen aber bei gleicher Anzahl an Doppelbindungen mit der C-Anzahl an.
- Zwischen Olefinisomeren erhöht sich die Adsorptionskonstante mit der Stellung des Alkylsubstituenten am sp<sup>2</sup>-hybridisierten C-Atom.
- Die Differenz zwischen cis- und trans-Isomeren oder zwischen linearen und verzweigten Isomeren ist außer der Ausnahme, welche im vorhergehenden Punkt aufgeführt ist, sehr gering.

Den Autoren zufolge verläuft die Olefinoxidation an Nickeloxid über einen ladungsaus-tauschenden  $\pi$ -Komplex - ähnlich wie in homogenen Systemen (z.B. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-PdCl<sub>2</sub> [57] ) - ab. Diese Art von  $\pi$ -Komplex wurde zuerst von Dewar [58] vorgeschlagen: einerseits wird eine 4-Zentren  $\sigma$ -typische Bindung durch Überlappung von gefüllten  $\pi$ -Orbitalen des „Olefins“ bzw. der Allylspezies mit freien s-Orbitalen vom Metall(-Kation) ausgebildet (Abb. 3.1 a). Andererseits findet eine 3-Zentren  $\pi$ -typische Rückbindung („back-donation“) zwischen den d-Elektronen des Metallatoms und leeren Anti- $\pi$ -Orbitalen mit dem Allylliganden statt (Abb. 3.1 b).



**Abb. 3.1:**  $\pi$ -Komplex als Orbital-Modell

Studien mit Isobuten schlagen auch eine mögliche konsekutive Umwandlung von Isobuten über 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien zu p-Xylen vor [53, 59]. Das Olefin interagiert mit nukleophilen Gittersauerstoffionen O<sup>2-</sup> und führt zur Bildung eines Allylanions und einer Oberflächenhydroxylgruppe. Das Dimer wird durch Elektronentransfer zum stabilisierenden Allylradikal und der Reaktion mit einem weiteren Allylradikal gebildet. Diese heterolytische Alken-Aktivierung wurde empirisch an Zinn-haltigen Katalysatoren beobachtet (Sn-Bi, Sn-Ti, Sn-In, etc.). Der Gehalt an basischen Zentren ist dabei sehr entscheidend [60].



Seiyama *et al.* [61] untersuchten die Aromatisierung von kurzkettigen Olefinen, darunter auch von Isobuten über Bismut-phosphathaltigen Katalysatoren. Die Hauptprodukte bei Isobuten waren das Dimer 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien und p-Xylen. In ihren Untersuchungen mit Propen als Reaktand zeigte sich katalytische Aktivität zu Acrolein und Benzen, obwohl andere Metall-Phosphate als Bismut wie Cobalt, Antimon und Nickel keine Aktivität zeigten. Batist *et al.* [62] postulierten hingegen, dass das  $\text{Mo}^{6+}$ -Ion das Aktivzentrum für die Bildung von  $\pi$ -Allyl-Intermediaten und das  $\text{Bi}^{3+}$ -Ion nur ein Promotor für die Dehydroxylierung von Oberflächen- $\text{OH}^-$ -Gruppen ist, welche durch die H-Abstraktion vom Olefin gebildet werden. Zahlreiche Postulate wurde seitdem über die oxidative Cyclodehydrierung von Propen aufgestellt [41, 51, 52, 63–66]. White *et al.* [66] stellten bei der oxidativen Dimerisierung von Propen über Bismutoxid eine Abhängigkeit zwischen Katalysatorpartikelgröße und Selektivität fest: je kleiner die Partikelgröße desto größer ist die Selektivität zum gewünschten Zielprodukt. Externe Transporterscheinungen beeinflussten dagegen die Reaktion nicht.

Swift *et al.* [64] untersuchten intensiv die oxidative Dimerisierung von Propen an Bismutoxid, sowohl geträgert als auch ungeträgert. Eine anfängliche Inaktivität des Katalysators wurde auf die Sinterung der basischen Partikel und einer damit verbundenen Oberflächenabnahme zurückgeführt. Die Autoren stellten weiterhin fest, dass die Reoxidation von zu lange reduziertem Bismutoxid bei Abwesenheit an Gasphasensauerstoff nicht vollständig erfolgt und der Katalysator somit an Aktivität verliert. Diese Reduktion verläuft den Autoren zufolge direkt zu metallischem Bismut ohne Ausbildung von Zwischenstufen (wie  $\text{BiO}$  oder  $\text{Bi}_2\text{O}$ ) und unter Zusammenschluss großer Kristallite, aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes ( $271\text{ }^\circ\text{C}$ ) von metallischem Bismut. Eine Koexistenz von festen und flüssigen Domainen erhöht natürlich den Einfluss von Diffusionswegen bei der katalytischen Reaktion. Weiterhin verringerte sich die spezifische Oberfläche von frischem bzw. eingesetztem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  von  $1.5$  auf  $0.2\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Mit verlängerter Verweilzeit konnten die Autoren erhöhte Bildung an Aromaten detektieren, was eine konsekutive Weiteroxidation der Produktdimere verdeutlicht. Zahlreiche andere Metalloxide für die oxidative Dimerisierung von Propen wurden untersucht. Neben  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  zeigten folgend genannte katalytische Aktivität:  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{TlO}$ ,  $\text{AgO}$  und  $\text{ZnO}$ . Die Aktivität und Selektivität ist bei Bismut jedoch am größten.

Alle vor zwei Dekaden durchgeführten Untersuchungen umfassen hauptsächlich die oxidative Dimerisierung und spätere Aromatisierung von Propen zu Benzen. Im Falle von Isobuten besteht dagegen noch viel Handlungsbedarf.

### 3.2.1 Modellreaktion: oxidative Dimerisierung von Isobuten in der Gasphase

Oxide von Arsen, Antimon und Bismut wurden als Oxidationsmittel von Isobutyraldehyd zu Methacrolein und Wasser eingesetzt [67].

Die oxidative Dimerisierung von Isobuten verläuft über Allylradikale, welche erstmals von Adams *et al.* [68] und Sachtler [69] an Bismut-Molybdat-Katalysatoren bei der Oxidation von Propen zu Acrolein nachgewiesen wurden (Abb. 3.2).

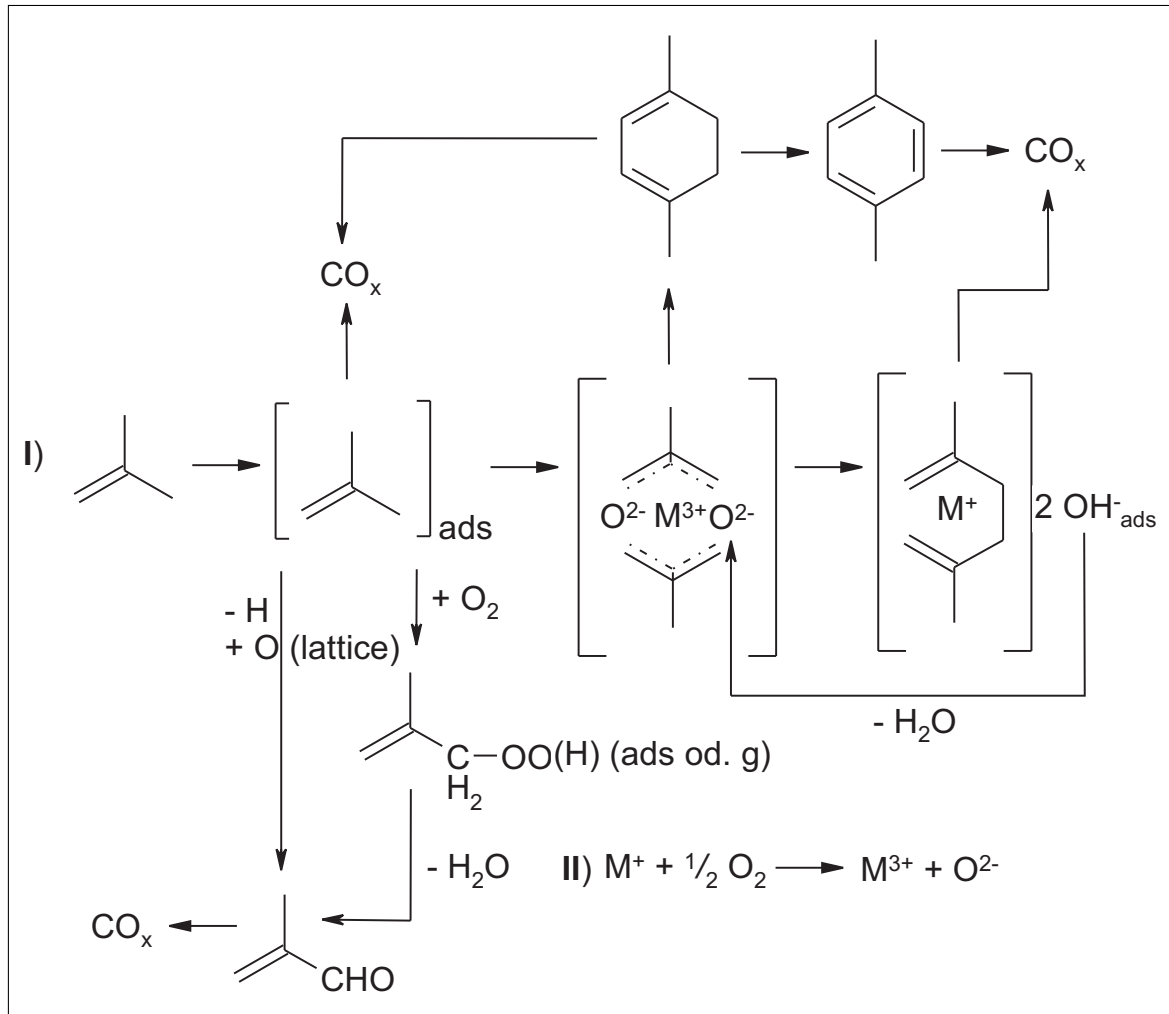


Abb. 3.2: Reaktionsschema der katalytischen Dehydrodimerisierung von Isobuten in der Gasphase

Jones *et al.* [70] untersuchten die nicht-katalytische Gasphasenoxidation von ausgewählten Paraffinen und Olefinen an Feststoffen. Unter atmosphärischen Bedingungen verlief die Autooxidation bei Ethen bzw. Propen bei mildereren Temperaturen als an ihren entsprechenden gesättigten Homologen. Dies suggeriert für  $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffe eine leichtere Addition von Sauerstoff bzw. Abstraktion des Allyl-H-Atoms im Vergleich zu einer H-Abstraktion von einer Methylgruppe. Analoges stellten die Autoren

für die C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe fest. Bei den C<sub>4</sub>-Verbindungen beobachten die Autoren jedoch inverses Verhalten: sie zeigen erhöhte Reaktivität gegenüber ihren analogen Olefinen. Kennzeichnend dafür, vermuten die Autoren, ist eine leichtere Entfernung eines sekundären oder tertiären H-Atoms bei C<sub>4</sub>-Paraffinen als eine Addition an eine Doppelbindung oder einer Allyl-H-Abstraktion. Interessanterweise verschwanden diese Reaktivitätsunterschiede zwischen C<sub>2</sub>- und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen bei Reaktionsbedingungen mit höherem Druck. Weiterhin stellten sie bei gesättigten Kohlenwasserstoffen mit zunehmender Oberfläche des nichtkatalytischen Feststoffs einen Anstieg der Autooxidationstemperatur und Inhibierung der Oxidation fest. Eine Verdopplung der Oberfläche bewirkte beispielsweise bei Ethan eine Erhöhung der Zündtemperatur um ca. 100 °C - bei Olefinen hingegen konnte dieser Effekt nicht nachgewiesen werden. Die Autoren vermuten eine Substitutionshemmung durch die reaktionsbeteiligte Oberfläche, die Addition an eine Doppelbindung wird dagegen nicht beeinflusst. Als Oxidationsprodukte beobachteten die Autoren beim Isobuten die entsprechenden Epoxide, verschiedene Carbonyl-Verbindungen, Methallylalkohol, tert.-Butylalkohol bzw. weitere Sauerstoff-Verbindungen. Dimer-Bildung beobachteten sie erst bei Temperaturen größer gleich 415 °C.

Trimm *et al.* [59] stellten in ihren Untersuchungen bei der oxidativen Dimerisierung und Aromatisierung von Isobuten über Indiumoxid keine starke Adsorption des Reaktanden und des gebildeten Dimers wie im Falle von Propen fest. Weiterhin war die Weiteroxidation zu aromatischen Verbindungen weniger favorisiert. Außerdem konnten Seiyama *et al.* [71] zwei Korrelationen feststellen: erstens nimmt die Geschwindigkeitskonstante  $k$  bei der oxidativen Dimerisierung mit sinkender Dissoziationsenergie der allylischen C-H-Bindung ( $D_{[C-H]}$ ) von Isobuten über Propen, cis-2-Buten, trans-2-Buten und 1-Buten zu. Als mögliche Erklärung geben die Autoren eine beachtliche sterische Hinderung des Allyl-H-Atoms und der Doppelbindung in Bezug auf die Stabilität der adsorbierten Spezies an. Zweitens erhöht sich die Geschwindigkeitskonstante  $k$  beim geschwindigkeitsbestimmenden Schritt mit verminderter Dissoziationsenergie  $D_{[C-H]}$  in der Reihenfolge: Propen < Isobuten < cis-2-Buten  $\approx$  trans-2-Buten  $\ll$  1-Buten.

Moens *et al.* [72] untersuchten den Einfluss von SnO<sub>2</sub> auf Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei der Totaloxidation von Isobuten. Die reinen Oxide zeigten im Gegensatz zum bimetalischen System kaum katalytische Aktivität. Über kooperative Effekte zwischen unterschiedlichen Oxidphasen bei der Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen wurde schon früher berichtet [73]. Sie resultierten entweder in höheren Ausbeuten an gewünschtem Zielprodukt oder erhöhter Langzeitstabilität, was durch vier verschiedene Mechanismen interpretiert wer-

den kann:

1. Formation von neuen (Misch-)Phasen,
2. Epitaxie-Anpassung zwischen ausgewählten Kristallebenen von zwei Oxiden,
3. Oberflächenkontamination von einer Phase bei metallischen Elementen durch die andere Phase und zuletzt
4. ein Kontrollmechanismus basierend auf der Aktivierung von molekularem Sauerstoff zwischen einer Donorphase, wobei mobile Spezies (Spill-over-Sauerstoff) zur Akzeptorphase wandern und dort selektive Aktivzentren gebildet und/oder regeneriert werden.

Bismut(III)-oxid wird als typischer Donor von Spill-over-Sauerstoff, während  $\text{SnO}_2$  als Akzeptor eingeordnet wird [74]. Das letztgenannte Oxid wird als Katalysator in einigen Partialoxidationsreaktionen eingesetzt: als  $\text{SnO}_2$ - $\text{MoO}_3$ -System in der Dehydratation und Dehydrierung von 2-Butanol und Isopropanol, in der Selektivoxidation von Propen. Das Katalysatorsystem  $\text{SnO}_2$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$  ist ein selektiver Katalysator zur Oxidation von Isobuten zu Methacrolein. In einer speziellen Pyrostannatphase  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ , hergestellt aus den Single-Oxiden, besitzt dieses System eine höhere Aktivität und Selektivität bei der oxidativen Dimerisierung von Isobuten gegenüber den Einzeloxiden  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und  $\text{SnO}_2$  [6]. Es entsteht jedoch nur bei einer Vorbehandlung (Kalzinierung) von  $\geq 800^\circ\text{C}$  und die Autoren vermuten eine elektronische Interaktion von  $\text{SnO}_2$  mit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , da durch die Anwesenheit von  $\text{SnO}_2$  die Reduzierbarkeit von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  erhöht wird.

Mazumder und Védrine untersuchten die oxidative Dimerisierung und Aromatisierung von Isobuten am Katalysatorsystem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SnO}_2$  [75]. Sie konnten neben den Hauptprodukten DMH und p-Xylen weitere Produkte wie Benzen, Toluol, Ethylbenzen, m-Xylen, o-Xylen, 2,4-Dimethyl-1,5-hexadien, Naphthalen und teerartige Produkte feststellen. In Bezug auf Sauerstoff stellten sie bei Isobuten und den Oxidationsprodukten  $\text{CO}_x$ , p-Xylen und DMH eine Kinetik 1. Ordnung fest. Bei Isobuten als Bezugssubstanz konnten sie für  $\text{CO}_x$  und DMH eine Kinetik 2. Ordnung, für p-Xylen hingegen eine Kinetik nach 1. Ordnung angeben. Die nach 2. Ordnung ablaufende oxidative Dimerisierung der Bezugssubstanz Isobuten zu DMH wurde auch von Seiyama *et al.* [71] nachgewiesen und indiziert die Bildung des Bisallyl-Intermediats als den möglichen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Parera und Trimm [59] untersuchten die oxidative Dimerisierung und Aromatisierung von Isobuten auf Indiumoxid, das eigentlich ein Katalysator für die oxidative Aromatisierung von Propen darstellt. In ihren Untersuchungen stellten sie erhöhte Selektivität

zum Dimer, aber mit zunehmender Kontaktzeit erhöhte Ausbeute an aromatischen Produkten (Toluen, Benzen) fest, deren Bildung die Autoren als Überoxidation von DMH und p-Xylen interpretierten. Sie konnten durch Zusatz an DMH und p-Xylen zum Feed nur eine geringfügige Inhibierung der Reaktion in ihren Studien feststellen.

Als Favorit beim Katalysatorbenchmarking zählt bis heute ein Mischoxid, nämlich  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  mit guten Selektivitäten zum gewünschten Zielprodukt, wobei die Ausbeute mit 10 % zum Dimer sehr moderat ausfallen [6]. In der Patentliteratur werden zwar Dimerausbeuten größer 70 % beschrieben, aber die Verwendung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Trägeroxid führt hauptsächlich zur Totaloxidation und kann deshalb als sehr zweifelhaft angesehen werden [76].

Die Rolle des zweiten Oxides wird kontrovers diskutiert. Manche Autoren sehen in der  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ -Phase die Ursache der erhöhten Aktivität. Allerdings wurde bis dato nur eine einzige detaillierte Studie über dieses Katalysatorsystem veröffentlicht [75]. Zahlreiche Untersuchungsergebnisse bei der Propen-analogen Reaktion können nur teilweise oder überhaupt nicht auf das verzweigte Olefin Isobuten übertragen werden. Mazumder und Védrine [6] untersuchten die Umsetzung von Isobuten an zwei unterschiedlich präparierten Katalysatorsystemen, einerseits an mechanischen Mischungen von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und  $\text{SnO}_2$ , andererseits an über Co-Präzipitation hergestellten Katalysatoren. Die Autoren beobachteten auf reinem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  eine hohe Selektivität zu DMH (ca. 50 %) und  $\text{CO}_x$  (40 %) bei sehr geringem Umsatz (unter  $< 10\%$ ). Unter den genannten Bedingungen konnten sie keine Desaktivierung des Katalysators wie andere Autoren [65] und Aromaten-Bildung erkennen. Sie beobachteten bei erhöhter Verweilzeit eine vermehrte Bildung an Aromaten sowie eine einsetzende Desaktivierung des Katalysators durch eine eintretende Reduktion des  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  zu metallischen Bismut. Bei reinem  $\text{SnO}_2$  hingegen beobachteten sie zwar erhöhten Umsatz, aber sehr geringe Selektivitäten zum Dimer und p-Xylen, wobei  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  aktiver pro Normoberfläche ist.

Frühere Untersuchungen zeigten außerdem, dass die Anwesenheit von Mo, W oder Sb in einem  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ -System zur Bildung von Methacrolein führt [72].

### 3.2.1.1 Rolle des Sauerstoffes

Die Rolle des Sauerstoffes wird ebenfalls kontrovers diskutiert. Pulsexperimente, z.B. an  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren, zeigten nach der ersten Addition von Olefininkrementen eine Entfernung von oberflächensorbierendem Sauerstoff [66]. Hohe Umsätze und Selektivitäten sowohl zum Dimer als auch zum Aromat zeigten sich am Anfang der Reaktion, gefolgt von einem inversen Verhalten des Umsatzes und der Selektivität. Einige Autoren bevorzugen eine indirekte Beteiligung des Sauerstoff zur Reaktivierung der reduzier-

ten Oberfläche des Katalysators [77]. Bezogen auf den Sauerstoff läuft die Reaktion nach diesen Autoren nach einer Kinetik 0. Ordnung und einem Mars/van Krevelen-ähnlichen Mechanismus ab [78]. Andere Autoren, wie Trimm *et al.*, halten eine direkte Beteiligung des Sauerstoffs durch Chemisorption und einem Langmuir-Hinshelwood-ähnlichen Mechanismus für wahrscheinlicher [41].

Neben diesen Vorschlägen gibt es noch Vorstellungen negativer Ordnung bezüglich des Sauerstoffs, d.h. mit erhöhtem Sauerstoff-Partialdruck ist verminderte Reaktivität beobachtbar [79]. Zusätzlich ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion ebenfalls Gegenstand zahlreicher Diskussionen: bestimmte Autoren sehen der Bildung des Allyl-Intermediats, andere die Bildung des Bisallyl-Intermediats als limitierenden Faktor an [63, 71]. Damit handelt es sich bezogen auf das Olefin bei erstgenanntem um eine Reaktion 1. bzw. im letzteren Fall um eine 2. Ordnung.

### 3.2.1.2 Edukt Isobuten

Isobuten (Methylpropen) ist ein bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck farbloses, nach Leuchtgas riechendes Gas. Seine Schmelztemperatur bzw. Siedetemperatur beträgt  $-141$  bzw.  $-7.1$  °C. Seine kritische Temperatur liegt bei  $145$  °C und sein kritischer Druck bei 40 bar. Die Explosionsgrenzen von Isobuten in Luft liegen zwischen 1.6 - 10 Vol.-% und die Zündtemperatur bei  $465$  °C.

Isobuten kommt infolge der hohen Reaktivität nicht im Erdgas und im Erdöl vor und wird mit Hilfe von Dampfpyrolyse- oder Spaltprozessen synthetisiert. Dementsprechend stellt die C<sub>4</sub>-Fraktion der Naphtha-Spaltung insbesondere in Westeuropa die Hauptrohstoffquelle für Isobuten dar [1]. Daneben wird Isobuten auch über die katalytische Dehydrierung von Isobutan gewonnen.

### 3.2.1.3 Thermodynamik

Die oxidative Dimerisierung von Isobuten zum Zielprodukt 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien ist eine exotherm ablaufende Reaktion. Die Reaktionsenthalpie beträgt für die Modellreaktion  $-193.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , bei der Totaloxidation zu Kohlenstoffdioxid und Wasser werden sogar  $-5047.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  als Enthalpie frei. Bei der Abwesenheit von Oxidationsmitteln, also bei der nicht-oxidativen Dimerisierung von Isobuten laufen auch Dehydrierungs- und Crackreaktionen ab, was zu einem merklichen Umfang an Koks-bildung führt [38, 39].

Zur Berechnung der Reaktionsenthalpien wurden bekannte sowie für das Dimer ab-

geschätzte Bildungsenthalpien nach der Inkrement-Methode nach Benson [80] verwendet. Verfügbare Bildungsenthalpien waren für Isobuten  $-17.3$ , für Wasser  $-241.8$  und für  $\text{CO}_2$   $-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Der Wert für 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien wurde mit  $14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  inkrementell abgeschätzt.

#### 3.2.1.4 Katalysator

Bismutoxid [81] liegt in vier Modifikationen vor, von denen eine monokline (Bismit, „Wismutocker“,  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) und eine kubisch-raumzentrierte (*Sillenit*,  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) in der Natur vorkommen. Die beiden anderen, die metastabile, tetragonale  $\beta$ -Phase und die oberhalb  $717^\circ\text{C}$  stabile, kubisch-flächenzentrierte  $\delta$ -Modifikation können nur künstlich erzeugt werden. Die thermodynamisch stabilste  $\alpha$ -Phase wandelt sich durch Abkühlung auf  $729^\circ\text{C}$  in die  $\delta$ -Phase, bei  $650^\circ\text{C}$  in die  $\beta$ - und ab  $629^\circ\text{C}$  in die  $\gamma$ -Modifikation um [82]. Eine weitere Phase mit hexagonal-dichtester Kugelpackung wurde in dünnen Schichten beobachtet [83]. Moser [84] will durch längere Einwirkung von UV-Licht auf gewöhnliches gelbes Bismutoxid die  $\delta$ -Modifikation erhalten haben. Neben  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , dem einzigen rein isolierten Bismutoxid, sind noch  $\text{BiO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}$  und  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  bekannt, welcher aber mehr oder weniger instabil sind.

Bismutoxid ist ein Basenanhydrid, dessen elektrische Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur ansteigt. Diese Leitfähigkeit wird aber nicht nur durch freie Elektronen verursacht, sondern ist zum Teil auch elektrolytischer Natur: eine schwache Polarisation konnte schon bei  $200^\circ\text{C}$  beobachtet werden [81]. Die Sauerstoffionenleitfähigkeit der Phasen kann in folgender Reihenfolge angegeben werden:  $\alpha < \beta < \gamma \ll \delta$ , wobei die  $\alpha$ -Phase aber auch einen guten Elektronenleiter darstellt [82]. Mischoxide hingegen, die auf  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  basieren und feste Lösungen mit di-, tri-, penta- oder hexavalenten Oxiden bilden, sind bis Temperaturen von  $800^\circ\text{C}$  stabil und besitzen gute Oxidionenleitfähigkeit [85].

#### 3.2.1.5 Platzbedarf

Eine maximale Aktivität kann nur durch eine optimale, also monomolekulare  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Bedeckung auf dem Träger erreicht werden. Dieser Gehalt kann aber je nach Präparationsmethode leicht variieren.

Um die prozentuale Belegung und Abdeckung des Trägeroxids mit der Aktivkomponente oder des Additivs zu berechnen, ist die Kenntnis des Platzbedarfs der jeweiligen Oberflächenspezies nötig. Häufig wird die Beladung des Trägers als Anzahl theoretischer Monolagen angegeben. Nach einem Vorschlag aus [86], den Platzbedarf der dispergierten Oxidkomponente in analoger Weise wie bei der BET-Methode zu ermitteln,

ergibt sich folgende Gleichung:

$$S_P = 4 \cdot 0.866 \cdot \left( \frac{M}{4 \cdot \sqrt{2} \cdot A \cdot \rho} \right)^{2/3} \quad (3.1)$$

- $S_P$  Platzbedarf der Komponente in [ $m^2$ ]  
 $M$  Molekulargewicht der Komponente in [ $g \cdot mol^{-1}$ ]  
 $A$  Avogadro-Konstante in [ $mol^{-1}$ ]  
 $\rho$  Dichte der Komponente in [ $g \cdot cm^{-3}$ ]

Der Platzbedarf eines  $Bi_2O_3$ -Moleküls mit  $M = 465.96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $d = 8.93 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  beträgt demnach  $2.23 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ , was einer Monoschichtkapazität von 0.37 Gew.-%  $Bi_2O_3$  pro  $m^2$  Oberfläche entspricht.

### 3.2.1.6 Acidität der Katalysatoroberfläche

Nach Csicsery ist die Dehydrocyclodimerisierung ein Resultat von verschiedenen konsekutiv und parallel ablaufenden Reaktionen. Einige von diesen werden durch Dehydrierungskomponenten, andere durch acide Zentren und andere wiederum durch die Kombination beider Zentren katalysiert [87]. Dem Autor zufolge kann die Olefindimerisierung durch verschiedene Mechanismen eingeleitet werden. Die sauer katalysierte Reaktion ist der wichtigste Schritt, um Dimere zu produzieren. Ein weiterer Weg ist der thermische, in dessen Folge konjugierte Diolefine entstehen. Aus diesen C8-Dimeren können dann durch andere katalytisch-aktive Komponenten Aromaten gebildet werden. Die Aromatisierung läuft dem Autor zufolge über die Dehydrierungskomponenten oft schneller ab als über die aciden Zentren, welche aber zur Umwandlung von 5- in 6-gliedrige Ringe mit eintretender Aromatisierung benötigt werden. Die Isomerisierung und Transmethylierung werden durch saure Zentren katalysiert. Thermische, basische und acid-katalysierte Reaktionswege sind für die Dealkylierung bekannt. Skelett-Isomerisierung wird ausschließlich durch acide Zentren katalysiert. Mit erhöhten Zusatz an Natrium sinken hingegen die Aromatisierung, Hydrierung, Cracken, Verkokung, Olefin-Gerüstisomerisierung und Hydroisomerisierung [88].

Seiyama *et al.* [51] untersuchten verschiedene Metallphosphate und binären Oxide auf ihre katalytische Aktivität bei der oxidativen Dimerisierung bzw. -aromatisierung. Die verwendeten Katalysatoren teilten sie in zwei Gruppen auf: Bismut-Salze (z.B. Arsenate, Phosphate, basische Sulfate, Titanate) besitzen eine hohe Selektivität zur Dehydroaromatisierung von Olefinen, während Bismut-Molybdat Propen selektiv zu



Acrolein oxidiert. Bei Zinnoxid konnten die Autoren durch basische Oxid-Zusätze die Selektivität zu Dehydroaromatisierungsprodukten steigern. Acide Zusätze erhöhen im Allgemeinen bei der Oxidation von Propen die Selektivität zum acideren Acrolein, da mit steigendem saueren Charakter des Katalysatorsystems das Elektron vom Allylliganden am Metallion lokalisiert wird. Diese Kation-ähnlichen Allyl-Intermediate können dann leicht nucleophile Sauerstoffanionen addieren. Bei weniger sauren Katalysatorsystemen sind die Allylspezies eher radikalähnlicher Natur. Außerdem wird die Desorption von Acrolein durch den saueren Charakter des Katalysatorsystems erleichtert.

Ähnliches wurde auch in den Untersuchungen von Hiltner [89] festgestellt: Mit elektro-negativeren Metall-Kationen im Vergleich zu Bismut als Oxid-Zusätze wurde erhöhte Katalysator-Aktivität gegenüber Isobuten, aber geringere Selektivität zum gewünschten Dimerprodukt beobachtet.

Des Weiteren beeinflusst die Stärke der Bindung zwischen der Allylspezies und der Katalysatoroberfläche den Reaktionsablauf [51]. Die Bindungsstärke des aktiven Zentrums ist abhängig von der Neigung, Elektronen zu akzeptieren (Lewis-Säurestärke). Den Autoren zufolge sind schwach gebundene Allyl-Zwischenverbindungen auf der Katalysatoroberfläche mobil, wodurch die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination steigt. Deshalb führen stark gebundene Adsorbate eher zu Partial- bzw. Totaloxidation des Oberflächenkomplexes.

### 3.2.1.7 Mars/van Krevelen-Mechanismus

Bei Oxidationsreaktionen kann der Reaktionsverlauf oft mit Hilfe des Mars/van Krevelen-Mechanismus beschrieben werden. Dabei wird von zwei hintereinander ablaufenden Teilschritten ausgegangen: Oxidation eines Sauerstoffakzeptors (z.B. Isobuten) durch den Gittersauerstoff des Katalysators und die Reoxidation der reduzierten Aktivkomponente durch Gasphasensauerstoff. Die Geschwindigkeiten der Teilreaktionen werden über Potenzansätze beschrieben und die Reaktionsgeschwindigkeit ist deshalb folgendermaßen definiert:

$$r = \frac{k_{[ox]} \cdot k_{[red]} \cdot p_{O_2}^n \cdot p_R}{k_{[ox]} \cdot p_{O_2}^n + k_{[red]} \cdot p_R} \quad (3.2)$$

Unter der Prämisse, dass  $p_{O_2}$  nicht viel größer als  $p_R$  ist, sind zwei Grenzfälle bei diesem Mechanismus möglich: falls  $k_{[ox]} \gg k_{[red]}$ , ist die Katalysatoroberfläche oxidiert. Die Reaktionsordnung ist eins bezogen auf den Akzeptor und Null bezüglich des Sauerstoffs. Falls  $k_{[ox]} \ll k_{[red]}$  ist die Oberfläche des Katalysator reduziert und die Reak-

tionsordnung ist Null bezogen auf den Akzeptor und 0.5 bezogen auf den Sauerstoff. Die Reoxidation ist dann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Der Faktor von 0.5 leitet sich aus der Annahme ab, dass die Dissoziation des  $O_2$ -Moleküls der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Reoxidation ist. In der Literatur variieren die Reaktionsordnungen zwischen 0.5 und 0 bezüglich des Sauerstoffs und zwischen 0 und 1 bezogen auf den Akzeptor. Dabei sinkt die Reaktionsordnung bezogen auf Sauerstoff mit ansteigenden  $k_{[ox]}$ . In dem Modell von Mars/van Krevelen wird die Reoxidation durch Gasphasensauerstoff ausgegangen. Eine Sorption des Sauerstoffs auf der Oberfläche und der Einbau von adsorbierten Sauerstoff in das Gitter sind bei diesem Modell nicht berücksichtigt [90].

Eine Bedingung bei dem Modell nach Mars/van Krevelen ist eine Elektronenkonfiguration der Aktivkomponente von formal leeren oder vollen d-Orbitalen [78].

Im allgemeinen ist bekannt, dass die Natur von Katalysator und Reaktand eine wichtige Rolle im Reaktionsmechanismus spielt. Die oxidative Dimerisierung von Isobuten zu 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien wird von der Mehrzahl der Autoren einem solchen nach Mars/van Krevelen-ablaufenden Mechanismus zugeordnet. Aufgrund der erforderlichen Regenerierung des reduzierten Katalysators unter den Reaktionsbedingungen werden Übergangsmetalloxide bevorzugt eingesetzt. Der Gittersauerstoff dient dabei als selektives Oxidationsmittel, dessen anionische Fehlstellen durch Gasphasensauerstoff bzw. Bulk-Oxidionen aufgefüllt werden müssen, um das reduzierte Metalloxid zu reoxidieren. Bei der Abwesenheit von Sauerstoff wurde zwar erhöhte Selektivität bei geringem Umsatz von Isobuten beobachtet, was aber eine getrennte - zur Reaktivierung des Katalysator dienende - Reaktionsführung voraussetzt. Jegliche Präsenz von Sauerstoff erhöhen zwar Umsatz und Katalysatorstabilität, vermindert aber die Selektivität zum gewünschten Zielprodukt enorm. Als Grund wird die Bildung von elektrophilen  $O^-$ - und  $O_2^-$ -Spezies genannt, welche zur Totaloxidation führen sollen. Elementares Selen wurde auch bei der Oxidation von Propen zu Acrolein und Wasser über Selenoxid beobachtet [91].

---

# 4 Experimenteller Teil

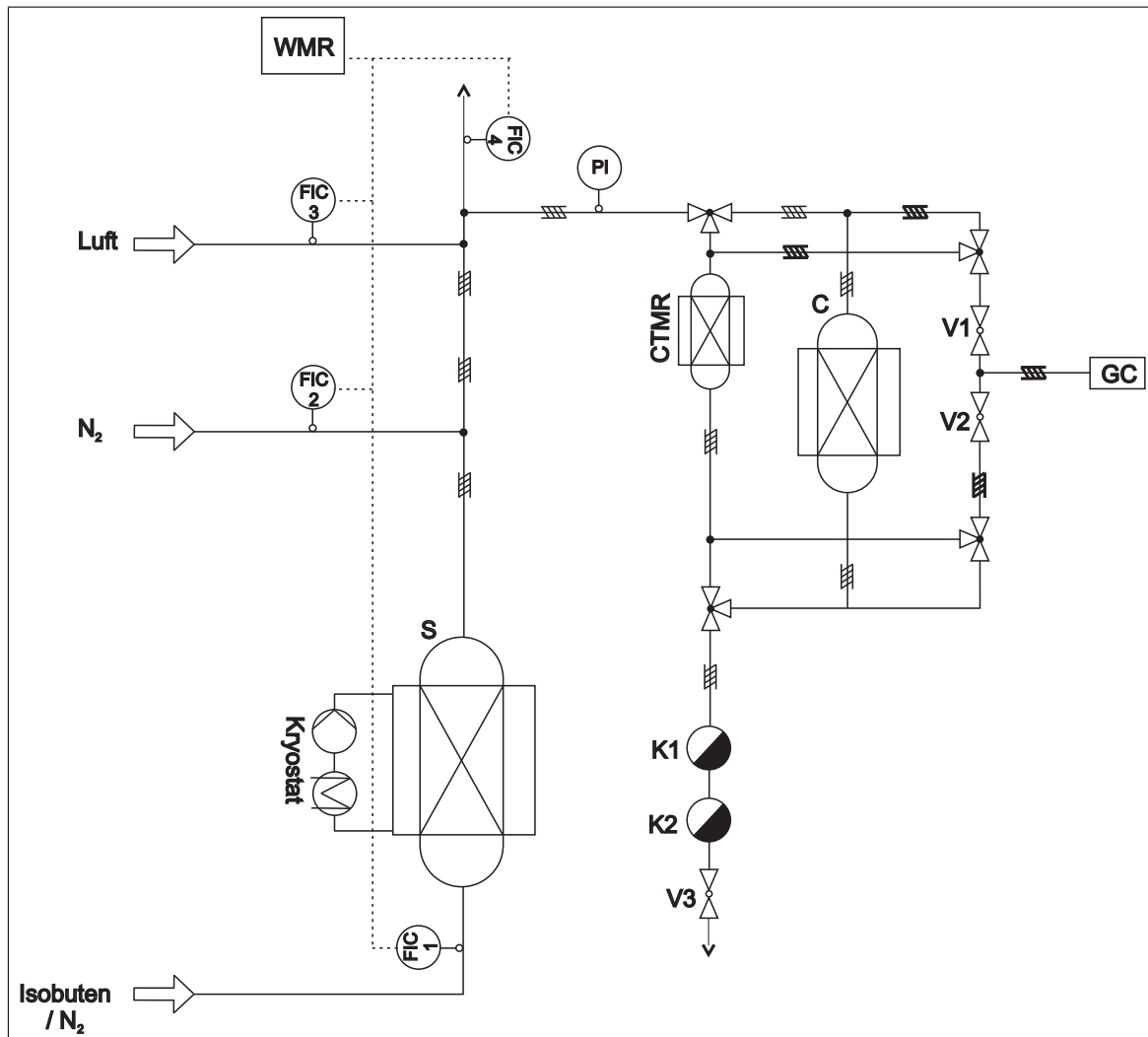
## 4.1 Aufbau und Betrieb der Versuchsanlage

Das Fließschema der Apparatur zur Durchführung der oxidativen Dimerisierung von Isobuten ist in Abb. 4.1 dargestellt. Die Apparatur bestand aus drei Teilen: einem Dosierteil, einem Reaktor (Mikrostruktur- bzw. Rohrreaktor) und einem Analysenteil. Der Dosierteil der Apparatur bestand aus der Gasversorgung ( $N_2$ , Luft) und einer Gasflasche Isobuten. Die getrennten Gasströme, bestehend aus Luft, Stickstoff und Isobuten, wurden in dieser Reihenfolge nacheinander gemischt. Das Reaktionsgemisch verließ den Dosierteil und gelangte zu einem der zwei Reaktortypen über eine Schaltung mit 3-Wege-Ventilen, so dass entweder das Strömungsrohr (C) oder der Mikrostruktureaktor (CTMR) verwendet werden konnte. Durch das Öffnen bzw. Schließen der Nadelventile (V1, V2) konnte entweder der Eduktgasstrom (Vorkanal) bzw. der Produktgasstrom (Nachkanal) der gaschromatographischen Untersuchung zugeführt werden. Mit dem Nadelventil V3 konnte der Gesamtdruck der Anlage, welcher konstant auf 1.2 bar gehalten und am Manometer (PI) abgelesen wurde, geregelt werden. Außerdem ließ sich die Verweilzeit in den beiden Reaktoren durch einen Masse-Durchflusskontroller Split (FIC4) variieren. Der Hauptteil des Produktgasstromes wurde zunächst durch eine auf  $0^\circ C$  temperierte Kühlfalle K1, in der schwerflüchtige Produkte auskondensierten und danach durch eine weitere auf  $-78^\circ C$  gekühlte Kühlfalle K2 zur weiteren Produktkondensation geleitet. Diese Kondensate wurden später der Analytik zugeführt.

Alle Leitungen nach beiden Reaktoren wurden mittels Heizdraht auf  $150^\circ C$  temperiert, um das Auskondensieren der Dimerisierungsprodukte zu verhindern. Im Analysenteil wurde analog verfahren. Zur Temperaturbestimmung im Rohrreaktor wurde ein Thermoelement in einer Edelstahlkapillare in der Mitte des Reaktorbetts justiert. Im Mikrostruktureaktor wurden Bohrungen, die sehr nahe an die eigentlichen Katalysator-Schubladen führten, für ein Thermoelement verwendet.

Mittels eines am Gaschromatographen (GC) HP 6890 der Firma Hewlett Packard angebrachten, ebenfalls beheizten ( $220^\circ C$ ) automatischen 6-Wege-Dosierventils konnte der

Edukt- bzw. Produktgasstrom in eine Probenschleife (Volumen:  $250 \mu\text{L}$ , Öffnungszeit 30 s) eingebracht werden. Die produktführende Leitung und die Probenschleife wurden vor jeder Analyse mindestens fünf Minuten mit dem zu analysierenden Gas gespült.



**Abb. 4.1:** Fließschema der Dimerisierungsapparatur von Isobuten: Masse-Durchflusskontrollierer FIC1 (Isobuten oder  $\text{N}_2$ ), FIC2 ( $\text{N}_2$ ), FIC3 (Luft), FIC4 (Split), FIC-Steuergerät WMR, Sättiger S, Festbettreaktor C, Mikrostruktureaktor CTMR, Manometer PI, Kühlfallen K1 und K2, Regelventile: Eduktgasstrom V1, Produktgasstrom V2, Anlagengesamtdrucksteuerungsventil V3, Gaschromatograph GC (FID)

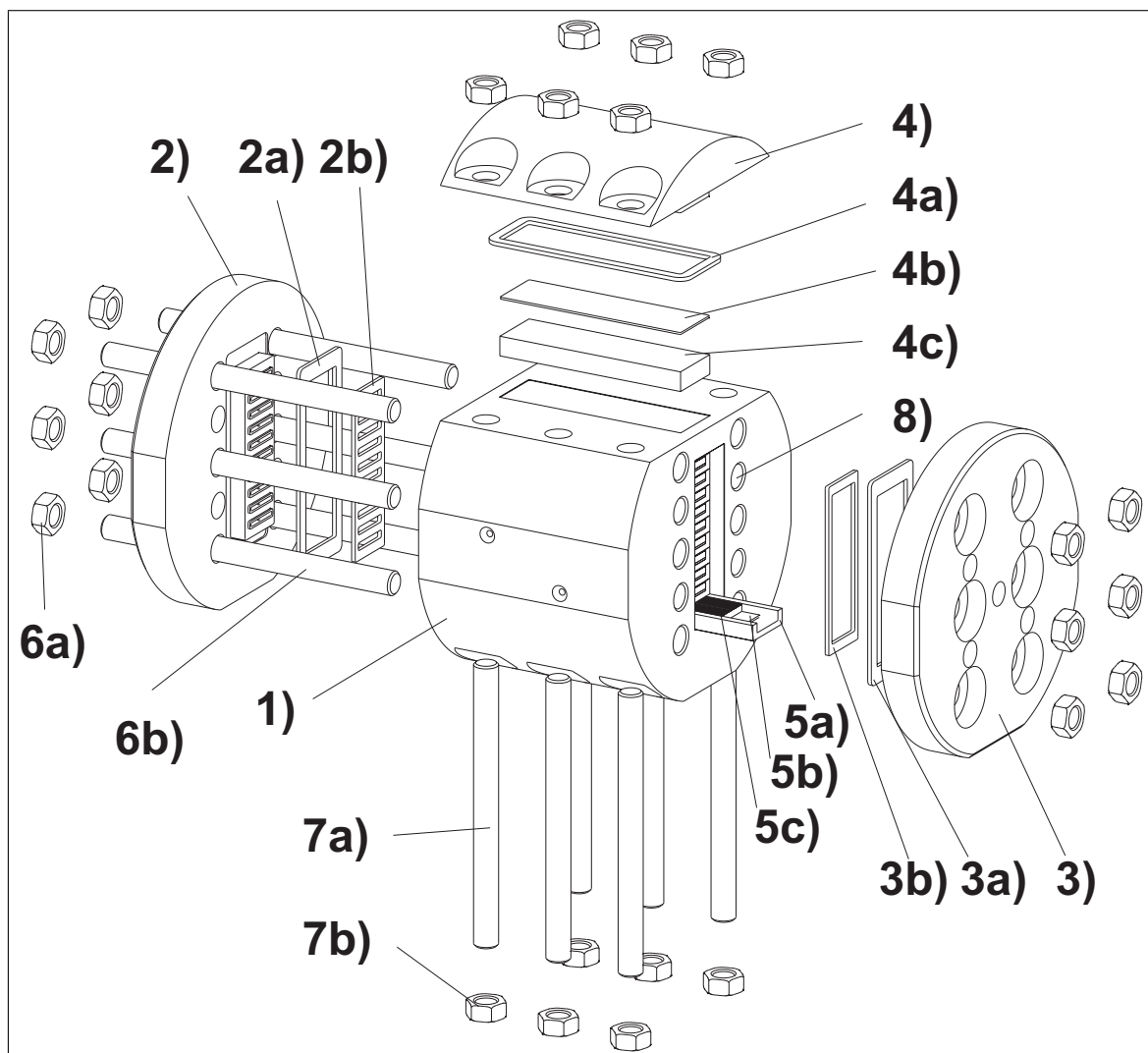
Das vom FID erzeugte elektrische Signal wurde digitalisiert, der am Gaschromatographen angeschlossenen Workstation (Software HP GC ChemStation Version A 05.02 273) zugeführt und dort weiterverarbeitet bzw. elektronisch gespeichert. Die gesamte Steuerung des Gaschromatographen, wie Temperaturprogramm und Steuerung des 6-Wege-Ventils, erfolgte ebenfalls über die Workstation. Aufgrund der Verwendung eines FID konnte eine Konzentrationsbestimmung der anorganischen Produkte  $\text{CO}_x$  ( $\text{CO}$ ,

CO<sub>2</sub>) und von Wasser nicht vorgenommen werden. Hierfür wurden ausgewählte Versuche am GC mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) durchgeführt, um die Kohlenstoff-Bilanz nahezu vollständig aufzuklären.

## 4.2 Reaktoren

### 4.2.1 Metallischer Mikrostrukturreaktor

Der verwendete, kommerziell verfügbare Mikrostrukturreaktor (Fa. IMM) für Reaktionen in der Gasphase ist in Abb. 4.2 dargestellt.



**Abb. 4.2:** Explosionszeichnung des verwendeten Mikrostrukturreaktors (*catalytic test microreactor - CTMR*, Erläuterung: 1 - Reaktorkammer, 2 - Parallel-Auslass, 2a/b - Dichtung außen/innen, 3 - Parallel-Eingang, 3a/b - Dichtung außen/innen, 4 - Deckel, 4a - Dichtung außen, 4b - Ausgleichkörper, 4c - Anpressleiste, 5a - Schublade, 5b - Dichtung Schublade, 5c - Katalysatorträger, 6a/7a - Schrauben axial/radial, 6b/7b - Mutter axial/radial, 8 - Position Heizpatronen)

Er ist modular aufgebaut und kann sowohl in serieller bzw. paralleler Betriebsweise verwendet werden. Bei der erstgenannten sind Reaktor-Eingang und dessen Ausgang jeweils auf der gleichen Seite und das Gasgemisch durchströmt den Mikrostrukturreaktor zickzack-förmig von oben nach unten. Im parallelen Betrieb wird der Gasstrom auf maximal zehn Katalysator-Schubladen mit beschichteten, mikrostrukturierten Platten aufgesplittet und jede Platte kann einzeln am Reaktorausgang analysiert werden. Diese Betriebsweise ist für Katalysator-*Screening* vorgesehen.

Die Katalysatorträgerplatten werden zusammen mit der Schublade und dessen Dichtung vormontiert und in die Reaktorkammer eingelegt. Auf die oberste der zehn Schubladen wird die Anpressleiste von oben eingesetzt und die dazugehörige Dichtung gelegt. Die Dichtung für den Deckel in dessen Nut eingelegt und dieser dann auf die Reaktorkammer aufgesetzt und mit 6 Schrauben fixiert. Danach werden die Anschlussplatten - parallel bzw. seriell - mit den jeweiligen Dichtungen an die Reaktorkammer eingesetzt und mit 6 Schrauben befestigt. Die Beheizung des Mikrostrukturreaktors erfolgte über 4 Heizpatronen von Watlow, welche ein am Patronen-Mantel positioniertes Thermo-element enthielten. Die Kontaktfläche jeder Heizpatrone wurde vor dem Einbau dünn mit Wärmeleitpaste der Fa. Watlow (WTP 1120) überzogen. Die Sigraflex-Graphit-Dichtungen (ohne Einlage, 98% Graphit, Dicke 0.5 mm) wurden von der Fa. Rala aus Ludwigshafen erworben.

Bei den Katalysator-Trägerplatten konnten 3 Varianten eingesetzt werden: Mit 4, 7 bzw. 12 Kanälen und einer Breite von  $\approx 2, 1$  bzw.  $0.5$  mm. Die Stegbreite zwischen den Kanälen betrug  $150 \mu\text{m}$ .

### 4.2.2 Klassisches Strömungsrohr

In der heterogenen Katalyse wird häufig ein Strömungsreaktor benutzt. Ein unter isothermen Konditionen arbeitender Festbettreaktor ist hierfür sehr gut geeignet. Um die Eigenschaften der Katalysatoren vergleichen zu können, müssen Temperatur- und Konzentrationsgradienten beseitigt werden. Bestimmte Kriterien werden als Empfehlung genannt, um eine isotherme Reaktionsführung zu gewährleisten: differentielle Reaktionsführung, Vorerwärmung des Reaktionsgases, hohe Durchflussraten, um nur einige zu nennen.

Das Reaktormaterial Quarzglas ist chemisch inert. Der Reaktor ist einfach und preiswert zu konstruieren und ermöglicht des Weiteren eine leichte Be- und Entladung mit Katalysatorgut. Der Quarzglasreaktor mit einem Innendurchmesser von 18 mm wurde vertikal positioniert und das Reaktionsgasgemisch strömte von oben nach unten

hindurch. Die Fixierung des Katalysators wurde mit einem in der Mitte eingebrachten Frittenboden realisiert. Die Beheizung erfolgte über Heizdraht, welcher über einen digitalen Regler (HTMC1 der Fa. Horst) zur Temperatur-Steuerung angesteuert wurde. Das Thermoelement zur Temperatur-Regelung wurde an der Reaktoraußenwand in Höhe der Katalysatorschüttung mit temperaturbeständigen Klebeband fixiert und sehr eng mit Heizdraht umwickelt. Eine mittig fixierte Edelstahl-Kapillare mit integriertem Thermoelement diente der Temperatur-Messung der Katalysatorschüttung. Der gesamte Reaktor wurde mit Zetex-Band (Fa. Kager Industrietechnik GmbH) isoliert.

### 4.3 Durchführung der Versuche

Der in einem Quarzglas bzw. Mikrostrukturreaktor vorgelegte Katalysator wurde innerhalb von 15 Minuten über einen Temperaturregler HTMC1 der Fa. Horst gesteuerten Heizdraht bzw. 4 Heizpatronen auf die gewünschte Reaktionstemperatur erwärmt. Die Flussgeschwindigkeit des Trägergases, ein Stickstoff-Luft-Gemisch, und des Eduktes Isobuten mit 1.5 Vol.-% wurde durch Masse-Durchflusskontroller von Brooks Instrument auf die gewünschten Werte eingestellt. Eine Einlaufzeit und die dabei einsetzende Bildung der katalytischen Phasen wurde durch eine längere Behandlung mit dem Gasgemisch verwirklicht. Der Steady state-Zustand wurde in Voruntersuchungen erst nach mindestens 60 min erreicht. Nach dieser Ausführung wurde zuerst der Vorkanal später dann der Nachkanal mit seinen Oxidationsprodukten mehrmalig vermessen.

#### 4.3.1 Identifizierung der Reaktionsprodukte

Die Analyse der Produktgemische bei der oxidativen Dimerisierung von Isobuten fand durch Vergleichsmessungen eine gute Übereinstimmung. Jede Messung wurde dreimal analysiert und ausgewählte Versuche wurde ebenfalls dreimal wiederholt. Dabei konnten relative Fehler von unter 1 bzw. unter 5 % ermittelt werden. Die Zuordnung der identifizierten Substanzen zu den Peaks und die dazugehörige Retentionszeiten sind in Tab. 4.1 zusammengefasst. Das Hauptprodukt der oxidativen Dimerisierung von Isobuten war neben  $\text{CO}_x$  und Wasser, das Dimer 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien. Die angewandten Trennbedingungen für die on-line Analyse sind zusätzlich in Tab. 4.1 zusammengefasst.

**Tab. 4.1:** Parameter zur Durchführung der GC-Analyse (on-line und off-line)

Trennsäule	Chrompack HP-5
Säulenmaterial	5%-Diphenyl-, 95% Dimethylpolysiloxan
Säulenlänge / -kopfdruck	30 m / 48 kPa
Innendurchmesser / Filmdicke	0.32 mm / 0.25 $\mu\text{m}$
Volumenstrom	1.3 mL
Injektor / Detektor:	250 °C / 300 °C
6-Wege-Ventil:	150 °C
Temperaturprogramm:	Starttemperatur 50 °C (2 min isotherm), Aufheizrate 20 $K \cdot \text{min}^{-1}$ , Endtemperatur 130 °C
<b>Stoff</b>	<b>Retentionszeit / min</b>
Propen	1.75
Isobuten	1.77
Methacrolein	2.01
DMH	3.29
Benzen	3.31
Toluen	3.34
Ethylbenzen	4.01
Xylen (o, m, p)	4.11

### 4.3.2 Auswertung der Messungen

Die Auswertung der gaschromatographischen on-line Analysen erfolgte nach folgendem aus Gl. 4.1 ersichtlichen Zusammenhang:

$$A_i = f_i \cdot F_i \quad (4.1)$$

$A_i$  korrigierte Peakfläche der Substanz i in [GC-Flächeneinheiten] bzw. in [Masse-%] bezüglich der Gesamt-Peakfläche

$f_i$  substanzspezifischer Flächenkorrekturfaktor der Substanz i

$F_i$  Peakfläche der Substanz in [GC-Flächeneinheiten]

Die substanzspezifischen Flächenkorrekturfaktoren  $f_i$  wurden nach einer von Leibnitz



und Struppe [92] eingeführten Methode berechnet:

$$f_i = \frac{Z_E \cdot M_i}{Z_i \cdot M_E} \quad (4.2)$$

$M_E, M_i$  Molmassen von Isobuten bzw. der Substanz  $i$  in [ $g \cdot mol^{-1}$ ]

$Z_E, Z_i$  Anzahl der C-Atome im Molekül Isobuten bzw. im Molekül der Substanz  $i$

In Tab. 4.2 sind die approximierten Korrekturfaktoren mit Isobuten als Bezugssubstanz zusammengefasst. Der Wert bei Verbindungen, die Sauerstoff enthalten, sind methodenbedingt mit einem Fehler behaftet, welcher aber vernachlässigbar ist.

**Tab. 4.2:** Approximierte Flächenkorrekturfaktoren  $f_i$

Substanz	$f_i$
Benzen	0.93
Toluen	0.94
Ethylbenzen	0.95
Xylen (o, m, p)	0.95
2,5-Dimethyl-1,5-hexadien (DMH)	0.98
Propen	1.00
Isobuten	1.00
Methacrolein	1.25

Die Berechnung des Umsatzes ( $U$ ) erfolgte durch Vergleich der Substratpeakfläche aus dem Eduktgasstrom (Vorkanal) mit der Peakfläche aus dem Produktgasstrom (Nachkanal). Alle Umsatz-Untersuchungen liegen mit einem relativen Fehler von unter 1% im Fehlertoleranzbereich.

$$U = \left(1 - \frac{F_N}{F_V}\right) \cdot 100 \% \quad (4.3)$$

$F_N$  Peakfläche von Isobuten (Nachkanal) in [GC-Flächeneinheiten]

$F_V$  Peakfläche von Isobuten (Vorkanal) in [GC-Flächeneinheiten]

$U$  Umsatzgrad an Isobuten in [%]

Die Berechnung der Selektivitäten der organischen Produkte erfolgte nach Gl. 4.4. In

ausgewählten Analysen (GC mit WLD) konnte die Kohlenstoff-Bilanz nahezu vollständig ( $> 95\%$ ) aufgeklärt werden:

$$S = \frac{A_{N(org.P)}}{A_{V(Iso)} - A_{N(Iso)}} \cdot \frac{v_{[Isobuten]}}{v_{[Produkt]}} \cdot 100\% \quad (4.4)$$

$v_{[Isobuten]}$	Stöchiometrie-Zahl vom Isobuten
$v_{[Produkt]}$	Stöchiometrie-Zahl vom Reaktionsprodukt
$A_{V(Iso)}$	korrigierte Peakfläche an Isobuten im Vorkanal in [GC-Flächeneinheiten]
$A_{N(Iso)}$	korrigierte Peakfläche an Isobuten im Nachkanal in [GC-Flächeneinheiten]
$A_{N(org.P)}$	korrigierte Peakfläche an organischem Produkt im Nachkanal in [GC-Flächeneinheiten]
$S$	Selektivitätsgrad des organischen Produkts in [%]

Die hydrodynamische Verweilzeit wurde nach Gl. 4.5 berechnet:

$$\tau = \frac{V_{[Kat]}}{\dot{V}} \quad (4.5)$$

$\tau$	hydrodynamische Verweilzeit in [s]
$V_{[Kat]}$	Katalysatorvolumen in [L]
$\dot{V}$	Gesamtvolumenstrom bei Normbedingungen in [NL · s <sup>-1</sup> ]

Die modifizierte Verweilzeit bezogen auf die Katalysatormasse und den Gesamtstoffmengenstrom wurde nach Gl. 4.6 bestimmt:

$$\tau_{mod} = \frac{m \cdot V_0}{\dot{V}} \cdot \frac{x_i}{100} \quad (4.6)$$

$\tau_{[mod]}$	modifizierte Verweilzeit in [g · min · mol <sup>-1</sup> ]
$m$	Katalysatormasse in [g]
$V_0$	Gasvolumen pro mol bei Normbedingungen in [NL · mol <sup>-1</sup> ]
$\dot{V}$	Gesamtvolumenstrom bei Normbedingungen in [NL · min <sup>-1</sup> ]
$x_i$	Konzentration der Komponente i im Gasgemisch in [Vol. - %]

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit (Gl. 4.7) und die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (Gl. 4.8) zur Verwendung im Arrhenius-Plot wurden folgendermaßen berechnet [23]:

$$r_{[eff]} = \frac{U \cdot \dot{V} \cdot x_i}{100 \cdot V_0 \cdot V_{[Kat]}} \quad (4.7)$$

$r_{[eff]}$	effektive Reaktionsgeschwindigkeit in $[mol \cdot (s \cdot m^3)^{-1}]$
$U$	Umsatz an Isobuten in $[-]$
$V_0$	Gasvolumen pro mol bei Normbedingungen in $[Nm^3 \cdot mol^{-1}]$
$\dot{V}$	Gesamtvolumenstrom bei Normbedingungen in $[Nm^3 \cdot s^{-1}]$
$V_{[Kat]}$	Katalysator-Volumen in $[m^3]$

$$k_{[eff]} = \frac{r_{[eff]}}{c_{[Korn]}}, \quad c_{[Korn]} = \frac{p \cdot x_i}{100 \cdot R \cdot T} \quad (4.8)$$

$k_{[eff]}$	effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in $[s^{-1}]$
$c_{[Korn]}$	Konzentration im Katalysator-Korn in $[mol \cdot m^{-3}]$
$p$	Gesamtdruck in $[Pa]$
$R$	ideale Gaskonstante in $[J \cdot (mol \cdot K)^{-1}]$
$T$	Katalysatorbett-Temperatur in $[K]$
$x_i$	Konzentration der Komponente i im Gasgemisch in $[Vol. - \%]$

### 4.3.3 Verwendete Chemikalien

Die eingesetzten Chemikalien, welche zur Präparation der Katalysatoren bzw. für die katalytischen Untersuchungen eingesetzt wurden, sind in Tab. 4.3 aufgeführt.

Die eingesetzten Gase besitzen folgende Reinheitsgrade: Isobuten 3.5, Stickstoff 5.0 und Wasserstoff 5.0. Die trockene und ölfreie Druckluft wurde aus der Ringleitung des Institutes entnommen.

**Tab. 4.3:** Eingesetzte Chemikalien zur Herstellung der Katalysatorsysteme

<b>Probe</b>	<b>Reinheit/Zusatz</b>	<b>Firma</b>
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Sigma-Aldrich
$\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.9 %	Sigma-Aldrich
Bismut-Acetat	99.99 %	Sigma-Aldrich
Bismut-Citrat	99.99 %	Sigma-Aldrich
Bismut-Ethylhexanoat (in Xylen)	99.99 %	Strem Chemicals
Bismut-Neodecanoat	techn.	Sigma-Aldrich
Bismut-Subsalicylat	99.9 %	Sigma-Aldrich
Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5 H <sub>2</sub> O	98.5 %	Riedel-de Haën
CeO <sub>2</sub>	99.9 %	Sigma-Aldrich
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.0 %	Sigma-Aldrich
Detergent Teepol 610 S	-	Fluka
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.9 %	Sigma-Aldrich
ITO	99.99 %	Sigma-Aldrich
MgO	97.0 %	Merck
MoO <sub>3</sub>	99.5 %	Sigma-Aldrich
NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	99.0 %	Laborchemie Apolda
PVA	88 % hydrolysiert, M.W. 88.000	Acros Organics
SnO <sub>2</sub>	99.9 %	Berlin-Chemie
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	98.0 %	Fluka
ZnO	99.5 %	Sigma-Aldrich
ZrO <sub>2</sub>	99.99 %	Sigma-Aldrich

## 4.4 Katalysatoren

### 4.4.1 Nomenklatur der Katalysatoren für das Strömungsrohr

In Tab. 4.4 ist die Nomenklatur der Katalysator-Proben aufgeführt.

**Tab. 4.4:** Nomenklatur der Katalysator-Proben im Rohrreaktor

Code	Beschreibung
Bi 0.1 Cr	$\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit 0.1 Gew.-% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Bi 1.0 Cr	$\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit 1.0 Gew.-% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Bi 0.1 Mo	$\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit 0.1 Gew.-% MoO <sub>3</sub>
Bi 1.0 Mo	$\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit 1.0 Gew.-% MoO <sub>3</sub>
Bi 0.1 Sn	$\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit 0.1 Gew.-% SnO <sub>2</sub>
Bi 1.0 Sn	$\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit 1.0 Gew.-% SnO <sub>2</sub>
Bi 10.0 Sn	$\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit 10.0 Gew.-% SnO <sub>2</sub>
Bi 0.1 VB	$\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit 0.1 Gew.-% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Bi 0.5 VB	$\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit 0.5 Gew.-% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Bi 1.0 VB	$\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit 1.0 Gew.-% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Bi 1.0 VA	$\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit 1.0 Gew.-% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> verwendeter Oxid-Vorläufer NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> , durch thermische Behandlung in V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> umgewandelt

#### 4.4.2 Präparation der Katalysatoren für den Festbettreaktor

Die mechanische Behandlung der Einzelkomponenten erfolgte in einer Planeten-Monmühle Pulverisette 7 der Firma Fritsch bei einer Drehzahl von  $500 U \cdot \text{min}^{-1}$  und einer Mahldauer von einer Stunde. Das Mahlgut mit zusätzlich 10 Gew.-% Wasser, bezogen auf Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wurde dabei in einem 45 mL Mahlbehälter (Abmessung: 5 cm hoch, 6 cm breit) aus Achat von 6 Mahlkugeln (Durchmesser 1.4 cm, Gewicht pro Kugel 4.2 g, Achat) zerschlagen und zerrieben. Der Mahlbehälter rotiert dabei in der Planetenmühle um seine eigene Achse und läuft gleichzeitig entgegengesetzt auf einer Kreisbahn um eine Zentrumschse mit einem Frequenzverhältnis von drei zu vier. Daraus ergibt sich als Reibwirkung ein Abrollen der Mahlkugeln an der Gefäßinnenwand und als Schlagwirkung das Aufprallen von Mahlkugeln auf die gegenüberliegende Wand des Mahlbeckers. Dies führt zu kurzzeitigen Überhitzungen am Aufprallpunkt. Bei der Mahlung können Beschleunigungen von bis zu 39-facher Erdbeschleunigung erreicht werden.

Diese lösungsmittelfreie Präparation wurde wegen ihrer Beeinflussung auf die Morphologie und Textur, aber auch wegen der möglichen Induktion von Fehlstellen, Defekten und freien Valenzen (Hedvall-Effekt) auf oxidische Festkörper ausgewählt. Diese Festphasenreaktion (Spreitung) kann aber nur bei nicht zu hohem Schmelzpunkt der

Oberflächenverbindung angewendet werden. Durch Zugabe von Wasser zum Mahlgut und anschließender Kalzinierung kann die Dispersion der Aktivkomponente stark erhöht werden [93].

Zur Herstellung der Katalysatoren wurden 10 g  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und die gewünschte Menge an Metalloxid verwendet. 1 mL destilliertes Wasser diente als Mahlzusatz. Das optisch trockene Mahlgut wurde eine Stunde gemahlen. Danach wurden alle Katalysator-Proben 5 h bei 600 °C in Luft mit 10 K · min<sup>-1</sup> kalziniert.

Da die Katalysatoren als Schüttgut im Reaktor vorgelegt werden sollten, musste im Anschluss an die Präparation und thermische Behandlung der erhaltene pulverförmige Katalysator zu Tabletten verpresst werden. Nachfolgend wurden diese Tabletten in einem Achatmörser zerstoßen und durch Sieben eine Kornfraktion mit einem Korndurchmesser von 0.25 - 0.50 mm gewonnen.

### 4.4.3 Charakterisierung der Katalysatoren für das Strömungsrohr

#### 4.4.3.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die spezifischen Oberflächen der Katalysatorproben wurden durch Stickstoffadsorption bei 77 K ermittelt. Über den Flächenbedarf eines physisorbierten Stickstoffmoleküls (162 nm<sup>2</sup> pro Molekül) wurde aus der Adsorptionsisotherme im Bereich  $p/p_0 = 0.05$  bis 0.3 die Monoschichtkapazität berechnet. Dazu wurden jeweils die Proben vor der Oberflächenbestimmung an einer Autosorb-1-Anlage von Quantachrome unter Vakuum 1 h auf 350 °C erhitzt, um adsorbiertes Wasser zu entfernen. Die Messdaten wurden mit der Software Autosorb für Windows von Quantachrome ausgewertet.

#### 4.4.3.2 Bestimmung der Phasenzusammensetzung mittels XRD

Die Röntgendiffraktogramme der Proben wurden an einem Diffraktometer Siemens D5000 mit der Cu-K<sub>α</sub>-Linie, der Energie  $E = 37$  keV (40 mA), einem Primärmonochromator und der Wellenlänge  $\lambda = 0.1541$  nm bei Raumtemperatur aufgenommen.

#### 4.4.3.3 Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung durch XPS

Für die Anregung und Detektion der Photoelektronen-Spektren wurden eine Röntgenquelle mit Mg- und Al-Anoden bzw. ein Elektronenenergie-Analysator EA200 der Firma SPECS eingesetzt.

#### 4.4.3.4 ESR-Spektroskopie

Die ESR-Spektren wurden mit einem X-Band ESR-Spektrometer ESP 300E der Firma Bruker und einer Messfrequenz von 10 GHz aufgenommen.

#### 4.4.3.5 IR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der FT-IR-Spektren im MIR (bzw. FIR) wurden ein Globar (SiC) als Strahlungsquelle, ein KBr-Strahlteiler und ein mit Alanin dotierter Triglycinsulfat (DTGS) Detektor (Bandbreite 0 bis  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) verwendet. Die Aufnahmen der Spektren erfolgte an einem Gerät der Fa. Bruker Typ IFS 66 mit 128 Einzelscans bei einer spektralen Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$ . Die Zelle der Messstände wurde dabei mit trockener Luft gespült. Für die Transmissionsmessungen wurden die Pulverproben gemörsert, unter Vakuum und einem Druck von 7 MPa zu dünnen, selbsttragenden KBr- bzw. CsJ-Presslingen gepresst. Der Pressling wurde in einem Probenhalter vorgelegt, der horizontal und vertikal in dem Zellsystem bewegt werden konnte.

#### 4.4.3.6 REM-Aufnahmen

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop DSM 940A der Fa. Carl Zeiss (Oberkochen) vorgenommen. Das EDX-System trägt die Typenkennzeichnung eXL 10 und ist von der Fa. Link (Oxford).

### 4.4.4 Nomenklatur der Katalysatoren für den Mikrostrukturreaktor

In Tab. 4.5 ist die Nomenklatur der Katalysator-Proben aufgeführt. Neben der Variation der Konzentration an  $\alpha$ -Bismutoxid (CB 0.01 - 2.0) in der Washcoat-Suspension wurden die Mehrfach-Beschichtung (CB 0.5 MC), der Einfluss eines Detergens-Zusatzes (CB 0.5 SU), unterschiedliche thermische Behandlung (CB 0.5 1H und CB 0.5 10 K),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Vorläufer (P1) und ein möglicher Einfluss der Viskosität durch Variation des Wassergehaltes in der Washcoat-Suspension untersucht (CH 2.5 und CH 7.5).

Weiterhin wurde durch die Fixierung von zwei verschiedenen Trägeroxiden ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO) mit anschließender Imprägnierung in den Mikrostrukturen versucht, die Disperion der Aktivkomponente  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  zu erhöhen. Weitere, katalytisch aktive Materialien runden die experimentellen Untersuchungen in den Mikrostrukturen ab ( $\text{In}_2\text{O}_3$ , ITO und Zeolith Beta).

**Tab. 4.5:** Nomenklatur der Katalysator-Proben bzw. Trägeroxide im Mikrostrukturreaktor

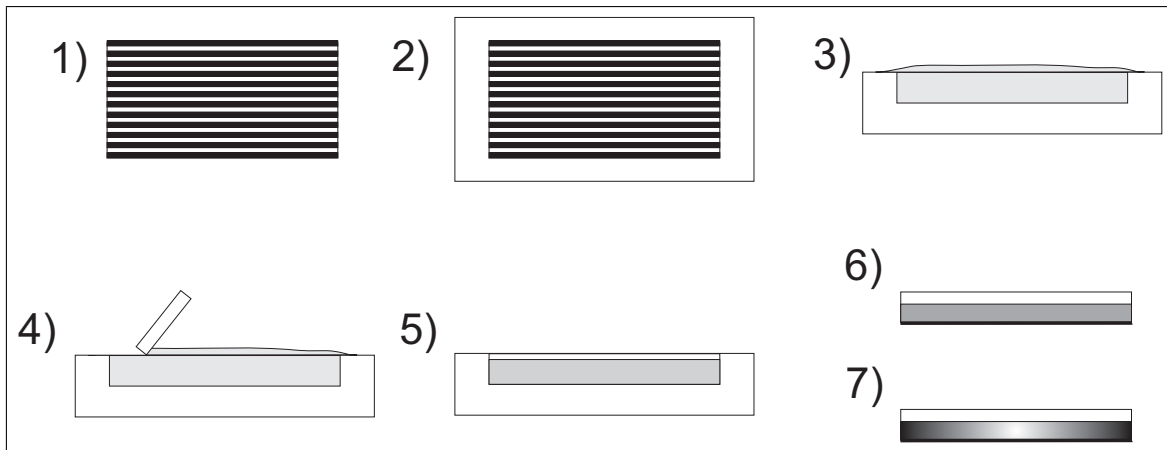
Code	Beschreibung
CB 0.01	Washcoat-Lösung mit 0.01 g $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CB 0.1	Washcoat-Lösung mit 0.1 g $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CB 0.5	Washcoat-Lösung mit 0.5 g $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CB 1.0	Washcoat-Lösung mit 1.0 g $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CB 2.0	Washcoat-Lösung mit 2.0 g $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CB 0.5 MC	Washcoat-Lösung mit 0.5 g $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2-fach beschichtet
CB 0.5 SU	Washcoat-Lösung mit 0.5 g $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und 0.1 g Detergens
CB 0.5 1 H	CB 0.5 aber Kalzinierung mit $1 K \cdot min^{-1}$ , 600 °C, 1 h
CB 0.5 10 K	CB 0.5 aber Kalzinierung mit $10 K \cdot min^{-1}$ , 600 °C, 1 h
P1	Washcoat-Lösung mit 0.5 g Bismut-Acetat
CH 2.5	0.5 g Binder mit 2.5 g H <sub>2</sub> O und 0.5 g $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CH 7.5	0.5 g Binder mit 7.5 g H <sub>2</sub> O und 0.5 g $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Washcoat-Lösung mit 0.5 g $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MgO	Washcoat-Lösung mit 0.5 g MgO
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Washcoat-Lösung mit 0.5 g In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ITO	Washcoat-Lösung mit 0.5 g In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> • SnO <sub>2</sub>
SnO <sub>2</sub>	Washcoat-Lösung mit 0.5 g SnO <sub>2</sub>

#### 4.4.5 Katalysatorbeschichtung für den Mikrostrukturreaktor

Zur Beschichtung der Mikrokanäle wurde die Washcoating-Methode favorisiert. Sie stellt einerseits eine einfache, gut handhabbare Methode dar und erzeugt andererseits dichte, poröse Schichten.

Für die Präparation der Trägeroxid- bzw. Katalysator-Washcoats wurde eine Suspension, bestehend aus 0.5 g Trägeroxid bzw. Aktivkomponente, 5 g destilliertes Wasser und 0.5 g Binder (Polyvinylalkohol, 88 % hydrolysiert, mittlere Molmasse 88000) hergestellt. Im ersten Schritt wurde der Binder mit der definierten Menge Wasser versetzt und für zwei Stunden bei 70 °C bis zum vollständigen Lösen gerührt. Nach 24 Stunden wurde das Trägeroxid bzw. der Katalysator zur ungerührten Suspension dazugegeben und für einen hinreichenden Zeitraum - 3 Tage bis 2 Wochen - erneut gerührt, um die gelösten Luftblasen in der Suspension zu entfernen. Diese hergestellten Washcoats wurden nach einer Vorschrift von Zapf *et al.* [94] in die Mikrostrukturen eingebracht. Die gereinigten Mikrostrukturen (Abb. 4.3-1) wurden dazu in einem Halter fixiert (Abb. 4.3-2), mit der





**Abb. 4.3:** Ablauf-Schema der Washcoating-Beschichtungsmethode: 1) Reinigung, 2) Fixierung, 3) Befüllen, 4) Überstand entfernen, 5) Trocknung, 6) Säuberung, Kalzinierung, 7) eventuelle Imprägnierung

entsprechenden Washcoat-Suspension gefüllt (Abb. 4.3-3). Danach wurde die überstehende Suspension entfernt (Abb. 4.3-4). Nach einer mehrstündigen Trocknungsphase der Washcoat-Suspension bei Raumtemperatur (Abb. 4.3-5) wurde die beschichtete Platte mit den Mikrokanälen aus dem Halter entfernt, die Seiten und deren Rückseite von anhaftender Washcoat-Suspension gereinigt und mit  $1\text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  für zehn Stunden bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  thermisch behandelt (Abb. 4.3-6), um den Binder zu entfernen und das Trägeroxid bzw. den Katalysator in die Mikrostrukturen zu fixieren.

Bei Verwendung eines Trägeroxides wird dieses nach dessen Fixierung in den Mikrostrukturen mit einem Vorläufer der Aktivkomponente imprägniert und durch thermische Behandlung in seine aktive Form überführt (Abb. 4.3-7). Um die Aktivkomponente auf dem Trägeroxid homogen zu verteilen, wird die Luft in den Poren des Trägeroxides mit einem wasserlöslichen Gas, z.B.  $\text{CO}_2$ , ausgetauscht und danach beispielsweise mit einer wässrigen Lösung der Aktivkomponente imprägniert.

---

# 5 Ergebnisse

## 5.1 Charakterisierung der Katalysatoren im Strömungsrohr

### 5.1.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Katalysatoren und Trägeroxide

In Tab. 5.1 sind die spezifischen Oberflächen der eingesetzten Katalysatorproben bzw. Trägeroxide aufgelistet, welche mit der BET-Methode bestimmt wurden.

Die spezifischen Oberflächen der dimeren Katalysatorproben, bei denen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  bzw.  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  als Oxid bzw. Oxid-Vorläufer zu  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  zugesetzt wurden, lagen in gleichen Größenordnungen wie das verwendete nicht-nanoskalierte  $\alpha$ -Bismutoxid.

**Tab. 5.1:** Spezifische Oberfläche der Katalysatorproben und Trägeroxide

Probe	spezifische Oberfläche in $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	2.8
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-N}$ (nanoskaliert)	25.6
$\text{In}_2\text{O}_3$	24.9
$\text{SnO}_2$	8.0
ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3 \bullet \text{SnO}_2$ )	4.1
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	252.6
MgO	126.5
$\text{MoO}_3$	0.6
$\text{ZrO}_2$	128.8

### 5.1.2 XRD-Charakterisierung

Neben der Charakterisierung der eingesetzten Phase sollten durch die Röntgendiffraktometrie eventuell vorhandenes reduziertes  $\alpha$ -Bismutoxid bzw. metallisches Bismut,

was in diesem katalytischen Prozess infolge des in der Literatur bestätigten Reaktionsmechanismus auftreten kann, nachgewiesen werden und eine eventuell eintretende Phasenmodifikation durch einen Vergleich von Proben vor und nach den katalytischen Untersuchungen detektiert werden.

Des Weiteren wurden alle Katalysator-Additive auch in ihrer reinen Form röntgendiffraktometrisch untersucht, um eine bessere Signalzuordnung der einzelnen Reflexe in den dimeren Katalysator-Proben zu gewährleisten.

Die ausgewählten amphoteren bzw. sauren Trägeroxide ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ ) sowie einige eingesetzte Additive ( $\text{SnO}_2$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), welche einzeln, d.h. ohne Katalysator-Zugabe analysiert wurden, zeigten mehr oder weniger starke Verkokung (Schwarzfärbung) nach den katalytischen Untersuchungen. Ein Vergleich von Proben - vor und nach der Katalyse - zeigte neben Intensitätsverschiebungen auch das Auftreten bzw. Verschwinden von Reflexen, dessen Ursache ein Abscheiden polymerer Kohlenwasserstoff-Verbindungen auf der Oberfläche sein kann bzw. der Ausbau von Gittersauerstoff zu Modifikationen mit verringertem Sauerstoff-Gehalt führen kann und somit als Ausschluss-Kriterium für die Trägeroxid-Wahl fungierte. Bei  $\text{SnO}_2$  bzw. bei  $\text{V}_2\text{O}_5$  zum Beispiel konnte  $\text{SnO}$  bzw.  $\text{V}_2\text{O}_3$  röntgendiffraktometrisch nachgewiesen werden. In unbenutztem  $\text{MgO}$  waren Verunreinigungen mit  $\text{Na}$  nachweisbar.

In allen dimeren Katalysator-Proben konnten Mischphasen, bestehend aus dem Katalysator und dem Additiv, wie z.B. im Katalysatorsystem  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  mit  $\text{V}_2\text{O}_5$ , als Zusatz detektiert werden. In diesem dimeren Katalysator wurden z.B. Phasen mit der Zusammensetzung  $\text{BiVO}_4$  gefunden.

Bei Verwendung von Oxid-Vorläufern bzw. reinem Oxid als Katalysator-Zusatz konnten die Unterschiede bezüglich der Isobuten-Aktivität und zur Dimerselektivität im Falle des Vanadiums röntgendiffraktographisch nachgewiesen werden. Die Reflexe bei  $33^\circ$ ,  $34^\circ$ ,  $36^\circ$  und  $40^\circ$  waren nur in der Probe mit  $\text{V}_2\text{O}_5$  als Additiv zu erkennen und können der Phase  $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$  zugeordnet werden. In der Probe mit  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  als Katalysatorzusatz waren diese Reflexe nicht zu sehen.

Alle Einzel- und binären Katalysatorproben (bis auf das  $\alpha$ -Bismutoxid und die zwei Katalysatorsysteme mit Vanadium) zeigten keine Veränderungen vor und nach den katalytischen Untersuchungen im Strömungsrohr. Metallisches Bismut konnte durch Reflexe von  $2\theta$  bei  $30^\circ$  und  $72^\circ$  in der  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Probe (Abb. 5.1) eindeutig nachgewiesen werden, was den Mars/van Krevelen-Mechanismus stützt.

Eine Kontaminierung mit Achat, aus dem der Mahlbehälter und die Kugeln bestanden, konnte in keiner der Proben festgestellt werden.

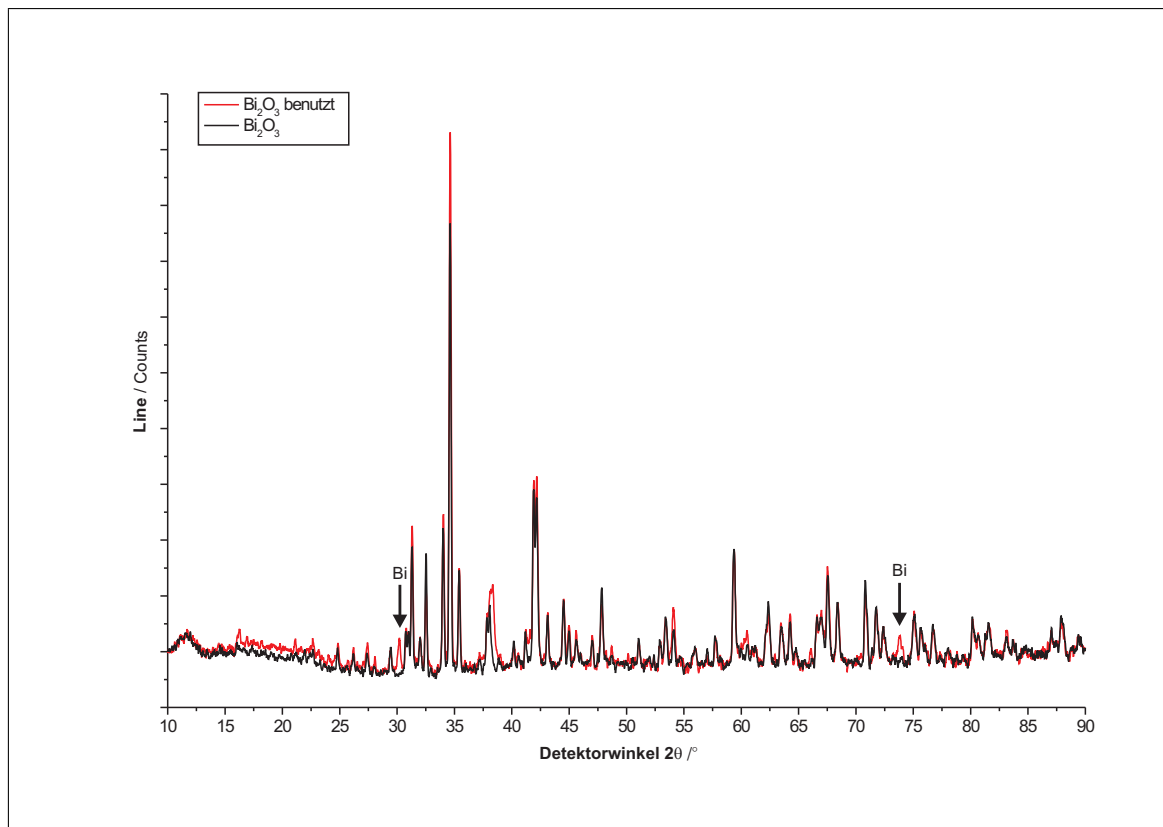


Abb. 5.1: Diffraktogramm von  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vor und nach den katalytischen Untersuchungen im Strömungsrohr

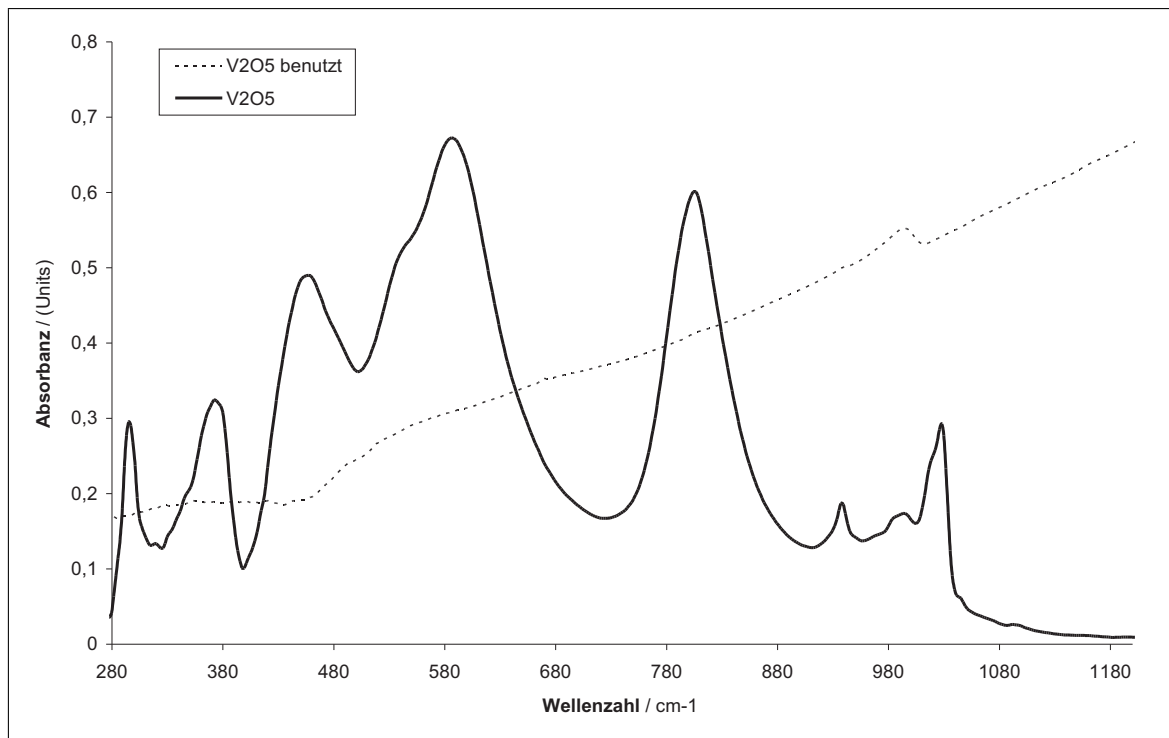
### 5.1.3 ESR-Untersuchung der Katalysatoren

Die Einzel- als auch die dimeren Katalysatorproben zeigten in der ESR-Spektroskopie keine Veränderungen im Vergleich zu Proben - vor und nach den katalytischen Untersuchungen im Strömungsrohr.

### 5.1.4 IR-spektroskopische Untersuchungen der Katalysator-Proben

In allen Katalysator-Proben konnte mit Hilfe der IR-spektroskopischen Untersuchungen, soweit diese durchführbar waren, keine Veränderungen im Vergleich zu den nicht- bzw. für die Reaktion eingesetzten Katalysatorsystemen detektiert werden.

Der Einfluss der Oberflächenverkokung wird in der Additiv-Probe V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sehr deutlich und ist in Abb. 5.2 dargestellt. Sie führt fast zum vollständigen Auslöschen aller IR-Banden von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



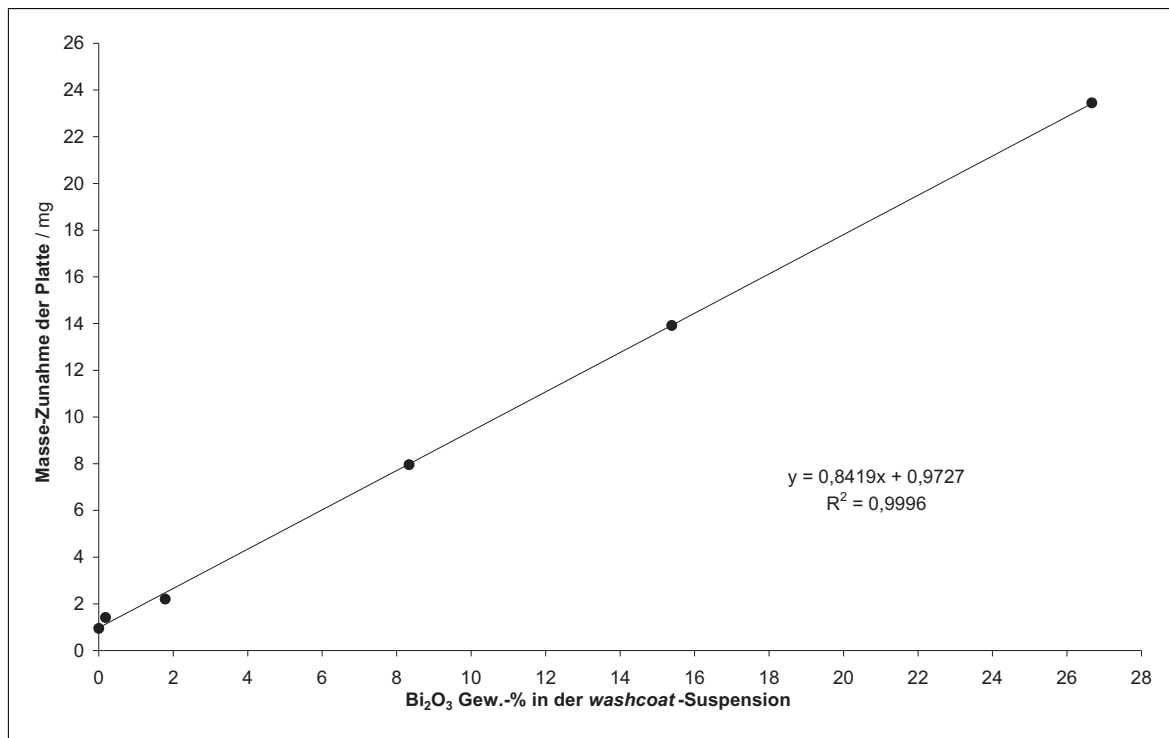
**Abb. 5.2:** FT-IR-Spektrum von reinem und in der Katalyse eingesetztem Additiv V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Strömungsrohr

## 5.2 Charakterisierung der Katalysatorschichten

### 5.2.1 Homogenität der Washcoat-Suspension

Um die Homogenität der Washcoat-Suspension, bestehend aus dem Katalysator und der wässrigen Lösung des Binders zu gewährleisten, wurden Suspensionen mit unterschiedlichen Feststoffgehalten an Katalysator angefertigt und die beschichteten Platten nach thermischer Behandlung auf ihre Gewichtszunahme untersucht. In Abb. 5.3 wird der Einfluss des  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehaltes in der Washcoat-Lösung zur Gewichtszunahme der mikrostrukturierten Platten graphisch dargestellt.

Mit steigendem  $\alpha$ -Bismutoxid-Gehalt in der Washcoat-Suspension steigt die Masse der mikrostrukturierten Platten nach der thermischen Behandlung. Wenn kein  $\alpha$ -Bismutoxid zu der Washcoat-Lösung gegeben wurde, konnte trotzdem eine Gewichtszunahme von 0,95 mg festgestellt werden. Eine Beschichtung mit der Binder-Lösung und einer vorkalzinierten Platte ergab eine Massezunahme von nur noch 0,61 mg, was auf eine Strukturveränderung, z.B. durch Oberflächenanreicherung der Eisen-Zusätze im Stahl durch die thermische Behandlung schließen lässt. Deshalb wurden alle weiteren Beschichtungen nur mit vorkalzinierten Mikrostrukturen durchgeführt, um eine Veränderung des Plattenmaterials ausschließen bzw. bei der thermischen Behandlung nach der Beschichtung inhibieren zu können.



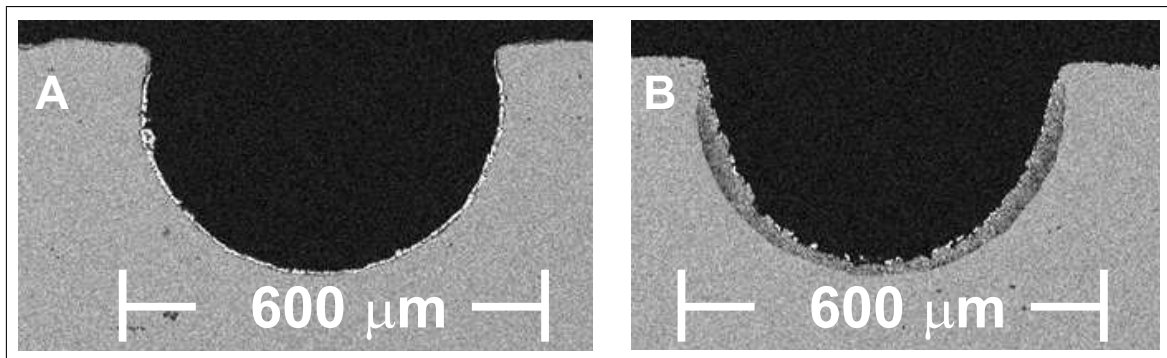
**Abb. 5.3:** Abhängigkeit der Gewichtszunahme der beschichteten Platten zum  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehaltes in der Washcoat-Suspension

Die lineare Regression in Abb. 5.3 bestätigt eine sehr gute homogene Verteilung in der Suspension.

### 5.2.2 REM-Aufnahmen von beschichteten Mikrostrukturen

Um Aussagen über die Schichtdicke der fixierten Aktivkomponente in den Mikrostrukturen zu treffen, wurden Querschliffe von diesen angefertigt und elektronenmikroskopisch untersucht. Da die spezifische Oberfläche des eingesetzten  $\alpha$ -Bismutoxides mit  $2.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  sehr gering ist, wurde durch Fixierung von unterschiedlichen Trägeroxiden in den Mikrokanälen, welche anschließend mit einer organischen Bismutverbindung imprägniert und durch thermische Behandlung in  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> überführt wurden, versucht die Konzentration an Aktivkomponente zu erhöhen.

In Abb. 5.4 wird der Unterschied zwischen den Schichtdicken von ca. 5 bzw. ca. 40  $\mu\text{m}$  im Falle von  $\alpha$ -Bismutoxid bzw. mit Bismut-Neodecanoat imprägnierten  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sehr deutlich. In Voruntersuchungen konnte jedoch beobachtet werden, dass mit einem Bismutoxid-Vorläufer imprägnierte, saure Trägeroxide einen negativen Einfluss auf die oxidative Dimerisierung von Isobuten durch Verkokung der Oberfläche zeigen. In [89] wurde dieser Einfluss ebenfalls beobachtet.



**Abb. 5.4:** Querschliff-REM-Aufnahmen von beschichteten Mikrostrukturen durch Washcoating mit ungetragenem (A)  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  bzw. mit (B) Bismut-Neodecanoat imprägniertem  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

## 5.3 Charakterisierung und Vergleich der Reaktoreigenschaften

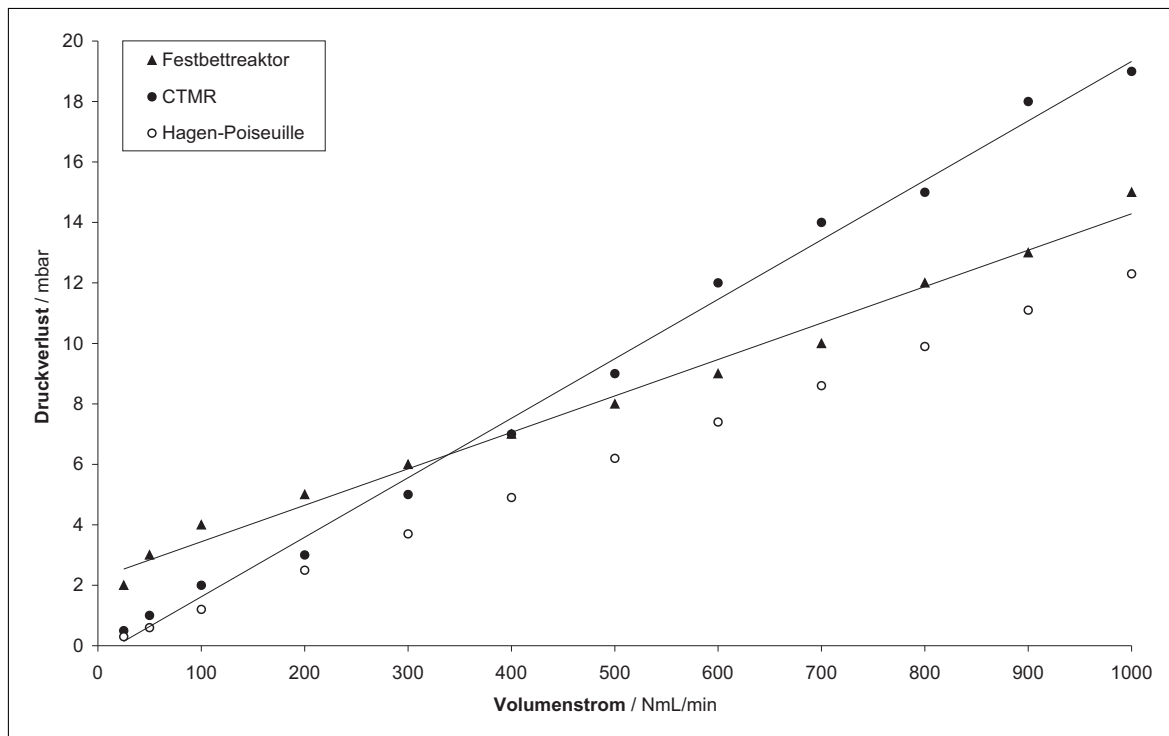
### 5.3.1 Druckverlustmessungen

Mit zwei digitalen Manometern vom Typ Leo2 der Fa. Keller AG - jeweils vor bzw. nach dem Reaktor - wurde der Druckverlust bei Raumtemperatur gemessen. Im Rohrreaktor wurden 4 g  $\alpha$ -Bismutoxid und im Mikrostrukturreaktor zehn mit  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  beschichtete Platten eingesetzt. Der Stickstoff-Volumenstrom variierte zwischen 25 und  $1000 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1}$  und erstreckt sich damit weit über den für die oxidative Dimerisierung von Isobuten relevanten Bereich hinaus.

Der Druckverlust steigt in beiden Reaktortypen über den gesamten Volumenstrombereich in für laminare Strömungen charakteristischer Weise linear an (Abb. 5.5). Dieses Verhalten bestätigt sowohl für den Rohrreaktor als auch für den Reaktor mit Mikrostrukturen das Vorliegen einer laminaren Strömung. Außerdem ist zu erkennen, dass der Rohrreaktor bei Volumenströmen von  $350 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1}$  und größer den geringeren Druckverlust im Vergleich zum Mikrostrukturreaktor aufweist. Jedoch sind Druckverluste in Festbettreaktoren stark von dem Partikeldurchmesser und der Bettlänge abhängig, wie die Ergebnisse in [23] zeigen, wo stets größere Druckverluste in der klassischen Reaktorbauweise beobachtet wurden.

In Abb. 5.5 sind neben dem gemessenen Druckverlust über die beiden Reaktorarten zum Vergleich der berechnete Druckverlust für zehn runde Mikrokanäle dargestellt. Diese Berechnungen wurden nach dem Hagen-Poiseuille-Gesetz durchgeführt (Gl. 5.1). Alle experimentell bestimmten Druckverluste am CTMR liegen über den berechneten

Werten. Diese Diskrepanz ist nicht allein auf die unterschiedliche Querschnittsfläche der kreisrunden Kanäle für die Berechnung und der halbkreisförmigen Kanäle im Mikrostruktureaktor zurückzuführen. Weitere Verluste entstehen durch die Zu- und Ableitungen bzw. die große Oberflächenrauigkeit der geätzten und später beschichteten Kanäle im CTMR.



**Abb. 5.5:** Druckverlust als Funktion des Stickstoffstroms bei 25 °C, Rohrreaktor: 4 g  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (250-500  $\mu\text{m}$ ); CTMR: 10 mit  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  beschichtete, mikrostrukturierte Platten

Für den Sonderfall der vollausgebildeten laminaren Strömung in einem kreisrunden Rohr mit dem Durchmesser  $d$  ist der Reibungskoeffizient  $\zeta = 64 \cdot \text{Re}^{-1}$ . Damit ergibt sich das bekannte Hagen-Poiseuille-Gesetz mit der dynamischen Viskosität  $\eta$ , nach dem der Druckverlust linear von der mittleren Geschwindigkeit  $u_m$  abhängt [23]:

$$u_m = \frac{2 \cdot \dot{V}}{3 \cdot \pi \cdot d_k^2} \rightarrow \Delta p = 32 \cdot \frac{\eta \cdot u_m \cdot l_K}{d_K^2} \quad (5.1)$$

$\eta$  dynamischen Viskosität für Stickstoff in [ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ]

$\Delta p$  Druckverlust in [ $\text{Pa}$ ]

$d_K$  Kanaldurchmesser in [ $\text{m}$ ]

$l_K$  Kanallänge in [ $\text{m}$ ]

$u_m$  mittlere Strömungsgeschwindigkeit in [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

$\dot{V}$  Gesamtvolumenstrom bei Normbedingungen in [ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ]

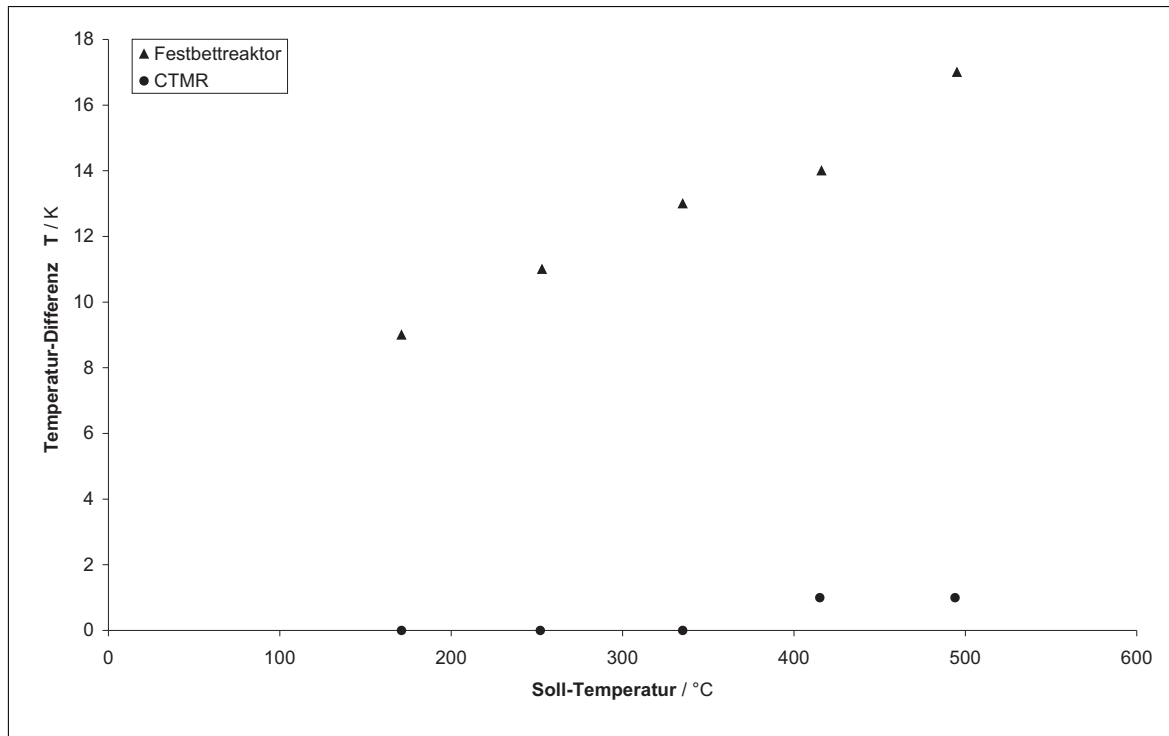


Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Druckverlust in beiden Reaktorarten vernachlässigbar klein ist.

### 5.3.2 Thermisches Verhalten

Einer der Vorteile von Mikrostrukturen ist das aufgrund ihres sehr großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis isotherme Verhalten, selbst bei stark exothermen Reaktionen. Um die Isothermie bzw. die Abhängigkeit der Temperatur ohne und mit Reaktionsanteil im Festbettreaktor bzw. Mikrostruktureaktor vergleichen zu können, wurden Experimente mit reinem Stickstoff bzw. mit 1.5 Vol.-% Isobuten bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Im Festbettreaktor diente eine an einer Öffnung verschlossene Metall-Kapillare mit integriertem Thermoelement, welche in das Katalysatorbett eingebracht wurde als Temperatur-Sonde. Beim Mikrostruktureaktor war eine direkte Temperatur-Messung in den Mikrokanälen nicht möglich. Es wurden die Bohrungen an der Reaktorkammer (siehe Kap. 4.2.1, Abb. 4.2) zur Temperatur-Messung verwendet. Der Abstand zwischen der Katalysator-Schubblade, welche zur Aufnahme des Katalysator-Trägers diente und der Reaktorkammer beträgt 0.5 mm. Die mittlere Wärmeleitfähigkeit des Edelstahl  $1.4742 \text{ von } 19 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$  bei  $20^\circ\text{C}$  und der kurze Abstand zwischen Messfühler und Katalysatorschubblade garantieren einen großen Wärmestrom. Die Beeinflussung infolge der Wärmeübertragung kann damit vernachlässigt werden.

Das isotherme Verhalten des Mikrostruktureaktors - ob mit oder ohne Reaktion - wird in Abb. 5.6 sehr deutlich. Schon bei geringen Temperaturen sind im Festbettreaktor Übertemperaturen von 9 K messbar, welche mit steigender Temperatur linear zunehmen. Im Mikrostruktureaktor werden Unterschiede in der Temperatur-Messung bei der Verwendung von reinem Stickstoff bzw. den Reaktionsbedingungen, welche in Abb. 5.6 aufgeführt sind, erst ab  $415^\circ\text{C}$  und größer beobachtbar. Diesen liegen jedoch mit 1 K im Bereich der Messungenauigkeit.



**Abb. 5.6:** Temperatur-Differenz ohne und mit Reaktion unter Durchströmung des A) Festbettreaktors bzw. B) des Mikrostruktureaktors mit  $300 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1}$ , Reaktionsbedingungen: A) 4 g  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (250-500  $\mu\text{m}$ ), B) 112 mg  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , A/B) Molverhältnis Isobuten : Sauerstoff = 2:1, A/B)  $\tau_{[mod]} = 4.9 \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{mol}^{-1}$ , A) p = 1.11 bar, B) p = 1.25 bar

### 5.3.3 Inneres und äußeres Stofftransportverhalten

In der heterogenen Katalyse sind neben der eigentlichen Umsetzung an den aktiven Zentren des Katalysators noch Stoff- und Wärmetransportprozesse außerhalb und innerhalb des Katalysatorpellets beteiligt. Der eigentlichen chemischen Reaktion ist der Transport der Reaktanden aus der Gasphase zur Katalysatoroberfläche und des Produktes von dort zurück vor- beziehungsweise nachgeschaltet (Filmdiffusion). Bei porösen Katalysatoren schließt sich dem Stoffübergang noch die Diffusion in den Poren an (Porendiffusion). Die Geschwindigkeit dieser Transportvorgänge kann beim Ablauf chemischer Reaktionen eine wichtige Rolle spielen. Wenn die Geschwindigkeit der Stofftransportvorgänge klein gegenüber derjenigen der chemischen Reaktion ist, können sich am und im Katalysator Konzentrationsgradienten einstellen.

Bei kinetischen Untersuchungen muss ein Einfluss sowohl von innerer als auch äußerer Stofftransportabhängigkeit ausgeschlossen werden. In Mikrostruktureaktoren und dessen kleinen Abmessungen und den damit verbundenen kurzen Transportwegen ist

im Allgemeinen mit einer kinetischen Kontrolle zu rechnen, wobei aber auch transportlimitierte Reaktionen bekannt sind [95].

Zunächst muss auf die prinzipiellen Unterschiede von Festbett- und Mikrostrukturreaktor, bei dem die heterogen katalysierte Reaktion an der Kanalwand stattfindet, hingewiesen werden:

In einer heterogen katalysierten Reaktion kann zwischen einem inneren und äußeren Stofftransport unterschieden werden. Der innere Stofftransport in Mikrostrukturen innerhalb der katalytisch-aktiven Schicht, welche an die Kanalwand fixiert ist, kann analog zur Porendiffusion in Katalysatorkörnern im Festbettreaktor betrachtet werden. Eine analoge Übertragung des Konzeptes für den äußeren Stofftransport ist nicht möglich.

In Festbettreaktoren ist neben einer völlig durchmischten Kernströmung eine ruhende Grenzschicht um das Katalysatorgut, in der die äußere Stofftransportlimitierung liegt, vorhanden. Die laminare Strömung in Mikrostrukturen führt zum Transport der Reaktanden von der Kanalmitte zur katalytisch-aktiv beschichteten Wand nur über molekulare Diffusion. Eine ruhende Grenzschicht, welche in Festbettreaktoren vorhanden und zum äußeren Stofftransportwiderstand führt, gibt es nicht. Hier erfolgt der Stofftransport vielmehr im gesamten durchströmten Raum zwischen Kanalmitte und Wand. Ein äußerer Stofftransportwiderstand liegt dann vor, wenn der radiale Antransport von Reaktanden über die molekulare Diffusion langsamer ist als der Verbrauch durch die Reaktion innerhalb der Katalysatorschicht.

Für eine Entscheidung, ob eine Reaktion durch die Kinetik oder den Stofftransport limitiert ist, werden bestimmte Kriterien benötigt. Für Festbettreaktoren sind diese - sowohl für die äußere als auch für die innere Stofftransportbegrenzung - etabliert und vorhanden. Bei heterogen-katalysierten Reaktionen in Mikrostrukturen ist dies nur mit bekannter Reaktionsgeschwindigkeit der Fall, was eine Anwendung dieser Kriterien, z.B. der Damköhler-Zahl, ausschließt [96]. Die Überprüfung auf eine mögliche Stofftransportlimitierung muss dann experimentell erfolgen, wobei aber auch hier keine etablierten Versuchsmethoden vorhanden sind.

Ein gleichzeitiger Test auf innere und äußere Stofftransportlimitierung wird in Festbettreaktoren durch Auftragung der Temperatur und der Reaktionsgeschwindigkeit im Arrhenius-Diagramm abgeschätzt. Eine innere Stofftransport-Begrenzung durch Porendiffusion setzt in Festbettreaktoren in der Regel bei tieferen Temperaturen als der äußeren durch Filmdiffusion ein. Im Prinzip können durch Temperaturvariation im Mi-

Mikrostruktureaktor die Bereiche, in denen die Reaktionsgeschwindigkeit durch die homogene Reaktion, den äußeren, den inneren Stofftransport oder durch die heterogen katalysierte Reaktion bestimmt, ähnlich abgegrenzt werden. Die Wahrscheinlichkeit einer Porendiffusionshemmung ist im Mikrostruktureaktor jedoch geringer als im Festbetteaktor. Die Katalysatorschichten sind oft weinger als  $100 \mu\text{m}$  dick und damit deutlich kleiner als die normalerweise in Festbetteaktoren verwendeten Katalysatorpartikel. Im äußeren Stofftransportbereich kann sich die Situation umkehren: das Nichtvorhandensein eines Grenzfilmes in Mikrostruktureaktoren führt im ungünstigsten Fall zu einer molekularen Diffusion der Edukte von der Kanalmitte zur Wand. Wenn große Kanalradien und niedrige molekulare Diffusionskoeffizienten vorliegen, verläuft der äußere Stofftransport vergleichsweise sehr langsam und kann schon bei viel niedrigeren Temperaturen als normalerweise in Festbetteaktoren einsetzen, was ein Feststellen einer inneren Stofftransportlimitierung sehr erschwert. Eine Vielzahl von kritischen Punkten, z.B. der Temperaturbereich einer Änderung der Reaktionskinetik oder das der Katalysator eine Zustandsänderung erfährt, kann zu Fehlinterpretationen führen, weshalb nach anderen Methoden gesucht werden muss.

In einer Facharbeit [23] wurden verschiedene Kriterien zur Überprüfung von internen bzw. externen Stofftransport in Mikrostrukturen vorgeschlagen und auf ihre Anwendung überprüft:

- Variation des Kanaldurchmessers
- Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit
- Varierung des Inertgases bzw. des molekularen Diffusionskoeffizienten
- Veränderung der Diffusivität (Druck, Temperatur)
- Varierung der Schichtdicke.

Die ersten drei genannten Punkte sind Kriterien zur äußeren Stofftransportkontrolle, der letzte Punkt ein Kriterium für innere Begrenzung des Stofftransportes und Punkt Vier ein Kriterium für beides.

Eine Veränderung des Kanaldurchmessers bewirkt aber eine Veränderung des Kanalquerschnittes und somit eine veränderte Katalysatorbelastung, welche wiederum nur durch veränderte Schichtdicken konstant gehalten werden kann, was aber eine aufwändige Beschichtungsmethode und keine innere Stofftransportkontrolle voraussetzt. Die Effekte bei einer Variation der Strömungsgeschwindigkeit sind oft nicht eindeutig auf eine äußere Stofftransport-Limitierung zurückzuführen, weshalb von dieser Methode eher abgeraten wird. Eine Veränderung von Temperatur und/oder Druck kann die

Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, weshalb nur ein Wechsel des Inertgases zuverlässige Ergebnisse für äußere Stofftransportkontrolle liefern kann - bei ausgeschlossener Wechselwirkung zwischen Inertgas und Katalysatoroberfläche.

Experimentell kann in Festbettreaktoren eine Überprüfung auf inneren Stofftransport durch eine Variation der Partikeldurchmesser des Katalysators und auf äußeren Stofftransport durch Variation der Strömungsgeschwindigkeit bei konstanter Katalysatorbelastung erfolgen. In der erstgenannten Untersuchung wurden im Festbettreaktor unterschiedliche Isobutenumsätze beobachtet, was ein Hinweis auf eine Beeinflussung durch inneren Stofftransport ist (Tab. 5.2). Jedoch sind die Umsatzgrade an Isobuten in diesen Untersuchungen sehr niedrig, was zu Fehlinterpretationen führen kann.

Eine weitere Abschätzung auf eine Beeinflussung durch äußeren bzw. inneren Stofftransport ist die Temperaturvariation und die Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in einem Arrhenius-Diagramm. Aus dem Anstieg im Arrhenius-Diagramm (Abb. 5.7) ergibt sich ein Wert für die Aktivierungsenergie von  $67.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Dies entspricht am ehesten einen Wert für eine kinetisch kontrollierte Reaktion [6]. Im Mikrostruktureaktor wurden vergleichbare Ergebnisse erhalten.

**Tab. 5.2:** Einfluss auf inneren bzw. äußeren Stofftransport bei der oxidativen Isobutendimerisierung

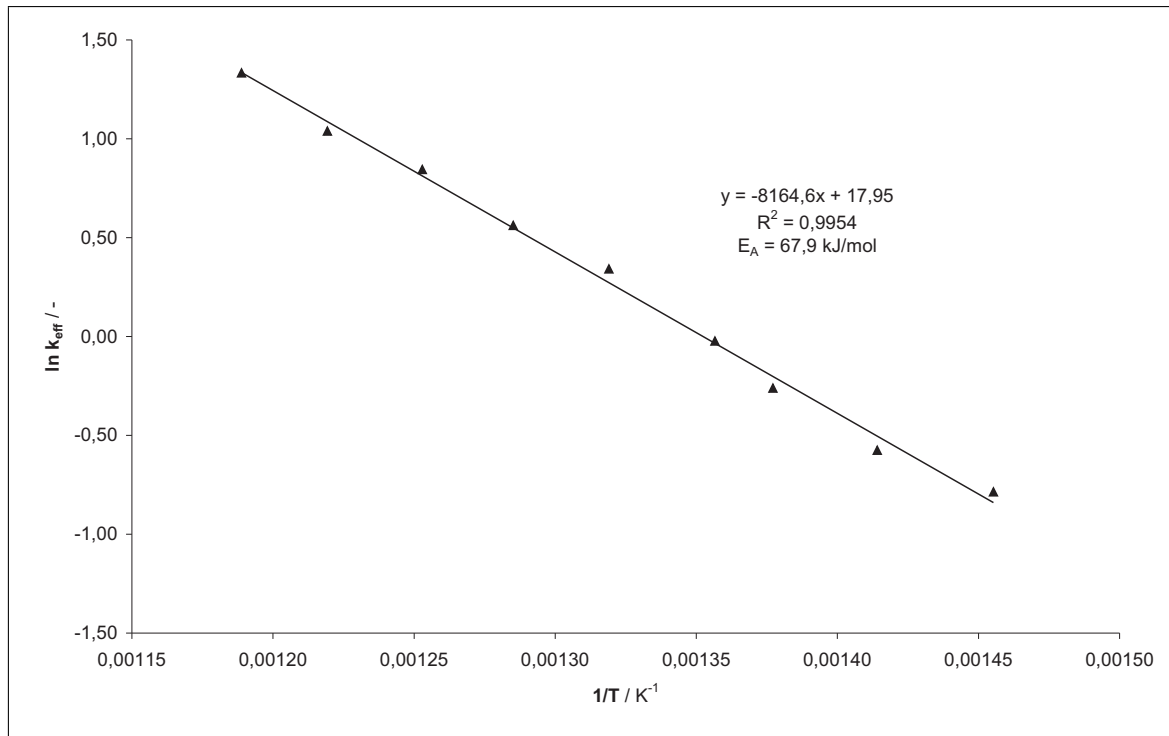
Katalysator	Korngröße in $\mu\text{m}$	Verweilzeit in s	Isobutenumsatz in %
4g $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	250-500	$\approx 0.3$	$7 \pm 0.03$
4g $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	500-710	$\approx 0.3$	$3 \pm 0.01$
2g $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	250-500	$\approx 0.3$	$6 \pm 0.03$

Weiterhin kann das Kriterium von Mears (Gl. 5.2) bzw. von Weisz-Prater (Gl. 5.3) für eine Limitierung durch den äußeren bzw. inneren Stofftransport herangezogen werden.

$$\frac{r_{[eff]} \cdot d_p}{2 \cdot c_g \cdot \beta} < 0.15 \quad (5.2)$$

$$\frac{r_{[eff]} \cdot d_p^2}{4 \cdot D_{[eff]} \cdot c_g} < 0.3 \quad (5.3)$$

Zur Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  wurden empirisch ermittelte Korrelationen zwischen den sogenannten j-Faktoren und den dimensionslosen Kennzahlen verwendet [97]:



**Abb. 5.7:** Arrhenius-Diagramm zur Isobuten-Dimerisierung, Reaktionsbedingungen: 4 g  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (250 - 500  $\mu\text{m}$ ), Molverhältnis Isobuten : Sauerstoff = 2:1,  $\tau = 0.3$  s,  $p = 1.11$  bar

$$j_m = \frac{Sh}{Re \cdot Sc^{1/3}} = 1.66 \cdot Re^{-0.51} \quad (5.4)$$

$$Sh = 1.766 \cdot Re^{0.49} \cdot Sc^{1/3} = \frac{\beta \cdot d_p}{D_{[bin]}} \quad (5.5)$$

$$\beta = 1.66 \cdot Re^{0.49} \cdot Sc^{1/3} \cdot \frac{D_{[bin]}}{d_p} \quad (5.6)$$

Die Schmidt-Zahl nimmt einen Wert von annähernd eins an.

$$Sc = \frac{\nu}{D_{[bin]}} = 1.04 \quad (5.7)$$

Für die Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit wurde ein Gesamtvolumenstrom  $\dot{V}$  von 300  $\text{NmL} \cdot \text{min}^{-1}$  verwendet, was zu einer Reynolds-Zahl von 0.1 führt.

$$u = \frac{4 \cdot \dot{V}}{\pi \cdot d_{[Rohr]}^2} \rightarrow Re = \frac{u \cdot d_p}{\nu} = 0.1 \quad (5.8)$$

Der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  ergibt danach einen Wert von  $0.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Bei einer Temperatur von  $570^\circ\text{C}$  und einem mittleren Partikeldurchmesser von  $375 \mu\text{m}$  liegt der Wert des Quotienten deutlich unter 0.15, womit das Mears-Kriterium erfüllt wird.

In die Berechnung des Weisz-Moduls geht der effektive, binäre Diffusionskoeffizient  $D_{[eff]}$  ein, welcher sich wie folgt berechnet:

$$D_{[eff]} = D_{[bin]} \cdot \frac{\epsilon}{\tau_t} \quad (5.9)$$

Die Porosität des Katalysators  $\epsilon$  wurde auf 0.1 gesetzt und die Tortuosität  $\tau_t$  nach der Bruggemann-Gleichung berechnet:

$$\tau_t = \frac{1}{\epsilon^{0.5}} \quad (5.10)$$

Für den Quotienten des Weisz-Prater-Kriteriums wird dann ein Wert von 0.03 erhalten, womit die Ungleichung unter der vorgegebenen Grenze von 0.3 erfüllt wird. Aufgrund dieser berechneten Werte und dem graphischen Verlauf im Arrhenius-Diagramm kann eine Beeinflussung durch internen bzw. externen Stofftransport mit guter Sicherheit ausgeschlossen werden.

### 5.3.4 Blindaktivität

Als Blindaktivität werden im Allgemeinen Reaktionen verstanden, die nicht durch den eingesetzten Katalysator bewirkt werden. Das können thermisch induzierte als auch durch das Material der Reaktorwand initiierte Reaktionen sein.

Im Festbettreaktor konnte kein messbarer Umsatz von Isobuten im Temperaturbereich von 25 - 600 °C beobachtet werden. Das Material der Reaktorwand und des Frittenbodens, welcher zur Fixierung des Katalysators dient, bestehen aus Quarzglas. Als Volumenstrom wurden  $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  mit 1.5 Vol.-% Isobutenanteil und einem Molverhältnis zu Sauerstoff von 2:1 gewählt.

Der eingesetzte Hochtemperaturstahl des Mikrostrukturreaktors mit der Bezeichnung 1.4742 und einer Zusammensetzung aus Fe, C (0.12 %), Si (0.7-1.4 %), Mn (1.0 %), Cr (17-19 %) und Al (0.7-12 %) zeigte erst bei Temperaturen von 550 °C und größer unter Anwesenheit von Sauerstoff detektierbare Isobutenumsätze ( $U = 2 \%$ ) zum Hauptprodukt Kohlenstoffdioxid ( $S = 94.9 \%$ ) sowie Spuren von Propen ( $S = 1.9 \%$ ) und Methacrolein ( $S = 2.2 \%$ ).

In einer früheren Untersuchung [89] wurden im leeren bzw. mit Inert-Material gefüllten Rohrreaktor mit einem Gesamtvolumenstrom von 499 bzw.  $149 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  ohne die Anwesenheit von Sauerstoff Isobutenumsätze bei Temperaturen von 700 °C und größer beobachtet. Bei Sauerstoffzugabe verringerte sich die Temperatur bei beginnendem

Isobutenumsatz auf 500 °C. Der vollständige Umsatz an Sauerstoff konnte ab einer Temperatur von 650 °C beobachtet werden. Ab dieser Temperatur treten Partialoxidations- und Crackprodukte auf. Der Einfluss von Blindreaktionen kann aufgrund der gewählten Temperatur von 450 °C in erster Näherung vernachlässigt werden.

## 5.4 Oxidative Isobuten-Dimerisierung

Aufgrund der Vielzahl der eingesetzten Metalloxide bei der oxidativen Dimerisierung von Propen und der kaum katalytisch untersuchten Reaktion mit Isobuten wurden folgende zusätzliche Metalloxide  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  und  $\text{ZnO}$  neben der aus der Literatur bekannten Aktivkomponente  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  auf ihre katalytische Aktivität und Selektivität bezüglich des erwünschten Isobutendimers 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien untersucht.

Bei  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnO}$  wurden Isobutenumsätze im Bereich 5 bis 20 % beobachtet. Als Hauptprodukt konnte bei allen Oxiden nur Kohlenstoffdioxid nachgewiesen werden.  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  sowie  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  zeigten dagegen keinen Umsatz an Isobuten.

Die oxidative Dimerisierung von Isobuten wurden in einer Strömungsapparatur mit Integralreaktor bzw. in einem mikrostrukturierten Reaktor durchgeführt. Die Analyse der organischen Produkte erfolgte mittels gaschromatographischer Auftrennung. Die Reaktion im Strömungsrohr fand stets mit 4 g Katalysator bzw. Trägeroxid, einer Partikelgröße von 250-500  $\mu\text{m}$ , einem Molverhältnis zwischen Isobuten und Sauerstoff von 2:1 und einer Isobuten-Konzentration von 1.5 Vol.-% statt. Der absolute Druck wurde stets auf 1.1 bar eingestellt. Diese Bedingungen wurden im Rahmen von Voruntersuchungen als geeignete Versuchsparameter bestimmt.

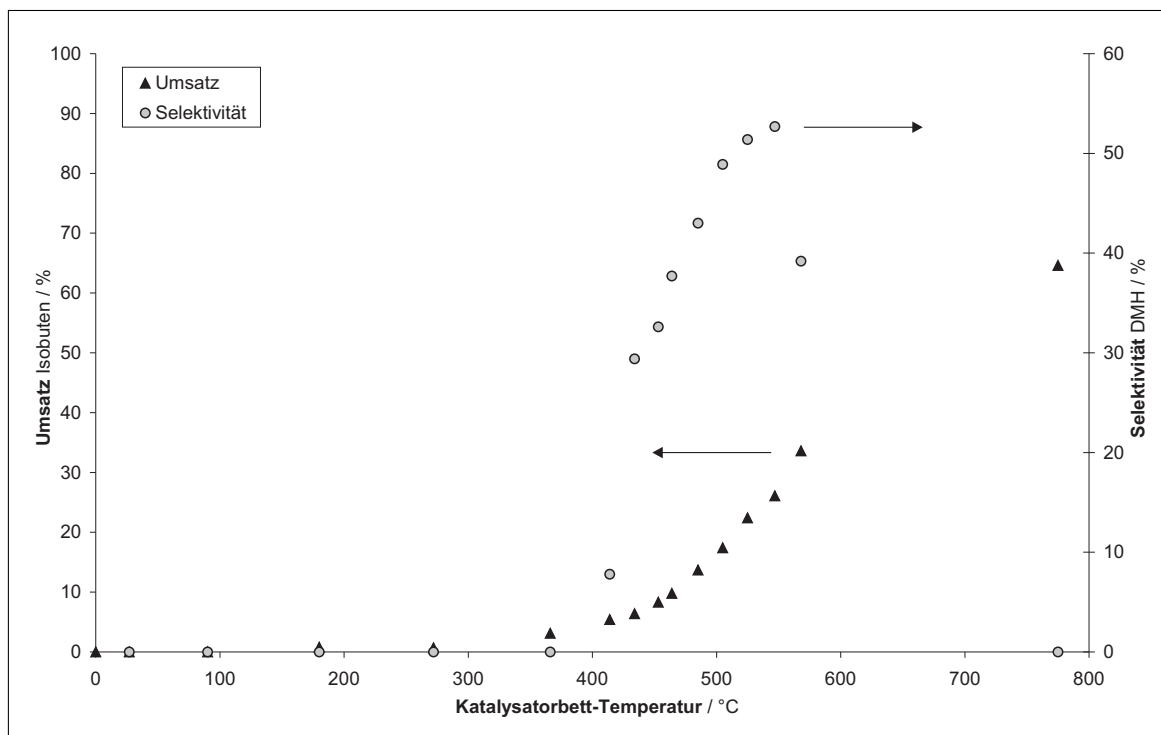
Aufgrund ihrer Dimensionen und den damit vorhandenen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnissen können Mikrostrukturen gut Wärme ab- bzw. in den Reaktionsraum zuführen, was sie für stark exo- bzw. endotherme Reaktionen prädestiniert. Damit sind Mikrostruktur-Apparate generell isotherm, was zu geringen unerwünschten Nebenreaktionen führen kann, welche beim „Durchgehen von Reaktionen“ aufgrund nicht-isothermer Verhältnisse auftreten können. Dieser Vorteil soll in der gewählten Modellreaktion aufgegriffen und genutzt werden.



## 5.4.1 Einfluss der Reaktionsbedingungen im Strömungsrohr

### 5.4.1.1 Einfluss der Temperatur

In Abb. 5.8 ist die Abhängigkeit der Temperatur in Relation zum Isobutenumsatz und der Selektivität zum gewünschten Dimer bei Verwendung des Katalysators  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dargestellt. Mit steigender Temperatur nehmen der Isobutenumsatz und die Dimerselektivität zu, welche bei einer Katalysatorbett-Temperatur von 550 °C ein Maximum durchläuft.



**Abb. 5.8:** Abhängigkeit des Isobutenumsatzes und der Dimerselektivität von der Katalysatorbett-Temperatur, Reaktionsbedingungen: 4 g  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (250 - 500  $\mu$ m), Molverhältnis zwischen Isobuten : Sauerstoff = 2:1,  $\tau \approx 0.3$  s,  $p = 1.11$  bar

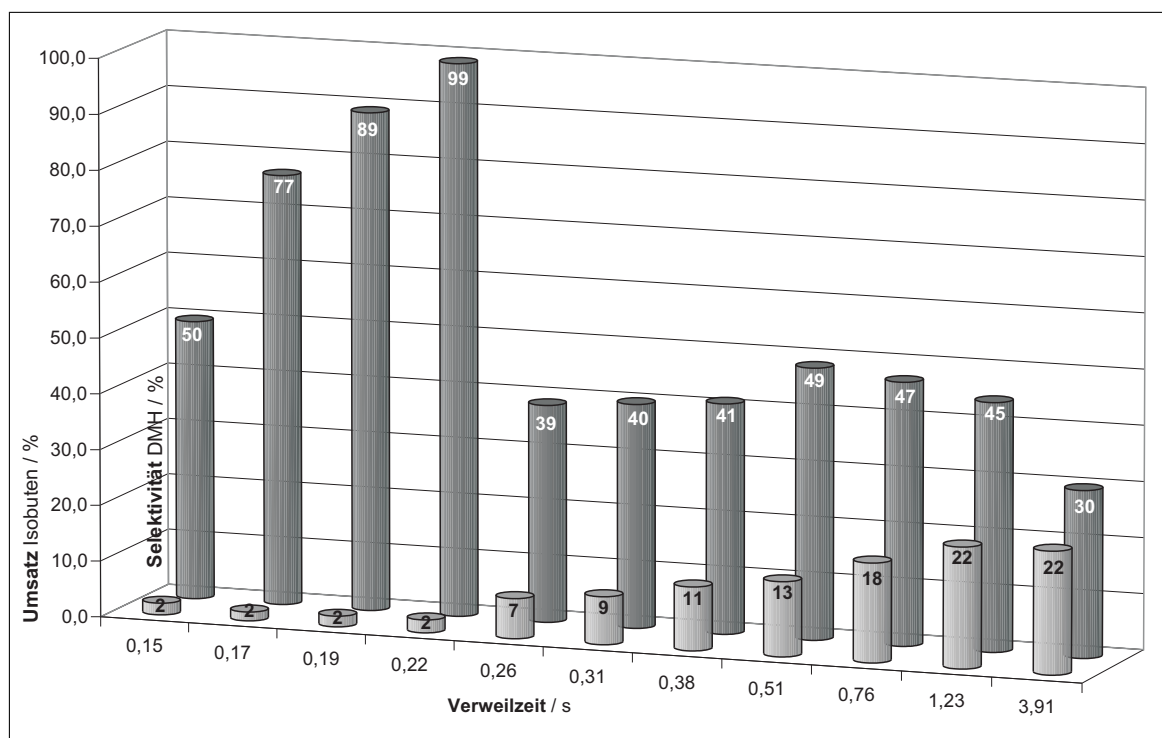
Der Isobutenumsatz liegt selbst bei Temperaturen von über 750 °C erst bei 65%. Bei noch höheren Temperaturen tritt eine schnelle Desaktivierung des  $\alpha$ -Bismutoxides durch Reduktion zum metallischen Bismut ein und die Katalysator-Partikel bilden Agglomerate bzw. sintern zu größeren Clustern zusammen. Außerdem limitiert die Schmelztemperatur von  $\alpha$ -Bismutoxid bei 817 °C eine weitere Erhöhung des Temperatur-Regimes.

Des Weiteren tritt ab einer Temperatur von 485 °C Aromatisierung auf, welche sich bei höheren Temperaturen in einer Selektivitätserhöhung von 0.6 auf 4.9 % zu C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>-Aromaten zeigte. Im Bereich von 400 - 500 °C konnten die Bildung von Methacrolein (S

= 0.5 - 2.2 %) und ab 430 °C von Propen beobachtet werden, deren Selektivitäten aber unter 1.9 % liegen. Neben DMH konnte CO<sub>2</sub> (S = 41 - 98 %) als weiteres Hauptprodukt an einem GC mit MS-Detektor beobachtet werden. Die Kohlenstoffbilanz konnte mit 99 % nahezu vollständig aufgestellt werden. Als Beispiel sollen die Werte bei der maximalen Dimerselektivität bei 550 °C in den Temperatur-Umsatz-Untersuchungen aufgeführt sein: DMH 52.7 %, Propen 1.0 %, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>-Aromaten 3.4 %, CO<sub>x</sub> 41.9 %.

#### 5.4.1.2 Einfluss der Verweilzeit

Mit längerer Verweildauer des Reaktanden auf der Katalysatoroberfläche steigt dessen Umsatz mit zunächst ansteigender Selektivität zum gewünschten Dimerprodukt, um bei Verweilzeiten von 0.3 s und größer auf einen Selektivitätswert zum Dimeren um die 44 % abzufallen und seitwärts zu verlaufen (Abb. 5.9), um bei hydrodynamischen Verweilzeiten von 1.2 s und größer weiter zu sinken.



**Abb. 5.9:** Abhängigkeit des Isobutenumsatzes und der DMH-Selektivität von der Verweilzeit, Reaktionsbedingungen: 4 g  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (250 - 500  $\mu$ m), Molverhältnis Isobuten : Sauerstoff = 2:1, Katalysatorbett-Temperatur 450 °C, p = 1.11 bar

Wie im vorigen Kapitel, in dem der Einfluss der Temperatur untersucht wurde, ist CO<sub>2</sub> (S = 0 - 60.1 %) das zweite Hauptprodukt neben dem Isobuten-Dimer. Ab einer Verweilzeit von größer 0.3 s konnte kein Methacrolein (S = 0.5 - 2.1 %) mehr nachgewiesen werden. Im Verweilzeitbereich von 0.4 - 1.2 s wird dagegen eine ansteigende Bildung von C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>-Aromaten (S = 1.6 - 2.9 %) beobachtet. Die Gesamtselektivitäten

der Oxidations- bzw. Aromatisierungsprodukte liegen unter 3 %. In allen Versuchen konnte Propen in Spuren ( $S = 0.5 \%$ ) nachgewiesen werden.

Der eher ungewöhnliche Verlauf der Dimerselektivität in Abb. 5.9 bei Verweilzeiten oberhalb von 0.22 s lässt sich nicht erklären. Normalerweise sinkt in Partialoxidationsreaktionen mit steigender Verweilzeit die Selektivität zum gewünschten Produkt. Dies ist aber erst bei sehr kleinen Strömungsgeschwindigkeiten des Gasgemisches beobachtbar. Eine zu geringe Anzahl an Aktivzentren kann Ursache für diesen Seitwärtsverlauf der Selektivität sein (Abb. 5.9).

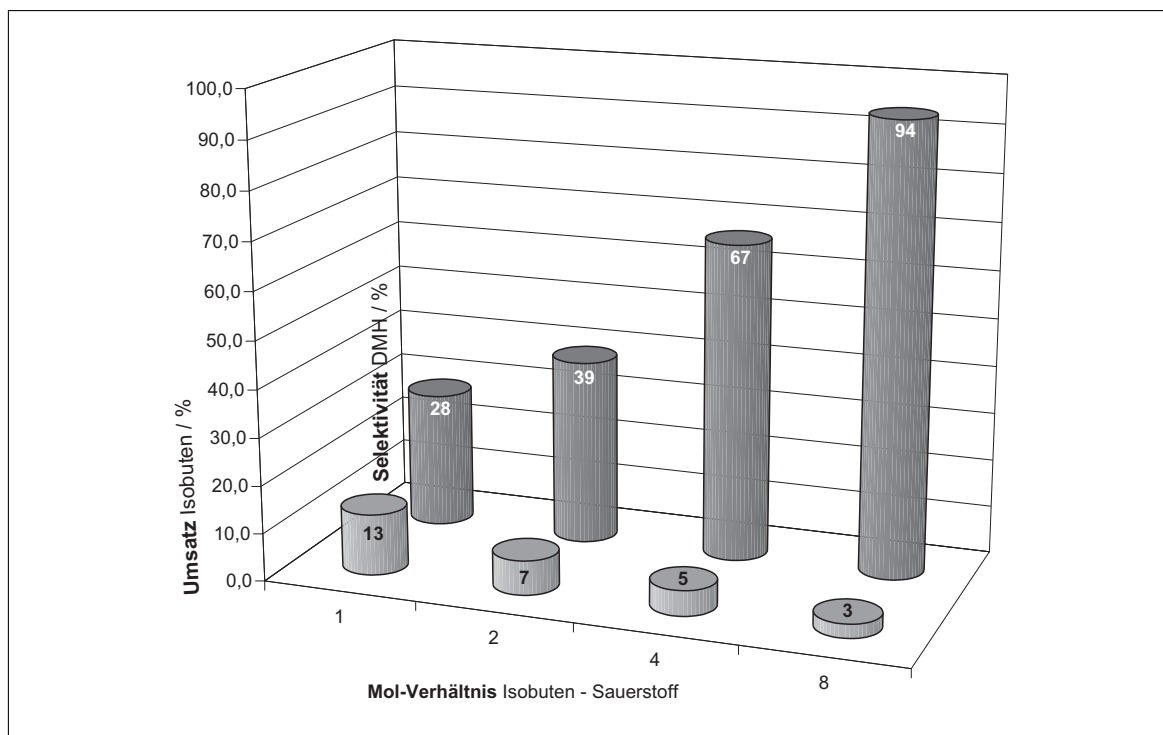
#### 5.4.1.3 Einfluss des Isobuten-Sauerstoff-Molverhältnisses

Durch Isotopenstudien konnte der ablaufende Mars/van Krevelen-Reaktionsmechanismus bei der oxidativen Dimerisierung von Isobuten nachgewiesen und somit die Verwendung von Gittersauerstoff als Oxidationsmittel bestätigt werden. Demnach sollte ein hohes Molverhältnis zwischen Isobuten und Sauerstoff zu erhöhter Dimerselektivität bei geringem Isobutenumsatz führen und bei einem Überschuss von Gasphasensauerstoff erhöhter Umsatz an Isobuten bei geringer Dimerselektivität beobachtbar sein.

In Abb. 5.10 werden diese Überlegungen durch unsere Experimente eindeutig bestätigt: Mit sinkenden Gasphasensauerstoffanteil im Gasgemisch nimmt kontinuierlich der Isobutenumsatz ab und die Dimerselektivität stetig zu.

Beim Experiment mit geringstem Sauerstoffanteil konnte eine Temperatur-Differenz im Katalysatorbett im Vergleich zu den Untersuchungen mit höherem Sauerstoffanteil von 6 K festgestellt werden, was ein indirekter Hinweis auf einen geringeren Umsatz an Isobuten ist.

In allen Experimenten konnten Spuren von Propen (Selektivität unter 1.1 %) nachgewiesen werden, Spuren von Methacrolein ( $S = 0.4 \%$ ) waren dagegen nur bei einem Molverhältnis Isobuten : Sauerstoff von 2 bzw. 1:1 beobachtbar. Als zweites Hauptprodukt konnte Kohlenstoffdioxid ( $S = 5.9 - 70.6 \%$ ) nachgewiesen werden, dessen Selektivität invers zum ansteigenden Isobuten-Sauerstoff-Molverhältnis verläuft.



**Abb. 5.10:** Abhängigkeit des Isobutenumsatzes und der Dimerselektivität vom Molverhältnis zwischen Isobuten und Sauerstoff, Reaktionsbedingungen: 4 g  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (250 - 500  $\mu\text{m}$ ), Katalysatorbett-Temperatur 450 °C,  $\tau \approx 0.3$  s,  $p = 1.11$  bar

#### 5.4.1.4 Einfluss unterschiedlicher $\alpha$ -Bismutoxide

Die geringe spezifische Oberfläche des verwendeten  $\alpha$ -Bismutoxids ist Grund zum Anlass, nanoskaliertes  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  einzusetzen.

Die Eigenschaften eines Stoffes als Festkörper sind von seiner Teilchengröße abhängig. Da Katalyse ein mehrskaliges Phänomen ist, kann durch nanoskalierte Teilchen nur ein Ausschnitt des Eigenschaftsspektrums (Oberflächenstrukturierung, Transport in Poren, Festkörperdynamik) erfasst werden. Jedoch können die Parameter des Stoff- und Energietransports bei einer Reaktion nicht nur vom Material, vom Katalysator, sondern auch vom Reaktionsapparat Reaktor wesentlich beeinflusst werden. Weiterhin können die Eigenschaften eines Katalysators von seiner Präparationsmethode abhängig sein. Die enorme Strukturvielfalt von anorganischen Synthesebausteinen steht einem mangelnden Wissen über Konstitution, Existenzbereiche und Reaktivität gegenüber. Der Einfluss der thermischen Nachbehandlung, der Kalzinierung soll hier erst gar nicht erwähnt werden.

Das in Kooperation mit der AG Cihlar (Brno) eingesetzte, nanoskalierte  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  zeigte kaum katalytische Aktivität gegenüber Isobuten und nur geringe Selektivität zu Metha-

crolein und Propen ( $S = 2.1$  bzw.  $1.8 \%$ ). Die katalytische Untersuchung von mit unterschiedlichen O-/OH-Verhältnissen synthetisierten nanoskalierten  $\alpha$ -Bismutoxiden, die einen möglichen positiven Einfluss sowohl auf Aktivität als auch auf Selektivität haben kann, konnte aufgrund einer zu späten Fertigstellung dieser Substanzen leider nicht mehr durchgeführt werden.

#### 5.4.1.5 Einfluss des Katalysator-Zusatzes

Mit Hilfe von Dotierungen wird versucht, die Eigenschaften von Katalysatoren zu verbessern. Trotz vieler Untersuchungen gibt es keinen direkten Hinweis für ihre Wirkungsweise. Sie sollen die Säure/Base- und/oder die Redoxeeigenschaften der Katalysatoren beeinflussen. Weiterhin wird eine Lebensdauer-Erhöhung diskutiert.

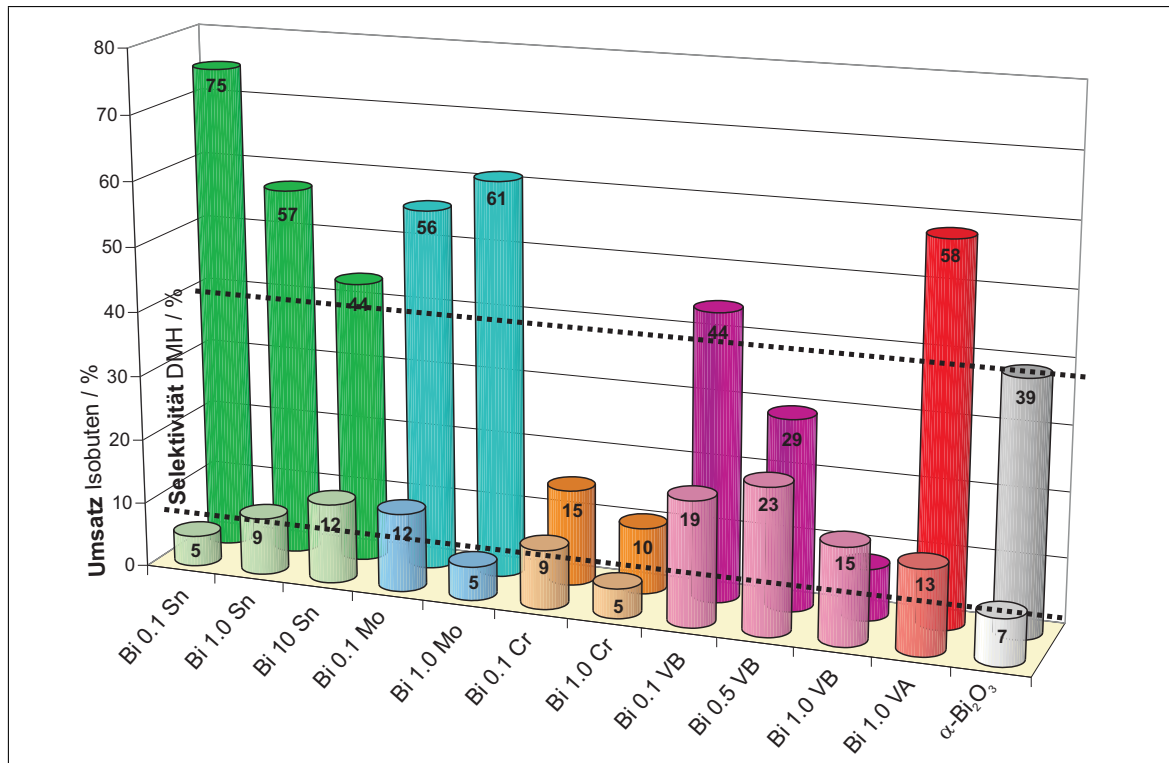
In der Literatur sollen Zusätze von trivalenten Metalloxiden, z.B.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , das  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  stabilisieren [75], während  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{MoO}_3$  als selektive Oxidationsmittel für die oxidative Dimerisierung von Propen diskutiert werden [38].

Außerdem soll  $\text{SnO}_2$  als Zusatz zur Ausbildung der  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ -Phase führen, welche durch kooperative Effekte besonders stabil gegenüber Desaktivierung sein soll und eine hohe Dimerselektivität besitzt [6].

Aus diesem Grunde wurden diese Übergangsmetalloxide zum  $\alpha$ -Bismutoxid in unterschiedlichen Konzentrationen dotiert und deren Einfluss auf die oxidative Dimerisierung von Isobuten untersucht. Zum Vergleich ist in der graphischen Darstellung (Abb. 5.11)  $\alpha$ -Bismutoxid als Referenz ganz rechts mitangegeben.

Aus Abb. 5.11 kann folgendes interpretiert werden:

- Mit steigendem Zinnoxid-Anteil steigt der Isobutenumsatz bei sinkender Selektivität zum gewünschten Dimer. Hauptprodukt neben dem Dimer war Kohlenstoffdioxid ( $S = 18.3 - 53.0 \%$ ). Die Selektivitäten mit unter  $2.9 \%$  der Nebenprodukte Methacrolein bzw.  $\text{C}_8\text{H}_{10}$ -Aromaten nahmen ebenfalls mit steigendem  $\text{SnO}_2$ -Gehalt ab. Außerdem konnten Spuren von Propen ( $S = 0.3 \%$ ) nachgewiesen werden. Bei reinem  $\text{SnO}_2$  konnte ein Isobutenumsatz von  $15 \%$  mit Selektivitäten von unter  $2.1 \%$  zu Propen und Methacrolein detektiert werden. Das Hauptprodukt war auch hier das Totaloxidationsprodukt  $\text{CO}_2$  ( $S = 94.8 \%$ ).
- Im Falle des Additivs  $\text{MoO}_3$  wird ein inverser Trend wie bei  $\text{SnO}_2$  beobachtet. Mit zunehmendem Molybdänoxid-Gehalt sinkt der Umsatz an Isobuten bei ansteigender Dimerselektivität. Die Bildung von Methacrolein bzw.  $\text{C}_8\text{H}_{10}$ -Aromaten sinkt dagegen, wobei deren Selektivitätswerte unter  $2.8 \%$  liegen. Als Hauptprodukt konnte wiederum  $\text{CO}_2$  ( $S = 35.9 - 39.4 \%$ ) beobachtet werden. Bei der



**Abb. 5.11:** Abhängigkeit des Isobutenumsatzes und der DMH-Selektivität vom Katalysator-Zusatz, Reaktionsbedingungen: 4 g Katalysatorsystem (250 - 500  $\mu\text{m}$ ), Molverhältnis Isobuten : Sauerstoff = 2:1, Katalysatorbett-Temperatur 450 °C,  $\tau \approx 0.3$  s,  $p = 1.11$  bar

Verwendung von reinem MoO<sub>3</sub> als Katalysator erfolgte kein messbarer Umsatz an Isobuten, obwohl es in Alkylierungs- bzw. Crackverfahren als Katalysator eingesetzt wird.

- Der Katalysator-Zusatz Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verursacht generell einen negativen Einfluss sowohl auf den Isobutenumsatz als auch auf die Dimerselektivität. Mit geringer Selektivität konnte Methacrolein (1.4 %) und Propen (0.5 %) nachgewiesen werden, CO<sub>2</sub> wurde als Hauptprodukt (S = 82.8 - 88 %) neben DMH beobachtet. Reines Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigte nur einen geringen Isobutenumsatz von 14% zu Kohlenstoffdioxid, trotz seiner Verwendung als Dehydrierungskatalysator von Butan zu Butadien.
- Wenn V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als Additiv verwendet wird, sinkt mit zunehmenden Vanadiumoxid-Gehalt die Dimerselektivität. Beim Isobutenumsatz kann jedoch kein Trend beobachtet werden bzw. dieser durchläuft ein Maximum bei V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalten von 0.1, 0.5 und 1.0 Gew.-%. Kohlenstoffdioxid (S = 47.2 - 90.7 %) ist neben dem Dimer wie bei allen anderen Mischoxiden Hauptprodukt bei der oxidativen Dimerisierung von Isobuten. Weitere Nebenprodukte sind Propen (Selektivität 0.9 %), Methacrolein mit analogen Selektivitätsverlauf (1.9 %) wie beim erwünschten Ziel-

produkt DMH und C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>-Aromaten mit zunehmender Selektivität von 4.9 zu 6.6 % mit steigendem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt in der Probe. Das Produktspektrum in der Probe Bi1.0VA, wo Ammonium-Metavanadat als V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Oxid-Vorläufer eingesetzt wurde, war ähnlich der Probe Bi1.0VB mit reinem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als Additiv.

Bei Verwendung von reinem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> konnte ein Umsatz an Isobuten von 19 % detektiert werden. Hauptprodukt war neben Methacrolein mit 9.9 % Selektivität Kohlenstoffdioxid.

- Die Einbringung des Additiv-Metalloxides, ob als Oxid-Vorläufer oder als bereits vorliegendes Oxid, kann auf Umsatz und Selektivität einwirken, weil durch die thermische Behandlung des Oxid-Vorläufers andere Phasen entstehen können. Die Menge an additivierten Oxid-Vorläufer wurde so berechnet, dass jeweils die gleiche Menge an Oxid bei der thermischen Umwandlung entstehen. Die Unterschiede in den katalytischen Untersuchungen der beiden Proben kann durch die An- bzw. Abwesenheit von Phasen, welche mit XRD beobachtet wurden, als mögliche Erklärung angegeben werden.

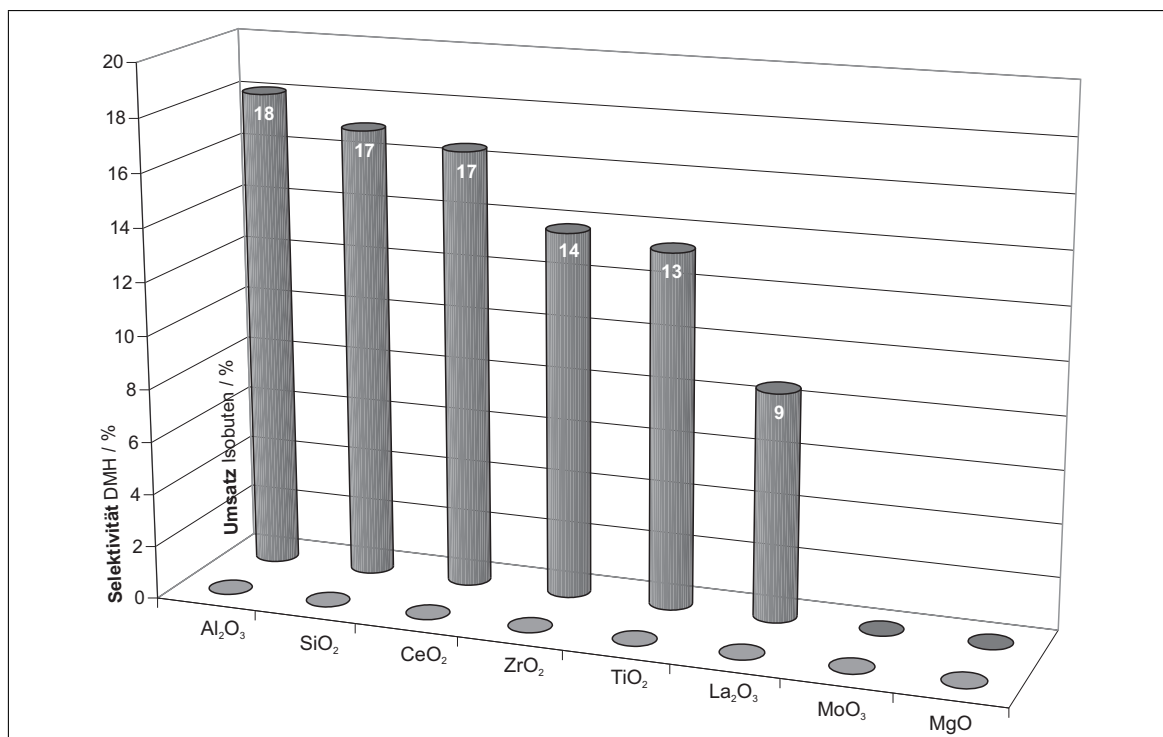
#### 5.4.1.6 Einfluss des Trägeroxides

Normalerweise wird die Aktivkomponente auf einem Träger bzw. Trägeroxid fixiert, um erstens die Dispersion des Katalysators zu erhöhen und zweitens die Menge an Katalysator, wie sie in Bulk-Katalysatoren anzutreffen ist, stark zu verringern.

Die Wahl des Trägeroxides ist bei einer katalytischen Reaktion ebenso wichtig wie die Auswahl des richtigen Katalysators selbst. Einerseits soll die Dispersion der Aktivkomponente durch eine Trägerung stark erhöht werden, andererseits können durch Wechselwirkung, sogenannte *SOSI*-Effekte (*strong oxide support interaction*) neue Eigenschaften, wie z.B. geringere Sinterungswirkung hervorgerufen werden. Die Dotation des Trägeroxides mit Fremdatomen beeinflusst außerdem charakteristisch das Katalysatorsystem aus Trägeroxid und Aktivkomponente/-en.

Das Vorhandensein von aciden Zentren führte am Beispiel von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> zu starken Eigenumsatz an Isobuten (Abb. 5.12). Der rein visuelle Unterschied von frischem und eingesetztem Trägeroxid kann, wenn eine Verfärbung durch Verkokung eintritt, als Indiz dafür betrachtet werden.

Im Falle des MoO<sub>3</sub> und des MgO konnte dieses nicht beobachtet werden, wobei das basische Magnesiumoxid, rein reaktionsmechanistisch gesehen, opportun für die oxidative Dimerisierung von Isobuten ist, was die Desorption des acideren Produktes 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien im Vergleich zu Isobuten erleichtern sollte. Die spezifische Ober-



**Abb. 5.12:** Abhängigkeit des Isobutenumsatzes und der DMH-Selektivität vom Trägeroxid, Reaktionsbedingungen: 4 g Trägeroxid (250-500  $\mu\text{m}$ ), Molverhältnis Isobuten : Sauerstoff = 2:1, Trägeroxid-Temperatur 450 °C,  $\tau \approx 0.3$  s,  $p = 1.11$  bar

fläche des verwendeten Trägeroxides Magnesiumoxid beträgt nach der BET-Methode 126.5, die von MoO<sub>3</sub> dagegen nur 0.6  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Um eine vollständige Bedeckung der Oberfläche des Trägeroxides mit Aktivzentren zu erreichen, wurde die einzusetzende Menge an Katalysator berechnet (Gl. 3.1, Kap. 3.2.1.5).

Die Imprägnierung von MgO mit festen Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Vorläufern, welche nur in saurer Umgebung löslich sind, führte aber auch zur Auflösung des Trägeroxides, weshalb ein Tränken nicht durchgeführt werden konnte. Das synthetisierte Katalysatorsystem, bestehend aus eingengteter und später kalzinierter salpetersaurer Bismutnitrat-Magnesiumoxid-Lösung zeigte keine Erhöhung an Isobutenumsatz bzw. Dimerselektivität gegenüber reinem  $\alpha$ -Bismutoxid. Als zweites Hauptprodukt konnte nur Kohlenstoffdioxid nachgewiesen werden. Der Wechsel zum weniger geeigneten sauren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigte einen ähnlichen negativen Einfluss. Durch den Einsatz von Trägeroxiden verliert  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> demnach seine selektiven Eigenschaften im Vergleich zum Vollkatalysator.

Hiltner [89] stellte ähnliche Ergebnisse fest: er dispergierte Bismut(III)-nitrat-Lösung auf SiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ - bzw.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und konnte einen Isobutenumsatz von größer 90 % beobachten. Als Hauptprodukt konnten er in seinen Untersuchungen nur das Totaloxidationsprodukt CO<sub>2</sub> nachweisen.



## 5.5 Test der Katalysatorschichten im Mikrostruktureaktor

Um den Verbrauch der eingesetzten Platten mit Mikrostrukturen so gering wie möglich zu halten, wurden zwei Quader, aus dem gleichen Material aus dem der CTMR besteht, angefertigt und in die Reaktorkammer eingesetzt. Zwischen diesen beiden Quadern wurde dann die Schublade, die Dichtung und der Katalysatorträger, welcher die Mikrokanäle enthält, eingebracht. Damit konnte der Verbrauch an mikrostrukturierten Platten um 90 % reduziert werden.

Durch ein Benchmarking aller mit unterschiedlich fixierten Katalysatorsystemen eingesetzten Katalysatorträgern sollte das erfolgreichste Katalysatorsystem danach auf zehn Platten fixiert und erneut vermessen werden. Die maximale Anzahl an Platten, welche in dem vom IMM kommerziell verfügbaren Mikrostruktureaktor eingesetzt werden kann, ist auf zehn beschränkt.

### 5.5.1 Variation der $\alpha$ -Bismutoxid-Konzentration in den Mikrostrukturen

In Voruntersuchungen wurden wie im Falle des Strömungsrohres folgende Parametersätze als Standard definiert: Verweilzeit über den mikrostrukturierten Platten von 1 s, das Molverhältnis zwischen Isobuten und Sauerstoff betrug 2:1 und eine Temperatur von 500 °C wurden im Mikrostruktur-Reaktor durch die eingesetzten Heizpatronen realisiert.

Zunächst wurden die Platten mit Mikrokanälen auf ihr katalytisches Verhalten bei der oxidativen Dimerisierung von Isobuten untersucht, mit denen die Homogenität der Washcoat-Suspension bestätigt wurde (siehe Tab. 4.5).

Mit steigendem  $\alpha$ -Bismutoxid-Gehalt in den Mikrostrukturen, durch ansteigende Konzentration von  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in den Washcoat-Suspensionen hervorgerufen, konnte der Isobutenumsatz von 4.5 auf 8.9 % gesteigert werden, wobei die Selektivität des gewünschten Dimers nur leicht von 0.1 auf 1.1 % erhöht werden konnte. Für die späteren Untersuchungen - Abhängigkeit der Verweilzeit, Einfluss des Isobuten-Sauerstoff-Molverhältnisses bzw. der Temperatur auf den Isobutenumsatz bzw. der Dimerselektivität wurden Mikrostrukturen eingesetzt, welche einen  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt in der Washcoat-Suspension von 8.3 Gew.% besitzen. Mit höheren  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalten in der Suspension konnten zwar höhere Dimerausbeuten erreicht werden, aber die höhere Viskosität der Suspension führte zu erschwerten Beschichtungsbedingungen, was inhomogene Oxidschichten

zur Folge hatte.

Das Produkt-Spektrum zeigte mit steigendem  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt in den Mikrostrukturen einen leichten Selektivitätsanstieg von Propen und Methacrolein zu maximal 1.9 bzw. 3.8 %, Hauptprodukt war das Totaloxidationsprodukt CO<sub>2</sub> (S = 93.5 - 96.3 %).

Einen Einfluss durch Variierung des Wassergehaltes in der Washcoat-Suspension (CH 3.5 und CH 7.5 in Tab. 4.5) und damit der Viskosität bei konstantem  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt konnte beobachtet werden: Der Isobutenumsatz stieg von 4.8 auf 6.5 % an. Hauptprodukt war wieder Kohlenstoffdioxid (S = 93.1 - 94.9%), neben Spuren von 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien, Propen und Methacrolein, deren Selektivitätswerte unter 2.9 % sehr gering sind.

Durch die Zugabe eines Detergens zur Senkung Oberflächenspannung des Wassers in der Suspension und zur Erhöhung der Benetzung in den Mikrostrukturen, konnte der Umsatz an Isobuten auf 7.6 % erhöht werden (CB 0.5 SU in Tab. 4.5). Am Produktspektrum konnte hingegen keine Änderung beobachtet werden: Isobuten wurde hauptsächlich zu CO<sub>2</sub> umgesetzt, das gewünschte Dimerprodukt, Methacrolein und Propen waren nur in Spuren (S ≤ 2.4%) zu detektieren.

Ein wiederholtes Beschichten einer bereits beschichteten Platte - mit einem  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt in der Washcoat-Suspension von 8.3 Gew.-% zeigte eine sehr geringe Erhöhung des Isobutenumsatzes bei sich nicht verändernden Produktspektrum (CB 0.5 MC in Tab. 4.5). Diese Untersuchung ist gleichzeitig eine Überprüfung auf eine innere Stofftransportlimitierung analog zur Temperaturvariation in Festbettreaktoren. Bei der Durchführung dieser Experimente muss auf eine reproduzierbare Beschichtungsmethode, bei der die Katalysatorschichtdicken genau eingestellt werden müssen, geachtet werden. Schwierigkeiten können sich auch bei einer zu starken Veränderung des Kanalquerschnittes durch die Beschichtung ergeben. Die Gewichtszunahme der mikrostrukturierten Platte nach der 2. Beschichtung lag im erwarteten Bereich und REM-Aufnahmen von Querschnitten bestätigten eine Verdopplung der Schichtdicke. Jedoch muss hier angemerkt werden, dass die geringen Isobutenumsätze welche in diesen Untersuchungen festgestellt wurden, zu Fehlinterpretationen führen können.

Keinen Einfluss auf den Isobutenumsatz bzw. der Dimerselektivität konnte hingegen durch die Veränderung der Kalzinierungsdauer bzw. der Aufheizrate in Proben mit den gleichen, eben erwähnten  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt in der Washcoat-Suspension festgestellt werden (CB 0.5 1 H und CB 0.5 10 K in Tab. 4.5). Mit schnelleren Aufheizraten bei der thermischen Behandlung konnten geringere Massedifferenzen zwischen unbeschichteten

bzw. beschichteten mikrostrukturierten Platten beobachtet werden, was auf weniger  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Gehalt in den Mikrokanälen bzw. die unvollständige Entfernung des Polymers, welches als Binder wirkt, schließen lässt.

Eine Variierung der Kanalbreite von 0.5 auf 1 bzw. 2 mm der Mikrostrukturen führte zu Rissen in der Oxidschicht und zu geringeren Isobutenumsätzen, wobei alle katalytischen Parameter, wie z.B. die Verweilzeit konstant gehalten wurden. Die Massedifferenz von unbeschichteter zu beschichteter Platte war in allen drei Fällen ähnlich. Die geringfügig höheren Selektivitätswerte zu Propen bzw. Methacrolein, welche insgesamt unter 3.8 % liegen, lassen einen katalytischen Einfluss des Platten-Materials aufgrund der offenen  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Schicht vage vermuten.

Eine leichte Verkokung der Oberfläche und damit eine Desaktivierung des Katalysators  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  in den Mikrostrukturen konnte in der mikrostrukturierten Platte, welche für einen längeren Zeitraum ( $> 50$  h) für die Voruntersuchungen verwendet wurde, beobachtet werden. Eine erneute thermische Behandlung dieser Platte mit  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  bei  $600^\circ\text{C}$  für 1 h, um die Kohlenstoff-Ablagerungen zu entfernen, bestätigten wieder die Anfangswerte an Isobutenumsatz.

### 5.5.2 Verwendung von $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Vorläufern

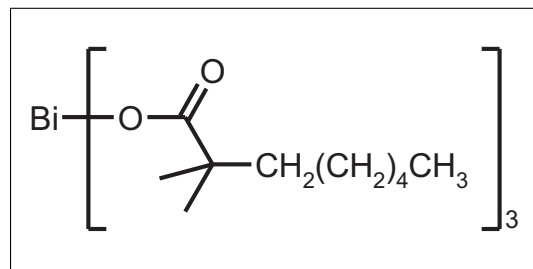
Die sehr geringe spezifische Oberfläche des eingesetzten  $\alpha$ -Bismutoxides ( $2.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) wurde durch Dispersion auf hochporösen Trägeroxid bzw. durch Synthese von nanoskaliertem  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  mit höherer spezifischer Oberfläche nach einer Vorschrift von [98] untersucht. Eine BET-Bestimmung des synthetisierten nanoskalierten  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ergab jedoch keine Erhöhung der spezifischen Oberfläche, weshalb das kommerziell erwerbliche  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  weiterverwendet wurde.

Weiterhin wurden verschiedene anorganische (Bismut-Chlorid, -Nitrat) bzw. organische Bismutoxid-Vorläufer (Bismut-Acetat, -Citrat, -Ethylhexanoat, -tris-(2,2,6,6-tetramethyl)-3,5-heptandionat, -Neodecanoat und -Subsalicylat) als Imprägnierungsagens eingesetzt. Diese besitzen (außer Bismut-Neodecanoat und Bismut-2-Ethylhexanoat) den Nachteil, entweder schwer oder nur im sauren Milieu löslich zu sein, was bei basischen Trägeroxiden deren vollständige Auflösung hervorruft. Die Verbindung Bismut-Neodecanoat bzw. -2-Ethylhexanoat (in Xylen) wurden demnach als Imprägnierungsmittel genutzt, weil sie vorteilhaft bereits als Lösungen vorliegen. Von Nachteil ist aber beim Bismut-Neodecanoat der große C-Molanteil, was bei einer thermischen Behandlung des Oxid-Vorläufers nur zu geringen  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Konzentration auf dem Trägeroxid

führt.

Bei Verwendung eines Bismutoxid-Vorläufers, z.B. Bismut-Acetat anstatt  $\alpha$ -Bismutoxid, in der Washcoat-Suspension (P1 in Tab. 4.5), konnten inhomogene und nicht-festhaftende Schichten in den Mikrokanälen beobachtet werden. Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Verwendung von reinem Bismut-Neodecanoat bzw. -2-Ethylhexanoat als Beschichtungslösung gefunden. Eine weitere Untersuchung der vorhandenen, übrigen anorganischen bzw. organischen Bismutverbindungen wurde aufgrund dieser Ergebnisse nicht fortgeführt.

Zunächst wurden die Mikrostrukturen mit einer Washcoat-Suspension, bestehend aus Magnesiumoxid, Polymer-Binder und Wasser, beschichtet und analog Kap. 4.4.5 thermisch behandelt. Danach wurden die mit MgO-beschichteten Mikrokanäle mit Bismut-Neodecanoat (Abb. 5.13) bzw. Bismut-2-Ethylhexanoat imprägniert und unter analogen Bedingungen kalziniert.



**Abb. 5.13:** Bismut-Neodecanoat

Die eingesetzten Trägeroxide wurden vorher auf ihre Eigenaktivität untersucht. Magnesiumoxid zeigte im Unterschied zu den Untersuchungen im Festbettreaktor einen Isobutenumsatz von 10.6 %. Eine mögliche Ursache kann die vorhanden Blindaktivität im Mikrostruktureaktor sein. Im Rohrreaktor konnte kein Umsatz an Isobuten bei der Verwendung von Magnesiumoxid beobachtet werden. Als Hauptprodukt wurde  $\text{CO}_2$  ( $S = 96.3 \%$ ) neben geringen Mengen von Methacrolein und Propen beobachtet.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zeigten aufgrund seiner Acidität bei gleicher Produktverteilung wie MgO einen etwas höheren Isobutenumsatz von 16.1 %.

Um homogenere Beschichtungen zu erreichen, wurde die Luft in den Poren des in den Mikrokanälen fixierten Trägeroxids entfernt und mit Kohlenstoffdioxid gefüllt. Danach wurde mit Bismut-Neodecanoat bzw. Bismut-2-Ethylhexanoat imprägniert. Die Imprägnierung mit Bismut-2-Ethylhexanoat führte zu nicht-festhaftenden  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Oxidschichten nach der thermischen Behandlung, die Beschichtung mit Bismut-Neodecanoat hingegen verlief erfolgreich.

Mit MgO als Trägeroxid und Bismut-Neodecanoat als Bismutoxid-Vorläufer konnte ein leichter Anstieg des Isobutenumsatzes von 5.5 auf 8.8 % beobachtet werden. Die Selektivität zum 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien hingegen blieb mit 0.5 % konstant im Vergleich zu ungeträgertem  $\alpha$ -Bismutoxid, dessen Washcoat-Konzentration 8.3 Gew.-% war. Die Verteilung der Produkte, hauptsächlich Kohlenstoffdioxid ( $S = 95.9$  %) und geringe Mengen an Methacrolein und Propen, waren ähnlich, wenn  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Trägeroxid und Bismut-Neodecanoat zur Beschichtung eingesetzt wurde. In [89] wurde ein ähnlich Einfluss beobachtet: mit Bismut-Nitrat imprägniertes  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und nachfolgender thermischer Behandlung zeigten nur Kohlenstoffdioxid als Hauptprodukt. Die Selektivität zum gewünschten Dimer war verschwunden.

Um mögliche *SOSI*-Effekte, wie beispielsweise im Katalysatorsystem  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ , welches bei der Selektivoxidation von *o*-Xylen zu Phthalsäureanhydrid (PSA) eingesetzt wird, nachzuweisen bzw. ausschließen zu können, wurden bestimmte hochporöse Trägeroxide ausgewählt und die mikrostrukturierten Platten damit beschichtet. Danach wurde in diesen beschichteten mikrostrukturierten Platten  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  direkt, also ohne Umweg über Oxid-Vorläufer durch Washcoating fixiert. Eine nachträgliche Fixierung der Aktivkomponente  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Trägeroxid führte nach der thermischen Behandlung zur Ablösung der  $\alpha$ -Bismutoxidschicht. Bei Verwendung von  $\text{ZrO}_2$  mit einer spezifischen Oberfläche von  $128.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  zeigte sich eine unbefriedigende Haftung von  $\text{ZrO}_2$  in den Mikrokanälen. Eine nachträgliche Beschichtung mit  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  war damit unmöglich.

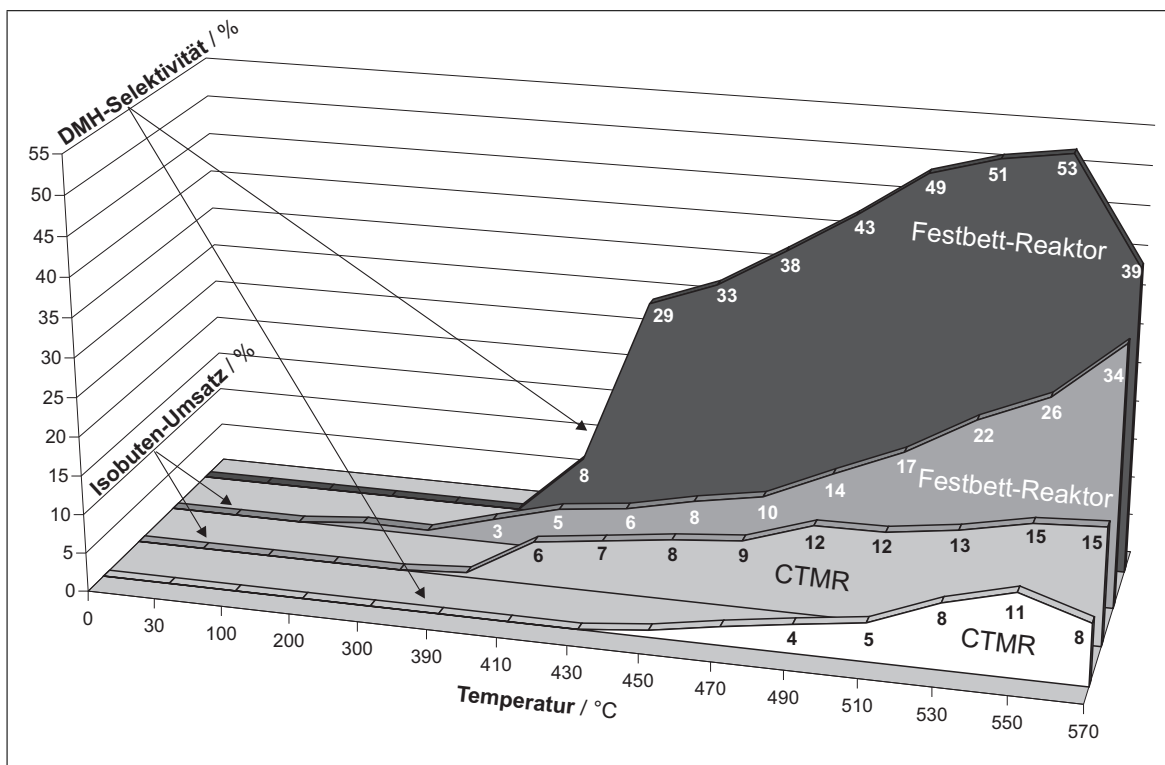
## 5.6 Vergleich von Mikrostrukturreaktor mit konventionellem Festbett-Reaktor

Alle folgenden Untersuchungen wurden mit 10 beschichteten Platten mit Mikrokanälen, welche eine  $\alpha$ -Bismutoxid-Konzentration von 8.3 Gew.-% in der Washcoat-Suspension hatten, durchgeführt (Code CB 0.5 in Tab. 4.5).

### 5.6.1 Einfluss der Temperatur

In Abb. 5.14 ist der Einfluss der Temperatur auf den Isobutenumsatz bzw. auf die Selektivität zum gewünschten Dimer im Rohrreaktor bzw. im Mikrostrukturreaktor dargestellt. In beiden Reaktortypen steigt mit zunehmender Temperatur der Isobutenumsatz - im Falle des Strömungsrohres auf 33.9 %, im Mikrostrukturreaktor auf 14.8 % bei einer Temperatur von 570 °C. Die Selektivität zum Dimer verläuft sowohl im Rohr-

reaktor als auch im mikrostrukturierten Reaktor über ein Maximum bei 550 °C.



**Abb. 5.14:** Einfluss der Temperatur auf den Isobutenumsatz bzw. die Selektivität zum Dimer im A) Rohreaktor bzw. B) Mikrostrukturreaktor (CTMR), Reaktionsbedingungen: A) 4 g  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (250-500  $\mu$ m), B) 112 mg  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, A/B) Molverhältnis Isobuten : Sauerstoff = 2:1, A/B)  $\tau_{[mod]} \approx 4.9 \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{mol}^{-1}$ , A) p = 1.11 bar, B) p = 1.25 bar

Im Mikrostrukturreaktor wurde wie im Rohrreaktor ab einer Temperatur von 430 °C und höher Propen beobachtet, dessen Selektivitätswert aber unter 1.1 % im gesamten Temperaturbereich liegt. Das Hauptprodukt war im Mikrostrukturreaktor neben 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien (S = 0.9 - 10.7 %) ebenfalls CO<sub>2</sub> (S = 87.2 - 98.5 %). Einziger Unterschied im Produktspektrum sind keine Bildung von C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>-Aromaten in den beschichteten Mikrokanälen.

In beiden Reaktor-Varianten wurde das gleiche  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet, womit auch die spezifischen Oberflächen vergleichbar sind.

### 5.6.2 Einfluss der modifizierten Verweilzeit

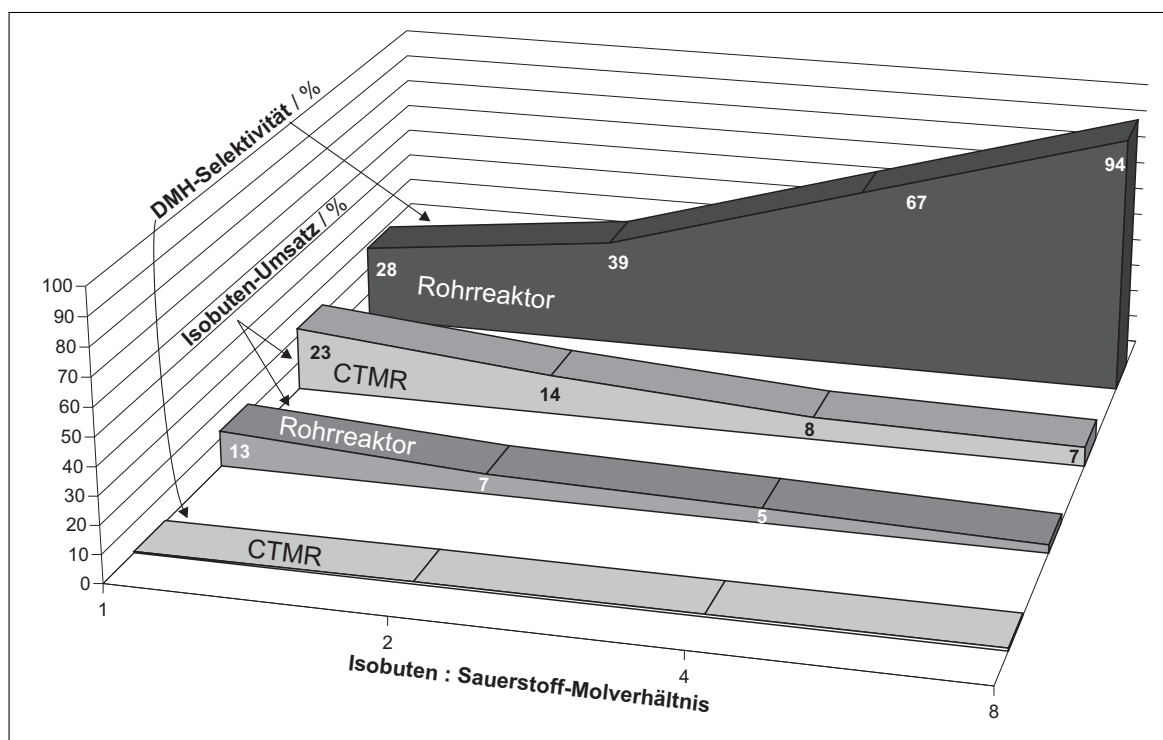
Bei der Variation der modifizierten Verweilzeit in den Mikrokanälen wurden ein Maximum des Isobutenumsatzes von 13 % bei  $2.9 \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{mol}^{-1}$  festgestellt. Mit ansteigender bzw. verringerter modifizierter Verweilzeit fällt der Umsatz an Isobuten wieder auf

einen Wert von 10.9 bzw. 3.9 % ab.

Die Selektivität zum Zielprodukt 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien verläuft ebenfalls über ein Maximum von 7.9 % bei  $5.9 \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{mol}^{-1}$  im Bereich von 0.4 bis  $10 \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Zusammenfassend zeigen diese Ergebnisse ähnlich wie bei den Untersuchungen zur Temperatur-Abhängigkeit geringere Ausbeuten an gewünschtem Zielprodukt im Vergleich zur Reaktionsführung im klassischen Sinne. Vergleichbar den Temperaturuntersuchungen sind die Methacroleinselektivitäten wie im Rohrreaktor sehr gering. Es konnte kein Unterschied im Produktspektrum festgestellt werden - neben dem Dimer wird hauptsächlich Kohlenstoffdioxid gebildet ( $S = 90.2 \%$ ).

### 5.6.3 Einfluss des Isobuten-Sauerstoff-Verhältnisses

Der Einfluss des Molverhältnisses zwischen Isobuten und Sauerstoff ist in Abb. 5.15 dargestellt. Mit steigendem Gasphasensauerstoffanteil im Gasgemisch nimmt sowohl im Rohrreaktor als auch im Mikrostrukturreaktor der Isobutenumsatz stetig zu.



**Abb. 5.15:** Einfluss des Isobuten-Sauerstoff-Molverhältnisses auf den Umsatz an Isobuten bzw. die Selektivität zum Dimer im A) Rohrreaktor bzw. B) Mikrostrukturreaktor (CTMR), Reaktionsbedingungen: A)  $4 \text{ g } \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ( $250\text{-}500 \mu\text{m}$ ), B)  $112 \text{ mg } \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , A/B) Temperatur  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , A/B)  $\tau_{[mod]} \approx 4.9 \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{mol}^{-1}$ , A)  $p = 1.11 \text{ bar}$ , B)  $p = 1.25 \text{ bar}$

Aufgrund der viel größeren Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisse im Mikrostrukturreaktor kann die benötigte Wärme bzw. entstehende Reaktionswärme viel besser in den

Reaktionsraum zu bzw. abgeführt werden, was zu höheren Umsätzen an Isobuten führt. Bei einem Molverhältnis zwischen Isobuten und Sauerstoff von 1:1 ist der Umsatz an Isobuten nahezu doppelt so hoch gegenüber dem im Rohrreaktor.

Die Selektivität zum Dimer nimmt mit steigendem Edukt-Anteil bzw. sinkendem Gasphasensauerstoff-Anteil im Strömungrohr als auch im Mikrostruktureaktor permanent zu. Diese Tatsache stützt den nach Mars/van Krevelen-ablaufenden Mechanismus. Im CTMR-Reaktor ist der Einfluss des Isobuten-Sauerstoff-Verhältnisses geringer als im Rohrreaktor, weil im CTMR-Reaktor die Selektivitäten zum gewünschten Dimerprodukt im gesamten Untersuchungsbereich unter 1.0 % liegen. Kohlenstoffdioxid (S = 85.1-97.2 %) war neben dem Dimer das Hauptprodukt neben Spuren von Propen (S = 0.6 %) und Methacrolein (S = 0.7 %), was bedeutet, dass im Produktspektrum kein Unterschied festgestellt werden konnte.

## 5.7 Indium-Zinn-Oxid als neuer Katalysator

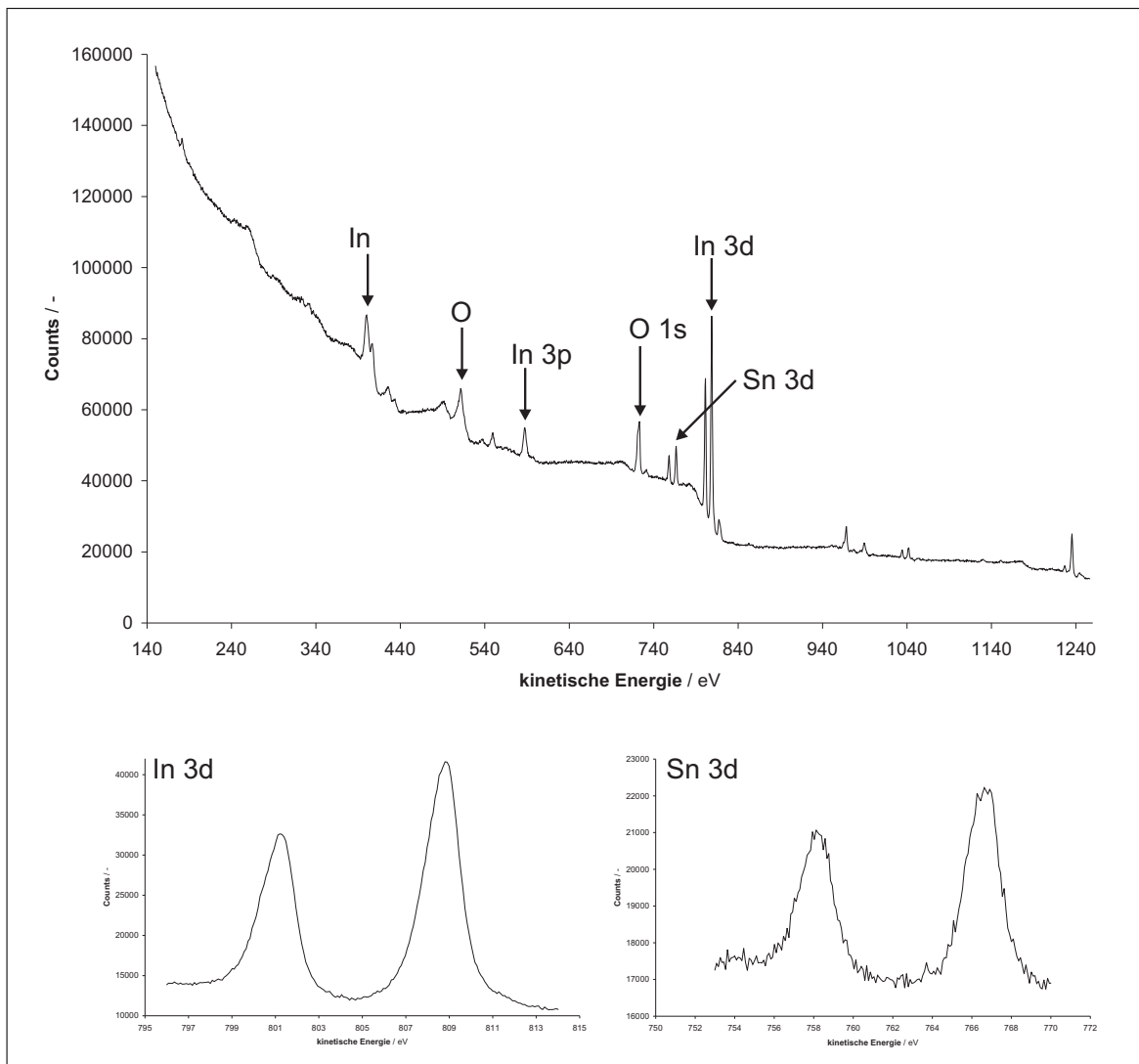
Nachdem die Ergebnisse mit  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  als Katalysator im Mikrostruktureaktor gegenüber dem Festbettreaktor keine Vorteile erbrachten, wurden neue bzw. in der Literatur aufgeführte Aktivkomponenten auf ihre katalytische Wirkung untersucht. Dabei zeigte Indium-Zinnoxid - durch physikalische Gasphasenabscheidung in die Mikrostrukturen eingebracht - eine relativ hohe katalytische Aktivität und Selektivität zum gewünschten Dimer.

Um die Stöchiometrie bzw. die Oberflächenzusammensetzung des in die Mikrokanäle fixierten Indium-Zinn-Oxids (ITO) feststellen zu können, wurden XPS-Analysen angefertigt. Das Verhältnis zwischen Indium und Zinn beträgt 5.7 und als Summenformel kann  $\text{In}_{5.7}\text{SnO}_{10}$  aufgrund der Intensitätswerte angegeben werden. Alle Peaks in Abb. 5.16 sind oxidischer Natur.

Nach der XPS-Analyse sollten die Reaktionsparameter, wie Temperatur, Verweilzeit und das Molverhältnis zwischen Isobuten und Sauerstoff mit einer mikrostrukturierten Platte variiert werden und nach dessen Interpretation sollten zehn mikrostrukturierte Platten mit optimierten Parametern erneut vermessen werden.

In Abb. 5.17 ist das Verhalten des Isobutenumsatzes und der DMH-Selektivität gegenüber der gemittelten Temperatur des Katalysator bzw. im Mikrokanal abgebildet. Im Vergleich zu  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sind der Isobutenumsatz ähnlich, die DMH-Selektivität dagegen 1/3 niedriger. Bei  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  wurden bei Temperaturuntersuchungen jedoch die zehnfache Anzahl an mikrostrukturierten Platten verwendet. Deshalb ist eine Einschätzung



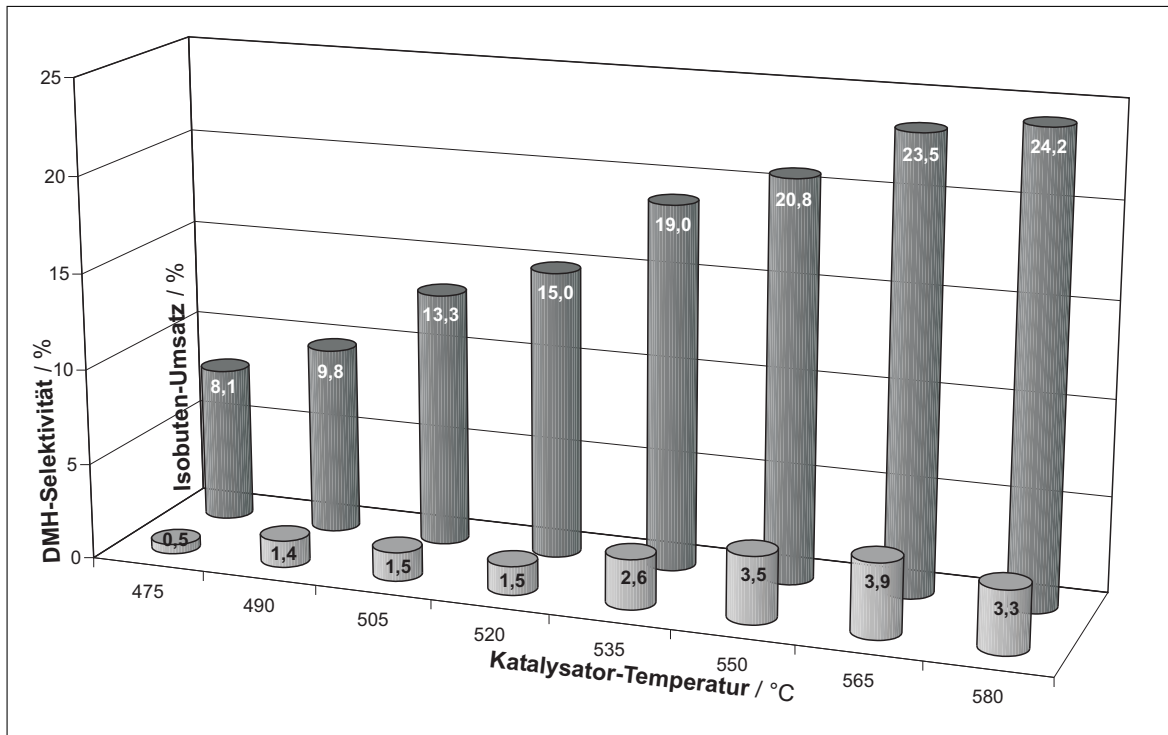


**Abb. 5.16:** XPS-Analyse einer durch physikalische Gasphasenabscheidung mit ITO-beschichteten mikrostrukturierten Platte

verfrüht, zeigt aber das Potential von  $\text{In}_2\text{O}_3 \bullet \text{SnO}_2$  für die oxidative Olefindimerisierung an. Hauptnebenprodukt war analog zu den Temperatur-Abhängigkeiten mit  $\alpha$ -Bismutoxid Kohlenstoffdioxid ( $S = 96.4 \%$ ).

Eine Untersuchung mit zehn ITO-beschichteten Platten und angepassten (aber vergleichbaren wie in Abb. 5.17 angegebenen Reaktionsbedingungen) zeigte keine Erhöhung an gewünschtem Dimerprodukt - rein theoretisch sollte diese zehnmal höher sein. Eine erneute katalytische Untersuchung der Platte mit Mikrokanälen, welche für das Experiment bei der Temperatur-Abhängigkeit eingesetzt wurde, zeigte eine vollständige Desaktivierung des Indium-Zinn-Oxids. Weitere Parameter, wie der Einfluss der modifizierten Verweilzeit und das Verhältnis von Isobuten zu Sauerstoff, konnten deshalb nicht variiert werden.

Um die Desaktivierung eindeutig nachweisen zu können, wurden im Festbettreaktor vergleichbares ITO und reines Indiumoxid ebenfalls katalytisch untersucht. Die Zusammensetzung des in der klassischen Reaktionsführung verwendeten Indium-Zinn-Oxids ist 90 %  $\text{In}_2\text{O}_3$  / 10 %  $\text{SnO}_2$  (entspricht einer Stöchiometrie von  $\text{In}_{4,9}\text{SnO}_{5,9}$ ) und ist damit näherungsweise mit den durch PVD-aufgebrachten ITO in den Mikrostrukturen vergleichbar.



**Abb. 5.17:** Einfluss der Katalysator-Temperatur auf den Umsatz an Isobuten bzw. der Selektivität zum Dimer, Reaktionsbedingungen: 2 mg ITO (PVD), Molverhältnis Isobuten : Sauerstoff = 2:1,  $\tau \approx 1.0$  s,  $p = 1.25$  bar

Beim ITO zeigte sich nur eine sehr geringe Selektivität zum gewünschten Dimer ( $S = 0.4$  %), dessen Ursache der zu geringe Sauerstoffanteil im Metalloxid-Gemisch sein kann. Reines Indiumoxid hingegen zeigte eine anfangs hohe Selektivität zum Dimerprodukt, welche innerhalb kurzer Zeit auf nicht messbare Werte absank. Die beobachtete starke Verkokung nach der Katalyse kann als Grund angegeben werden. Jedoch kann die Bildung von gasförmigen Verbindungen, wie beispielsweise bei Thoriumoxid nachgewiesen, nicht ausgeschlossen werden [99]. Eine Röntgendiffraktogrammanalyse beider Proben - vor und nach dem katalytischen Einsatz - zeigte keinen prägnanten Unterschied in der Zusammensetzung der Phasen.

Indiumoxid ist demnach ungeeignet für die oxidative Dimerisierung von Isobuten bzw. eine Suche nach geeigneten Promotoren, welche die Verkokung der Katalysatoroberfläche bzw. die Bildung von gasförmigen Verbindungen mit  $\text{In}_2\text{O}_3$  inhibieren, ist sehr

zeitaufwendig. Hochdurchsatz-Methoden (*High Throughput*) wären hier sehr hilfreich und zeiter sparend und könnten eine Antwort auf diese Fragestellung liefern.

## 5.8 Formselektiver Katalysator Zeolith Beta

In der Literatur wurden ohne und mit Bismutationen-ausgetauschte Zeolithe vom Typ Beta auch als mögliche Katalysatoren für die oxidative Dimerisierung von Isobuten untersucht [100, 101].

Im Zeitraum Juni bis August 2005 führte ich in der Arbeitsgruppe von Prof. Schouten an der Technischen Universität in Eindhoven die hydrothermale Synthese vom Zeolith Beta in/auf Mikrostrukturen durch.

Um den Verbrauch an mikrostrukturierten Platten zu minimieren, wurden diese in Plättchen der Größe  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  gekürzt, markiert und gereinigt. Die Entfernung der organischen Kontamination erfolgte durch einstündiges Kochen in p-Xylen. Nach dieser Vorbereitungsphase sollten folgende Parameter untersucht werden:

- Einfluss der Position der mikrostrukturierten Kanäle (horizontal/vertikal)
- Nicht-/Eintauchen der Plättchen in die *template*-Lösung vor der Synthese

Zunächst wurde mit einem Experiment in einem Autoklav mit einem Volumen von 50 mL und einem Halter für zwei Plättchen begonnen. Nach erfolgreichem Kristallwachstum in den Mikrostrukturen sollte die Synthese in einem Autoklaven mit einem Volumen von 3700 mL übertragen werden, um die Anzahl der beschichteten mikrostrukturierten Platten zu erhöhen.

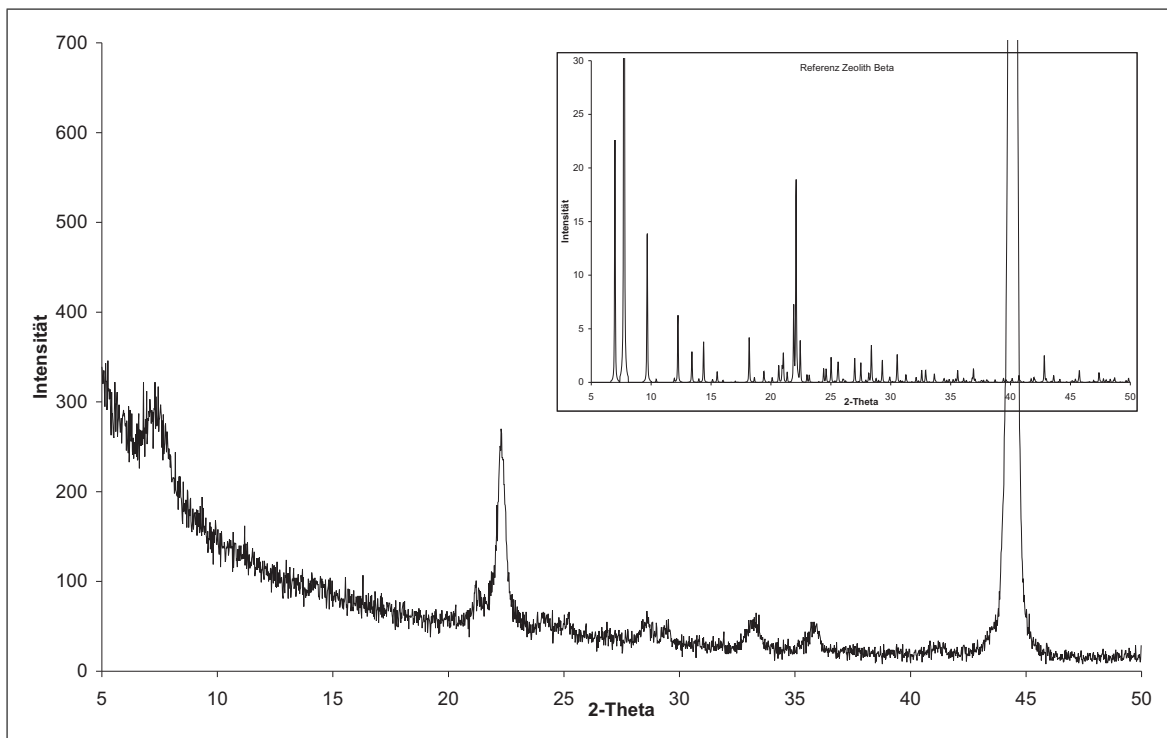
Die Synthese-Lösung wurde durch Zugabe von Tetraethylorthosilikat (TEOS) zu einer Mischung aus Natrium-Aluminat ( $\text{NaAlO}_2$ ), Tetraethylammoniumhydroxid (TEAOH) als *template*-Agent und destilliertem Wasser hergestellt.

Im ersten Autoklav wurde mit folgenden Molverhältnissen gearbeitet: Si/Al 20,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$  15.4, *template*/Al 9.9. Die Synthese-Lösung (35 mL) wurde in ein Gefäß aus PEEK (Polyetheretherketon) überführt, abgedeckt, in das auf ca.  $150^\circ\text{C}$  vorgeheizte Edelstahl-Gefäß eingesetzt, verschraubt und die hydrothermale Synthese unter autogenem Druck und einer Temperatur von  $150^\circ\text{C}$  für 48 Stunden durchgeführt. Danach wurde der Autoklav in Wasser auf Raumtemperatur abgekühlt, die beschichteten Plättchen mit destilliertem Wasser abgespült, mit Ultraschall (60 Hz, 120 W) für eine Stunde behandelt und über Nacht bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet. Die spätere Kalzinierung erfolgte mit  $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  bis  $500^\circ\text{C}$  für 10 Stunden.

Nach der thermischen Behandlung wurde die Masse der beschichteten Plättchen stets mit der Taramasse verglichen. Eine Gewichtszunahme wurde als Indiz für ein erfolgreiches Kristallwachstum in den Mikrostrukturen interpretiert. Dieser Befund wurde später durch XRD-Analysen und/oder durch REM-Aufnahmen visuell bestätigt bzw. widerlegt.

In Abb. 5.18 ist das Diffraktogramm eines mit Zeolith Beta beschichteten mikrostrukturierten Plättchens abgebildet. Ein Referenz-Diffraktogramm vom Zeolith Beta wird zusätzlich in der Abbildung aufgeführt.

Eine XRD-Analyse in Mikrokanälen ist nicht einfach durchzuführen und mit abgeschwächter Signalstärke sowie erhöhtem Rauschen verbunden. Trotzdem wird eine gute Reflex-Übereinstimmung zwischen Probe und Referenz deutlich. Der Haupt-Reflex in der Probe bei  $45^\circ$  wird durch das Trägermaterial, den Edelstahl, verursacht.

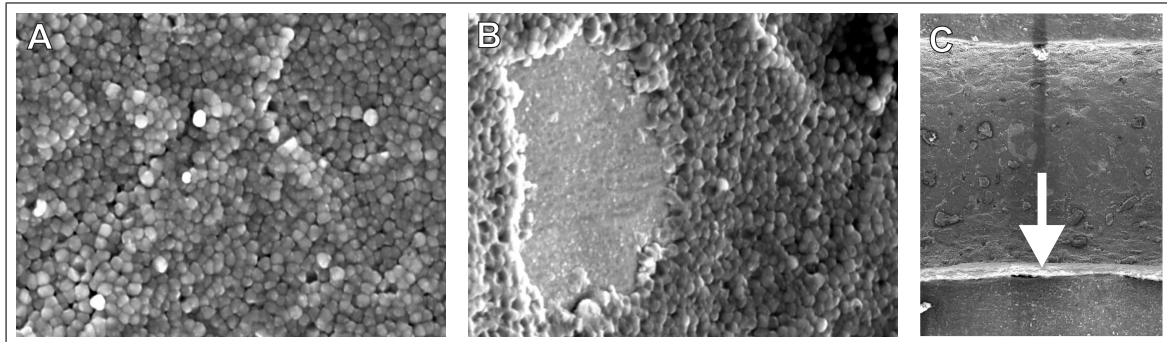


**Abb. 5.18:** Röntgendiffraktometrische Analyse eines mit Zeolith Beta beschichteten mikrostrukturierten Plättchens (Gerät: Rigaku Geigerflex Diffraktometer, Cu-K $\alpha$ -Linie, 1.5405 Å im Bereich von 5 - 50° 2 $\theta$  mit 0.02°)

Um diesen Befund des hydrothermal-synthetisierten Zeolith Beta in den Mikrostrukturen zu bestätigen, wurden REM-Aufnahmen durchgeführt, welche in Abb. 5.19 (A-C) dargestellt sind. Die Kristalle vom Zeolith Beta sind eindeutig in der Abb. 5.19-A zu erkennen. Das hohe H<sub>2</sub>O/Si-Mol-Verhältnis von 15.4 führt zur Bildung einer monomolekularen Kristallschicht, welche aber nicht vollständig geschlossen ist (Abb. 5.19-B).

Die nicht-einheitliche Morphologie der Schicht und die Abwesenheit von definierten Kristall-Ebenen induziert ein schnelles Kristall-Wachstum. Die Durchschnittsgröße der Zeolith-Kristalle ist  $1\ \mu\text{m}$ .

Eine Art Gravitationseffekt wird in Abb. 5.19-C sehr deutlich. Bei horizontaler Fixierung der Plättchen am Halter wird vermehrt Zeolith-Kristall am Boden der halbkreisförmigen Mikrokanäle gebildet, in vertikaler Positionierung konnte dieser Einfluss nicht beobachtet werden.



**Abb. 5.19:** In-Kanal REM-Aufnahmen der mit Zeolith Beta beschichteten mikrostrukturieren Plättchen (REM-Gerät-Bezeichnung: JEOL JSM-840A)

Nach diesen erfolgreichen Voruntersuchungen im Autoklav mit einem kleineren Volumen wurde mit ähnlichen Synthese-Parametern die Beschichtung im Autoklav mit einem Volumen von 3700 mL durchgeführt, um bei Erfolg später die ungekürzten mikrostrukturierten Platten verwenden zu können.

Trotz einer Variation der Verhältnisse von Si/Al zwischen 17-23, von *template*/Al im Bereich von 8.4-11.4, der Synthese-Temperatur von 140 und 150 °C und der Syntheszeit von 27, über 40 und bis zu 48 Stunden bei einem konstanten H<sub>2</sub>O/Si-Verhältnis von 15.4 konnte stets ein Masseverlust der Plättchen im Autoklav mit dem größerem Volumen beobachtet werden. Eine Änderung von permanentem zu nur anfänglichem Rühren, d.h. in der Aufheizphase führte ebenfalls zu Gewichtsverlust und keinem einheitlichen und vollständigen Kristallwachstum. Ein Vorheizen des Autoklavs (200 °C), des Deckels (150 °C) und der Synthese-Lösung auf 70 °C führte ebenfalls zu keiner einheitlichen und geschlossenen Kristallschicht (Abb. 5.20-A).

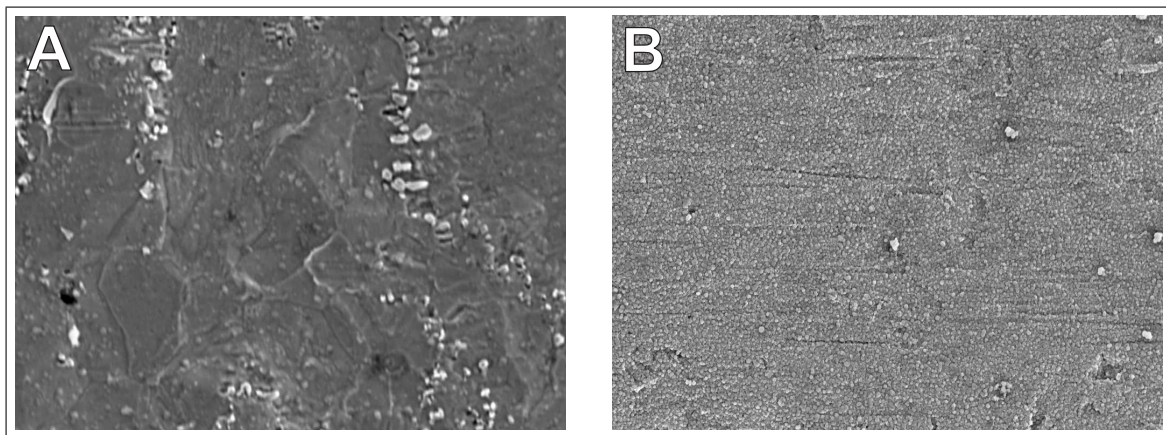
Aufgrund der aggressiven Synthese-Lösung mit einem pH-Wert von 14 sind mögliche Ursachen für diese Ergebnisse entweder ein Auflösen der Edelstahloberfläche oder unterschiedliche Bedingungen im Autoklav mit kleinem Volumen gegenüber dem mit größeren.

Um der Auflösung des Edelstahls entgegenzuwirken, wurden oberflächenmodifizierte mikrostrukturierte Platten eingesetzt. Bei der Fa. Nanoscale Oy wurden eine 170 nm

dicke  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie eine 50 nm dicke  $\text{TiO}_2$  Schutzschicht aufgebracht. Als Aluminium-Quelle diente Trimethyl-Aluminium bei  $250^\circ\text{C}$  und für Titan Titan-tetrachlorid bei  $500^\circ\text{C}$ . Die Aluminiumoxidschicht schützt das Material für Oxidation bei den gewählten Reaktionsbedingungen und die Titandioxidschicht kann die Hydrophilie der Schicht durch UV-Bestrahlung stark erhöhen.

Eine geschlossene, monomolekulare Zeolith Kristall-Schicht mit den oberflächenmodifizierten mikrostrukturierten Platten ist in der Abb. 5.20-B deutlich zu erkennen. Zur Synthese wurden folgende Parameter verwendet: Si/Al 17,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$  15.4, Template/Al 8.4 bei  $140^\circ\text{C}$  für 48 Stunden mit Rühren in der Aufheizphase und Vorheizen des Autoklaven, des Deckels und der Synthese-Lösung auf 200, 150 bzw.  $70^\circ\text{C}$ .

Einen Einfluß durch Eintauchen in die Template-Lösung vor der Synthese konnte nicht festgestellt werden.

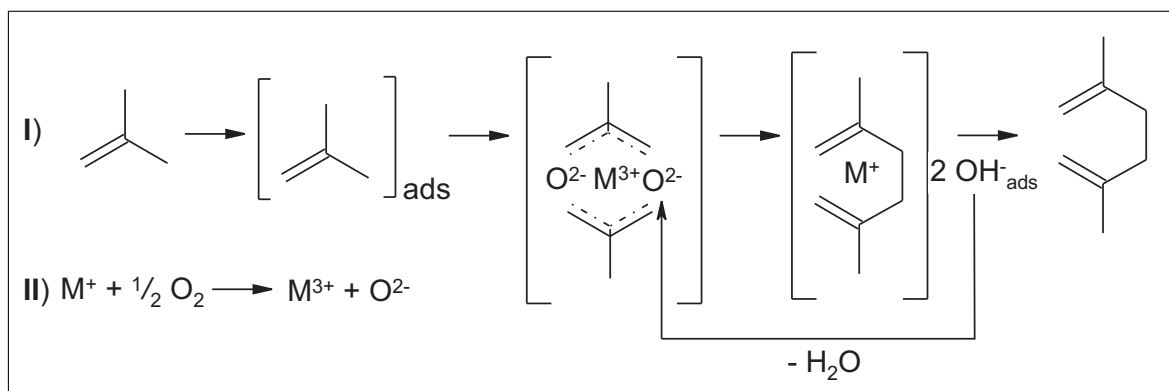


**Abb. 5.20:** In-Kanal REM-Aufnahmen der mit Zeolith Beta beschichteten mikrostrukturierten Plättchen, ohne A) und mit  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -Schutzschicht B)

In der katalytischen Untersuchung zeigten die mit Zeolith Beta beschichteten mikrostrukturierten Platten keine Veränderung bezüglich des Produktspektrums, des Isobutenumsatzes und der Dimerselektivität. Eine Variation der Temperatur und der hydrodynamischen Verweilzeit führten zu keiner nennenswerten Veränderung, weshalb dieses Katalysatorsystem nicht weiter katalytisch untersucht wurde. Ein Ionenaustausch mit Bismutationen - bei Gehalten von 0.7 und 2.0 % - führte ebenfalls zu keiner Veränderung in Aktivität und Selektivität.

## 6 Diskussion und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die oxidative Dimerisierung von Isobuten über  $\alpha$ -Bismutoxid als Katalysator untersucht. Fokus aller Untersuchungen war die Bildung des Zielproduktes 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien (Abb. 6.1).



**Abb. 6.1:** Oxidative Dimerisierung von Isobuten zu 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien

Neben katalytischen Experimenten im Festbettreaktor wurde die oxidative Dimerisierung auch mit nicht-klassischer Reaktionsführung, nämlich in einem mikrostrukturierteren Reaktor katalytisch untersucht. Diese neue Art der Reaktionsführung sollte dessen Vorteile, z.B. im Idealfall generell isothermes Verhalten ausnutzen und somit zu besseren Ausbeuten an Dimerprodukt gelangen [21].

Zunächst wurden die beiden Reaktortypen hinsichtlich ihrer Blindaktivität, ihres Druckverlustes und ihres Temperaturverhaltens (Isothermie) auf deren Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede untersucht.

Der Hochtemperaturstahl mit der Bezeichnung 1.4742, aus dem der Mikrostruktur-Reaktor besteht, zeigte im Unterschied zum Festbettreaktor schon bei 550 °C einen Eigenumsatz an Isobuten. Die Temperatur, wo eine Blindaktivität an der Quarzglas-Wand bzw. am Frittenboden im Festbettreaktor eintritt, konnte aufgrund eines gewählten Temperaturregimes bis 600 °C nicht festgestellt werden. Aus der Arbeit [89] ist bekannt, dass ab 700 °C Eigenumsatz an Isobuten auftritt. Der Einfluss der Blindaktivität ist aber aufgrund verwendeten Temperaturen von unter 500 °C vernachlässigbar.

Der eingesetzte Hochtemperaturstahl beim Mikrostruktureaktor sollte für zukünftige Untersuchungen durch eine Keramik, welche im Temperaturbereich von 25 bis 600 °C keine Blindaktivität aufweist, ersetzt werden, da durch eine katalytische Beschichtung der mikrostrukturierten Kanäle der Effekt der Blindaktivität sicherlich verstärkt wird. In dieser Arbeit wurde ein für Gasphasenreaktionen kommerziell verfügbarer Mikrostruktureaktor eingesetzt. Dieser sollte deshalb für die oxidative Dimerisierung von Isobuten modifiziert bzw. neu spezifiziert werden, durch Simulationsrechnungen sollte die Geometrie des Reaktors für diese Reaktion angepasst bzw. neu entworfen werden.

Bei den Druckverlustmessungen zeigte der Mikrostruktureaktor bei Volumenströmen bis  $350 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1}$  geringere Werte im Vergleich zum Festbettreaktor. Mit zunehmenden Volumenströmen sind die Druckverluste im mikrostrukturierten Reaktor größer als im Festbettreaktor, welche aber bei einem Volumenstrom von  $1000 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1}$  noch unter 20 mbar liegen und somit vernachlässigbar sind. Die realisierten Volumenströme in diesen Untersuchungen waren aber um den Faktor 3 größer als sie tatsächlich in den katalytischen Untersuchungen eingestellt wurden. Der Mikrostruktureaktor besitzt demnach einen geringeren Druckverlust als der Festbettreaktor. Jedoch trägt die Oberflächenrauigkeit der Mikrostrukturen, welche von der Fertigungsmethode abhängig ist, erheblich zum Druckverlust bei und darf nicht vernachlässigt werden. Erhöhte Rauigkeit bewirkt aber auch eine größere Haftungsstärke für aufgebrauchte, katalytische Schichten in den Mikrostrukturen.

Ein Vorteil der Mikrostrukturen ist ihr generell isothermes Verhalten aufgrund ihrer Geometrie-Verhältnisse zwischen Oberfläche zu Volumen. Im Festbettreaktor wurden schon bei niedrigen Temperaturen Unterschiede ohne bzw. mit Reaktanden-Anteil (inklusive Sauerstoff) im Gasgemisch beobachtet, trotz der Verwendung von bestimmten Kriterien, z.B. geringer Reaktordurchmesser, kleine Katalysatorteilchen und hohe Durchflussrate. Im mikrostrukturierten Reaktor liegen die Differenzen selbst bei Temperaturen bis 500 °C im Fehlertoleranzbereich mit 1 K und zeigen die Isothermie der Mikroreaktionstechnik sehr deutlich (Kap. 5.3.2, Abb. 5.6).

Eine Begrenzung durch internen bzw. externen Stofftransport ist in heterogen-katalysierten Reaktionen unerwünscht und kann im Gegensatz zum mikrostrukturierten Reaktor in der klassischen Reaktionsführung durch Veränderung der Katalysator-Korngröße bzw. durch Varierung der Verweilzeit bei unterschiedlicher Katalysatormasse sehr einfach überprüft werden. Im mikrostrukturierten Reaktoren ist der apparative Aufwand erheblich größer und die Interpretation der Ergebnisse nicht immer ganz ein-



deutig [23].

Aufgrund des Verlaufes des Arrhenius-Diagramms, der Ergebnisse nach dem Mears- bzw. Weisz-Prater-Kriterium bzw. keiner Umsatzsteigerung von Isobuten durch Verdopplung der Schichtdicke in den Mikrostrukturen kann davon ausgegangen werden, dass weder eine äußere noch eine innere Begrenzung des Stofftransportes bei der oxidativen Dimerisierung von Isobuten vorlagen.

Nach diesen Experimenten wurden Untersuchungen zunächst im Festbettreaktor hinsichtlich des Temperatur-Einflusses, der Abhängigkeit des Isobuten-Sauerstoff-Molverhältnisses und verschiedener Katalysatorzusätze auf den Isobutenumsatz und der Selektivität zum gewünschten Dimer bzw. auf das Produktspektrum vorgenommen. Danach wurden diese Experimente auf den Mikrostrukturreaktor übertragen, was eine katalytisch aktive Beschichtung der Mikrostrukturen voraussetzt.

Bei der Beschichtung von mikrostrukturierten Kanälen werden Standardmethoden eingesetzt, welche aber alle mehr oder weniger gut geeignet sind. Die katalytisch aktive Schicht soll homogen, dick, hoch porös und festhaftend sein. Keine der heutigen bekannten Methoden erfüllt alle diese Parameter gleichermaßen gut, es ist stets ein Kompromiss aus apparativem Aufwand und resultierenden Schichtparametern zu finden.

Bei der angewandten Washcoating-Methode ist eine homogene Verteilung der Trägeroxid- bzw. Katalysator-Teilchen in der Suspension eine notwendige Bedingung. Dies konnte durch Variation der Konzentration an Aktivkomponente in der Suspension nachgewiesen werden. Weiterhin wurden der Effekt eines Detergens-Zusatzes zur Suspension, der Einfluss der Mehrfachbeschichtung von bereits beschichteten Mikrostrukturen sowie die Abhängigkeit der Viskosität der Suspension qualitativ untersucht. In diesen erwähnten Experimenten wurde bei Zusatz bzw. Erhöhung eines Parameters ein leichter Umsatzanstieg von Isobuten beobachtet. Dies kann indirekt als Indiz für eine Erhöhung an Aktivkomponente in den Mikrostrukturen interpretiert werden, was durch Wägung direkt nachgewiesen wurde.

Eine Veränderung der thermischen Bedingungen nach der mehrstufigen Beschichtung zeigte keinen Einfluss. Großen Einfluss hat dagegen die Veränderung des Kanaldurchmessers der Mikrokanäle: Mit größeren halbkreisförmigen Kanälen entstehen Risse in der Schicht bei abnehmender Haftungsstärke. Es existiert demnach ein optimaler Radius für die jeweilige Beschichtungsmethode, wobei aber mit kleiner werdenden Kanälen die Gefahr der Verstopfung ansteigt.

Nachdem die Beschichtung der Mikrostrukturen erfolgreich durchgeführt und ausge-

wählte Beschichtungsparameter auf ihren Einfluss untersucht wurden, konnten die oxidative Dimerisierung von Isobuten im Mikrostrukturreaktor durchgeführt und dessen Ergebnisse mit denen im Festbettreaktor verglichen werden.

Die Temperaturvariierung - sowohl im Festbettreaktor als auch im Mikrostrukturreaktor - verlief ähnlich: Mit steigender Temperatur nahmen der Umsatz an Isobuten stetig zu, die Selektivität zum Dimer verlief in beiden Reaktortypen bei 550 °C über ein Maximum. Erhöhte Temperatur bewirkt auch einen leichten Anstieg bei der Aromatenbildung. Dies zeigt eine konsekutive Weiteroxidation von 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien über Dimethylcyclohexadien und schließlich zu p-Xylen bzw. anderen C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>-Aromaten [59]. Im Mikrostrukturreaktor konnte jedoch keine Bildung zu Aromaten beobachtet werden.

Analoges wurde in den Verweilzeit-Untersuchungen in beiden Reaktorvarianten beobachtet: Erhöhte Verweilzeit führte zu erhöhtem Umsatz an Isobuten, die Selektivität zu DMH verlief über ein Maximum. Längere Verweildauer der Reaktanden an den Aktivzentren führten zur Weiteroxidation bis zu unerwünschter Totaloxidation [6].

Die geringeren Dimerausbeuten im Mikrostrukturreaktor könnten einerseits durch eine höhere bzw. aufgrund des Reaktormaterials bei einer niedrigeren Temperatur eintretenden Blindaktivität in Relation zum Festbettreaktor sein. Durch die katalytische Beschichtung können Reaktionen an der Reaktorwand - bei inhomogener Schicht beispielsweise oder aufgrund des modularen Aufbaus (z.B. Einlass, siehe 4.2), welche nicht katalytisch beschichtet sind - verstärkt werden und somit zu unerwünschten Effekten führen.

Andererseits wurden neben der modifizierten Verweilzeit im mikrostrukturierten Reaktor auch Werte ohne Bezug verwendet, die hydrodynamische Verweilzeit wurde nicht auf die eingesetzte Katalysatormasse bezogen, um, wie im ersteren Fall, vergleichbare Parameter bzw. Reaktorkenngrößen zwischen den unterschiedlichen Reaktortypen zu gewährleisten. Diese Variation der bezugsfreien, hydrodynamischen Verweilzeit führte aber weder zu höheren Selektivitätswerten zum gewünschten Produkt noch zu höheren Umsatzgraden an Isobuten.

In der Literatur [102] existieren weiterhin verschiedene Ansätze, welche eine Interpretation dieses Verhalten ermöglichen. Bei einer Gruppe von Reaktionen steigt der Umsatz mit zunehmender Katalysatoroberfläche (*surface*-Typ). In der zweiten Gruppe an Reaktionen, zu der auch die oxidative Dimerisierung von Isobuten zählt, existiert eine Proportionalität des Umsatzes zur Katalysatormasse (*bulk*-Typ). Beim zweiten Reaktionstyp werden während der Aktivierung des Kohlenwasserstoffs Protonen und Elektronen abstrahiert, welche aufgrund ihrer hohen Beweglichkeit in der Lage sind, in das Innere (*bulk*) des Katalysators zu diffundieren. Mit dem vorliegenden Gittersauer-

stoff kann es dann zur Bildung von Wasser kommen. Obwohl die Reaktion nur an der Katalysatoroberfläche stattfindet, nimmt an der Umsetzung der gesamte Katalysator teil. Beim *surface*-Typ wird der Gittersauerstoff von der Oberfläche des Katalysators verbraucht, ein Beispiel für diesen Reaktionstyp ist die Totaloxidation von Isobuten.

Neben Temperatur, Druck und Verweilzeit können als Reaktionsparameter noch die Molverhältnisse zwischen Reaktand und von Sauerstoff verändert werden, um ein Optimum des Regimes zu finden.

Die oxidative Dimerisierung von Isobuten soll nach einem Mars/van Krevelen-Mechanismus ablaufen [78]. Demnach sollte der Isobutenumsatz mit steigendem Sauerstoffanteil zunehmen und im Gegenzug sich die Selektivität zum Dimerprodukt verringern. Dieser Sachverhalt konnte eindeutig in beiden Reaktor-Varianten nachgewiesen werden, wobei der Effekt im Mikrostruktur-Reaktor weniger ausgeprägt war. Bei äquimolaren Verhältnis zwischen Isobuten und Sauerstoff zeigte der Mikrostrukturreaktor den höchsten Umsatz an Isobuten im Vergleich zum Festbettreaktor.

Eine getrennte Reaktionsführung, in der im ersten Reaktionsraum ohne Gasphasensauerstoffanteil das  $\alpha$ -Bismutoxid durch die oxidative Isobutendimerisierung teilweise reduziert wird und im zweiten mit Luft bzw. reinem Sauerstoff das reduzierte Metalloxid wieder reoxidiert wird, sollte zu einer Steigerung der Selektivität führen. Ein anschließende Abtrennung des noch nicht umgesetzten Eduktes und Rückführung zur Katalyse erhöht Eduktumsatz aufgrund dieses Kreislaufs-Prinzips.

Der Einfluss von unterschiedlichen Trägeroxiden auf die Aktivkomponente  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  wurde als Nächstes untersucht. Die Verwendung von Trägeroxiden soll hauptsächlich die Dispersion der Aktivzentren erhöhen, den Verbrauch an Aktivkomponente verringern und weiterhin können elektronische und/oder Säure-/Base-Eigenschaften verändert werden. Weiterhin können Wechselwirkung zwischen Aktivkomponente und dem Trägeroxid, sogenannte *SOSI*-Effekte (*strong oxide support interaction*) zu veränderten Eigenschaften bezüglich der Sinterung oder zur Stabilisierung von bestimmten Phasen führen.

Eine Imprägnierung von basischen Metalloxiden, wie Magnesiumoxid mit Bismutoxid-Vorläufern führte wegen der sauren Lösungen zum Auflösen der Trägeroxide. Beim Einsatz von sauren bzw. azideren Trägeroxiden, beispielsweise  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde ein Selektivitätsschwund zum gewünschten Dimer festgestellt, andere Trägeroxide zeigten ähnliche Ergebnisse. Der Grund des Selektivitätsverlustes bei  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  durch Trägerung ist unbekannt. Möglicherweise sind elektronische Wechselwirkungen zwischen Trägeroxid und Katalysator die Ursache für diesen Effekt.

Bei der Beschichtung der Mikrostrukturen mit Trägeroxiden und einer nachträglichen Beschichtung mit reinem  $\alpha$ -Bismutoxid konnte im Vergleich zu ungeträgertem  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nur leicht erhöhter Isobutenumsatz detektiert werden. Eine Imprägnierung mit Oxid-Vorläufern konnte wegen ihrer eingeschränkten Löslichkeit in sauren Medien nicht durchgeführt werden. Der Einsatz von flüssigen Bismutverbindungen führte aufgrund ihrer langen C-Kette in der Oxid-Vorstufe zu verminderter  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Konzentration in den Mikrostrukturen und zu keiner katalytischen Verbesserung hinsichtlich des Isobutenumsatzes bzw. der Selektivität zu 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien. Versuche, Bismut-Acetylacetonat zu synthetisieren, welches nicht kommerziell verfügbar ist, konnten nicht erfolgreich abgeschlossen werden.

Katalysator-Zusätze können vielseitig wirksam sein: Als Aktivator (Promotor) bzw. Inhibitor, als Modifizierer oder auch als Stabilisator. Dies kann eine Änderung der elektronischen bzw. Säure-/Base-Eigenschaften des Katalysatorsystems bewirken. Modifizierungsadditive können bestimmte Phasen stabilisieren bzw. zur Neuausbildung anregen, Stabilisierungszusätze hingegen die Sinterung verhindern bzw. vermindern. Jedoch werden durch Zugabe eines Zusatzes oder weiterer Zusätze das Katalysatorsystem komplexer und damit analytisch schwerer zugänglicher. Industrielle Katalysatoren sind oft Mehrkomponentensysteme, bei denen sich die Wirkung eines jeden einzelnen Stoffes zu Wirkungsprofilen ergänzt, dessen atomistische Ursache aber unergründbar bleibt und eine kaum kontrollierbare Heterogenität der Probe der Preis dafür ist. Dieses Material kann somit weder sinnvoll charakterisiert noch reproduzierbar hergestellt werden. Oft werden sehr gute Materialien mit weniger katalytisch aktivem Material zu einer Probe mit gleichbleibender Qualität vermischt.

Als Additive wurden  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  ausgewählt. Als Gründe dieser Auswahl können angegeben werden: Trivalente Metalloxide sollen die  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  stabilisieren, welches ein sehr guter Sauerstoffionenleiter ist. Weiterhin sind  $\text{MoO}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  selektive Oxidationsmittel für die oxidative Dimerisierung von Propen.  $\text{SnO}_2$  bildet mit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  eine  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ -Phase, welche besonders stabil gegenüber Desaktivierung sein soll [6].

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  einen negativen Einfluss sowohl auf Aktivität (Isobutenumsatz) als auch auf die Selektivität zum Dimer besitzt. Bessere Dimerausbeuten im Vergleich zu reinem  $\alpha$ -Bismutoxid wurden mit 0.1 Gew.-%  $\text{MoO}_3$ , mit 1 bzw. 10 Gew.-%  $\text{SnO}_2$  sowie mit 0.1 Gew.-%  $\text{V}_2\text{O}_5$  beobachtet. Der Unterschied, ob ein reines Oxid bzw. ein Oxid-Vorläufer, welches nach der thermischen Behandlung ins Oxid überführt wird, als Katalysatorzusatz Verwendung findet, kann sowohl für die

katalytische Aktivität als auch für die Selektivität zum Zielprodukt von beachtlicher Größe sein. Damit wurde indirekt eine Abhängigkeit zur katalytischen Aktivität von der Präparationsmethode nachgewiesen.

Die unbefriedigten Ergebnisse im Mikrostrukturreaktor mit  $\alpha$ -Bismutoxid - geträgert als auch in reiner Form - führten zu einer Suche nach einer neuen katalytischen Spezies, dabei fiel die Wahl auf Indium-Zinn-Oxid und auf den Zeolithen Beta.

Indium-Zinn-Oxid zeigte in Voruntersuchungen ein hohes katalytisches Potential zur oxidativen Dimerisierung von Isobuten. Eine eintretende Desaktivierung, hervorgerufen durch Verkokung bzw. durch andere Vorgänge, führte zur Verwerfung dieses Katalysatorsystems. Ein Zusatz, welcher die Desaktivierung verringert bzw. vollständig unterbindet, könnte der oxidativen Dimerisierung von Isobuten zu sehr guten Ausbeuten verhelfen. Die Suche nach geeigneten Kandidaten ist trotz verfügbarer Hochdurchsatz-Methoden leider immer noch sehr zeitaufwendig und oft explorativer Natur.

Die aufwendige hydrothermale in-situ Synthese des Zeolithen Beta zur Beschichtung der mikrostrukturierten Kanäle, zeigte in den katalytischen Untersuchungen keine Veränderung beim Isobutenumsatz bzw. bei der Dimerselektivität. Eine Variierung der katalytischen Parameter (Temperatur, hydrodynamischer Verweilzeit und Mol-Verhältnisse) zeigte nur geringen Einfluss. Das Produktspektrum war ähnlich dem von reinen  $\alpha$ -Bismutoxid. Analog verhielt es sich mit Bismutionen-ausgetauschten Proben. Trotzdem konnten durch die Beschichtung mit Zeolith neue Erkenntnisse gewonnen werden. Die Position der Mikrokanäle hat einen Einfluss auf das Kristallwachstum und für die hydrothermale Synthese sind oberflächenmodifizierte Edelstahlplatten nötig. Außerdem ist es uns erstmalig gelungen, Zeolith-Kristalle in Mikrostrukturen in-situ zu synthetisieren, um eine homogene, katalytisch aktive Schicht zu erhalten.

Die zahlreichen aus der Literatur bekannten und selbst untersuchten Katalysatorsysteme für die oxidative Dimerisierung von Olefinen zeigen  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  als Katalysator mit der höchsten Selektivität zum Zielprodukt DMH bei mittlerer Aktivität gegenüber Isobuten.

---

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] WEISSERMEL, K. ; ARPE, H.-J.: *Industrielle Organische Chemie*. 5. vollst. überarb. Auflage. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1998**, 65-99
- [2] WIESE, K.-D. ; NIERLICH, F.: *Oil Gas European Magazine* 3 (**2005**), 16–21
- [3] KAUFMANN, T.G. ; KALDOR, A. ; STUNZ, G.F. ; KERBY, M.C. ; ANSELL, L.L.: *Catal. Today* 62 (**2000**), 77–80
- [4] GIROLAMO, D.M. ; TAGLIABUE, L.: *Catal. Today* 52-58 (**1999**), 307–314
- [5] SANFILIPPO, D.: *Cattech* 4 (**2000**), 56–62
- [6] MAZUMDER, B. ; VÉDRINE, J.C.: *Appl. Catal. General A* 245 (**2003**), 87–102
- [7] STOBER, R. ; KLEEMANN, A.: *Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie*. Bd. 17. 4. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim, **1979**, 520-565
- [8] ZHAO, X. ; ROBERIE, G.T. ; RAJAGOPALAN, R.K.: *Appl. Catal. General A* 145 (**1996**), 407–412
- [9] HESSEL, V. ; LÖWE, H.: *Chem. Ing. Tech.* 74 (**2002**), 17–30
- [10] EHRFELD, W. ; HESSEL, V. ; HAVERKAMPF, V.: *Microreactors*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1999**
- [11] JENSEN, K.F.: *Chem. Eng. Sci.* 56 (**2001**), 293–303
- [12] WIESSMEIER, G. ; HÖNICKE, G.: In: *Proceedings of the 2nd Int. Conf. on Microreaction Technology*, The American Inst. of Chem. Engineers, **1998**, 24–32
- [13] VESER, G. ; FRIEDRICH, G. ; FREYGANG, M. ; ZENGERLE, R.: In: *Proceedings of the 3rd Int. Conf. on Microreaction Technology*, Springer Verlag Berlin, **2000**, 674–686
- [14] HESSEL, V. ; LÖWE, H.: *Chem. Ing. Tech.* 74 (**2002**), 185–207

- [15] WÖRZ, O. ; JÄCKEL, K.P. ; RICHTER, Th. ; WOLF, A.: *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001), 1029–1033
- [16] KRUMMRADT, H. ; KOOP, U. ; STOLDT, J.: In: *Proceedings of the 3rd Int. Conf. on Microreaction Technology*, Springer Verlag, Berlin, 2000, 181–186
- [17] BAYER, T. ; PYSALL, D. ; WACHSEN, O.: In: *Proceedings of the 3rd Int. Conf. on Microreaction Technology*, Springer Verlag, Berlin, 2000, 165–170
- [18] KRAUT, M. ; NAGEL, A. ; SCHUBERT, K.: In: *Proceedings of the 6th Int. Conf. on Microreaction Technology*, The American Inst. of Chem. Engineers, 2002, 351–356
- [19] HESSEL, V. ; EHRFELD, W. ; GOLBIG, K. ; HOFMANN, C. ; JUNGWIRTH, St. ; LÖWE, H. ; RICHTER, Th. ; STORZ, M. ; WOLF, A. ; WÖRZ, O.: In: *Proceedings of the 3rd Int. Conf. on Microreaction Technology*, Springer Verlag, Berlin, 2000, 151–164
- [20] ANTES, J. ; TÜRCKE, T. ; BOSKOVICH, D. ; MARIOTH, E. ; KRAUSE, H.H. ; LÖBBECKE, S.: *CIT* 74 (2002), 557–563
- [21] EHRFELD, W. ; HESSEL, V. ; LÖWE, H.: *Microreactors*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2000
- [22] LÖBBECKE, S. ; FERSTL, W. ; LOHF, A. ; STECKENBORN, A. ; HASSEL, J. ; HÄBERL, M. ; SCHMALZ, D. ; MUNTERMANN, H. ; BAYER, T. ; KINZL, M. ; LEIPPRAND, I.: *CIT* 76 (2004), 637–640
- [23] WALTER, S.: *Mikrostrukturreaktoren für selektive Oxidationsreaktionen - Isopren zu Citraconsäureanhydrid* -, Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 2003
- [24] SCHUBERT, K. ; BIER, W. ; BRANDNER, J. ; FICHTNER, M. ; FRANZ, C. ; LINDER, G.: In: *Proceedings of the 2nd Int. Conf. on Microreaction Technology*, The American Inst. of Chem. Engineers, 1998, 88–95
- [25] KNIGHT, J.B. ; VISHWANATH, A. ; BRODY, J.P. ; AUSTIN, R.H.: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1997), 3863–3869
- [26] WÖRZ, O. ; JÄCKEL, K.-P. ; RICHTER, Th. ; WOLF, A.: *Chem. Ing. Tech.* 72 (2000), 460–463
- [27] WALTER, S. ; JOANNET, E. ; SCHIEL, M. ; BOULLET, I. ; PHILIPPS, R. ; LIAUW, M.A.: In: *Proceedings of the 5th Int. Conf. on Microreaction Technology*, Springer Verlag, Berlin, 2002, 387–396

- [28] SICHLER, P. ; BÜTTGENBACH, S. ; BAARS-HIBBE, L. ; SCHRADER, C. ; GERI-CKE, K.-H.: *Chem. Eng. J.* 101 (**2004**), 465–468
- [29] SCHMIDT, B. ; WALTER, S. ; MALMBERG, S. ; LIAUW, M.A.: *Chem. Ing. Tech.* 74 (**2002**), 563–564
- [30] JÄHNISCH, K. ; HESSEL, V. ; LÖWE, H. ; BAERNS, M.: *Angew. Chemie Int. Ed.* 43 (**2004**), 406–446
- [31] FLECHTER, P.D.I. ; HASWELL, S.J. ; POMBO-VILLAR, E. ; WARRINGTON, B.H. ; WATTS, P. ; WONG, S.Y.F. ; ZHANG, X.: *Tetrahedron* 58 (**2002**), 4735–4757
- [32] FICHTNER, M. ; MAYER, J. ; WOLF, D. ; SCHUBERT, A.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (**2001**), 3475–3483
- [33] GORGES, R.: *Funktionelle Beschichtung von Mikrostrukturen und Entwicklung eines photokatalytisch arbeitenden Mikroreaktors*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Dissertation, **2004**, 6-17
- [34] PFEIFER, P. ; FICHTNER, M. ; K.SCHUBERT ; LIAUW, M. ; EWIG, G.: In: *Proceedings of the 3rd Int. Conf. on Microreaction Technology*, Springer Verlag, Berlin, **1999**, 372–382
- [35] PFEIFER, P. ; GÖRKE, O. ; SCHUBERT, K.: In: *Proceedings of the 6th Int. Conf. on Microreaction Technology*, The American Inst. of Chem. Engineers, **2002**, 281–287
- [36] WÖRZ, O. ; JÄCKEL, K.P. ; RICHTER, Th. ; WOLF, A.: In: *Proceedings of the 2nd Int. Conf. on Microreaction Technology*, The American Inst. of Chem. Engineers, **1998**, 183–185
- [37] WIESSMEIER, G. ; SCHUBERT, K. ; HÖNICKE, D.: In: *Proceedings of the 1st Int. Conf. on Microreaction Technology*, Springer Verlag, Berlin, **1997**, 20–26
- [38] CSICSERY, S.M.: *J. Catal.* 17 (**1970**), 207–215
- [39] CSICSERY, S.M.: *J. Catal.* 17 (**1970**), 315–322
- [40] SAMPSON, R.J. ; SHOOTER, D.: *Oxidation and Combustion Reviews*. Bd. Vol. 1. Elsevier, Amsterdam/New York, **1965**, 46-57
- [41] TRIMM, D.L. ; DOERR, L.A.: *J. Catal.* 26 (**1972**), 1–10



- [42] GREEN, P.A. ; BUYALOS, E.J. ; SCHREIRER, D.E. *CA Patent*, 788.475. Juni **1968**
- [43] MOORE, W.P. ; MOSIER, J.W. *US Patent*, 3.435.089. März **1969**
- [44] HILL, F.N. ; HENRY, J.P. *US Patent*, 3.436.409. April **1969**
- [45] ADAMS, C.R. ; VOGEL, H.H. ; MORGAN, C.Z. ; ARMSTRONG, W.E.: *J. Catal.* 3 (**1964**), 379–386
- [46] KEULKS, G.W. ; ROSYNEK, M.P. ; DANIEL, C.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* 10 (**1971**), 138–142
- [47] DANIEL, C. ; KEULKS, G.W.: *J. Catal.* 24 (**1972**), 529–535
- [48] KOLCHIN, I.K. ; BOBKOV, S.S. ; MARGOLIS, L.Ya.: *Neftekhimiya* 4 (**1964**), 301–307, abstract, ISSN: 0028–2421, CAN 61:24853
- [49] PEACOCK, J.M. ; PARKER, A.J. ; ASHMORE, P.G. ; HOCKEY, J.A.: *J. Catal.* 15 (**1969**), 373–406
- [50] MARGOLIS, L.Y.: *J. Catal.* 21 (**1971**), 93–101
- [51] SEIYAMA, T. ; EGASHIRA, M. ; SAKAMOTO, T. ; ASO, I.: *J. Catal.* 24 (**1972**), 76–81
- [52] TRIMM, D.L. ; DOERR, L.A.: *J. Catal.* 23 (**1971**), 49–53
- [53] OHDAN, K. ; OGAWA, T. ; UMEMURA, J. ; YAMADA, K.: *Kogyo Kagaku Zasshi* 73 (**1970**), 441–443, abstract, ISSN: 0368–5462, CAN 73:13885
- [54] UDA, T. ; EGASHIRA, M. ; SEIYAMA, T.: *Nippon Kagaku Kashi* (**1973**), 853–855, abstract, ISSN: 0369–4577, CAN 79:4912
- [55] DENT, A.L. ; KOKES, R.J.: *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (**1970**), 6709–6723
- [56] MORO-OKA, Y. ; OZAKI, A.: *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (**1967**), 5124–5128
- [57] SMIDT, J.: *Chem. Ind. London* (**1962**), 54–63
- [58] DEWAR, M.J.S.: *Bull. Soc. Chim. France* 18 (**1951**), C79–C87
- [59] TRIMM, D.L. ; PARERA, N.S.: *J. Catal.* 30 (**1973**), 485–493
- [60] MAMEDOV, E.A. ; VISLOVSKII, V.P. ; RIZAEV, R.G.: *React. Kinet. Catal. Lett.* 21 (**1982**), 77–85

- [61] SAKAMOTO, T. ; EGASHIRA, M. ; SEIYAMA, T.: *J. Catal.* 16 (1970), 407–409
- [62] BATIST, P.A. ; LIPPENS, B.C. ; SCHUIT, G.C.A.: *J. Catal.* 5 (1966), 55–64
- [63] SWIFT, H.E. ; BOZIK, J.E.: *J. Catal.* 22 (1971), 427–429
- [64] SWIFT, H.E. ; BOZIK, J.E. ; ONDREY, J.A.: *J. Catal.* 21 (1971), 212–224
- [65] MASSOTH, F.E. ; SCARPIELLO, D.A.: *J. Catal.* 21 (1971), 225–238
- [66] WHITE, M.G. ; HIGHTOWER, J.W.: *J. Catal.* 82 (1983), 185–195
- [67] HARGIS, C.W. ; YOUNG, H.S.: *Ind. Eng. Chem.* 5 (1966), 72–75
- [68] ADAMS, C.R. ; JENNINGS, T.J.: *J. Catal.* 2 (1963), 63–68
- [69] SACHTLER, W.M.H.: *Rec. Trav. Chim.* 82 (1963), 243–252
- [70] JONES, J.H. ; DAUBERT, T.E. ; FENSKE, M.R.: *Ind. Eng. Chem Proc. Des. Dev.* 8 (1969), 197–205
- [71] SEIYMA, T. ; UDA, T. ; MOCHIDA, I. ; EGASHIRA, M.: *J. Catal.* 34 (1974), 29–34
- [72] MOENS, L. ; RUIZ, P. ; DELMON, B. ; DEVILLERS, M.: *Catal. Lett.* 46 (1997), 93–99
- [73] RUIZ, P. ; ZHOU, B. ; RÉMY, M. ; MACHEV, T. ; AOUN, F. ; DOUMAIN, B. ; DELMON, B.: *Catal. Today* 1 (1987), 181–193
- [74] WENG, L.T. ; MA, S.Y. ; RUIZ, P. ; DELMON, B.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 72 (1992), 455–479
- [75] MAZUMDER, B. ; VÉDRINE, J.C.: *J. Catal.* 214 (2003), 284–291
- [76] ARAI, Y. *JP Patent*, 4.900.389.0. April 1974
- [77] GAMID-ZADE, E.G. ; MAMEDOV, E.A. ; RIZAEV, R.G.: *Kinet. Catal.* 20 (1978), 328–334
- [78] MARS, P. ; VAN KREVELEN, D.W.: *Spec. Suppl. Chem. Eng. Sci.* 3 (1954), 41–54
- [79] PASHEGOROVA, V.S. ; KALIBERDO, L.M. ; LEBEDEVA, G.G.: *Neftekhimiya* 16 (1976), 840–845, abstract, ISSN: 0028–2421, CAN 86:105395

- [80] BENSON, S. W.: *Thermochemical Kinetics*. 2th Ed. John Wiley & Sons, Inc. New York, **1976**, 69-85
- [81] MEYER, R.J.: *Gmelins Handbuch d. Anorgan. Chemie*. Bd. 19. 8. völlig neue bearbeitete Aufl. Verlag Chemie GmbH, Weinheim, **1927**, 167-193
- [82] KING, R. B.: *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Chichester, **1994**, 112-134
- [83] MEYER, R.J.: *Ergänzungsband v. Gmelins Handbuch d. Anorg. Chemie*. Bd. 19. 8. völlig überarbeitete Aufl. Verlag Chemie GmbH, Weinheim, **1964**, 25-67
- [84] MOSER, L.: *Z. Anorg. Chem.* 61 (**1909**), 384–389
- [85] COSIMO, R.Di ; BURRINGTON, J.D. ; GRASSELLI, R.K.: *J. Catal.* 102 (**1986**), 234–239
- [86] ROOZEBOOM, F. ; FRANSEN, T. ; MARS, P.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 449 (**1979**), 25–40
- [87] CSICSERY, S. M.: *J. Catal.* 18 (**1970**), 30–32
- [88] CSICSERY, S.M.: *J. Catal.* 17 (**1970**), 323–330
- [89] HILTNER, H.: *Selektive Oxidation von Kohlenwasserstoffen zur Erzeugung chemischer Wertprodukte*, Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, **1998**, 1-10
- [90] GRISTEDE, I.: *Die partielle Oxidation von Propan zu Acrylsäure: Bestimmung der Reaktionskinetik und in-situ Charakterisierung des Katalysators unter Betriebsbedingungen*, Universität Karlsruhe, Dissertation, **2004**, 9-18
- [91] KOMINAMI, N.: *Kogyo Kagoko Zassk.* 65 (**1962**), 1517–1519, abstract, ISSN: 0368–5462, CAN 59:68667
- [92] LEIBNITZ, E. ; STRUPPE, H.G.: *Handbuch der Gaschromatographie*. 3. Aufl. Verlag Gesst & Portig Leipzig, **1984**, 356-423
- [93] ANDERLE, F.: *Phosphor-modifizierte Katalysatoren zur PSA-Herstellung*, LMU München, Dissertation, **1998**, 25-36
- [94] ZAPF, R. ; C.BECKER-WILLINGER ; BERRESHEIM, K. ; BOLZ, H. ; GNASER, H. ; HESSEL, V. ; KOLB, G. ; LÖB, P. ; PANNWITT, A.-K. ; ZIOGAS, A.: *Trans. Ind. Chem. E.* 81 (**2003**), 721–729

- 
- [95] FICHTNER, M. ; MAYER, J. ; WOLF, D. ; SCHUBERT, K.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001), 3475–3483
- [96] DAMKÖHLER, G.: *Der Chemie-Ingenieur*. 3. Band. Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig, 1937, 5-56
- [97] BAERNS, M. ; HOFMANN, H. ; RENKEN, A.: *Chemische Reaktionstechnik - Lehrbuch der Technischen Chemie*. Bd. 1. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, 3-67
- [98] ANILKUMAR, M. ; PASRICHA, R. ; RAVI, V.: *Ceramics Internat.* 31 (2005), 889–891
- [99] HAGEN, J.: *Technische Katalyse*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1995, 71-277
- [100] DAKKA, J. M. ; GEELLEN, M. ; ALLEN, P. W. ; GEORGES, G. M. K. *EP Patent 1.242.342*. August 2004
- [101] BRUNELLI, M. ; CASTELVETRO, W. ; PEREGO, C. ; PERATELLO, S. *EP Patent 0.536.839*. April 1993
- [102] MISONO, M.: *Catal. Rev.-Sci. Eng* 29 (1987), 269–278

---

# Abbildungsverzeichnis

3.1	$\pi$ -Komplex als Orbital-Modell . . . . .	14
3.2	Reaktionsschema der katalytischen Dehydrodimerisierung von Isobuten in der Gasphase . . . . .	16
4.1	Fließschema der Dimerisierungsapparatur von Isobuten: Masse-Durchflusskontroller FIC1 (Isobuten oder N <sub>2</sub> ), FIC2 (N <sub>2</sub> ), FIC3 (Luft), FIC4 (Split), FIC-Steuergerät WMR, Sättiger S, Festbettreaktor C, Mikrostrukturreaktor CTMR, Manometer PI, Kühlfallen K1 und K2, Regelventile: Eduktgasstrom V1, Produktgasstrom V2, Anlagengesamtdrucksteuerungsventil V3, Gaschromatograph GC (FID) . . . . .	26
4.2	Explosionszeichnung des verwendeten Mikrostrukturreaktors ( <i>catalytic test microreactor</i> - CTMR, <u>Erläuterung</u> : 1 - Reaktorkammer, 2 - Parallel-Auslass, 2a/b - Dichtung außen/innen, 3 - Parallel-Eingang, 3a/b - Dichtung außen/innen, 4 - Deckel, 4a - Dichtung außen, 4b - Ausgleichkörper, 4c - Anpressleiste, 5a - Schublade, 5b - Dichtung Schublade, 5c - Katalysatorträger, 6a/7a - Schrauben axial/radial, 6b/7b - Mutter axial/radial, 8 - Position Heizpatronen) . . . . .	27
4.3	Ablauf-Schema der Washcoating-Beschichtungsmethode: 1) Reinigung, 2) Fixierung, 3) Befüllen, 4) Überstand entfernen, 5) Trocknung, 6) Säuberung, Kalzinierung, 7) eventuelle Imprägnierung . . . . .	39
5.1	Diffraktogramm von $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> vor und nach den katalytischen Untersuchungen im Strömungsrohr . . . . .	42
5.2	FT-IR-Spektrum von reinem und in der Katalyse eingesetztem Additiv V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> im Strömungsrohr . . . . .	43
5.3	Abhängigkeit der Gewichtszunahme der beschichteten Platten zum $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehaltes in der Washcoat-Suspension . . . . .	44

5.4	Querschliff-REM-Aufnahmen von beschichteten Mikrostrukturen durch Washcoating mit ungeträgertem (A) $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ bzw. mit (B) Bismut-Neodecanoat imprägniertem $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	45
5.5	Druckverlust als Funktion des Stickstoffstroms bei 25 °C, Rohrreaktor: 4 g $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (250-500 $\mu\text{m}$ ); CTMR: 10 mit $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ beschichtete, mikrostrukturierte Platten . . . . .	46
5.6	Temperatur-Differenz ohne und mit Reaktion unter Durchströmung des A) Festbettreaktors bzw. B) des Mikrostrukturreaktors mit 300 $\text{NmL} \cdot \text{min}^{-1}$ , <u>Reaktionsbedingungen</u> : A) 4 g $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (250-500 $\mu\text{m}$ ), B) 112 mg $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , A/B) Molverhältnis Isobuten : Sauerstoff = 2:1, A/B) $\tau_{[mod]} = 4.9 \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{mol}^{-1}$ , A) p = 1.11 bar, B) p = 1.25 bar . . . . .	48
5.7	Arrhenius-Diagramm zur Isobuten-Dimerisierung, <u>Reaktionsbedingungen</u> : 4 g $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (250 - 500 $\mu\text{m}$ ), Molverhältnis Isobuten : Sauerstoff = 2:1, $\tau = 0.3 \text{ s}$ , p = 1.11 bar . . . . .	52
5.8	Abhängigkeit des Isobutenumsatzes und der Dimerselektivität von der Katalysatorbett-Temperatur, <u>Reaktionsbedingungen</u> : 4 g $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (250 - 500 $\mu\text{m}$ ), Molverhältnis zwischen Isobuten : Sauerstoff = 2:1, $\tau \approx 0.3 \text{ s}$ , p = 1.11 bar . . . . .	55
5.9	Abhängigkeit des Isobutenumsatzes und der DMH-Selektivität von der Verweilzeit, <u>Reaktionsbedingungen</u> : 4 g $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (250 - 500 $\mu\text{m}$ ), Molverhältnis Isobuten : Sauerstoff = 2:1, Katalysatorbett-Temperatur 450 °C, p = 1.11 bar . . . . .	56
5.10	Abhängigkeit des Isobutenumsatzes und der Dimerselektivität vom Molverhältnis zwischen Isobuten und Sauerstoff, <u>Reaktionsbedingungen</u> : 4 g $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (250 - 500 $\mu\text{m}$ ), Katalysatorbett-Temperatur 450 °C, $\tau \approx 0.3 \text{ s}$ , p = 1.11 bar . . . . .	58
5.11	Abhängigkeit des Isobutenumsatzes und der DMH-Selektivität vom Katalysator-Zusatz, <u>Reaktionsbedingungen</u> : 4 g Katalysatorsystem (250 - 500 $\mu\text{m}$ ), Molverhältnis Isobuten : Sauerstoff = 2:1, Katalysatorbett-Temperatur 450 °C, $\tau \approx 0.3 \text{ s}$ , p = 1.11 bar . . . . .	60
5.12	Abhängigkeit des Isobutenumsatzes und der DMH-Selektivität vom Trägeroxid, <u>Reaktionsbedingungen</u> : 4 g Trägeroxid (250-500 $\mu\text{m}$ ), Molverhältnis Isobuten : Sauerstoff = 2:1, Trägeroxid-Temperatur 450 °C, $\tau \approx 0.3 \text{ s}$ , p = 1.11 bar . . . . .	62
5.13	Bismut-Neodekanoat . . . . .	66

5.14	Einfluss der Temperatur auf den Isobutenumsatz bzw. die Selektivität zum Dimer im A) Rohreaktor bzw. B) Mikrostruktureaktor (CTMR), <u>Reaktionsbedingungen</u> : A) 4 g $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (250-500 $\mu$ m), B) 112 mg $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , A/B) Molverhältnis Isobuten : Sauerstoff = 2:1, A/B) $\tau_{[mod]} \approx 4.9 \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{mol}^{-1}$ , A) p = 1.11 bar, B) p = 1.25 bar . . . . .	68
5.15	Einfluss des Isobuten-Sauerstoff-Molverhältnisses auf den Umsatz an Isobuten bzw. die Selektivität zum Dimer im A) Rohreaktor bzw. B) Mikrostruktureaktor (CTMR), <u>Reaktionsbedingungen</u> : A) 4 g $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (250-500 $\mu$ m), B) 112 mg $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , A/B) Temperatur 450 °C, A/B) $\tau_{[mod]} \approx 4.9 \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{mol}^{-1}$ , A) p = 1.11 bar, B) p = 1.25 bar . . . . .	69
5.16	XPS-Analyse einer durch physikalische Gasphasenabscheidung mit ITO-beschichteten mikrostrukturierten Platte . . . . .	71
5.17	Einfluss der Katalysator-Temperatur auf den Umsatz an Isobuten bzw. der Selektivität zum Dimer, <u>Reaktionsbedingungen</u> : 2 mg ITO (PVD), Molverhältnis Isobuten : Sauerstoff = 2:1, $\tau \approx 1.0 \text{ s}$ , p = 1.25 bar . . . .	72
5.18	Röntgendiffraktometrische Analyse eines mit Zeolith Beta beschichteten mikrostrukturierten Plättchens (Gerät: Rigaku Geigerflex Diffraktometer, Cu-K $\alpha$ -Linie, 1.5405 Å im Bereich von 5 - 50° 2 $\theta$ mit 0.02°) . . . .	74
5.19	In-Kanal REM-Aufnahmen der mit Zeolith Beta beschichteten mikrostrukturierten Plättchen (REM-Gerät-Bezeichnung: JEOL JSM-840A) . . . .	75
5.20	In-Kanal REM-Aufnahmen der mit Zeolith Beta beschichteten mikrostrukturierten Plättchen, ohne A) und mit Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -Schutzschicht B) . . . .	76
6.1	Oxidative Dimerisierung von Isobuten zu 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien . . . .	77

---

# Tabellenverzeichnis

4.1	Parameter zur Durchführung der GC-Analyse (on-line und off-line) . . .	30
4.2	Approximierte Flächenkorrekturfaktoren $f_i$ . . . . .	31
4.3	Eingesetzte Chemikalien zur Herstellung der Katalysatorsysteme . . . .	34
4.4	Nomenklatur der Katalysator-Proben im Rohrreaktor . . . . .	35
4.5	Nomenklatur der Katalysator-Proben bzw. Trägeroxide im Mikrostruk- tureaktor . . . . .	38
5.1	Spezifische Oberfläche der Katalysatorproben und Trägeroxide . . . . .	40
5.2	Einfluss auf inneren bzw. äußeren Stofftransport bei der oxidativen Iso- butendimerisierung . . . . .	51



## **Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Jena, 29.08.2006

---

# Lebenslauf

## Persönliche Angaben

Name: Thomas Taubert  
Geburtsdatum: 21.02.1978  
Geburtsort: Karl-Marx-Stadt (Chemnitz)  
Familienstand: ledig

### Promotion

Friedrich-Schiller-Universität in Jena  
10/2003 - 05/2006 Thema: *Festbettreaktor vs. Mikrostruktureaktor am Beispiel der oxidativen Dimerisierung von Isobuten*

### Auslandsaufenthalt

University of Technology in Eindhoven  
06/2005 - 08/2005 Prof. dr. jr. J. Schouten, Arbeitsthema: *Deposition of zeolites in microstructures*

### Hochschulbildung

Friedrich-Schiller-Universität in Jena  
10/2002 - 09/2003 Diplomarbeit, *Beitrag zur Selektivoxidation von o-Xylen*  
10/1998 - 09/2003 Diplom-Chemie, Schwerpunktfach: Organische Chemie, Wahlpflichtfach: Biorganische Chemie, Makromolekulare Chemie

### Wehrdienst

09/1997 - 08/1998 Regensburg

### Schulausbildung

09/1992 - 07/1997 Naturwissenschaftliches Goethe-Gymnasium mit Abitur in Chemnitz  
09/1984 - 08/1992 „Polytechnische Oberschule“ in Chemnitz

## Praktika

- 10/2001 - 10/2002 IT-Beauftragter an der Fachschaft Chemie, FSU Jena
- 10/2001 - 03/2002 Besuch von Lehrserien „Patentwesen“ am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, FSU Jena
- 07/2001 - 10/2001 wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, FSU Jena, PD Dr. D. Weiß, „Synthese neuer Fluoreszenzfarbstoffe mit Steroidgrundkörper“
- 08/2000 - 10/2000 Werkstudent bei der BASF (Ludwigshafen) in der Abteilung ESX/A, Qualitätssicherung (C300), Dr. A. Geisberger

## Veröffentlichungen

Veröffentlichungen die im Rahmen der wissenschaftlichen Tätigkeit an der Friedrich-Schiller-Universität Jena entstanden sind:

- Taubert, T.; Scholz, P.; Ondruschka, B.: *Dehydrodimerization of isobutene to 2,5-dimethyl-1,5-hexadiene over bismuth-(III)-oxide and various additives*, Chemical Engineering & Technology 29 (2006), 1-4
- Gorges, R.; Taubert, T.; Klemm, W.; Scholz, P.; Kreisel, G.; Ondruschka, B.: *Integration of Microreaction Technology into the Curriculum*, Chemical Engineering & Technology 28 (2005), 376-379
- Gorges, R.; Klemm, W.; Kreisel, G.; Ondruschka, B.; Scholz, P.; Taubert, T.: *Mikroreaktionstechnik im Curriculum der Technischen Chemie an der FSU Jena - Stand und Perspektive*, Chemie Ingenieur Technik 76 (2004), 519-522

## Poster

- Taubert, T.; Scholz, P.; Ondruschka, B.: *Dehydrodimerization of isobutene to 2,5-dimethyl-1,5-hexadiene in a microstructured reactor*, Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Conference on Microreaction Technology (IMRET), 6-8.09.2006, Potsdam, in Vorbereitung
- Taubert, T.; Ondruschka, B.; Scholz, P.: *Oxidative Dimerisierung von Isobuten: Strömungsrohr vs. Mikrostrukturreaktor*, Zusammenfassung im Tagungsband des XX-XIX. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 15-17.03.2006, Weimar, 418-419
- Taubert, T.; Ondruschka, B.; Scholz, P.: *Vergleich zwischen einem klassischen Rohrreaktor und mikrostrukturierten Reaktor (CTMR) am Beispiel der oxidativen Dimerisierung von Isobuten*, Zusammenfassung im Tagungsband des XXXVIII. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 16-18.03.2005, Weimar, 144-145
- Taubert, T.; Ondruschka, B.; Scholz, P.: *Beitrag zur Selektivoxidation von o-Xylen*, Zusammenfassung im Tagungsband des XXXVII. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 17-19.03.2004, Weimar, 270