

**Entwicklung neuer Katalysatormaterialien zur Selektivoxidation von
Kohlenwasserstoffen mittels Methoden der Kombinatorischen
Chemie**

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 Rainer Brüning

geboren am 26.02.1977 in Rudolstadt

Gutachter:

1. Prof. Dr. Bernd Ondruschka
2. Prof. Dr. Günther Kreisel

Tag der öffentlichen Verteidigung: 23.03.2005

Bibliographische Informationen

Entwicklung neuer Katalysatormaterialien zur Selektivoxidation von Kohlenwasserstoffen mittels Methoden der Kombinatorischen Chemie

Dissertation

Friedrich-Schiller-Universität Jena

Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät

Institut für Technische Chemie und Umweltchemie

eingereicht am 07.01.2005 von: Rainer Brüning

geb. am 26.02.1977

in Rudolstadt

diese Arbeit besteht aus: 140 Seiten

17 Tabellen

31 Abbildungen

Es wurde eine Apparatur zum parallelen Testen von heterogenen Katalysatoren für Gasphasenreaktionen aufgebaut. Die quantitative Analyse der Produktgase erfolgte über Gasphasen-FT-IR-Spektroskopie mit anschließender chemometrischer Auswertung der Spektren. In der Apparatur wurden unter anderem verschieden beschichtete metallische Hohlkugeln und metallische Kurzfasern als Katalysatoren für ODH-Reaktionen eingesetzt. Untersucht wurde die selektive Oxidation von 2-Propanol, 2-Butanol, Cyclohexan und Propan.

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. B. Ondruschka für die Möglichkeit der Anfertigung dieser Arbeit, die gewährten Freiräume bei der Bearbeitung des Themas und die gewährte Unterstützung in Form von Gesprächen, Anregungen und Ratschlägen.

Herrn Prof. Dr. G. Kreisel danke ich für die Begutachtung der Arbeit und für die anregenden Gespräche.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. P. Scholz für die intensive und produktive Betreuung dieser Arbeit, die kritischen und ergebnisorientierten Diskussionen, sowie die Durchsicht und Korrektur der Arbeit.

Herrn T. Taubert, Herrn A. Meißner, Herrn S. Fälsch, Herrn Dr. H. Will, Frau S. Müller, Frau B. Fährdrich und Herrn Dr. P. Scholz danke ich für die gute Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre im Labor.

Frau B. Fährdrich und Frau M. Sammler möchte ich stellvertretend für alle Mitarbeiter des ITUC für die vielen kleinen und großen Hilfen und Besorgungen während meiner Promotionszeit und das entspannte Arbeitsklima herzlich danken.

Nicht zuletzt möchte ich Herrn W. Fährdrich und den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt des Institutes für Physikalische Chemie der FSU Jena danken, die mich intensiv bei der Konstruktion des Mehrfachreaktorsystems und des Positioniersystems unterstützt haben.

A. Roß danke ich für die Unterstützung bei der Programmierung des Programms zur Ansteuerung des Temperaturreglers.

Danksagung

Für die Durchführung von Messungen und die gute Zusammenarbeit danke ich Frau Dr. I. Morgenthal und Herrn Dr. O. Andersen vom IFAM in Dresden, Herrn Dr. G. Völksch vom Otto-Schott-Institut und Frau C. Apfel vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität in Jena.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung danke ich für die finanzielle Unterstützung des Projektes „SELOX“ im Rahmen des Wachstumskernes NOA, Netzwerk für innovative Oberflächentechnik und Anlagenbau, in dessen Umfeld viele der beschriebenen Ergebnisse entstanden.

Der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) danke ich für die finanzielle und ideelle Unterstützung während der Anfertigung der Arbeit im Rahmen eines Promotionsstipendiums.

Meinen Freunden und besonders meiner Freundin Delia Brauer danke ich für die schöne Zeit in Jena. Auch meinen Eltern und Verwandten gilt mein herzlicher Dank.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung der Arbeit	5
3	Theorie	7
3.1	Beispiele für die Anwendung von High-throughput-Verfahren zur Entwicklung heterogener Katalysatoren	7
3.2	Selektivoxidation von 2-Propanol	10
3.3	Selektivoxidation von 2-Butanol	11
3.4	Selektivoxidation von Cyclohexan	12
3.5	Chemometrische Methoden zur Analyse von IR-Spektren.....	12
3.5.1	Theorie zum mathematischen Hintergrund chemometrischer Methoden	13
3.5.1.1	Klassische Methoden	14
3.5.1.2	Eigenvektor-Methoden.....	18
3.5.1.3	Fehlerbetrachtungen bei der Anwendung der FT-IR-Analytik mit chemometrischer Auswertung	22
4	Experimenteller Teil	26
4.1	Planung und Aufbau der Apparatur	26
4.1.1	Konzipierung und Optimierung der Heizquelle für 24 Reaktoren.....	26
4.1.2	Aufbau der Reaktoren	30
4.1.3	Aufbau der Gasversorgung	31
4.1.4	Die Reaktorordnung	34
4.1.5	Aufbau des Positioniersystems	35
4.1.6	Das Analysensystem	38
4.1.7	Automatisierung.....	39
4.1.7.1	Steuerung des Positioniersystems	39
4.1.7.2	Steuerung des Temperaturreglers.....	42
4.1.7.3	Steuerung des elektronischen Massendurchflussmessers	43
4.1.7.4	Steuerung der Temperatúrausleseinheit NuDAM-6018.....	43
4.1.7.5	Ansteuerung des FT-IR-Gerätes	44

4.1.7.6	Anlagensteuerung.....	44
4.1.8	Überblick über die aufgebaute Laborversuchsanordnung	46
4.1.9	Entwicklung eines Programms zur Übertragung der Daten aus der IR-Software an MS Excel®	48
4.2	Kalibration der FT-IR-Methode.....	50
4.2.1.1	Kalibration auf das Edukt 2-Propanol.....	51
4.2.1.2	Kalibration auf das Edukt Cyclohexan	52
4.2.1.3	Kalibration auf das Edukt 2-Butanol	54
4.2.1.4	Kalibration des online GC-WLD	55
4.3	Herstellung der Katalysatoren.....	55
4.3.1	Herstellung und Beschichtung metallischer Hohlkugeln.....	55
4.3.1.1	Herstellung.....	55
4.3.1.2	PVD-Beschichtung der metallischen Hohlkugeln	56
4.3.1.3	Sol-Gel-Beschichtung der metallischen Hohlkugeln.....	56
4.3.1.4	Elektrolytische Beschichtung von Eisenhohlkugeln	59
4.3.2	Herstellung der metallischen Kurzfasern.....	59
4.4	Messbedingungen während der katalytischen Testung der Katalysatoren	60
4.4.1	ODH von 2-Propanol	60
4.4.1.1	Aufnahme von Temperatur-Umsatz-Selektivitäts-Kurven	60
4.4.1.2	Durchführung von Dauerversuchen	61
4.4.2	ODH von 2-Butanol.....	62
4.4.3	ODH von Cyclohexan.....	62
4.4.4	ODH von Propan.....	63
5	Ergebnisse	64
5.1	Aufbau der Apparatur	64
5.1.1	Untersuchungen zum Gasaustausch im Gasleitungssystem und in der IR-Gasküvette	64
5.1.2	Messung der Volumenströme in den einzelnen Reaktoren des Reaktorsystems	66
5.1.3	Vergleich der Reaktoren in der Mehrfachreaktoranordnung	67
5.2	Ergebnisse der katalytischen Testungen der Materialien.....	69
5.2.1	Katalytische ODH von 2-Propanol	69
5.2.1.1	Sol-Gel-beschichtete Eisenhohlkugeln	70

5.2.1.2	PVD-beschichtete Eisenhohlkugeln.....	72
5.2.1.3	Elektrolytisch beschichtete Eisenhohlkugeln.....	73
5.2.1.4	Kalzinierte Gele aus den Vorversuchen.....	73
5.2.1.5	Metallische Kurzfasern	74
5.2.1.6	Testung der Langzeitstabilität der Materialien unter Reaktionsbedingungen.....	75
5.2.2	ODH von 2-Butanol.....	79
5.2.3	ODH von Cyclohexan.....	82
5.2.4	ODH von Propan.....	84
5.3	Ergebnisse der Charakterisierung der katalytischen Materialien.....	85
5.3.1	Metallische Kurzfasern	85
5.3.1.1	Katalysator aus Cu ₃ Sn-Fasern.....	86
5.3.1.2	Katalysator aus CuTiNiZrSn-Fasern.....	88
5.3.1.3	Katalysator aus AlCuFe-Fasern	89
5.3.2	Beschichtete Eisenhohlkugeln	90
5.3.2.1	Untersuchungen der mit SiO ₂ beschichteten Eisenhohlkugeln.....	90
5.3.2.2	PVD-Schicht vor und nach der katalytischen Testung	93
6	Diskussion	95
6.1	Eignung der aufgebauten Apparatur zum parallelen Testen von heterogenen Katalysatoren.....	95
6.2	Anwendbarkeit der FT-IR-Analytik und chemometrischen Auswertung auf die Produktgasanalyse von Katalysatoren.....	97
6.3	Diskussion der katalytischen Aktivität der untersuchten Materialien	101
6.3.1	Eisenhohlkugeln.....	101
6.3.1.1	PVD-beschichtete Eisenhohlkugeln.....	102
6.3.1.2	Sol-Gel-beschichtete Eisenhohlkugeln	103
6.3.1.3	Elektrolytisch beschichtete Eisenhohlkugeln.....	104
6.3.2	Metallische Kurzfasern	105
6.3.3	Vergleich der untersuchten selektiven Oxidationen untereinander	106
7	Zusammenfassung.....	109
8	Literaturverzeichnis.....	112
9	Abbildungsverzeichnis.....	121

10	Tabellenverzeichnis.....	123
	Veröffentlichungsliste.....	125
	Lebenslauf.....	127
	Selbständigkeitserklärung.....	128

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

BET	Adsorptionsmethode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Materialien nach Brunauer, Emmett und Teller
BSE(M)	Back Scattered Elektron (Microscopy)
CLS	Classical Least Square Regression
D ₅₀	mittlerer Kugeldurchmesser
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EPS	expandiertes Polystyrol
FID	Flammenionisationsdetektor
FT	Fourier Transformation
GC	Gaschromatograph; Gaschromatographie
HP-Vee	graphische Programmiersprache HP-Vee 5.0
IFAM	Fraunhofer Institut für Angewandte Materialforschung Abteilung Pulvermetallurgie und Verbundwerkstoffe, Dresden
ILS	Inverse Least Square Regression
IR	Infrarotspektroskopie
LSR	Least Square Regression
MS	Massenselektiver Detektor; Microsoft
ODH	oxidative Dehydrierung
PCA	Principal Component Analysis
PC	Personal Computer
PCR	Principal Component Regression
PE	Polyethylen
PLS	Partial Least Squares

PVD	Physical Vapour Deposition
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RS-232	Schnittstellenspezifikation zwischen PC und externen Geräten
TEOS	Tetraethylorthosilicat
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XRD	Röntgendiffraktometrie

Lateinische Buchstaben:

A	Absorption
B, K, P	Konstanten
c	Konzentration
d	Schichtdicke
E	Fehlerkonstante, Fehlermatrix
F	Eigenvektormatrix
I	Stromstärke
P	Leistung
R	elektrischer Widerstand
S	Scorematrix
s	Standardabweichung
T	Temperatur
U	Spannung

Griechische Buchstaben:

$\Delta\bar{x}$	Vertrauensbereich des Messwertes
ε	Absorptionskoeffizient
λ	Wellenlänge
ρ	Dichte
x_i	einzelner Messwert
\bar{x}	Mittelwert

1 Einleitung

Heterogene Katalysatoren werden zur Herstellung einer Vielzahl von Chemikalien benötigt und tragen damit in einem hohen Maße zu unserem Lebensstandard bei. Katalysatoren werden weltweit zur Herstellung von mehr als 7000 chemischen Verbindungen eingesetzt, 90 % aller chemischen Herstellungsverfahren beruhen auf ihrem Einsatz. Katalytische Prozesse werden damit zur Produktion von 60 % des Chemikalienaufkommens verwendet. Durch zunehmende Forderungen nach umweltfreundlichen Herstellungsprozessen werden diese Zahlen wahrscheinlich weiter zunehmen.

Der ökonomische Vorteil beim Einsatz eines effizienten Katalysators ist immens, die katalytischen Prozesse weisen geringere Betriebskosten auf, die Produkte werden mit höherer Reinheit gebildet, außerdem entstehen weniger Nebenprodukte. Ökologische Vorteile sind neben dem Einsatz von Katalysatoren bei der Abgas- und Abwasserreinigung besonders in den häufig geringeren Betriebstemperaturen und der damit verbundenen Energieeinsparung bei katalytischen Prozessen im Vergleich zur nicht katalysierten Prozessführung zu sehen.

Trotz der breiten Anwendbarkeit und der vorhandenen Erfahrung bei der Nutzung katalytischer Prozesse werden Katalysatoren in vielen Fällen mühsam mit Hilfe eines Versuch-Irrtum-Prozesses entwickelt und optimiert. Es kommen dabei eine Vielzahl zeitaufwändiger Verfahren zum Einsatz, um die katalytischen Materialien so lange im Hinblick auf ihre Leistungsfähigkeit zu charakterisieren und zu erproben, bis sich keine Verbesserungen mehr ergeben. Dabei werden die Zeiträume, bis sich der Erfolg einstellt häufig in Monaten und Jahren gemessen [1,2].

Um diesem Problem zu begegnen, erscheint die Entwicklung und Anwendung kombinatorischer Verfahren zur Katalysatorentwicklung angebracht. Solche Verfahren sind bei der Entwicklung von pharmazeutischen Produkten etabliert [3,4]. Auch in der Materialforschung und bei der Forschung nach neuen Gassensoren [5] und Katalysatoren gibt es bereits Bemühungen, Hochdurchsatzmethoden einzusetzen.

Dabei hängt die effektive Anwendung von High-throughput-Methoden von drei miteinander wechselwirkenden Komponenten ab. Zum einen spielt die zügige, reproduzierbare, miniaturisierte, aber trotzdem problemlos auf einen größeren Maßstab übertragbare Materialsynthese eine große Rolle. Besonders etablierten sich bisher Physical Vapour Deposition (PVD)-Methoden sowie parallelisierte, automatisierte und roboterunterstützte Sol-Gel- und Tränkungsverfahren [6-10]. Zum anderen steht die schnelle, parallelisierte Testung der katalytischen Aktivität der Materialien im Mittelpunkt der aktuellen Forschung. Auf Beispiele wird im Kap. 3.1 näher eingegangen. Die dritte wichtige Komponente, die in die Entwicklung effizienter High-throughput-Methoden eingeht, ist die im besten Fall weitgehend automatisierte Auswertung der anfallenden großen Datenmengen. Zu diesem Problemkreis wurden insbesondere genetische Methoden kombiniert mit Methoden des Data minings entwickelt [11-15]. Aber auch die automatisierte und computergestützte Aufbereitung der Messdaten zur vereinfachten manuellen Auswertung ist diesem Problemkreis zuzuordnen. Soll ein neues kombinatorisches Verfahren zur Testung von heterogenen Katalysatoren etabliert werden, müssen alle drei Komponenten aufeinander abgestimmt werden. Ist in einem Teilgebiet nicht der Durchsatz, der in den anderen möglich ist, zu erzielen, kommt es zur Ausbildung von bottlenecks, also zu Engpässen bei der Katalysatortestung. Der Durchsatz in der langsamsten bzw. am wenigsten parallelisierten Komponente gibt dann den Durchsatz des Gesamtverfahrens vor.

In der Literatur hat sich die Klassifizierung von High-throughput-Verfahren nach dem erreichten Parallelisierungsgrad eingebürgert. Unter Stage-I-Screening-Verfahren versteht man demnach hoch parallelisierte Verfahren, mit denen es möglich ist, mehr als 100 Materialien parallel auf ihre katalytischen Eigenschaften hin zu untersuchen. In der Literatur sind Verfahren beschrieben, die einen Parallelisierungsgrad von über 10.000 besitzen [12]. Leider sinkt mit zunehmenden Parallelisierungsgrad die Testgenauigkeit. Demzufolge lassen sich Stage-I-Screening-Verfahren nur zum Vortesten einer großen Anzahl von Materialien einsetzen. Genauere Untersuchungen zur Testung der katalytischen Aktivität der gefundenen Materialien müssen sich in jedem Fall anschließen.

Im Gegensatz dazu ist der Parallelisierungsgrad bei Stage-II-Screening-Verfahren deutlich geringer. Meist werden zwischen 10 und 50 Materialien parallel getestet, die Grenze zum Stage-I-Screening wird bei 100 parallel untersuchten Materialien gesehen. Stage-II-Verfahren sind häufig in geringerem Ausmaß miniaturisiert als die Stage-I-Verfahren. Die Analysemethoden im Stage-II-Verfahren sind genauer und lassen prinzipiell Aussagen zu Umsätzen und Selektivitäten bei den untersuchten Reaktionen zu. Meist werden die Materialien unter Reaktionsbedingungen untersucht, die den späteren Einsatzbedingungen des Katalysators nahe kommen. Demzufolge ist ein Upscaling, also ein Übertragen der Ergebnisse der Experimente auf einen größeren Maßstab leichter möglich.

Die Umwandlungen von Alkanen in Alkene, Alkohole, Aldehyde oder Carbonsäuren sind Beispiele für Selektivoxidationen. Ein im Moment intensiv beforschtes Zielprodukt ist Propen, welches zurzeit technisch hauptsächlich durch Steam-Cracking-Prozesse [16] gewonnen wird. Andere Herstellungsverfahren sind die katalytische Dehydrierung und das katalytische Cracken [17] in Erdö Raffinerien [18,19]. Propen lässt sich aber auch durch oxidative Dehydrierung von Propan, einer speziellen Form der Selektivoxidation, herstellen. Im Gegensatz zur reinen Dehydrierung kann die Reaktion bei entsprechenden Eduktkonzentrationen nach Zündung autothermal betrieben werden, was geringere Investitions- und Betriebskosten verursacht [20-30].

Bei der Selektivoxidation von Kohlenwasserstoffen besteht das Problem, dass die gewünschten Zielprodukte im Vergleich zu den Edukten thermodynamisch wesentlich weniger stabil sind und damit die Totaloxidation im Allgemeinen bevorzugt ist. Eine Weiteroxidation kann umgangen werden, indem in sehr niedrigen Umsatzbereichen von 5-10 %, mit hoher Inertgasverdünnung und niedrigen Sauerstoffpartialdrücken gearbeitet wird. Dies wird beispielsweise bei der Ethylenoxidherstellung und der Blausäuresynthese praktiziert. Eine andere technologische Möglichkeit dieses Ziel zu erreichen, ist, wie beim Ostwald-Verfahren angewendet, die Einhaltung extrem kurzer Verweilzeiten am Katalysator im Milli- bis Mikrosekundenbereich. Eine wichtige Rolle spielt auch die Wahl des Katalysatormaterials. So besteht die Möglichkeit, katalytisch aktive Oberflächenplätze der Katalysatoren zu isolieren und damit die Verfügbarkeit von aktiviertem Sauerstoff je Reaktionszentrum zu begrenzen. Sind am katalytisch

aktiven Zentrum nur so viele Sauerstoffspezies vorhanden, wie für die gewünschte Selektivoxidation benötigt werden, ist mit einer hohen Selektivität im Bezug auf das gewünschte Produkt zu rechnen. Die Totaloxidation wird stark zurückgedrängt [31]. Selektivoxidationsprozesse lassen sich auch unterstützen, wenn für eine effiziente Wärmeabfuhr während dieser meist stark exothermen Reaktionen gesorgt wird. Verfahren, die neben den Edukten einen hohen Grad an Inertgasen bei geringen Umsatzraten und mäßigen Selektivitäten durchsetzen, sind teuer und optimierungsfähig. Dabei sind geringe Sauerstoffpartialdrücke technologisch noch recht einfach zu realisieren. Extrem kurze Verweilzeiten sind nur an Katalysatormaterialien mit sehr geringen Druckverlusten möglich. Die schnelle Abfuhr von Reaktionswärme ist bei Wahl hoher Raumgeschwindigkeiten am effektivsten. Die Lösungsansätze scheitern aber, wenn kein ausreichend aktives und passend strukturiertes Katalysatormaterial zur Verfügung steht.

2 Zielsetzung der Arbeit

Im Rahmen der Arbeit sollte eine Stage-II-Screeningapparatur zum parallelisierten Testen von heterogenen Katalysatoren für Gasphasenreaktionen aufgebaut werden. Es war geplant, die Analyse der Edukte und Produkte am Rektorausgang durch die Aufnahmen von Gasphasen-FT-IR-Spektren und durch deren offline Auswertung mit Hilfe chemometrischer Methoden zu realisieren.

Die aufzubauende Apparatur sollte das parallele Testen von bis zu 24 katalytisch aktiven Materialien erlauben und dabei ähnlich genaue Testergebnisse liefern wie sie bei Reaktionen in Einzelreaktoranordnungen erhalten werden. Dazu war es vorgesehen, Temperatur-Umsatz-Selektivitätskurven der einzelnen zu untersuchenden Katalysatoren aufzunehmen. Aber auch die parallelisierte Durchführung von Dauerversuchen sollte ausführbar sein. Es muss deshalb sichergestellt werden, dass sich alle Reaktoren während des gesamten Testzyklus permanent unter Reaktionsbedingungen befinden. Dazu müssen alle Reaktoren kontinuierlich vom Eduktgasstrom durchströmt und auf Reaktionstemperatur gehalten werden. Nur so lässt sich ein einheitliches Alterungsverhalten der katalytisch aktiven Materialien sicherstellen.

Die anzuwendende FT-IR-Analysenmethode war so auszulegen, dass eine quantitative Auswertungen der Konzentrationen der Edukte und Produkte im Trägergasstrom ermöglicht und gleichzeitig die Analysenzeit gegenüber herkömmlicher GC-Analytik verkürzt wird. Damit sollte eine parallelisierte Katalysatortestung durch beschleunigte serielle Analysen gestattet werden. Außerdem sollte geprüft werden, ob die vorgeschlagene Analysenmethode ähnlich zuverlässige Analysenergebnisse liefert und die Bestimmung der Konzentrationen der einzelnen Komponenten der Gasphase in einer Genauigkeit erlaubt, die die Ermittlung von nahezu geschlossenen Massebilanzen in der Gesamtbetrachtung der ablaufenden Reaktion zulässt.

Um die Anwendbarkeit der Laborversuchsanordnung und der FT-IR-Analytik für das parallele Testen von heterogenen Katalysatoren zu demonstrieren, war als Beispielreaktion die selektive Oxidation von 2-Propanol zu Aceton vorgesehen. Dazu sollten Katalysatoren hergestellt bzw. modifiziert und im Anschluss an erfolgte

Testungen optimiert werden. Während der Optimierung war besonderer Wert auf hohen Umsatz bei niedriger Reaktionstemperatur und hoher Selektivität zu Aceton zu legen. Im Rahmen der Arbeit sollten weitere katalytische Gasphasenoxidationen, wie die selektive Oxidation von 2-Butanol, Cyclohexan und von Propan, mit Hilfe der aufgebauten Apparatur untersucht werden.

Die katalytisch aktiven Materialien sollten auf ihre Oxidationsbeständigkeit getestet werden. Dazu waren verschiedene bildgebende Verfahren anzuwenden. Auch der Einsatz von EDX- und XRD-Methoden war vorgesehen.

3 Theorie

In diesem Kapitel wird auf einige Entwicklungstendenzen für die Anwendung von High-throughput-Methoden beim Testen von heterogenen Katalysatoren eingegangen. Im Anschluss werden die Oxidationsreaktionen, die in der Arbeit untersucht wurden, näher betrachtet. Außerdem wird eine theoretische Einführung in die Anwendung chemometrischer Methoden zur Analyse von IR-Spektren gegeben.

3.1 Beispiele für die Anwendung von High-throughput-Verfahren zur Entwicklung heterogener Katalysatoren

In der Literatur sind viele Arbeiten zur Entwicklung neuer Methoden zum parallelisierten Testen von Katalysatorbibliotheken bekannt. So testeten Holzwarth et al. eine Katalysatorbibliothek mittels IR-Thermographie [32,33]. Darunter versteht man das Fotografieren der gesamten Materialbibliothek im IR-Bereich. Die einzelnen Katalysatoren der Bibliothek erwärmen sich entsprechend ihrer Aktivität während der untersuchten Reaktion unterschiedlich. Somit kann mit Hilfe der Auswertung der Wärmebildaufnahmen eine Aussage über den Umsatz der einzelnen Katalysatorelemente getroffen werden. Diese Methode eignet sich aufgrund der hohen Testgeschwindigkeit besonders, um große Katalysatorbibliotheken zu testen. Es sind jedoch keine genauen Aussagen über die untersuchten Katalysatoren möglich. Außerdem ist die Methode nicht für alle Reaktionen geeignet. Zum Beispiel hat bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen die Bildung von Kohlendioxid die größte Wärmetönung. Kleinere Wärmemengen entstehen bei der Generierung von Selektivoxidationsprodukten. Man kann mit dieser Methode Katalysatoren für die Totaloxidation, nicht aber für die Selektivoxidation finden.

Su et al. setzten das Laser-induzierte Fluoreszenz-Imaging (LIFI) zur Bestimmung der katalytischen Aktivität von auf Vanadiumoxid basierenden Katalysatoren bei der selektiven Oxidation von Naphthalin zu Naphthochinon ein [34]. Bei den LIFI-Messungen wird in der Nähe des Katalysators mit einem Laser definierter Frequenz ein bestimmtes Molekül angeregt (vorzugsweise ein Reaktionsprodukt), um es zum Fluoreszieren zu bringen. Durch Verwendung einer speziellen Kamera wird dann eine

orts- und zeitaufgelöste Kurve der katalytischen Aktivität aufgenommen. Auch mit dieser Analysenmethode können sehr viele Materialien parallel untersucht werden. Allerdings eröffnet sich hier der Vorteil, dass man eine Aussage über die Selektivität der Reaktion an einem bestimmten Katalysator treffen kann. Außerdem ist das Antwortsignal linear. Die Quantifizierung der Aktivitäten der Materialien ist somit einfacher. Auch ist die Untersuchung von thermoneutralen Reaktionen möglich.

Ein weiteres Konkurrenzverfahren zur Thermographie stellen Connolly et al. [35] vor. Auch hier wird die Aktivität des Katalysators über seine Temperatur ermittelt. Diese wird allerdings nicht über eine Fotografie im IR-Bereich sondern über ein Feld von Thermoelementen bestimmt. Bei Flüssigphasenreaktionen bringt ein Pipettierroboter alle Reaktionskomponenten auf eine Tüpfelplatte. Nach vorsichtigem Schwenken der Platte zum Durchmischen der Komponenten werden die einzelnen Thermoelemente in die Mitte der Vertiefungen getaucht und der Temperaturverlauf wird registriert.

Einige Arbeitsgruppen haben ihre Aufmerksamkeit der Entwicklung von Reaktorsystemen gewidmet. Zum Beispiel haben Schüth et al. [36] einen 49-Kanalreaktor entwickelt und getestet. Das Herzstück des Reaktors ist ein Stahlzylinder, in welchen 49 Bohrungen eingebracht sind. Zum Heizen sind in dem Reaktor drei konzentrische Metallheizmäntel eingepasst. Die Temperatur wird dabei durch Thermoelemente überwacht. Jeder einzelne der Heizmäntel wird über einen eigenen Regler geregelt. Die Reaktorausgänge sind mittels Kapillaren mit einem Mehrkanalventil verbunden. Dieses ermöglicht eine gezielte Probenahme und -weiterleitung zum Zwei-Gaschromatograph-Analysensystem. Als Beispielreaktion wurde die Methanoxidation gewählt. Es konnten mit der Versuchsanordnung 49 Katalysatoren pro Tag getestet werden.

In einer anderen Veröffentlichung stellen Schüth et al. [37] einen ähnlichen Reaktor vor. Dabei nutzen sie eine Stage-II-Screening-Apparatur zum Testen von Katalysatoren auf Goldbasis bei der Reaktion von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid bei Raumtemperatur. Die Apparatur besteht aus einem Metallblock, in dem 16 Bohrungen eingebracht sind, die als Reaktoren dienen. Alle Reaktoren werden gleichzeitig durchströmt, die Probenahme erfolgt über Dreiwegeventile, die über jeden einzelnen Reaktor positioniert sind. Zur Verhinderung von Rückdiffusionen in die einzelnen

Reaktoren sind diese mit einer Platte abgedeckt, die jeweils eine kleine Bohrung über jedem Reaktor enthält. Dadurch wird die Strömungsgeschwindigkeit an dieser Stelle so erhöht, dass eine Rückdiffusion unmöglich wird. Außerdem werden Kapillaren nach den Reaktoren eingesetzt, um die Strömungsgeschwindigkeit in den einzelnen Reaktoren von der Katalysatorschüttung unabhängig zu machen. Für die besten gefundenen Katalysatoren wurde eine Vergleichsuntersuchung in einem konventionellen Laborreaktor durchgeführt. Die Ergebnisse waren vergleichbar. Es wurden optimale Synthesebedingungen für einen bei Raumtemperatur aktiven Goldkatalysator gefunden.

Müller et al. stellen einen Reaktor vor, der es ermöglicht, eine Scheibe von der Größe einer CD, auf der verschieden Materialien abgeschieden werden können, spezifisch mit Eduktgasen anzuströmen [38]. Diese „Titerplatte“ enthält Mikrokanäle, welche mit den zu untersuchenden Materialien beschichtet werden können. Um poröse Schichten abzuscheiden, wurde ein automatisiertes Washcoat/Imprägnierverfahren verwendet. Weniger poröse Schichten wurden mit Hilfe von PVD-Verfahren erzeugt. Beide Beschichtungsverfahren ermöglichen die Abscheidung von bis zu 48 verschiedenen Materialien auf der Scheibe. Diese kann nach der Beschichtung direkt in den Reaktor eingesetzt werden. Die katalytische Aktivität kann ohne weiteren Behandlungsschritt ermittelt werden.

Die Arbeitsgruppe um Rodemerck [10] beschäftigt sich mit der katalytischen Totaloxidation von Propan als Beispielreaktion für die Entfernung von Kohlenwasserstoffen in niedrigsten Konzentrationen (ca. 1000 ppm) aus der Luft bei tiefen Temperaturen. Das entstehende Kohlendioxid kann anschließend leicht, wenn nötig, durch Adsorption entfernt werden. Es wurden dabei zwei High-throughput-Testmethoden verglichen. Zum einen wurden die Katalysatoren mit Hilfe eines Vielkanalreaktormoduls mit 15 einzelnen Reaktoren, die mit Partikeln der Größe 250-500 μm gefüllt waren, getestet. Zum anderen wurde ein Mikroreaktorfeld, welches jeweils ein einzelnes Pellet mit 4 mm Durchmesser enthielt, genutzt. Die Katalysatorentwicklung erfolgte über eine so genannte evolutionäre Methode mit genetischen Algorithmen zur Katalysatoroptimierung. Dazu wurde eine erste Generation, bestehend aus zufälligen Mischungen von vordefinierten

Ausgangsaktivkomponenten, auf Titandioxid geträgert und parallel dazu eine zweite Materialbibliothek geträgert auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hergestellt. Diese beiden Bibliotheken wurden mit Hilfe der oben beschriebenen Methoden getestet. Anschließend wurde eine zweite und dritte Generation durch genetische Operationen wie Selektion, Mutation und Kreuzung entwickelt. Die besten Katalysatoren der ersten Generation wurden dazu ausgewählt (Selektion) und in die nächste Katalysatorgeneration leicht verändert eingesetzt (Mutation). Außerdem wurden die Eigenschaften der Katalysatoren in verschiedenen lokalen Aktivitätsmaxima kombiniert (Kreuzung), um in der nächsten Katalysatorgeneration eine weitere Aktivitätssteigerung zu erreichen. Es konnte gezeigt werden, dass Ruthenium das katalytisch aktivste Metall bei der Tieftemperaturoxidation von Propan ist. Allerdings sind bimetallische Kombinationen um bis zu 20 % aktiver als reines Ruthenium. Die besten Katalysatoren setzten bei 150 °C nahezu 100 % des Propans um, eine teilweise Umsetzung ist schon bei 50 °C zu beobachten.

Die Arbeitsgruppe um Liu [39,40] testete Katalysatorbibliotheken auf ihre Eignung für die oxidative Dehydrierung von Ethan zu Ethen. Dabei wurden ternäre Mischungen der Aktivkomponenten V-Al-Nb und Cr-Al-Nb untersucht. Die Metalloxidbibliotheken wurden durch Sol-Gel-Methoden mit Hilfe von Metallalkoholaten und 2-Methoxyethanol als Vorstufen dargestellt. Zur Herstellung der Precursorbibliothek wurde ein Roboter verwendet. Den Katalysatorvorstufen in der Bibliothek wurde dann Zeit zum Gelieren gegeben, anschließend wurde kalziniert. Die entstandene Metalloxidbibliothek enthielt 144 Elemente auf einem Quarzwafer von 3 inch Durchmesser, jedes Element enthielt 1,5 μmol Material. Beim Testen der Katalysatorbibliothek wurde das zu untersuchende Element von hinten mit einem CO_2 -Laser geheizt. Es wurde auch nur das Element mit Eduktgas angeströmt, welches gerade analysiert wurde. Die Detektion der Reaktionsgase erfolgte über einen massenselektiven Detektor.

3.2 Selektivoxidation von 2-Propanol

In der hier vorgestellten Arbeit diente die oxidative Dehydrierung (ODH), eine besondere Form der Selektivoxidation, von 2-Propanol als gut untersuchte und damit mit Literaturwerten vergleichbare Reaktion zum Testen, Kalibrieren und Optimieren der

aufgebauten Laborversuchsanordnung und des verwendeten Analysensystems. Außerdem wurden verschiedene Katalysatormaterialien anhand dieser Reaktion getestet. Die 2-Propanoloxidation ist so gut untersucht, dass sie als Standarduntersuchungsmethode zur Charakterisierung der aktiven Oberflächenplätze von Katalysatoren verwendet wird [31,41-46]. Es ist bekannt, dass die Selektivität der Oxidation von 2-Propanol von der Basizität beziehungsweise der Redoxfähigkeit der katalytisch aktiven Oberflächenzentren der Katalysatoren bestimmt wird. Überwiegt die Fähigkeit der Katalysatoren Oxidationsprozesse zu katalysieren, ist mit Aceton als Hauptprodukt der Reaktion zu rechnen. Überwiegen dagegen die sauren bzw. basischen Eigenschaften des Katalysators, wird bevorzugt Propen durch die Dehydratisierung des 2-Propanols gebildet. Bei der systematischen Untersuchung von verschiedenen Metalloxiden zeigte sich, dass nahezu alle Metalloxide, als Katalysatoren eingesetzt, eine starke Bevorzugung eines der beiden Reaktionstypen bewirken. Die verschiedenen Metalloxide unterscheiden sich neben der verursachten Selektivität während der Reaktion insbesondere in der Turn over Frequency (TOF) an den aktiven Oberflächenzentren.

Die oxidative Dehydrierung von 2-Propanol wird auch technisch zur Herstellung von Aceton eingesetzt. Allerdings wird der Großteil des Acetonbedarfs durch Anwendung des Hock-Verfahrens gedeckt. Dabei wird Cumol in wässriger basischer Lösung zum Hydroperoxid umgesetzt. Dieses wird anschließend sauer zu Phenol und Aceton gespalten. Auch die Dehydrierung des 2-Propanols wird im technischen Maßstab zur Acetonherstellung verwendet [47 a)].

3.3 Selektivoxidation von 2-Butanol

In der vorgelegten Arbeit wurde unter anderem die katalytische Oxidation von 2-Butanol zu 2-Butanon untersucht. Die zu erwartenden Nebenreaktionen sind die Dehydratisierung zu 1-Buten, cis- und trans-2-Buten sowie die Totaloxidation zu Kohlendioxid. Zur Reaktion liegen in der Literatur Daten vor. So wurde an Titandioxiden gezeigt, dass die Selektivität der Reaktion hauptsächlich von der Acidität der katalytisch aktiven Zentren des Katalysators abhängt [48]. Kinetische Daten wurden

von Bao et al. bestimmt [49], während Miyata et al. mechanistische Untersuchungen durchgeführten [50].

Die technische Herstellung des 2-Butanon erfolgt entweder über die Gasphasendehydrierung von 2-Butanol an ZnO bzw. ZnCu-Katalysatoren bei 450-500 °C, oder es fällt als Nebenprodukt bei der Essigsäureherstellung durch katalysatorfreie Oxidation von Butan bei 20 bar und 180 °C in einer Blasensäule an [47 b)].

3.4 Selektivoxidation von Cyclohexan

In der hier vorgestellten Arbeit wurde unter anderem die oxidative Dehydrierung von Cyclohexan in der Gasphase untersucht. Die selektive Oxidation von Cyclohexan zu einer Mischung aus Cyclohexanol und Cyclohexanon (dem so genannten K-A-Öl) stellt einen wichtigen Reaktionsschritt bei der Herstellung von Adipinsäure und damit von Nylon-6 und Nylon-6,6 dar. Die bisher angewendeten Oxidationsprozesse zeichnen sich durch geringe Umsätze trotz langer Reaktionszeiten aus. Bei höheren Umsätzen gewinnen unerwünschte Nebenreaktionen an Bedeutung [47 c)].

Viele Arbeitsgruppen beschäftigen sich deshalb mit der Entwicklung neuer Katalysatoren und der Verbesserung der Reaktionsbedingungen zur Umsatzsteigerung während der Reaktion [51-61].

3.5 Chemometrische Methoden zur Analyse von IR-Spektren

Chemometrische Methoden in Kombination mit FT-IR-Analytik werden zur Bestimmung von Konzentrationen einzelner Komponenten von Substanzgemischen verwendet. Am häufigsten kommen dabei die Partial Least Square (PLS)-Methoden (siehe auch Abschnitt 3.5.1.2) zum Einsatz.

So wenden z. B. Fodor et al. die FT-IR-Analytik in Kombination mit PLS-Methoden zur Bestimmung von chemisch-physikalischen Eigenschaften von Erdölmitteldestillaten an [62]. Unter anderem gelang mit Hilfe der kalibrierten Methode die Bestimmung von Siedepunkt, Dichte und Viskosität der Destillate. Jaswir et al. dagegen untersuchen die Reinheit von Schweineschmalz [63]. Die angewendete FT-IR-Analytik mit Auswertung

über PLS ermöglicht eine quantitative Aussage über den Gehalt von Rinder- und Schafsfett im Schmalz. Li et. al vergleichen die Anwendung von PLS-Methoden mit der Anwendung von neuronalen Netzwerken zur Bestimmung der Konzentrationen von Luftschadstoffen in Luftproben [64]. Man et. al wenden eine FT-IR-Methode mit anschließender PLS-Auswertung zur Bestimmung von α -Tocopherol in aufbereiteten Palmölen an [65]. Ozzetti et al stellen eine Methode zur Bestimmung der Taktizität in Polypropylenproben vor [66]. Auch hier werden FT-IR-Analysen mit PLS-Auswertungen gekoppelt. Setiowaty et. al erläutern eine auf FT-IR und PLS basierende Methode zur Bestimmung von Trübungspunkten in verunreinigten Palmölen [67].

Wie die Vielzahl von Anwendungsfällen zeigt, können FT-IR-Methoden in Kombination mit chemometrischen Auswertemethoden zur Bestimmung der Konzentrationen von Komponenten auch komplexer Stoffgemische eingesetzt werden. In der vorliegenden Arbeit soll die Anwendbarkeit der Analysenmethode auf die Bestimmung der Konzentrationen der unumgesetzten Edukte und Produkte im Produktgasstrom von katalytisch betriebenen selektiven Oxidationen überprüft werden.

Da das Verständnis der chemometrischen Methoden bei Katalytikern und technischen Chemikern nicht selbstverständlich ist, soll in einem kurzen Theorieteil auf die mathematischen Hintergründe der einzelnen Methoden eingegangen werden.

3.5.1 Theorie zum mathematischen Hintergrund chemometrischer Methoden

Unter dem Begriff Chemometrik fasst man mathematische Methoden zusammen, die dazu dienen, Messdaten auszuwerten. Die Grundlage für jede quantitative Auswertung von spektroskopischen Daten ist das Lambert-Beer'sche-Gesetz. Es sagt aus, dass die absorbierte Lichtmenge bei einer bestimmten Wellenlänge direkt proportional zur Schichtdicke und zur Konzentration der gemessenen Probe ist. Der Proportionalitätsfaktor ist der Absorptionskoeffizient ε_λ bei der bestimmten Wellenlänge.

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda dc \quad (3.1)$$

Um von den Daten, die man durch die Kalibrationsmessungen gewonnen hat, zu einem Kalibrationsmodell zu kommen, benutzt man verschiedene mathematische Methoden, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

3.5.1.1 Klassische Methoden

Least Square Regression (LSR)

Das am einfachsten zu verstehende und anzuwendende Modell ist das der linearen Regression. Dabei wird entweder die Bandenhöhe oder -fläche durch eine polynomische Gleichung mit der Komponentenkonzentration in Verbindung gebracht. Die Gleichungen können z.B. folgendermaßen aussehen:

$$\begin{aligned}c &= B_1 * (\text{Peakfläche}) + B_0 \\c &= B_2 * (\text{Peakfläche})^2 + B_1 * (\text{Peakfläche}) + B_0\end{aligned}\tag{3.2}$$

Um mit diesem Modell arbeiten zu können, benötigt man eine einzelne isolierte Bande, die direkt von der Konzentration der interessierenden Komponente abhängt. Wenn die gewählte Bande nicht die Konzentration der zu untersuchenden Komponente wiedergibt, ist das Modell nicht anwendbar. Auch wenn die Bande mit Banden anderer Komponenten überlappt, wird die Vorhersagegenauigkeit des Modells für unbekannte Proben sinken.

Die Methode Least Square Regression sucht auf mathematischem Weg die Koeffizienten B, die die Unterschiede zwischen den gemessenen spektroskopischen Werten (Bandenfläche oder -höhe) und den vorhergesagten minimieren. Wenn einmal die Koeffizienten bestimmt sind, kann man die Konzentration der Komponente in anderen unbekanntem Proben durch Einsetzen der gemessenen Bandenfläche bzw. -höhe in die Kalibrationsgleichung bestimmen.

Leider gibt es Probleme bei der Anwendung dieses einfachen Modells. Soll z.B. die Konzentration von mehreren Komponenten in der Probe bestimmt werden, muss für jede einzelne Komponente eine Kalibration aufgenommen werden. Außerdem muss für jede Komponente eine einzelne isolierte Bande im Spektrum gefunden werden. Das ist nicht immer möglich, vor allem in komplexen Mischungen sind Schwierigkeiten zu erwarten. Demzufolge ist die Anwendung der Least Square Regression einfachen

Mischungen oder Einkomponentenproben vorbehalten. Ein weiteres Problem taucht auf, wenn die unbekannt zu analysierenden Proben eine Komponente enthalten, die nicht in den Kalibrationsproben enthalten war und die spektrale Banden im Bereich der gewählten Kalibrationsbande aufweist. Die Vorhersagequalität wird durch solche Verunreinigungen negativ beeinflusst.

Classical Least Square Modell (CLS)

Zur Erklärung dieses Modells muss nochmals das Lambert-Beer'sche Gesetz herangezogen werden. Setzt man voraus, dass bei den Messungen der Proben immer die gleiche Küvette mit der gleichen Weglänge verwendet wird, kann man das Gesetz folgendermaßen schreiben:

$$A_{\lambda} = K_{\lambda} c \quad (3.3)$$

wobei K_{λ} eine Konstante bei der Wellenlänge λ ist. Man kann die Konstante K ganz einfach durch Messen einer Kalibrationsprobe bestimmen. Das Problem nur einer Kalibrationsprobe kann umgangen werden, indem mehrere Proben unterschiedlicher Konzentration gemessen werden und wie bei dem Least-Square-Regression-Modell eine lineare Regression der Absorption über der Konzentration aufgetragen wird.

Komplizierter wird das Problem, wenn die Probe mehrere Komponenten enthält, deren Konzentrationen bestimmt werden sollen. Zur Lösung dieses Problems benötigt man mindestens genauso viele Gleichungen wie Unbekannte. Demzufolge könnte man folgendes Gleichungssystem für zwei Komponenten benutzen:

$$\begin{aligned} A_{\lambda 1} &= K_{a\lambda 1} c_a \\ A_{\lambda 2} &= K_{b\lambda 2} c_b \end{aligned} \quad (3.4)$$

Dabei sind $A_{\lambda 1}$ und $A_{\lambda 2}$ Absorptionen bei unterschiedlichen Wellenlängen und c_a und c_b die Konzentrationen der Komponenten a und b der Mischung. Es ist wieder möglich, beide Gleichungen unabhängig voneinander in oben beschriebener Art und Weise zu lösen, vorausgesetzt, die Komponenten beeinflussen die Absorption bei den ihnen zugeordneten Wellenlängen nicht gegenseitig. Um dieser Schwierigkeit zu begegnen, macht man sich einen weiteren Teil des Lambert-Beer'schen Gesetzes zu nutze: Die Absorptionen von unterschiedlichen Komponenten bei einer Wellenlänge verhalten sich

additiv. Somit kann man die eben erwähnte Gleichung erweitern. Es bietet sich an, bei der Gelegenheit eine Fehlervariable einzuführen:

$$\begin{aligned} A_{\lambda 1} &= K_{a\lambda 1} c_a + K_{b\lambda 1} c_b + E_{\lambda 1} \\ A_{\lambda 2} &= K_{b\lambda 2} c_b + K_{a\lambda 2} c_a + E_{\lambda 2} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Solange genauso viele (oder mehr) Wellenlängen betrachtet werden wie Komponenten bestimmt werden sollen, kann man die Komponenten simultan kalibrieren. Jetzt bleibt also nur noch das Problem der Lösung der Gleichungen. Es wird besonders kompliziert, wenn mehr als zwei Komponenten oder mehr als zwei Wellenlängen betrachtet werden sollen. Es bietet sich an, Methoden der linearen Algebra zur Lösung zu benutzen. Das oben genannte Gleichungssystem in Matrixschreibweise lautet:

$$\begin{pmatrix} A_{\lambda 1} \\ A_{\lambda 2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_{a\lambda 1} & K_{b\lambda 1} \\ K_{a\lambda 2} & K_{b\lambda 2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_a \\ c_b \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} E_{\lambda 1} \\ E_{\lambda 2} \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

oder einfacher:

$$A = KC + E \quad (3.7)$$

Wenn Computer zur Auflösung des Gleichungssystems benutzt werden, können alle verfügbaren Wellenlängen zur Erstellung eines Kalibrationsmodells herangezogen werden. Die Gleichung für den allgemeinen Fall kann also folgendermaßen dargestellt werden:

$$\begin{pmatrix} A_{1,1} & \dots & A_{1,p} \\ \dots & \dots & \dots \\ A_{m,1} & \dots & A_{m,p} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_{1,1} & \dots & K_{m,1} \\ \dots & \dots & \dots \\ K_{1,n} & \dots & K_{m,n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1,1} & \dots & c_{m,1} \\ \dots & \dots & \dots \\ c_{1,p} & \dots & c_{m,p} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} E_{1,1} & \dots & E_{1,p} \\ \dots & \dots & \dots \\ E_{m,1} & \dots & E_{m,p} \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

wobei die Indizes m , n und p die Anzahl der Komponenten, die Anzahl der Wellenlängen und die Anzahl der Messungen (Spektren) je Probe repräsentieren. Als Lösung des Gleichungssystems erhält man die K-Matrix mit deren Hilfe man die Konzentrationen unbekannter Proben vorhersagen kann. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass man das gesamte Spektrum zur Analyse heranziehen kann und damit die Konzentrationen der Komponenten über den Durchschnitt der Absorptionen bei mehreren Wellenlängen erhält. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass in der K-Matrix die

Reihen den Absorptionen der einzelnen Komponenten entspricht. Das heißt, man erhält in jeder Reihe der K-Matrix ein Spektrum, das dem Spektrum der reinen Substanz sehr ähnelt. Der Hauptnachteil dieser Methode liegt darin, dass auch hier hohe Ansprüche an die Reinheit der zu analysierenden Proben gestellt werden müssen. Befindet sich eine spektral aktive Komponente in einer Analysenprobe, die nicht in den Kalibrationsproben aufgetaucht ist, werden die Konzentrationen der Komponenten in der Probe falsch berechnet. Das heißt, die Methode kann nur angewendet werden, wenn die Konzentration von allen Komponenten in einer Probe interessieren. Ein weiterer Nachteil ist die hohe Empfindlichkeit dieser Modelle für Basislinieneffekte. Die Methode basiert darauf, dass jede Änderung im Spektrum von einer Änderung der Konzentrationen der Komponenten verursacht wird. Verschiebt sich die Basislinie aus anderen Gründen, werden die Konzentrationen falsch berechnet. Nachteil Nummer drei ist, dass vorausgesetzt wird, dass die einzelnen Komponenten keine Wechselwirkung miteinander haben. Dies ist aber nur selten der Fall. Ein Beispiel für mögliche Anwendungen sind demzufolge Gasphasen-IR-Messungen.

Inverse Least Square (ILS) Modell

Diese Methode beschäftigt sich mit dem Problem, dass bei der CLS die Konzentrationen aller Komponenten erfasst werden müssen. Häufig interessieren in komplexen Mischungen jedoch nur wenige Komponenten. Dann kann die CLS-Methode nicht angewendet werden. Eine Möglichkeit, um diese Schwierigkeit zu beheben, sind Inverse Least Square Modelle (ILS). Zur Herleitung stellt man als erstes das Lambert-Beer'sche Gesetz wie folgt um:

$$c = \frac{A_\lambda}{\varepsilon_\lambda d} \quad (3.9)$$

oder

$$c = PA_\lambda + E \quad (3.10)$$

wobei $P = \frac{1}{\varepsilon_\lambda d}$ und E der Fehler der Konzentrationen (nicht der der Absorptionen) ist.

Diese einfache mathematische Änderung hat gravierende Auswirkungen auf die

weiteren Berechnungen. Der hier gewählte Ausdruck des Lambert-Beer'schen Gesetzes impliziert die Aussage, dass die Konzentration eine Funktion der Absorption bei bestimmten Wellenlängen ist. Im Gegensatz dazu wird bei der CLS die Absorption bei einer bestimmten Wellenlänge aus einer additiven Funktion der Konzentrationen der einzelnen Komponenten berechnet. Ein Gleichungssystem des ILS für zwei Komponenten könnte also folgendermaßen formuliert werden:

$$\begin{aligned}c_n &= A_{\lambda_1}P_{n,\lambda_1} + A_{\lambda_2}P_{n,\lambda_2} + E_n \\c_o &= A_{\lambda_1}P_{o,\lambda_1} + A_{\lambda_2}P_{o,\lambda_2} + E_o\end{aligned}\tag{3.11}$$

Die einzelnen P-Matrizen sind ohne Kenntnis der Konzentrationen der anderen Komponenten in der Mischung errechenbar. Aber auch diese Methode hat Nachteile. So ist zu Beispiel die Auswahl der richtigen Wellenlängen nicht trivial. Man muss Wellenlängen wählen, die mit den Absorptionen der einzelnen Komponenten korrelieren. Die Anzahl der Wellenlängen im Modell ist durch die Anzahl der Kalibrationsproben begrenzt. Nur wenn die Anzahl der gewählten Wellenlängen kleiner oder gleich der Anzahl der Kalibrationsproben ist, ist die oben genannte Gleichung lösbar. Außerdem kann man nicht beliebig viele Wellenlängen zur Berechnung heranziehen, weil ansonsten neben der spektralen Information der Komponenten auch das Rauschen mit in das Modell aufgenommen wird. Wenn das passiert, kann die Konzentration unbekannter Proben völlig falsch bestimmt werden. Das heißt der positive Effekt der bei CLS-Modellen durch die Durchschnittsbildung über viele Wellenlängen erreicht wird, geht bei der ILS verloren. Außerdem werden generell sehr viele Proben benötigt, um eine robuste Kalibration zu erreichen. Die ILS Methode ist demzufolge mit den eben erläuterten Einschränkungen grundsätzlich geeignet die Konzentration einzelner Komponenten in komplexen Mischungen zu bestimmen.

3.5.1.2 Eigenvektor-Methoden

Die Eigenvektor-Methoden versuchen die Vorteile der CLS- und ILS-Methoden zu verbinden. Bei realen Proben resultieren Veränderungen in den Spektren nicht nur aus den Absorptionen der einzelnen Komponenten, sondern auch aus Wechselwirkungen zwischen den Komponenten, aus Instrumentvariationen, wie zum Beispiel Detektorrauschen, und wechselnden Umweltbedingungen. Man kann versuchen

„Variationsspektren“ zu berechnen, welche die Veränderungen in den Kalibrationsspektren beschreiben. Diese Spektren können dann anstelle der Rohspektren für die Kalibration genutzt werden. Im Normalfall wird es weniger Variationsspektren geben als Kalibrationsspektren. Demzufolge werden die sich ergebenden Gleichungssysteme leichter zu lösen sein, die Anzahl der Gleichungen wird reduziert. Die Variationsspektren können auch dazu benutzt werden, das ursprüngliche Spektrum zu rekonstruieren. Dabei muss jedes Variationsspektrum mit einem bestimmten wichtenden Faktor multipliziert werden, die Ergebnisse werden dann aufaddiert, sodass das Ergebnisspektrum nahezu mit dem zu rekonstruierenden übereinstimmt. Deshalb beinhaltet jedes Kalibrationsspektrum andere Variationsspektren und andere Faktoren. Demzufolge stehen die Variationsspektren in einer Beziehung zu den Konzentrationen der Komponenten. Sie können also in den klassischen Modellgleichungen (CLS und ILS) anstelle der Absorption eingesetzt werden. Da die große Anzahl von gemessenen Wellenlängen auf eine kleine überschaubare Anzahl von Variationsspektren reduziert wurde, bietet sich zur Ermittlung der Konzentrationen der Mischungen die ILS-Methode an. Der positive Effekt der Durchschnittsbildung über viele Wellenlängen, der bei der CLS sehr vorteilhaft ist, geht bei dieser Methode nicht verloren. Demzufolge sind die Eigenvektor-Methoden besser geeignet für Kalibrationen als klassische Modelle. Dies bezieht sich sowohl auf die Richtigkeit als auch auf die Robustheit der Kalibration. Die Variationsspektren werden häufig Eigenvektoren oder Faktoren genannt, die wichtenden Faktoren die zur Rekonstruktion der Kalibrationsspektren benötigt werden, heißen Scores.

Principal Component Regression (PCR)

Das Principal Component Regression Model (PCR) benutzt das oben beschriebene Prinzip zur Erstellung von Kalibrationsgleichungen. Ein Weg, um die Änderungen in den Kalibrationsspektren zu berechnen, ist die so genannte Principal Component Analysis (PCA). Bevor die PCA angewendet werden kann, muss man die Kalibrationsspektren „mean centern“. Das heißt, dass die Absorptionen bei allen einzelnen Wellenlängen über alle Kalibrationsspektren aufaddiert werden, das resultierende Spektrum durch die Anzahl der Kalibrationsspektren dividiert und dann

dieses „Durchschnittsspektrum“ von jedem einzelnen Kalibrationsspektrum abgezogen wird. Diese Operation hat den Effekt, dass die Unterschiede zwischen den einzelnen Spektren deutlicher zum Vorschein kommen. Die PCA-Methode ist ein Eliminationsprozess, wobei iterativ die unabhängigen Änderungen in den Kalibrationsspektren eliminiert werden. Dadurch ist es möglich, einen Satz von Eigenvektoren zu erstellen, die die Änderungen der Absorptionen bei den betrachteten Wellenlängen repräsentieren. Die Absorptionsmatrix wird also in zwei Matrizen zerlegt:

$$A = SF + E_A \quad (3.12)$$

wobei A die Absorptionsmatrix mit den Dimensionen n und p , S die Scorematrix mit den Dimensionen n und f und F die Eigenvektormatrix mit den Dimensionen f und p vertritt. Dabei steht n für die Anzahl der Proben (Spektren), p für die Anzahl der betrachteten Wellenlängen und f für die Anzahl der Eigenvektoren. Die Fehlermatrix E_A wird auch häufig als Residual Spektrum bezeichnet. Bei der Rekonstruktion eines Kalibrationsspektrums aus den Eigenvektoren und den Scores verdeutlicht E_A den Unterschied zwischen rekonstruiertem Spektrum und dem Original.

Da in Glg. (3.12) die Konzentrationsmatrix C nicht auftaucht, ist die PCA alleine nicht für eine Kalibration geeignet. Wie schon erwähnt, ersetzt die PCA-Methode die Absorptionen bei den einzelnen Wellenlängen durch Veränderungen, die zwischen den einzelnen Spektren vorliegen, also durch Eigenvektoren und Scores. Für jedes Kalibrationsspektrum ergibt sich ein einmaliger Satz von Scores. Das heißt, dass unter der Voraussetzung, dass der Satz an Eigenvektoren konstant gehalten wird, die Scores die Absorption in der ILS-Methode ersetzen können. Es ergibt sich also folgende Matrixgleichung für die Kalibration:

$$C = BS + E_C \quad (3.13)$$

wobei C die $[m \ n]$ Matrix der Konzentrationen der Komponenten in der Kalibrationsmischung, B die $[m \ f]$ Matrix der Regressionskoeffizienten, S die $[n \ f]$ Matrix der Scores und E die Fehlermatrix repräsentiert. Dabei steht m für die Anzahl der Komponenten in der Kalibrationsmischung, n für die Anzahl der Spektren und f für die Anzahl der Eigenvektoren. Nach der Methode, die schon im Abschnitt ILS beschrieben wurde, wird die Matrix der Regressionskoeffizienten B bestimmt.

Demzufolge wird die Methode der Principal Component Regression (PCR) durch eine Kombination der Principal Component Analysis (PCA) und der Inverse Least Square Regression (ILS) formuliert.

Die Vorteile der PCR bestehen darin, dass zum Beispiel keine Wellenlängenauswahl getroffen werden muss, sondern große Teile des Spektrums, häufig sogar das gesamte Spektrum, für die Kalibration genutzt werden können. Dies bringt einen positiven Effekt in Bezug auf die Robustheit der späteren Kalibration. Spektrales Rauschen erhält einen geringeren Einfluss. Durch die Datenreduktion während der PCA wird der Einsatz der inversen Regression ermöglicht. Die Kalibration wird damit relativ unabhängig von Verunreinigungen in den Proben. Demnach kann die PCR auf komplexe Mischungen von Substanzen angewendet werden, auch wenn nur die Konzentration weniger Substanzen interessiert. Als Nachteile sind zu sehen, dass der Rechenaufwand deutlich höher ist als bei klassischen Regressionsmethoden, außerdem wird generell eine große Anzahl von Proben benötigt, um eine Kalibration zu erstellen. Bei der Herstellung der Proben sind Kolinearitäten zwischen den Komponenten zu vermeiden.

Partial Least Square (PLS)

Die Methode der Partial Least Squares ist der PCR ähnlich. Der Unterschied besteht darin, dass beim PLS-Verfahren nicht erst die Eigenvektoren und Scores aus den Absorptionen berechnet werden, um dann eine Beziehung zu den Konzentrationen der Komponenten in einem separaten Schritt zu erstellen. Hier werden die Konzentrationsinformationen gleich im ersten Schritt bei der Zerlegung der Absorptionsmatrix in die Eigenvektoren und die Scores benutzt. Das wird erreicht, indem die Spektren, die zu Kalibrationsproben mit hohen Komponentkonzentrationen gehören, höher gewichtet werden als die mit niedrigen Konzentrationen. Die Idee, die dahinter steht, ist, möglichst viele Konzentrationsinformationen in den ersten Eigenvektoren wieder zu finden. Wie gezeigt wurde, können die spektralen Daten in ihre wichtigsten Variationen zerlegt werden. Genauso ist dies für die Konzentrationen möglich. Demzufolge lassen sich zwei Sorten von Eigenvektoren und die dazugehörigen Scores kreieren. Einmal für die spektralen Daten und einmal für die Konzentrationsdaten. Die beiden zu betrachtenden Gleichungen lauten:

$$\begin{aligned} A &= SF_A \\ C &= UF_C \end{aligned} \quad (3.14)$$

wobei A die Absorptionsmatrix, C die Konzentrationsmatrix, S und U die jeweiligen Scores und F_A und F_C die jeweiligen Eigenvektoren darstellen. Durch das PLS-Verfahren werden beide Gleichungen simultan gelöst, immer, wenn ein neuer Eigenvektor berechnet wurde, werden die Scores neu angeglichen, bevor der Beitrag des Eigenvektors von dem Rohspektrum abgezogen wird. Die reduzierten Absorptionsmatrizen werden dann benutzt, um einen weiteren Eigenvektor zu berechnen. Der Vorgang wird so lange wiederholt, bis genügend Eigenvektoren bestimmt sind. Diese Vorgehensweise macht die Berechnungen im Vergleich zur PCR deutlich komplizierter. Wie schon erwähnt, besteht der Hauptvorteil der PLS gegenüber der PCR darin, dass die resultierenden Eigenvektoren direkt mit den Konzentrationen der interessierenden Komponenten gekoppelt sind. Beim PCR repräsentieren die Eigenvektoren dagegen nur die signifikantesten Unterschiede zwischen den einzelnen Spektren.

Zu den Nachteilen des PLS-Verfahrens zählt, dass die Berechnung der Kalibrationsgleichungen deutlich mehr Rechnerkapazität erfordert als die klassischen Kalibrationsmethoden. Es werden generell viele Kalibrationsproben benötigt, um eine akkurate Kalibration zu ermöglichen. Außerdem muss man bei der Auswahl der Proben auch hier beachten, dass Kolinearitäten vermieden werden. Die Vorteile liegen darin, dass wie bei der CLS-Methode das gesamte Spektrum zur Berechnung der Kalibrationsgerade herangezogen werden kann. Die berechneten Eigenvektoren korrelieren direkt mit den Konzentrationen der einzelnen Komponenten. Die errechneten Kalibrationen sind bei Anwendung auf unbekannte Proben robuster und genauer als Kalibrationen, die mit anderen Methoden errechnet wurden. Demzufolge ist die Methode auf sehr komplexe Mischungen anwendbar.

3.5.1.3 Fehlerbetrachtungen bei der Anwendung der FT-IR-Analytik mit chemometrischer Auswertung

Bei Analysenverfahren können sowohl zufällige als auch systematische Fehler das Analysenergebnis beeinflussen. Auch bei der FT-IR-Analytik mit chemometrischer Auswertung der gewonnenen Spektren sind beide Fehlerarten möglich.

Zufällige Fehler, also zufällige Schwankungen des Analysenwertes um den richtigen Wert, können mit Hilfe der verwendeten Auswertesoftware abgeschätzt werden. Dabei ist zu beachten, dass neben den zufälligen Schwankungen, die sich bei der Auswertung der FT-IR-Spektren ergeben, noch die zufälligen Fehler aus der Kalibration des Gaschromatographen (GC) mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) zu berücksichtigen sind, da die chemometrischen Methoden mit Hilfe von Analysenwerten des GC-WLD kalibriert wurden.

Die Erkennung und Abschätzung von systematischen Fehlern ist bei analytischen Verfahren nur mit hohem Aufwand möglich. Die Anwendung des Analyseverfahrens auf Standardproben mit bekannten Konzentrationen und einer ähnlichen Zusammensetzung wie die der zu analysierenden Proben, ist eine Möglichkeit, systematische Fehler zu erfassen. Die ermittelten Konzentrationen sollten um den richtigen Wert zufällig schwanken. Sind solche Standards nicht erhältlich, kann auf Ringversuche ausgewichen werden. Dabei analysieren mehrere Laboratorien die gleichen Proben. Systematische Fehler einzelner Laboratorien können damit erkannt werden. Eine Analysemethode kann auch innerhalb eines Labors mit hoher Wahrscheinlichkeit als richtig eingestuft werden, wenn eine weitere von der ersten unabhängige Analysemethode im Rahmen der zufälligen Schwankungen die gleichen Konzentrationen ermittelt. Zum Vergleich zweier fehlerbehafteter Mittelwerte kann der t-Test nach Student herangezogen werden [68].

Bei der Anwendung der FT-IR-Analytik mit chemometrischer Auswertung der Spektren sind systematische Fehler besonders durch Fehler während der Kalibration möglich. Dabei spielt die Auswahl der Kalibrationsspektren eine entscheidende Rolle. Da aus einem Spektrum die Konzentrationen mehrerer Substanzen berechnet werden sollen, muss bei der Kalibration besonderer Wert darauf gelegt werden, dass die Konzentrationen aller zu kalibrierenden Substanzen von einander unabhängig sind. D.h., dass zwischen den Konzentrationen der Substanzen in den Kalibrationsspektren keine Korrelation vorliegen darf. Eine positive Korrelation zwischen zwei Substanzen liegt dann vor, wenn die Konzentration einer Substanz immer dann zunimmt, wenn die Konzentration der anderen Substanz auch zunimmt. Als Beispiel für eine straffe positive Korrelation kann die Kalibration mit Hilfe einer Verdünnungsreihe dienen, bei

der zwei Substanzen in der Ausgangslösung vorliegen und die Kalibration erstellt wird, indem unterschiedliche Verdünnungen der Ausgangslösung analysiert werden. Veränderungen im Spektrum können dabei von der chemometrischen Methode nicht ursächlich auf die Konzentrationsveränderung einer Substanz zurückgeführt werden. Als Ergebnis werden die Konzentrationen beider Substanzen systematisch falsch aus Probespektren errechnet, wenn die erstellte Kalibration zur Anwendung kommt.

Ein weiteres Problem, welches systematische Fehler bei der Analyse der Konzentrationen von Substanzgemischen verursachen kann, ist an das Auftreten von Matrixeffekten gebunden. Zur Anwendung der FT-IR-Analytik müssen nicht alle in einer Substanzmischung vorliegenden Substanzen auch in die Kalibration einbezogen werden. Es reicht aus, die Komponenten an der Kalibration zu beteiligen, deren Konzentrationen in Bezug auf die Problemstellung relevant sind. Alle anderen Substanzen können als Matrix betrachtet werden. Bleibt diese, natürlich auch IR-aktive Matrix, während der Kalibration und in den Proben weitestgehend konstant, ist kein Einfluss auf die Richtigkeit des Analysenverfahrens zu erwarten. Ist dagegen die Matrixzusammensetzung starken Schwankungen unterworfen, können die Analyseergebnisse beeinflusst werden. Die chemometrischen, besonders aber die PLS-Methoden weisen eine gewisse Robustheit gegenüber Schwankungen in der Matrixzusammensetzung auf, die umso ausgeprägter ist, je besser es gelingt, die Schwankungen in der Kalibration zu erfassen. In extremen Fällen lassen sich diese Schwankungen aber nicht durch mathematische Methoden ausgleichen. Entsteht zum Beispiel während der Reaktion ein Stoff in größeren Mengen, der bei der Herstellung der Kalibrationsproben nicht aufgetreten ist und ist dieser Stoff IR-aktiv in Wellenzahlbereichen, die für die Kalibration relevant sind, sind Fehler in der Berechnung der Konzentrationen der interessierenden Komponenten nicht auszuschließen.

In der vorliegenden Arbeit werden die zufälligen Fehler der Analyseergebnisse durch den Vertrauensbereich $\Delta \bar{x}$ angegeben. Dieser wurde nach:

$$\Delta\bar{x} = \frac{s * t(P, f)}{\sqrt{n}} \quad (3.15)$$

berechnet, wobei $t(P, f)$ der Prüfwert der t-Verteilung bei der vorgegebenen Wahrscheinlichkeit P und bei der Anzahl der Freiheitsgrade der Messung f ist. n ist die Anzahl der Wiederholungsmessungen und s die Standardabweichung, die sich aus diesen ergibt. Da jedem Messpunkt drei Wiederholungsmessungen zugrunde liegen und $t(P, f)$ für eine zweiseitige Fragestellung bei einer Wahrscheinlichkeit von 95 % betrachtet wird, vereinfacht sich die Formel zur Berechnung des Vertrauensbereiches zu:

$$\Delta\bar{x} = \frac{s * 4,3}{\sqrt{3}} \quad (3.16)$$

Die Standardabweichung errechnet sich nach:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3.17)$$

aus den drei Wiederholungsmessungen. Dabei steht x_i für den Einzelmesswert, \bar{x} für den Mittelwert der drei Messungen und n wieder für die Anzahl der Wiederholungsmessungen. In der Arbeit ist der Vertrauensbereich des Messwertes in Diagrammen, wenn es die Übersichtlichkeit erlaubt, durch Fehlerbalken dargestellt. In Tabellen dagegen wird der Messwert in der Form $x \pm \Delta\bar{x}$ angegeben.

4 Experimenteller Teil

4.1 Planung und Aufbau der Apparatur

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, eine Strömungsapparatur zum parallelisierten Testen von heterogenen Katalysatoren für Gasphasenreaktionen aufzubauen. Herangehensweisen an verschiedene dabei zu lösende Teilprobleme sollen im Folgenden diskutiert werden.

4.1.1 Konzipierung und Optimierung der Heizquelle für 24 Reaktoren

Es musste eine Heizquelle konzipiert werden, die es ermöglicht, 24 Reaktoren gleichmäßig zu heizen. Geplant war zunächst ein Metallbad, in welches die Reaktoren getaucht werden sollten und bei welchem, um eine gleichmäßigere Temperaturverteilung zu erreichen, noch die Möglichkeit zum Rühren vorgesehen war. Dazu müsste eine Legierung gefunden werden, die nahezu bei Raumtemperatur schmilzt, bei 450 °C aber noch keinen signifikanten Dampfdruck aufweist. Bei intensiveren Recherchen stellte sich heraus, dass es keine geeignete Legierung gibt, die alle Anforderungen erfüllt. Demzufolge wurde nach alternativen Möglichkeiten zur Heizung der Reaktoren gesucht. Ein Sandbad schied wegen befürchteter Temperaturinhomogenitäten im Bad, eine Salzschnmelze wegen Dichtungs- und Korrosionsproblemen aus.

Letztendlich wurde auf eine Widerstandsheizung der Reaktoren (Aufbau der Reaktoren siehe auch Kap. 4.1.2) zurückgegriffen. Dazu wurden die Reaktoren einzeln mit Heizdraht umwickelt. Die thermische Isolierung erfolgte durch drei Lagen Zetex[®]-Isolierband. Die Reaktoren wurden versuchsweise in Reihe geschaltet. Der Gesamtwiderstand einer Reihenschaltung ergibt sich nach Glg. (4.1) aus der Summe aller Einzelwiderstände. Die Heizdrahtwicklung eines einzelnen Reaktors weist einen Widerstand von $50 \pm 5 \Omega$ auf.

$$R_{gesamt} = R_1 + R_2 + \dots + R_n \quad (4.1)$$

Es stellte sich heraus, dass der elektrische Gesamtwiderstand der Heizdrahtwicklungen zu groß war. Nach dem Ohmschen Gesetz (Glg. (4.2)) ergibt sich die durch eine Schaltung fließende Stromstärke direkt aus dem Gesamtwiderstand und der angelegten Spannung.

$$I = \frac{U}{R_{gesamt}} \quad (4.2)$$

Bei gegebenen 240 V Wechselspannung (deutsches Stromnetz) lässt sich bei einem Gesamtwiderstand von 1200 Ω leicht eine Stromstärke von etwa 0,2 A errechnen. Nach Glg. (4.3) ergibt sich die in die Schaltung eingebrachte Leistung aus dem Produkt der anliegenden Spannung und der fließenden Stromstärke zu ca. 48 W. Dies bedeutet, dass pro Reaktor etwa 2 W Heizleistung zur Verfügung standen, was nicht ausreicht, um die Reaktoren auf die gewünschten Temperaturen zu heizen.

$$P_{elekt} = U * I \quad (4.3)$$

Im Gegensatz dazu ergibt sich der Gesamtwiderstand einer Parallelschaltung nach Glg. (4.4) zu:

$$\frac{1}{R_{gesamt}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \dots + \frac{1}{R_n} \quad (4.4)$$

Es ist ersichtlich dass mit zunehmenden Parallelisierungsgrad der Gesamtwiderstand einer solchen Schaltung abnimmt. Der Gesamtwiderstand einer vollständig parallelen Schaltung von 24 Reaktoren lässt sich auf 2 Ω abschätzen, was bei einer Spannung von 240 V zu Stromstärken von 120 A führt. Normale Stromkreise sind nur mit 10 A abgesichert. Demzufolge würde eine solche Schaltung zum Kurzschluss führen.

Eine gefundene geeignete Schaltung, um die 24 Reaktoren zu beheizen, besteht darin, jeweils 4 Reaktoren in Reihe zu schalten und die sich ergebenden 6 Reihenschaltungen parallel zu verbinden.

Die Temperaturregelung der Reaktoren war so konzipiert, dass die Temperatur in einem Reaktor aktiv geregelt wird. Alle anderen Reaktoren folgen der Temperatur des geregelten Reaktors aufgrund der elektrischen Verschaltung der Heizelemente. Es war

geplant, die Heizdrahtwicklungen und Wärmeisolierungen der einzelnen Reaktoren so zu homogenisieren, dass alle Reaktoren die gleiche Temperatur aufweisen. Abb. 4.1 zeigt die sich einstellenden Temperaturen in den einzelnen Reaktoren bei einem Sollwert von 450 °C (1.Messung) bzw. 400 °C (2.Messung). Dabei wurde zur Vereinfachung der Messbedingungen auf einen Gasstrom durch die Reaktoren verzichtet. Während die Temperaturmessung zur Einstellung des Sollwertes an der Reaktoraußenseite eines Reaktors unter dem Heizdraht und der Isolierung erfolgte, wurden die Vergleichstemperaturmessungen mit einem zweiten Thermoelement seriell, d.h. nacheinander, in den einzelnen Reaktoren durchgeführt. Wie in Abb. 4.1 zu erkennen ist, wichen die Temperaturen anfangs (1.Messung) teilweise extrem von der eingestellten Sollwerttemperatur von 450 °C ab. Nachdem einige Reaktoren neu mit Heizdraht gewickelt wurden, betrugen die Temperaturunterschiede zwischen den Reaktoren nur noch ± 15 K bei einer Sollwerttemperatur von 400 °C (2.Messung). Bei niedrigeren Temperaturen waren die Temperaturunterschiede zwischen den Reaktoren deutlich geringer.

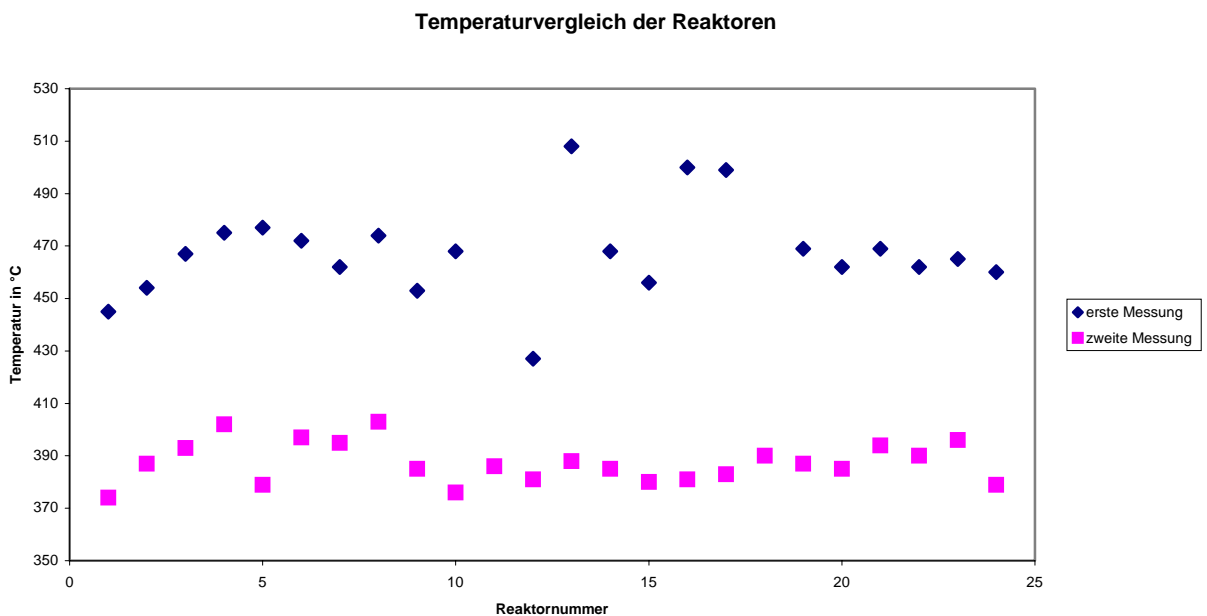


Abb. 4.1: Gemessene Temperaturverteilung zwischen einzelnen Reaktoren bei eingestelltem Sollwert von 450 °C (1.Messung) bzw. 400 °C (2.Messung) ohne Trägergasstrom. (Vor der 2.Messung wurde die Heizdrahtwicklung und thermische Isolierung einzelner Reaktoren neu angepasst)

Ursprünglich war es vorgesehen, einen Temperaturregler zu verwenden, um die Temperatur eines Reaktors exakt bestimmen zu können. Alle anderen Reaktoren sollten der Temperatur des geregelten Reaktors mit Abweichungen von weniger als ± 1 K folgen und damit die Vergleichbarkeit der Reaktoren untereinander sichern. Wie die gemessene Temperaturverteilung in Abb. 4.1 zeigt, waren solche geringen Temperaturabweichungen mit dem gewählten Heizsystem nicht zu erreichen.

Im Vorfeld der Arbeit war festgelegt worden, dass der Vergleich der katalytischen Aktivitäten der Materialien durch den Vergleich der Temperatur-Umsatz-Selektivitätskurven, welche mit diesen Materialien bei der ausgewählten Reaktion erreicht wurden, erfolgen sollte.

Vergleicht man verschiedene Temperatur-Umsatzkurven, ist es unwesentlich, ob alle Messpunkte bei exakt der gleichen Temperatur aufgenommen worden, solange die Temperaturen, bei denen der Umsatz und die Selektivität bestimmt wurden, bekannt sind. Demzufolge waren die in Abb. 4.1 dargestellten Temperaturabweichungen zwischen den einzelnen Reaktoren bei der 2. Messung akzeptabel, wenn Temperaturmessungen an den einzelnen Reaktoren zum Zeitpunkt der jeweiligen FT-IR-Messung erfolgen. Die Temperaturmessung barg den weiteren Vorteil, dass unterschiedliche Wärmetönungen der Reaktionen aufgrund unterschiedlicher Katalysatoraktivität keinen Einfluss auf die aufgenommenen Temperatur-Umsatzkurven haben. Aufgrund der relativ großen Reaktorabmessungen von 8 mm Innendurchmesser und der damit verbundenen großen eingesetzten Katalysatormasse von bis zu 1,5 g, ist, besonders bei den betrachteten exothermen Oxidationsreaktionen, mit einer Überhitzung des Katalysatorbettes über die Temperatur der elektrischen Heizung hinaus zu rechnen. Diese Überhitzungen werden durch die Temperaturmessung in den einzelnen Reaktoren erfasst und in die Auswertung der Temperatur-Umsatzkurven einbezogen.

An jedem Reaktor ist an der Außenseite eine Quarzglaskapillare befestigt, deren eines Ende zugeschmolzen ist. Dieses Ende befindet sich jeweils 0,5 cm über dem Frittenboden des Reaktors und damit auf Höhe der Katalysatorschüttung. Die Kapillare ist mit unter den Heizdraht gewickelt, so dass ein Thermoelement, welches sich in der Kapillare befindet, die Außentemperatur des Reaktors auf der Höhe der

Katalysatorschüttung misst. An jedem der an der Messung beteiligten Reaktoren befindet sich ein Thermoelement. Das Auslesen erfolgt über NuDAM-6018-Systeme. An jedes NuDAM-6018-Modul können bis zu 8 Thermoelemente angeschlossen werden. Das Auslesen der gemessenen Temperaturen erfolgt über ein HP-Vee-Programm (siehe auch Kap. 4.1.7).

4.1.2 Aufbau der Reaktoren

Nachdem das Problem der Heizung der Reaktoren gelöst war, konnten die Reaktoren konzipiert werden. Abb. 4.2 zeigt in einer nicht maßstabsgetreuen Prinzipskizze den Aufbau eines Reaktors im Längsschnitt. Die Reaktoren wurden aus Quarzglasrohren mit einem Innendurchmesser von 8 mm und einer Wandstärke von 1 mm hergestellt. Die Länge der Rohre betrug 400 mm. In der Mitte war ein Frittenboden eingelassen, auf welchem die Katalysatoren platziert werden. Die Reaktoren können in einer Reaktoraufhängung befestigt werden, sodass sie senkrecht hängen. Der Reaktoreingang befindet sich unten. Der Übergang zwischen dem Reaktoreingang und dem Metallrohr des Gasversorgungssystems wurde durch eine Quetschringdichtung realisiert. Am Reaktorausgang wurde jeweils eine Hülse des Normschliffs 10 mm angeschmolzen, um den Übergang zum Probenahmesystem zu ermöglichen. Auch diese Hülse bestand aus Quarzglas. Da das Probenahmesystem mit Kugelschliffverbindungen arbeitet, musste noch ein Übergangsstück für jeden Reaktor hergestellt werden. Zur Herstellung des Übergangsstücks konnte Borosilicatglas verwendet werden, welches einfacher zu verarbeiten und kostengünstiger zu erwerben ist. Das Bauteil besteht aus dem Kern des Normschliffs 10 mm, einer Glaskapillare zum Einstellen des Druckverlustes im Reaktor als Mittelteil und der Kugel eines Kugelschliffs als Abschluss zum Probenahmesystem. An der Außenseite der Reaktoren wurde jeweils eine auf einer Seite verschlossene Quarzglaskapillare so befestigt, dass sich ein Thermoelement, welches in die Kapillare eingeführt werden kann, auf Höhe der Katalysatorschüttung befindet. Um die Reaktoren und die befestigte Kapillare wurde die Heizdrahtwicklung auf einer Länge von 140 mm (70 mm unterhalb + 70 mm oberhalb des Frittenbodens) angebracht. Darüber wurden 3 Lagen Zetex[®]-Isolierband gewickelt, um den Temperaturverlust des geheizten Reaktors an die Umgebung so gering wie möglich zu halten.

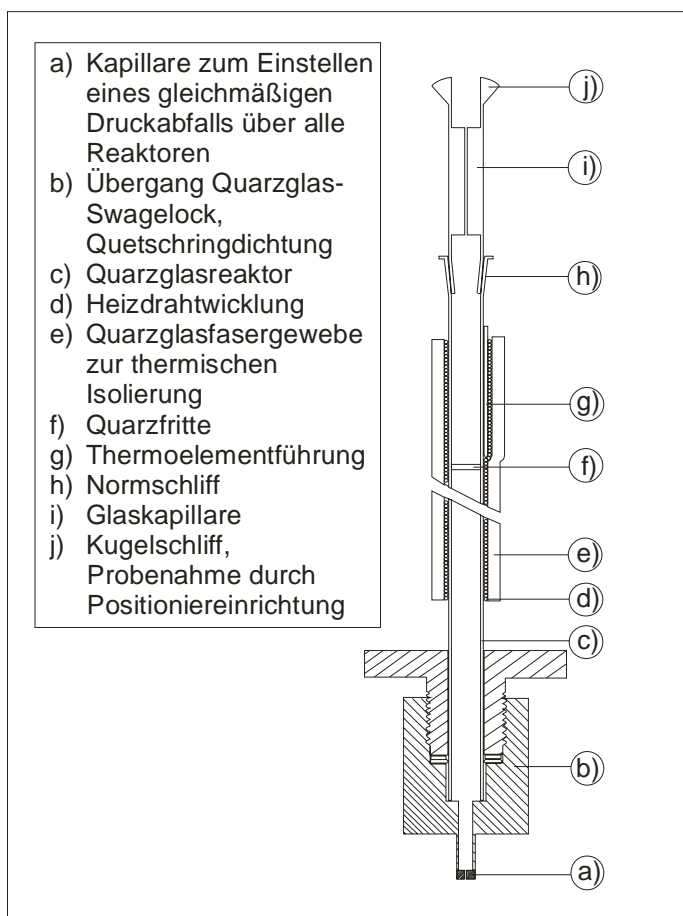


Abb. 4.2: Aufbau eines Reaktors

4.1.3 Aufbau der Gasversorgung

Die Gasversorgung der aufgebauten Apparatur ist als Prinzipskizze in Abb. 4.3 dargestellt.

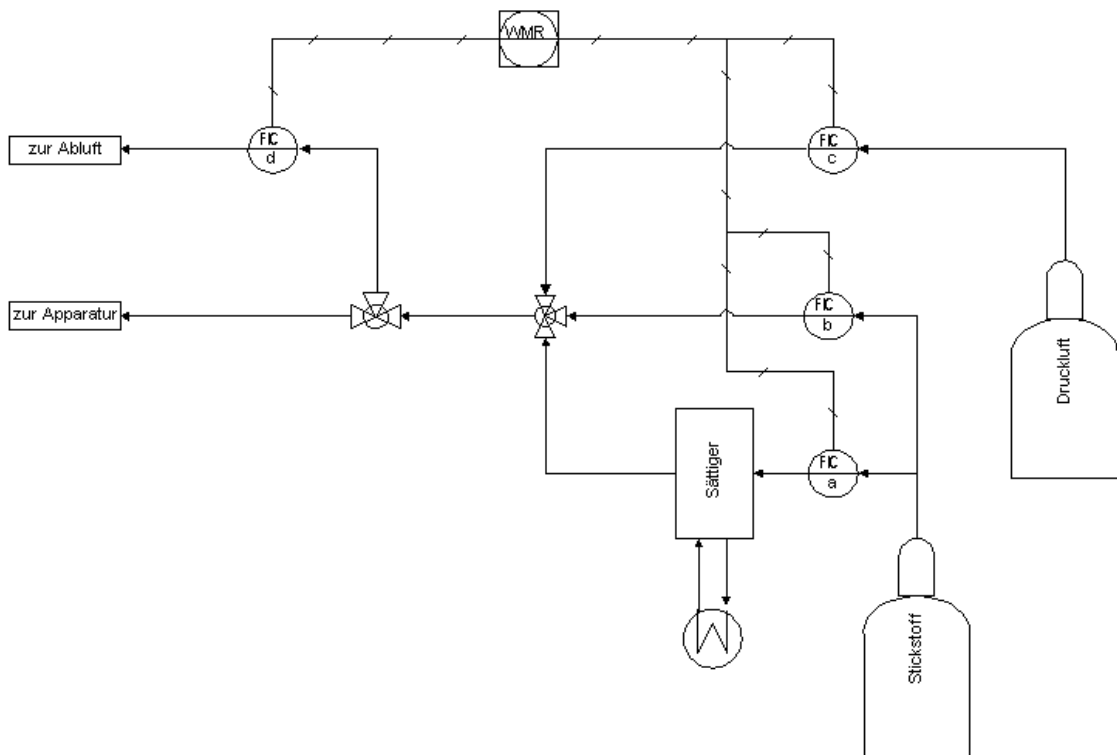


Abb. 4.3: Prinzipskizze der Gasversorgung der aufgebauten Apparatur

Zur Regulierung und Erfassung des Volumenstromes der Gase werden Mass Flow Controller (MFC) genutzt. Es wird sauerstofffreier Stickstoff benötigt, der aus einer Gasflasche entnommen wird. Dieser wird über MFC1 zum Sättiger geführt. Als Sättiger wird ein Doppelmantelglasgefäß verwendet, welches mit Hilfe eines Kryostaten auf eine gewünschte Temperatur eingestellt werden kann. Der als Edukt einzusetzende Kohlenwasserstoff befindet sich im Innenraum des Sättigers und hat demzufolge die Temperatur der Kühlflüssigkeit. Der Stickstoffstrom wird von unten durch den Kohlenwasserstoff gedrückt und dabei mit diesem, entsprechend der Temperatur und den Druckverhältnissen, gesättigt. Nach dem Sättiger wird dem Gasstrom ein weiterer Stickstoffstrom, der über MFC2 geregelt wird, zugemischt. Dieser Gasstrom dient der Verdünnung des mit dem umzusetzenden Kohlenwasserstoff gesättigten Stickstoffstroms. MFC3 regelt den Luftstrom, mit dessen Hilfe der Sauerstoff, der als Oxidationsmittel während der Reaktion benötigt wird, zur Reaktionsmischung gegeben werden kann. Auch dieser Gasstrom wird mit den beiden Stickstoffströmen gemischt. Um unterschiedliche Raumgeschwindigkeiten in den Reaktoren einstellen zu können ohne das eingestellte Mischungsverhältnis der Gase verändern zu müssen, wird noch ein

Split benötigt, der es ermöglicht, einen Teil der Reaktionsgase vor den Reaktoren zur Abluft zu geben. Dieser wird über MFC4 geregelt. Der fertig gemischte und vom Volumenstrom her angepasste Gasstrom kann nun entweder zum parallelisierten Mehrfachreaktorsystem oder zum Einzelreaktor geführt werden. Da im Mehrfachreaktorsystem alle Reaktoren gleichzeitig und permanent vom Eduktgasstrom angeströmt werden sollen, muss der Gasstrom auf die einzelnen Reaktoren aufgeteilt werden. Das Gasverteilungssystem besteht aus einem Rohr, von dem 24 Gasleitungen zu den Eingängen der einzelnen Quarzglasreaktoren, die in einer eigens konstruierten Reaktoraufhängung befestigt sind, abgehen. Diese Leitungen sind durch Kupferrohre mit 6 mm Außendurchmesser realisiert. Die Reaktoren werden von unten nach oben durchströmt. Der Übergang zwischen dem Quarzglas des Reaktors und dem Metall des Rohres wurde über Quetschringdichtungen sichergestellt.

Damit alle Reaktoren ohne zusätzlichen Regelaufwand vom gleichen Volumenstrom durchströmt werden, war dafür zu sorgen, dass der Druckverlust vom Gasverteilungssystem über den Reaktor bis hin zum Reaktorausgang bei allen Reaktoren gleich ist. Da unterschiedliche Druckverluste über den einzelnen Katalysatorschichten zu erwarten waren, sollten Kapillaren am Reaktorausgang für einen deutlich größeren Druckverlust, als ihn die Katalysatorschüttungen verursachen, sorgen. Diese Kapillaren waren aus Glas und in das Übergangsstück zwischen Reaktorausgang und Kugelschliffkern eingebaut. Leider stellte sich heraus, dass sich die Kapillaren nicht gleichmäßig genug fertigen ließen. Die Druckverluste zwischen den einzelnen Reaktoren schwankten zu sehr, so dass es zur Ausbildung von unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten in den einzelnen Reaktoren kam. Demzufolge wurde am Reaktoreingang, am Übergangsstück zwischen Kupferrohr und Quarzglas, ein 1 mm starkes Metallplättchen eingelötet. In dieses wurde ein Loch von 0,2 mm Durchmesser gebohrt. Durch diese Vorgehensweise konnte ein gleichmäßiger Strom durch die einzelnen Reaktoren erreicht werden. Die verbliebenen geringen Abweichungen lassen sich durch Ungleichmäßigkeiten beim Bohren, durch unterschiedliche Druckverluste in den Reaktoren besonders an den Fritten, und durch ungleichmäßige Anströmbedingungen an die Reaktoren durch das

Gasverteilungssystem erklären. Der Druckverlust über eine grobkörnige Katalysatorschüttung ist gegenüber diesen Verlusten zu vernachlässigen.

Die Strömungsgeschwindigkeiten in den einzelnen Reaktoren waren durch den Einbau der Kapillaren vergleichbar geworden (siehe auch Kap. 5.1.2). Da es jedoch aufgrund benötigter Rückkopplungen in der Anlagensteuerung (siehe auch Kap. 4.1.7.6) nötig wurde, die Strömungsgeschwindigkeit im beprobten Reaktor zu bestimmen, konnten bei dieser Gelegenheit die geringen Schwankungen zwischen den Strömungsgeschwindigkeit der einzelnen Reaktoren erfasst werden und in die Auswertung der gemessenen katalytischen Aktivität der Materialien einbezogen werden.

4.1.4 Die Reaktorordnung

Die aufzubauende Laborversuchsanordnung sollte 24 Reaktoren enthalten, die während der Messung permanent vom Eduktgas durchströmt werden. Dazu wurden 24 Reaktoren nach Kap. 4.1.2 hergestellt, eine Reaktoraufhängung konzipiert und angefertigt und die Gasversorgung der einzelnen Reaktoren sichergestellt. Die Reaktoraufhängung hat eine rechteckige Grundfläche. Darin sind Bohrungen eingearbeitet, in welchen die Reaktoren fixiert werden können. Die Reaktoren werden demnach in 6 Reihen und 4 Spalten in der Aufhängung befestigt.

Während der Untersuchungen zur ODH von 2-Propanol wurde der Parallelisierungsgrad der Anlage schrittweise erhöht. In einem ersten Schritt wurden 2 Reaktoren parallel betrieben, dann 6, anschließend 9. In der bis zum Abschluss der Arbeit verwendeten Ausbaustufe wurden Materialien in 17 parallel betriebenen Reaktoren untersucht.

Da die Reaktoren nach oben hin offen gestaltet sind, musste eine Abzugseinrichtung konzipiert werden, die das Absaugen der aus den Reaktoren austretenden Gasströme erlaubt ohne das Positioniersystem, welches die Probenahme ermöglicht, zu behindern. Dazu wurde ein nach unten offener Metallblechquader hergestellt, welcher über das Positioniersystem gestülpt wird und auf der Reaktoraufhängung dicht aufliegt. In diesen Quader wurden Sichtfenster, welche mit Plexiglas verschlossen wurden, eingebracht. Außerdem wurden Öffnungen für Strom- und Steuerkabel des Positioniersystems sowie Gasanschlüsse für die Leitung der Gasproben zum Analysensystem angebracht. Der

Metallkasten wurde über einen Schlauch mit der Abzugsvorrichtung des Raumes verbunden. Deshalb herrschte unterhalb des Kastens ein leichter Unterdruck, welcher ein Austreten der Gase, die aus den Reaktoren stammen, verhindert.

Die Laborversuchsordnung sollte neben dem parallelen Testen von Katalysatoren auch das genauere Testen eines einzelnen Katalysators erlauben. Dazu wurde in die Apparatur ein einzelner Reaktor mit einem Innendurchmesser von 18 mm integriert. Die Heizung dieses Reaktors wurde auch über eine Heizdrahtwicklung mit Zetex[®]-Bandisolierung ermöglicht. Es kann entweder dieser Reaktor oder die Mehrfachreaktoranordnung vom Gasversorgungssystem mit Eduktgas versorgt werden. In diesem Reaktor kann, im Gegensatz zu den nach oben offenen Reaktoren der Mehrfachreaktoranordnung ein moderater Überdruck von ca. 1,5 bar aufgebaut werden. Der Reaktor wird außer zur genaueren Testung einzelner Katalysatoren auch zum Kalibrieren des Analysensystems benötigt. Außerdem kann der Eduktgasstrom während einer Messung mit dem Mehrfachreaktorsystem kurzzeitig über diesen Reaktor umgeleitet werden, um die Eduktgaszusammensetzung mit Hilfe des Analysensystems zu überprüfen.

4.1.5 Aufbau des Positioniersystems

Für die Gasprobennahme von den Reaktorausgängen wurde ein Positioniersystem benötigt. Da kommerzielle Systeme bis auf weiteres nicht preiswert zu erhalten waren, wurde ein eigenes entworfen und aufgebaut. Dieses System stellt eine gasdichte Verbindung zwischen der Kugelschliffkugel des Reaktorausgangs und der Kugelschliffschale der Gasleitung zum Analysensystem her. Damit wird das Produktgas, welches den angesteuerten Reaktor verlässt, zum Analysensystem geleitet. Alle anderen Reaktorausgänge bleiben offen und werden weiter permanent vom Eduktgasstrom durchströmt, was ein gleichmäßiges Alterungsverhalten der untersuchten Katalysatoren ermöglicht. Eine nichtmaßstabgetreue Prinzipskizze der Einheit ist in Abb. 4.4 dargestellt.

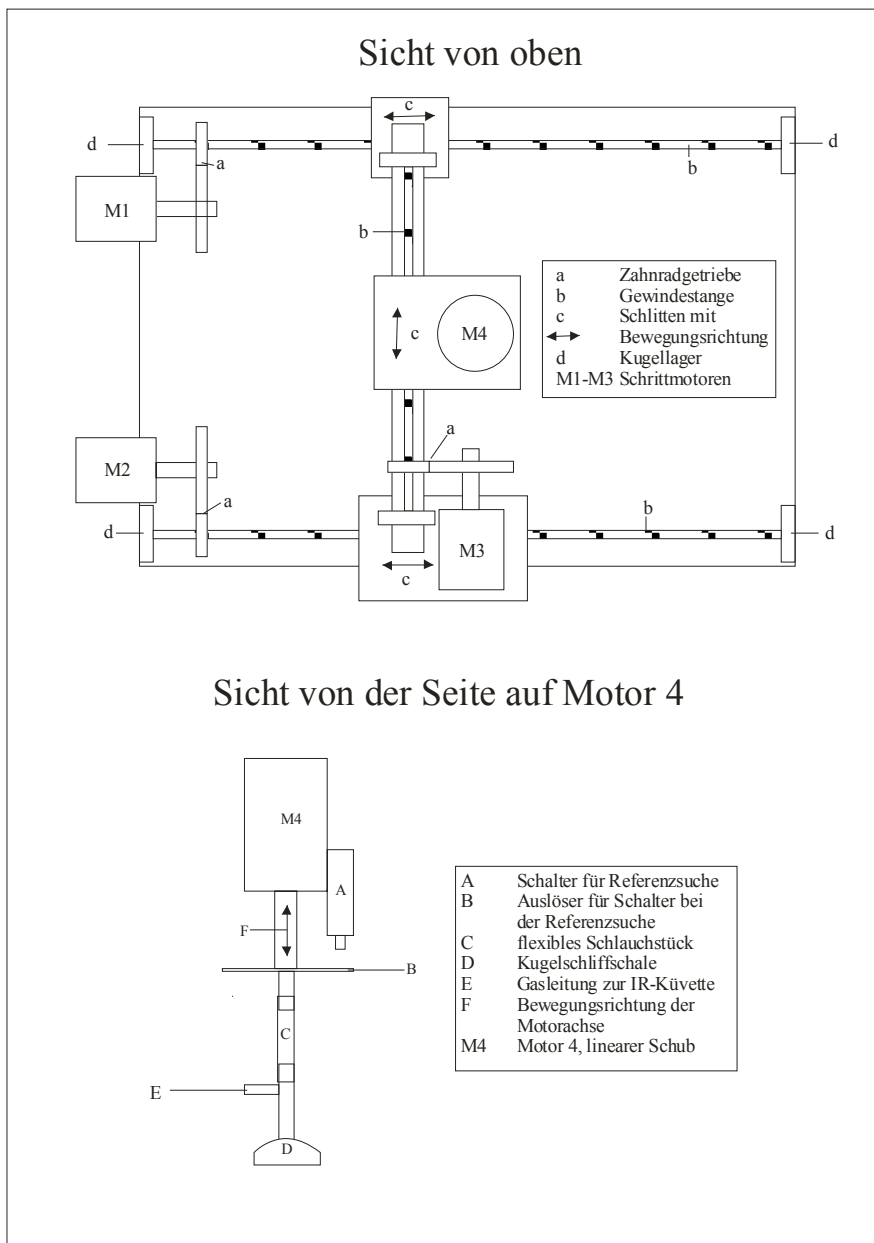


Abb. 4.4: Prinzipskizze des Positioniersystems

In Abb. 4.4 ist zu erkennen, dass, um eine punktgenaue Ansteuerung in x-, y- und z-Richtung zu ermöglichen, 4 Schrittmotoren benötigt werden. Die Motoren 1 und 2 treiben jeweils über ein Zahnradgetriebe parallel geführte Gewindestangen an. Von diesen Stangen wird ein Schlitten geführt, welcher durch die synchronen Drehungen der Motoren in x-Richtung verschoben wird. Auf diesem Schlitten ist Motor 3 so befestigt, dass er über ein weiteres Zahnradgetriebe eine Gewindestange antreibt, die senkrecht zu den anderen beiden steht. Auf dieser Stange ist ein kleinerer Schlitten angebracht, auf

dem Motor 4 befestigt ist. Somit kann dieser Motor sowohl in x- als auch in y-Richtung bewegt werden. Motor 4 ist ein Schrittmotor mit linearem Vorschub. Demzufolge dreht sich seine Motorachse nicht, sondern fährt bei Aktivierung des Motors ein und aus. Damit wird eine Bewegung in z-Richtung realisiert. An der Achse ist eine Schlaucholive angebracht, über die ein Stück flexibler Schlauch geschoben ist. Dieser stellt das Verbindungsstück zum Glasteil dar, welches mit einer Kugelschleifschale die gasdichte Verbindung zum Reaktorausgang herstellt. Das aus dem Reaktor austretende Gas wird über eine Schlauch- und beheizbare Rohrleitung zum Analysensystem geführt.

Da das sich bewegende Positioniersystem Flexibilität der Gasleitung erfordert, musste das erste Stück der Gasverbindung zum Analysensystem über Polyethylenschläuche realisiert werden. Es stellte sich heraus, dass das Schlauchmaterial mit den Edukten und Produkten im Gasstrom in Wechselwirkung tritt und damit eine Verlängerung der Zeit bis zum vollständigen Gasaustausch in der IR-Küvette bewirkt (siehe auch Kap. 5.1.1). Dem wurde mit zwei Methoden begegnet. Zum einen wurde die Schlauchleitung so kurz wie möglich gestaltet, der Rest des Leitungssystems wurde mit Edelstahlrohren realisiert, zum anderen wurde, da ein direktes Beheizen des Schlauchs aufgrund der geforderten Flexibilität nicht möglich war, der gesamte Luftraum unter der Abzugshaube beheizt.

Die Bewegungen des Positioniersystems werden von Schrittmotoren initiiert. Diese Motoren eignen sich besonders zur punktgenauen Ansteuerung von Positionen. Jede Drehung der Motorenachse um 360° ist in 200 Schritte unterteilt, d. h. ein Schritt entspricht einer $1,8^\circ$ -Drehung der Motorachse. Der Motor lässt sich über eine entsprechende Steuereinheit und mit Hilfe einer selbst entwickelten Software auf jeden Schritt genau ansteuern. Drei der Motoren sind über ein Zahnradgetriebe mit einer Gewindestange verbunden, so dass die Gewindestange bei einer Umdrehung der Motorachse einmal gedreht wird. Auf der Gewindeachse befindet sich der Schlitten, der bewegt werden soll. Der Schlitten erfährt bei einer Umdrehung der Gewindestange einen Vorschub von einem Millimeter. Demzufolge beträgt die theoretische Auflösung der Schlittenbewegung sowohl in x- als auch in y-Richtung $0,005\text{ mm}$ (1 mm Längsbewegung/200 Schritte). Allerdings ließ sich aus mechanischen Gründen ein

gewisses Spiel an den Achsen nicht vermeiden. Ein Foto des Positioniersystems ist in Abb. 4.5 zu sehen.

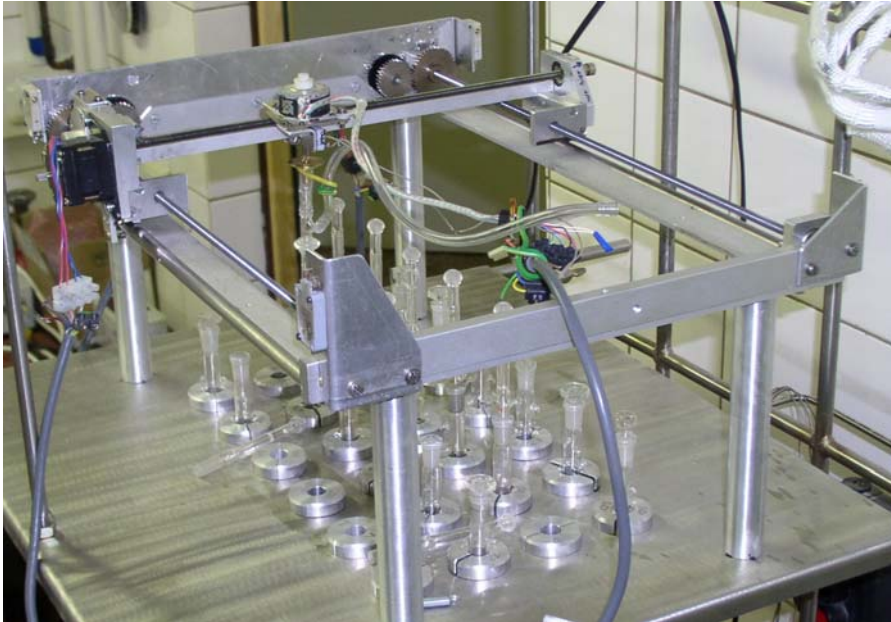


Abb. 4.5: Foto des zur Probenahme verwendeten x,y,z-Positioniersystems

4.1.6 Das Analysensystem

Für ein High-throughput-Verfahren erscheint die Anwendung zeitaufwändiger GC-Messungen zur Ermittlung der Konzentrationen der unumgesetzten Edukte und Produkte im Produktgasstrom nicht sinnvoll. Deshalb sollten zur Bestimmung der Konzentrationen im Gasstrom deutlich schneller zu realisierende Gasphasen-FT-IR-Messungen erfolgen. Dazu wurde eine beheizbare IR-Gaszelle der Firma Auxiom Analytical Incorporated mit einer Weglänge von 0,5 m und einem Volumen von 25 mL in ein FT-IR-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer integriert. Die vergrößerte Weglänge von 0,5 m dient der Erhöhung der Empfindlichkeit des Verfahrens. Somit konnten geringere Konzentrationen von Stoffen in der Gasphase nachgewiesen werden. Das geringe Volumen von 25 mL der Zelle dient dem schnellen Gasaustausch und damit der Verkürzung der Gesamtmessdauer. Die Auswertung der aufgenommenen FT-IR-Spektren sollte offline mit Hilfe chemometrischer Rechenmethoden erfolgen.

Die FT-IR-Messeinrichtung wurde über beheizbare Rohre in die aufgebaute Laborversuchsanordnung integriert. Die Heizung der Gasleitungsrohre und der IR-Zelle

wird vorgenommen, um ein Auskondensieren schwerer flüchtiger Produkte, z.B. von Wasser, aus dem Gasstrom zu vermeiden. Solche Kondensate würden die Messergebnisse verfälschen und könnten die Gaszelle schädigen.

Der IR-Gaszelle ist ein Splitventil so nachgeschaltet, dass die Möglichkeit besteht, einen Teil des analysierten Gases durch die Probenschleife eines Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (GC-WLD) zu leiten. Der Rest des Gasstroms wird in die Abluft gegeben. Auch die Leitungen zum GC-WLD sind geheizt, um ein Auskondensieren von Produkten zu vermeiden. Der GC-WLD (GC 6850, Agilent) wird ausschließlich für Kalibrationsmessungen genutzt, im Routinebetrieb der Apparatur unter Verwendung des Mehrfachreaktorsystems ist sein Einsatz nicht vorgesehen. Es wird eine PoraPlot-Q-Säule mit einer Länge von 30 m verwendet. Die Probenschleife hat ein Volumen von 250 μL .

4.1.7 Automatisierung

Die Anlagensteuerung wird über einen Personal Computer (PC) mit einem in der Programmiersprache HP-Vee 5.0 selbst entwickelten Programm vorgenommen. Dieses steuert die Schrittmotoren des Positioniersystems, nimmt Temperaturmessungen an den einzelnen Reaktoren vor, misst die Strömungsgeschwindigkeit in den einzelnen Reaktoren, gibt neue Sollwerte an den Regler aus, der die Temperatur der Reaktoren einstellt, und kontrolliert das Programm, welches FT-IR-Spektren des Inhalts der IR-Gasküvette aufnimmt. Die Aufnahme von Temperatur-Umsatz-Selektivitätskurven erfolgt mit Hilfe des entwickelten Programms vollautomatisch. Es übernimmt die Ansteuerung der benötigten peripheren Geräte über RS-232-Schnittstellen.

4.1.7.1 Steuerung des Positioniersystems

Die Steuerung der Schrittmotoren wird durch die externe Schrittmotorsteuerkarte Quadpack von Trinamic übernommen, um den regelnden PC zu entlasten. Der Computer überträgt über eine RS-232-Verbindung nur die neuen Positionen, die die Schrittmotoren anfahren sollen, an die Steuereinheit. Die restlichen notwendigen Parameter, wie Beschleunigung, Drehgeschwindigkeit usw. ermittelt die Steuereinheit selbständig und steuert die einzelnen Schrittmotoren entsprechend an. Das Schrittmotorsteuermodul ist in der Lage, vier Schrittmotoren simultan zu steuern. Im

Lieferumfang des Moduls war eine Beispielsoftware enthalten, die alle Befehle, die über den Computer an die Einheit übermittelt werden können, in einem Hexadezimalcode verschlüsselt darstellt. Mit Hilfe dieser Software war die Ansteuerung der Motoren lösbar. Dazu wurde ein Programm in HP-Vee geschrieben, welches exakt dieselben Hexadezimalcodes an die RS-232-Schnittstelle und damit an die Steuerkarte weitergab, wie es das mitgelieferte Programm tat. Nachdem das Problem der Ansteuerung der Einheit und somit der Motoren über den Computer gelöst war, konnte ein Programm entwickelt werden, das die Steuerung des gesamten Positioniersystems übernimmt. Die vereinfachte Funktionsweise des Programms ist in Abb. 4.6 dargestellt.

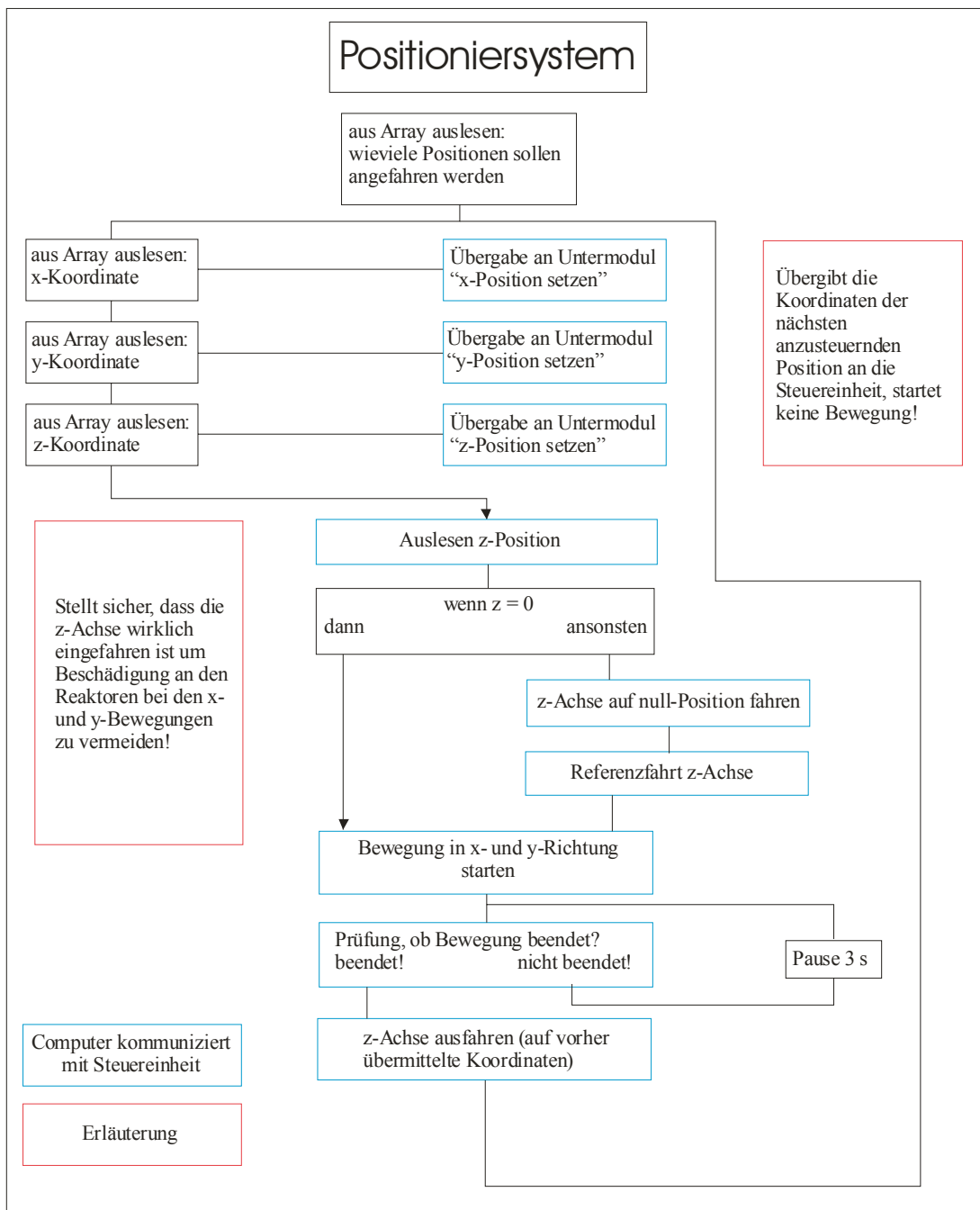


Abb. 4.6: Funktionsprinzip des Unterprogramms „Position anfahren“ zur Schrittmotoransteuerung

Es besteht die Möglichkeit, die Positionen der Reaktoren, die an der Messung beteiligt sind, neu in Form der x-, y-, und z-Koordinaten einzugeben oder aus einer *.txt-Datei zu laden. Die Koordinaten der Positionen werden zu einem Array zusammengefasst. Dieses Array wird an die Unterfunktion „Positioniersystem“ (Abb. 4.6) übergeben. Dort werden die Koordinaten der ersten anzufahrenden Position aus dem Array gelesen und

mit Hilfe der Unterfunktionen „x-Position setzen“, „y-Position setzen“ und „z-Position setzen“ an das Schrittmotorsteuermodul übergeben. Dann prüft das Programm, ob die z-Achse eingefahren ist und fährt sie andernfalls ein. Dieser Schritt ist wichtig, weil es ansonsten beim Start der Bewegung in x- und y-Richtung zu Beschädigungen an den Reaktoren kommen könnte. Ist die z-Achse eingefahren, startet die Bewegung in x- und y-Richtung. Das Programm überprüft permanent, ob die gewünschte Position erreicht wurde. Ist dies der Fall, wird die z-Achse ausgefahren. Damit wird eine dichte Verbindung zwischen der Gasleitung zur IR-Gasküvette und einem Reaktorausgang hergestellt. Alle weiteren Reaktorausgänge werden nach dem gleichen Prinzip angefahren.

4.1.7.2 Steuerung des Temperaturreglers

Es wurde ein Temperaturregler benötigt, um die Temperatur eines ausgewählten Reaktors auf einen gewünschten Sollwert einzustellen. Alle anderen an der Messung beteiligten Reaktoren folgen der Temperatur des geregelten Reaktors aufgrund der elektrischen Schaltung zwischen den Reaktoren mit nur geringen Abweichungen.

Ursprünglich war es geplant, einen Temperaturregler von Eurotherm für die Regelung der Temperaturen der einzelnen Reaktoren einzusetzen. Leider erwies sich die Eingliederung der Steuerungssoftware des Reglers in das HP-Vee-Programm, welches die Anlage steuert, als schwierig. Zum einen erforderte das Steuerungsprogramm „i-Tools“ des Eurothermreglers, welches während der Ansteuerung permanent geöffnet sein musste, extrem viele Rechnerressourcen. Dies führte im Laufe der HP-Vee-Programmausführung häufig zu Fehlermeldungen und Programmabstürzen. Zum anderen wurde zur Kommunikation zwischen i-Tools und dem HP-Vee-Programm eine DDE-Verbindung benötigt. Da die FT-IR-Software während der Messung auch eine DDE-Verbindung zwischen einzelnen Programmteilen aufbaut, kommt es zu Fehlermeldungen wenn die DDE-Verbindung zur Reglersoftware bereits besteht. Um einen reibungsfreien Ablauf des Gesamtprogramms zur Anlagensteuerung zu ermöglichen, musste nach anderen Möglichkeiten zur Ansteuerung des Temperaturreglers gesucht werden.

Es konnte ein Programm zur Ansteuerung eines Horst HT-MC 1 Temperaturreglers mit serieller Schnittstelle direkt in HP-Vee geschrieben werden. Mit diesem Programm ist es möglich, den Istwert und den Sollwert aus dem Regler auszulesen und den Sollwert zu verändern. Das Programm konnte als externes Unterprogramm in die Anlagensteuerung eingebaut werden [69].

4.1.7.3 Steuerung des elektronischen Massendurchflussmessers

In die Apparatur musste ein Massendurchflussmesser integriert werden, der die Strömungsgeschwindigkeiten in den einzelnen Reaktoren zum Zeitpunkt der FT-IR-Messung erfasst und damit Aussagen zur Raumgeschwindigkeit im Reaktor ermöglicht. Der Durchflussmesser wurde stromabwärts nach der IR-Gasküvette geschaltet. Demzufolge durchströmt der gesamte Gasstrom, der den zu analysierenden Reaktor verlässt, den Massendurchflussmesser. Es ist also auch möglich, mit Hilfe dieses Durchflussmessers Undichtigkeiten im Gasleitungssystem zu den Analysegeräten zu detektieren.

Um den Massendurchflussmesser in die Anlagensteuerung zu integrieren, musste ein Programm zum Auslesen des aktuellen Wertes der Strömungsgeschwindigkeit entwickelt werden. Dieses Programm wurde in HP-Vee erstellt und anschließend als Unterprogramm in das Programm zur Anlagensteuerung integriert. Es ermöglicht die Ansteuerung des Gerätes über eine RS-232-Schnittstelle, schaltet bei Bedarf den Massendurchflussmesser ein und liest den aktuellen Wert der Strömungsgeschwindigkeit in cm^3/min aus.

4.1.7.4 Steuerung der Temperatúrausleseeinheit NuDAM-6018

Da es beim Aufbau der Apparatur auch nach mehrfachen Optimierungsversuchen nicht gelungen ist, die Temperaturabweichungen zwischen den einzelnen geheizten Reaktoren des Mehrfachreaktorsystems auf unter ± 15 K bei einer Solltemperatur von 400 °C zu verringern, wurde die Entscheidung getroffen, die Temperatur jedes Reaktors, der an der Messung beteiligt ist, an der Außenseite zu messen und die gemessene Temperatur als Istwert bei der Auswertung der katalytischen Eigenschaften des zu untersuchenden Materials zu verwenden (siehe Kap. 4.1.1). Die Temperatúrausleseeinheit NuDAM-6018 wurde verwendet, um die benötigte Anzahl

von Thermoelementen auslesen zu können und die ermittelten Temperaturen an das HP-Vee-Programm zur Anlagensteuerung weiterzugeben. An ein NuDAM-6018-Modul können bis zu 8 Thermoelemente angeschlossen werden, demzufolge sind, um 24 Thermoelemente an den Außenseiten der Reaktoren auslesen zu können, drei Module notwendig. Um die NuDAM-6018-Module mit Hilfe einer RS-232-Schnittstelle auslesen zu können, musste ein Schnittstellenumsetzermodule NuDAM 6520 zwischengeschaltet werden.

4.1.7.5 Ansteuerung des FT-IR-Gerätes

Während der Aufnahme der Temperatur-Umsatz-Selektivitätskurven der einzelnen Katalysatoren müssen FT-IR-Aufnahmen des Inhalts der Gasküvette automatisch ausgelöst werden können. Dazu wurde mit Hilfe der Spectrum Procedures Software von Perkin Elmer eine ausführbare *.exe geschrieben, die FT-IR-Messungen unter voreingestellten Bedingungen ausführt. Diese *.exe-Datei wurde vom HP-Vee-Programm zur Anlagensteuerung zur entsprechenden Zeit aufgerufen.

4.1.7.6 Anlagensteuerung

Die unter Kap. 4.1.7.1 bis 4.1.7.5 erläuterten Einzelelemente der Anlagensteuerung mussten in einem umfassenden Programm zusammengestellt werden, um eine fehlerfreie und vollautomatische Betriebsweise der Laborversuchsplanung zu ermöglichen.

Das Programm startet mit der Frage nach den Temperaturschritten, mit denen die Temperatur-Umsatz-Kurven aufgenommen werden sollen. Dazu erfragt es sowohl die Start- und Endtemperatur in °C die mit dem Temperaturregler einzustellen sind als auch die Größe der Temperaturschritte in K. Das Programm wird im Laufe der Messung die Temperatur von der Starttemperatur in den angegebenen Temperaturschritten bis zur Endtemperatur erhöhen. Bei jedem einzelnen Temperaturschritt werden die Reaktoren angefahren und Messungen durchgeführt.

Danach wird erfragt, ob das Programm eine bestimmte Zeit pausieren soll, bevor es die erste Messung startet. Einige Katalysatoren zeigen bei Raumtemperatur ein nicht unerhebliches Adsorptionsvermögen für den zu untersuchenden Kohlenwasserstoff. Da die ersten Messungen bei Raumtemperatur dazu dienen, die Konzentration des

Kohlenwasserstoffs im Eduktgasstrom zu ermitteln, und sich auf diese Konzentration bei späteren Umsatz- und Selektivitätsermittlungen bezogen wird, ist es wichtig, dass die Oberflächen der Katalysatoren zum Zeitpunkt der ersten Messung schon gesättigt sind. Die Pause kann demzufolge dazu genutzt werden, den Kohlenwasserstoff auf der Oberfläche der Katalysatoren zu adsorbieren.

Eine weitere wichtige Information, die das Programm am Anfang der Messung vom Anwender erhalten muss, ist der eingestellte Volumenstrom durch die einzelnen Reaktoren. Anschließend werden die Positionen der Reaktorausgänge in Form der x-, y-, und z-Koordinaten neu eingegeben oder, wenn vorhanden, aus einer *.txt-Datei geladen. Die erste Position wird, wie unter Kap. 4.1.7.1 beschrieben, vom Positioniersystem angefahren. Ziel ist es dabei, eine gasdichte Verbindung zwischen dem Reaktorausgang und dem Analysensystem, insbesondere der IR-Gaszelle herzustellen. Sobald die z-Achse ausgefahren ist, wird der Gasvolumenstrom, der die Küvette passiert, mit Hilfe des unter 4.1.7.3 beschriebenen Massendurchflussmessers gemessen. Ist der gemessene Gasstrom deutlich geringer als aufgrund der Nutzerangabe am Anfang der Messung angenommen, ist von einer undichten Verbindung am Positioniersystem auszugehen. Dem wirkt das Programm als erstes mit einer Kalibration der z-Achse entgegen. Wird die z-Achse dann erneut ausgefahren, und liegt immer noch keine dichte Verbindung vor, wird die z-Achse um einen Millimeter weiter ausgefahren. Diese Schritte können bis zu dreimal wiederholt werden. Wird danach immer noch eine undichte Verbindung detektiert, obwohl die Position der z-Achse stimmt und 3 mm tiefer liegt als ursprünglich angegeben, ist von einem nicht automatisch zu behebbenden Fehler beim Positionieren der Kugelschliffe auszugehen. In diesem Fall wird die Messung für diesen Reaktor in diesem Durchlauf gestoppt und der nächste Reaktor wird angefahren. Gelingt es dagegen mit Hilfe dieser Vorgehensweise eine dichte Verbindung herzustellen, wird die neue z-Achsen-Position für die nächsten Durchläufe gespeichert und der Anwender wird durch einen Eintrag in der Datei „z-Achse.txt“ über die neue Position informiert, damit er vor einem eventuellen Neustart der Messung die Position korrigieren kann.

Können drei Reaktoren hintereinander nicht angefahren werden ist von einem kapitalen Fehler auszugehen. Die Messung wird komplett abgebrochen, der Temperaturregler

heruntergefahren und auf eine Fehlerbehebung durch den Anwender gewartet. Diese Routine, die glücklicherweise nur zweimal während der Messungen Anwendung fand, dient dem Einsparen von Energieressourcen und der Betriebsicherheit der Anlage im unbeaufsichtigten Betrieb.

Wird eine gasdichte Verbindung durch das Positioniersystem hergestellt und mit Hilfe des Massendurchflussmessers auch nachgewiesen, wird 180 s gewartet (siehe auch Kap. 5.1.1) um ein vollständiges Spülen der IR-Küvette mit dem Gas des zu vermessenden Reaktors zu gewährleisten. Nach Ablauf der 180 s wird die aktuelle Temperatur am Reaktor auf Höhe des Katalysatorbetts nach Kap. 4.1.7.4 ermittelt. Dann wird die FT-IR-Messung nach Kap. 4.1.7.5 initiiert. Nachdem die Messung gestartet wurde, wird der nächste Reaktorausgang vom Positioniersystem angefahren. Ist der letzte Reaktor analysiert, wird wieder der erste Reaktor vom Positioniersystem angesteuert.

Bei jedem eingestellten Temperaturschritt wird jeder Reaktor in drei Durchläufen angefahren und das Produktspektrum analysiert, um die statistische Sicherheit der Messung über eine Mittelwertbildung erhöhen zu können. Wird der erste Reaktor bei einer Temperatur zum vierten Mal erreicht, erhöht das Programm den Sollwert des Temperaturreglers um den eingangs eingegebenen Temperaturwert. Nun wird den Katalysatoren 30 min Zeit gegeben, ein neues Adsorptionsgleichgewicht bei der eingestellten Temperatur zu erreichen. Danach wird die oben beschriebene Messprozedur erneut gestartet. Beim Erhöhen des Sollwertes des Temperaturreglers wird geprüft, ob die anfangs eingegebene Endtemperatur überschritten wird. Ist dies der Fall, wird die Messung beendet und die Apparatur heruntergefahren.

Während der Messung speichert das HP-Vee-Programm sowohl die aufgenommenen FT-IR-Spektren als auch die dazugehörigen Reaktionsparameter wie Reaktortemperatur und Strömungsgeschwindigkeit.

4.1.8 Überblick über die aufgebaute Laborversuchsanordnung

Wie gezeigt wurde, besteht die aufgebaute Apparatur zum parallelen Testen von heterogenen Katalysatoren aus einer Gasversorgungseinrichtung (siehe auch Kap. 4.1.3), den heizbaren Reaktoren, dem einzelnen Reaktor für genauere Messungen und zu Kalibrationszwecken, dem Positioniersystem zur Probennahme und dem

Analysensystem, bestehend aus einem FT-IR-Gerät und einem GC-WLD. Außerdem wurde ein Massendurchflussmesser, Temperaturmessmodule und ein Temperaturregler in die Anlage integriert. Abb. 4.7 stellt eine Prinzipskizze der aufgebauten Apparatur dar, während Abb. 4.8 ein Foto in Gesamtansicht zeigt.

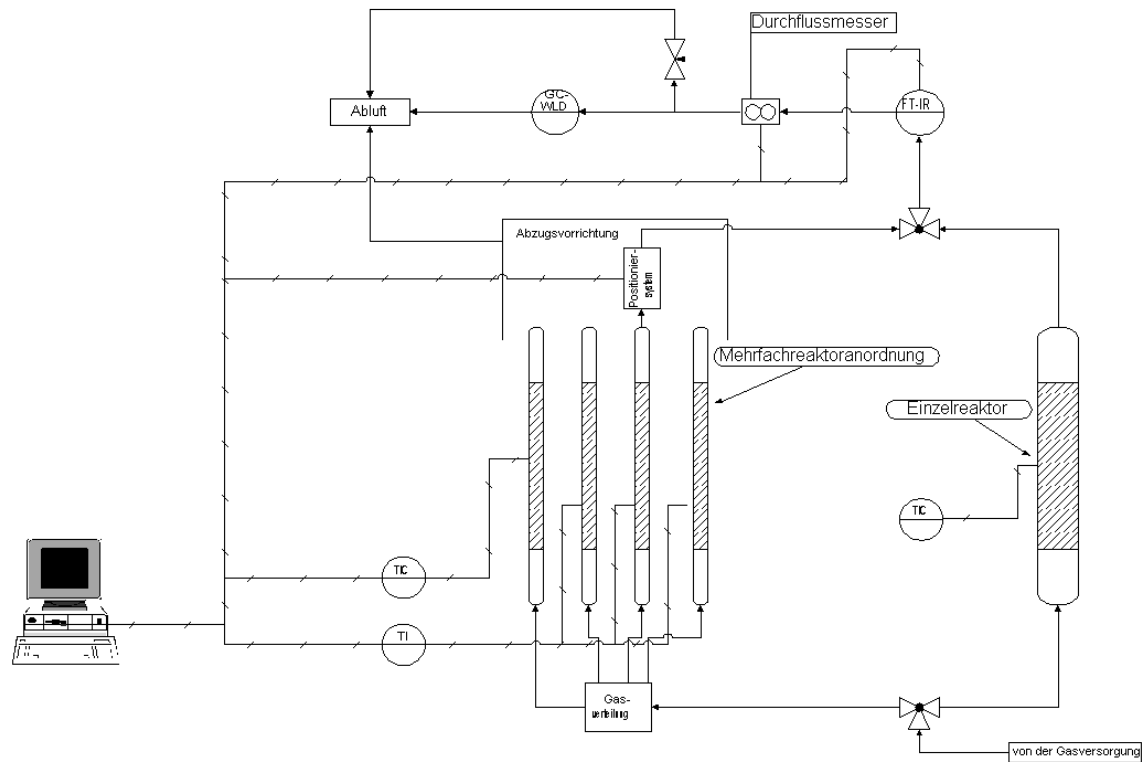


Abb. 4.7: Prinzipskizze der Apparatur



Abb. 4.8: Gesamtansicht der Apparatur

4.1.9 Entwicklung eines Programms zur Übertragung der Daten aus der IR-Software an MS Excel®

Nach Beendigung der Kalibration des IR-Gerätes auf die einzelnen Produkte und Edukte können mit Hilfe von FT-IR-Messungen und der GRAMS/AI-Software die Konzentrationen der Stoffe in den Gasmischungen ermittelt werden. Dabei werden die bei einem Messdurchgang aufgenommenen Spektren von der Software eingelesen, die Konzentrationen der Stoffe errechnet und in einem Report gespeichert. Dieser Report liegt dann als *.txt-Datei auf der Festplatte vor.

Diese Datei enthält viele Daten, die nicht primär mit den wichtigen Konzentrationsdaten in Verbindung stehen und ist damit sehr unübersichtlich. Die Auswertung der Datei von Hand ist sehr zeitaufwändig. Es bot sich also an, ein Programm zu entwickeln, welches in der Lage ist, die benötigten Daten aus dem Reportfile auszulesen und an MS Excel® zu übertragen. Die Entwicklung des Programms wurde mit der graphischen Programmiersprache HP-Vee 5.0 durchgeführt.

Das Programm wurde so konzipiert, dass es die Konzentrationen, die mit den einzelnen Rechenmethoden ermittelt wurden aus dem Report ausliest, ordnet, mittelt und dann an Excel überträgt. Außerdem wertet das Programm die *.dat-Datei aus, die das HP-Vee-Programm zur Anlagensteuerung erstellt hat. In dieser Datei sind die gemessenen Temperaturen der einzelnen Reaktoren sowie die Strömungsgeschwindigkeiten in den Reaktoren zum Zeitpunkt jeder FT-IR-Messung hinterlegt. Das datenübertragende HP-Vee-Programm liest auch diese Daten aus und überträgt sie in die Exceltabelle. In der Tabelle ist nach dem Datenübertrag in der ersten Spalte der Reaktor eingetragen, dessen Produktgase mit Hilfe des FT-IR-Gerätes analysiert wurden. Die zweite Spalte enthält die Temperatur des entsprechenden Reaktors in °C, die dritte die Strömungsgeschwindigkeit in mL/min. In die vierte Spalte wird der Name des Original-FT-IR-Spektrums übertragen, aus der die Konzentrationsberechnungen stammen. Die Spalten sechs bis zehn werden bei der ODH von 2-Propanol mit den berechneten und über die einzelnen Rechenmethoden gemittelten Konzentrationen der Komponenten 2-Propanol, Aceton, Propen, Kohlendioxid und Wasser jeweils in Vol. % gefüllt. Sind alle Daten übertragen, beginnt das HP-Vee-Programm mit der Sortierung und anschließend mit weiteren Berechnungen. In einem ersten Schritt wird für jeden an der Messung beteiligten Reaktor eine neue Tabelle erstellt. Dann werden die Daten des Reaktors in die zugehörige Tabelle kopiert. Die ersten drei Durchläufe einer Messserie dienen zur Ermittlung der 2-Propanolkonzentration im Eduktgasstrom. Dazu werden die Reaktoren auf Raumtemperatur gehalten und dabei vom Eduktgas durchströmt. Das HP-Vee-Programm mittelt die 2-Propanolkonzentrationen der ersten drei Durchläufe und errechnet daraus den Nullumsatz, auf den sich alle weiteren Umsatzberechnungen beziehen. Es ist darauf zu achten, dass einige Katalysatoren ein beträchtliches Adsorptionsvermögen für 2-Propanol bei Raumtemperatur besitzen. Es muss demzufolge durch eine Vorlaufzeit von 30 min vor der ersten FT-IR-Messung die Sättigung der Katalysatoroberflächen mit 2-Propanol sichergestellt werden, so dass die 2-Propanolkonzentration am Reaktorausgang auch der Konzentration am Reaktoreingang entspricht. Anschließend werden für alle Spektren die jeweiligen Umsätze an 2-Propanol ermittelt. Danach werden aus den Konzentrationsdaten der einzelnen Komponenten die Selektivitäten errechnet.

Sind der Umsatz und die Selektivitäten der einzelnen Produkte bei der jeweiligen Messung berechnet, wird für jeden Reaktor ein Diagramm erstellt, in dem der Umsatz und die Selektivitäten gegen die Temperatur aufgetragen werden. Das Programm kann auch dazu verwendet werden, während einer laufenden Untersuchung von Katalysatoren eine Zwischenübersicht zu erhalten. Die Diagramme können jeweils aktualisiert werden, wenn neue Daten vorliegen. Demzufolge kann man mit Hilfe dieser Rückkopplung verschiedene Reaktionsparameter wie Temperatur oder Sauerstoffkonzentration im Ausgangsgasgemisch während einer laufenden Messung verändern, um den Umsatz oder die Selektivitäten zu optimieren.

4.2 Kalibration der FT-IR-Methode

Die FT-IR-Messungen werden online durchgeführt. Dazu steht eine beheizbare Gasküvette mit einer Weglänge von 0,5 m zur Verfügung. Es wurden Kaliumbromidfenster verwendet. Demzufolge ist die Aufnahme von FT-IR-Spektren in einem Wellenzahlbereich von 400 bis 4000 cm^{-1} sinnvoll möglich. Die Küvette wurde von der Firma Auxiom Analytical Incorporated hergestellt und besitzt ein Volumen von 25 mL. Dabei ist sie so konstruiert, dass schon bei moderaten Strömungsgeschwindigkeiten eine nahezu ideale Pfropfenströmung ohne Ausbildung von Totvolumina in der Küvette erreicht wird. Dies ermöglicht einen schnellen Gasaustausch, der wichtig für eine zügige Probennahme ist. Die Küvette ist fest im FT-IR-Gerät Paragon 1000 von Perkin Elmer installiert. Die IR-Spektren werden mit Hilfe der GRAMS/AI-Software von ThermoGalactic analysiert. Diese Software bietet komfortable Routinen, um aus einem Satz von Kalibrationsspektren mit Hilfe der in Kap. 3.5 erläuterten Modelle Kalibrationsgleichungen zu errechnen. Wie dort auch dargelegt wurde, eignen sich die PLS-Methoden besonders, um robuste Kalibrationen zu erstellen. Die benötigte Rechnerleistung überfordert einen modernen PC nicht. Demzufolge wird dieses Modell bevorzugt für die Kalibrationen angewendet.

Die Software zur automatischen Aufnahme von FT-IR-Spektren gestattet es, Spektren im Wellenzahlbereich von 450 bis 4000 cm^{-1} aufzunehmen. Demzufolge wurde dieser Spektralbereich für die nachfolgenden Kalibrationen angewendet. Tab. 4.1 stellt die

wichtigsten Parameter der Kalibrationen für die einzelnen Edukte, die auch in den nachfolgenden Kapiteln erläutert werden, heraus.

Tab. 4.1: Kalibrationsparameter der FT-IR-Kalibration für die einzelnen Edukte

Edukt	2-Propanol	2-Butanol	Cyclohexan
Messbereich in cm^{-1}	4000-450	4000-450	4000-450
Auflösung in cm^{-1}	8	1	2
Angewendete chemometrische Methoden	PCR, PLS-1, PLS-2	PLS-1, PLS-2	PLS-1, PLS-2

4.2.1.1 Kalibration auf das Edukt 2-Propanol

Bei der oxidativen Dehydrierung (ODH) von 2-Propanol an Katalysatoren in der Gasphase sind folgende Produkte zu erwarten: Aceton, Propen und Diisopropylether als Selektivoxidations- bzw. Dehydratisierungsprodukte sowie Kohlendioxid und Wasser als Totaloxidationsprodukte. Bei Vorversuchen im Rahmen von [70] stellte sich jedoch heraus, dass Diisopropylether als Produkt bei den verwendeten Katalysatoren und Reaktionsbedingungen vernachlässigt werden kann. Um demzufolge alle Konzentrationen der relevanten Produkte und erfassbaren Edukte ermitteln zu können, musste eine Kalibration für die Stoffe 2-Propanol, Aceton, Propen, Wasser und Kohlendioxid erstellt werden.

In einem ersten Schritt wurden die reinen Substanzen mit Hilfe der Gasversorgungseinrichtung der aufgebauten Laborversuchsanordnung in die Gasphase überführt und unterschiedliche aber bekannte Konzentrationen im Stickstoffträgersgasstrom eingestellt. Diese Gasmischungen wurden in die IR-Gaszelle geleitet und dort im Wellenzahlbereich von 450 bis 4000 cm^{-1} und mit einer Auflösung von 8 cm^{-1} vermessen. Mit Hilfe der hergestellten Gasmischungen der Einzelsubstanzen wurde auch der online geschaltete GC-WLD kalibriert und die notwendigen Responsefaktoren ermittelt.

Wie bei jedem Analysenverfahren ist auch bei der Kalibration für die chemometrische Auswertung der FT-IR-Spektren darauf zu achten, dass Kalibrationsspektren von Mischungen, die eine ähnliche Zusammensetzung wie die später zu analysierenden Proben aufweisen, in die Kalibration einfließen. Das heißt für die Kalibration, dass Gasmischungen mit bekannten Konzentrationen der Einzelkomponenten hergestellt und

mit Hilfe der FT-IR-Methode analysiert werden müssen. Da für unser Kalibrationsproblem keine Gasmischungen käuflich zu erwerben sind, mussten die Proben selbst erzeugt werden. Dazu wurde ein kommerziell erhältlicher Katalysator (E221, Degussa AG) im Einzelreaktor der aufgebauten Laborversuchsanordnung eingesetzt und die Produktgasmischung bei verschiedenen Reaktionsbedingungen analysiert. Die Konzentrationen der einzelnen Komponenten der Gasmischungen wurden durch die Aufnahme von Gaschromatogrammen am kalibrierten GC-WLD ermittelt, die aufgenommenen FT-IR-Spektren dienten als Kalibrationsspektren.

Sowohl die Erstellung des notwendigen Kalibrationsdatensatzes als auch später die Errechnung der Konzentrationen der Komponenten in den Gasmischungen erfolgte mit dem Programm GRAMS/AI von ThermoGalactic. Im Kalibrationsdatensatz werden die bekannten Konzentrationen der Komponenten der Gasmischungen mit dem jeweiligen Kalibrationsspektrum in Verbindung gebracht. Mit Hilfe der chemometrischen Methoden PCR, PLS-1 und PLS-2 (siehe auch Kap. 3.5) wurden Kalibrationsgleichungen erstellt und mit dem Datensatz abgelegt.

Bei der Berechnung der Konzentrationen der Komponenten in den Proben wird auf die ermittelten Kalibrationsgleichungen zurückgegriffen. Befinden sich mehrere zu analysierende Spektren, z. B. alle Spektren die in einer Messserie aufgenommen wurden, in einem Verzeichnis, können diese in einem Arbeitsgang mit Hilfe der Auswertesoftware analysiert werden. Die Software wendet die Kalibrationsgleichungen auf alle Probenspektren an und speichert die ermittelten Konzentrationsdaten mit dem zugehörigen Namen des Spektrums in einem *.txt-File ab. Dieses File ist sehr unübersichtlich und nur sehr mühsam von Hand auszuwerten. Deshalb wurde ein HP-Vee-Programm erstellt, welches die relevanten Daten aus dem *.txt-File ausliest, aufbereitet und in eine Excel-Tabelle überträgt (siehe auch Kap. 4.1.9).

4.2.1.2 Kalibration auf das Edukt Cyclohexan

Im Rahmen von Vorversuchen wurde ein Katalysator (CuSi 1-Fasern) mit Hilfe des in der Apparatur integrierten Einzelreaktors untersucht. Die Cyclohexankonzentration im Eduktgasstrom betrug dabei 1 Vol. %, die Sauerstoffkonzentration lag ebenfalls bei 1 Vol. %. Der Reaktor mit dem Katalysator wurde auf verschiedene Temperaturen

geheizt, der Produktgasstrom über beheizbare Leitungen zu einer Gasmaus und einer auf -78 °C gekühlten Kühlfalle geleitet. Die aufgefangenen gasförmigen und auskondensierten flüssigen Produkte wurden in ein GC-MS eingespritzt und identifiziert. Dabei zeigten sich verschiedene oxidierte Spezies im Produktgemisch. Demzufolge wurde beschlossen, das FT-IR-Gerät auf mögliche Produkte der selektiven Oxidation von Cyclohexan zu kalibrieren. Da die Produktvielfalt in den Vorversuchen sehr groß war, sollte sich die Kalibration der FT-IR-Analytik nicht auf alle möglichen Produkte erstrecken, sondern nur auf gewünschte Zielprodukte und unerwünschte Nebenprodukte. Die sonstigen Produkte sollten bei der Anwendung der Analysenmethode nicht stören, wenn ihr Einfluss in den Kalibrationsspektren mit erfasst würde. Die für die Kalibration ausgewählten Produkte waren: Cyclohexen, Benzol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Kohlendioxid und Wasser. Außerdem musste die Konzentration des Eduktes Cyclohexan erfasst werden, um den Umsatz berechnen zu können. Zur Kalibration der FT-IR-Analytik wurde analog der Kalibration auf das Edukt 2-Propanol vorgegangen. Es wurde in einem ersten Schritt jede Einzelkomponente im Stickstoffträgergasstrom verdampft, so dass Gasmischungen der Komponente mit unterschiedlichen Konzentrationen im Trägergasstrom entstanden. Diese Gase wurden im FT-IR-Gerät in der IR-Gaszelle in einem Wellenzahlbereich von 450 bis 4000 cm^{-1} vermessen. Als Auflösung kamen dabei 8 cm^{-1} und 2 cm^{-1} zum Einsatz. Parallel dazu wurden die Gasgemische im online GC-WLD analysiert, um eine geeignete GC-Methode zu erstellen und die Responsefaktoren der einzelnen Komponenten zu bestimmen.

Es zeigte sich, dass, wenn alle oben genannten Produkte unter Verwendung der eingebauten Säule aufgetrennt werden sollen, nur GC-Methoden erstellbar sind, die länger als 50 min dauern. Besondere Schwierigkeiten bereitete die Auftrennung der Paare Cyclohexen/Benzol und Cyclohexanol/Cyclohexanon, da in beiden Fällen nahezu gleiche Siedepunkte und Polaritäten der Komponenten zu verzeichnen sind.

Um die IR-Kalibration zu vervollständigen, mussten Gasmischungen der einzelnen Komponenten analysiert werden. Da auch in diesem Fall Kalibrationsgasmischungen nicht kommerziell zugänglich waren, mussten sie selbst hergestellt werden. Dazu wurde Cyclohexan mit einer Konzentration von 1 Vol. % und Sauerstoff mit 1 Vol. % im

Stickstoffträgergasstrom über einen auf 350 °C geheizten Katalysator (PVD-beschichtete Eisenhohlkugel, Kupfer- zu Chromverhältnis 67/33, mittlerer Durchmesser $D_{50}=2,55$ mm) geleitet. Die Produktgasmischungen wurden mit Hilfe des kalibrierten GC-WLD analysiert und die Konzentrationen der gasförmigen Komponenten bestimmt. Leider lagen die Konzentrationen einiger Produkte unter der Nachweisgrenze des GC-WLD, so dass nur die Konzentrationen von Cyclohexan, Wasser und Kohlendioxid bestimmt werden konnten. Die Produktgasmischungen wurden parallel dazu in der IR-Gasküvette analysiert. Die aufgenommenen FT-IR-Spektren dienten als Kalibrationsspektren.

Bei der chemometrischen Kalibration kamen nur die PLS-1- und die PLS-2-Methode zum Einsatz. Das PCR-Modell sollte bei dem komplexen Kalibrationsproblem an seine Grenzen geraten. Die Kalibration wurde anfangs mit einer Auflösung von 8 cm^{-1} durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass bei dieser niedrigen Auflösung die Konzentrationsberechnungen der Komponenten Cyclohexan, Kohlendioxid und Wasser der Produktgasmischungen nicht gelangen. Deshalb wurde die Kalibration mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} wiederholt. Durch die erhöhte Anzahl von Messpunkten ist ein höherer Rechenaufwand zu erwarten. Durch den Einsatz entsprechend leistungsfähiger Rechentechnik konnte der Zeitaufwand eingegrenzt werden.

4.2.1.3 Kalibration auf das Edukt 2-Butanol

Zur Kalibration wurde analog zu den Kalibrationen auf die Edukte 2-Propanol und Cyclohexan vorgegangen. Im ersten Schritt wurden Gasmischungen der einzelnen Produkte und des Eduktes in unterschiedlichen Konzentrationen hergestellt und mit Hilfe der FT-IR-Methode vermessen. Die FT-IR-Spektren wurden in einem Bereich von 4000 bis 450 cm^{-1} und einer Auflösung von 1 cm^{-1} aufgenommen. Mit Hilfe dieser Gasproben erfolgte auch die Erstellung und Kalibration des online GC-WLDs. Im zweiten Schritt erfolgte die Herstellung von Gasmischungen der Produkte und des Eduktes in unterschiedlichen Konzentrationen mit ähnlichen Zusammensetzungen im Vergleich zu den später zu untersuchenden Proben durch Umsetzung des Eduktes an verschiedenen Katalysatormaterialien. Die Konzentrationen der Komponenten in diesen Gasmischungen wurden durch Analysen mit dem kalibrierten GC-WLD bestimmt. Die Mischungen wurden mit der FT-IR-Methode analysiert. Die Kalibrationsgleichungen

wurden mit Hilfe der GRAMS/AI Software aus den aufgenommenen FT-IR-Spektren berechnet. Dabei kamen die chemometrischen Methoden PLS-1 und PLS-2 zum Einsatz.

4.2.1.4 Kalibration des online GC-WLD

Die Kalibration des online GC-WLD erfolgt während der Kalibrationen der FT-IR-Methode auf die einzelnen Edukte. Dabei kam im GC eine PoraPlot-Q-Säule zum Einsatz. Um die Produkte und Edukte der einzelnen ODH-Reaktionen auftrennen zu können, mussten verschiedene Temperaturprogramme erstellt werden. Die relevanten Parameter sind in Tab. 4.2 dargestellt.

Tab. 4.2: Übersicht über Methodenparameter am GC-WLD zur online Analytik der Edukte und Produkte der ODH von 2-Propanol, 2-Butanol und Cyclohexan

GC-Parameter\ Oxidation von:	2-Propanol	2-Butanol	Cyclohexan
Methodenname	Isoprop.m	2Butanol.m	Cyclohe1.m
Temperaturprogramm	Isotherm 160 °C für 7,5 min	Isotherm 160 °C für 2 min, mit 60 K/min auf 220 °C aufheizen, Isotherm 220 °C für 1 min, mit 60 K/min abkühlen auf 160 °C	Isotherm 160 °C für 10 min, mit 20 K/min auf 190 °C aufheizen, Isotherm 190 °C für 50 min
Arbeitsweise	Splitless	Splitless	Splitless
Säulenvordruck	44 kPa	44 kPa	44 kPa

4.3 Herstellung der Katalysatoren

4.3.1 Herstellung und Beschichtung metallischer Hohlkugeln

4.3.1.1 Herstellung

Die Herstellung von metallischen Hohlkugeln erfolgt über die Wirbelbettbeschichtung eines geeigneten Trägermaterials. Nach dem am Fraunhofer-Institut für Angewandte Materialforschung, Unterabteilung Pulvermetallurgie/Verbundwerkstoffe in Dresden (IFAM) weiterentwickelten Verfahren wird hierbei ein geeignetes Trägermaterial, wie zum Beispiel EPS (expandierbares Polystyrol), verwendet. Das EPS-Granulat ist kommerziell verfügbar. Es können durch den Vorschäumprozess spezifische Durchmesser des Trägermaterials eingestellt werden. Die vorgeschäumten EPS-Kugeln werden in einer Wirbelbettbeschichtungsanlage über ein Düsensystem mit einer

Metallpulver-Binder-Suspension beschichtet. Durch eine Wärmebehandlung werden anschließend Binder und Trägermaterial entfernt und das Metallpulver kann zu einer dichten Kugelschale gesintert werden. Dieses Verfahren erlaubt eine große Werkstoffvielfalt. Die Durchmesser der herstellbaren metallischen Hohlkugeln liegen im Bereich von 0,5 bis 10 mm mit einem einstellbaren Wanddickenbereich von 20 bis 1000 μm . Im Folgenden wird der mittlere Kugeldurchmesser D_{50} als Kennwert für die betreffende Hohlkugelcharge verwendet.

4.3.1.2 PVD-Beschichtung der metallischen Hohlkugeln

Hohlkugeln auf Eisenbasis mit einem D_{50} von 2,2 über 2,5 bis zu 3,8 mm wurden mit Cu und Cr von der Firma TechnoCoat im technischen Maßstab beschichtet. Dazu wurden die Kugeln erst 10 min durch Glimmentladungen gereinigt, um dann mit Hilfe eines Cu- und eines Cr-Targets (Cu- zu Cr-Verhältnis in der Schicht: 50:50) bzw. mit Hilfe zweier Cu-Targets und einem Cr-Target (Cu- zu Cr-Verhältnis in der Schicht: 67:33) 90 min beschichtet zu werden. Der Druck in der Beschichtungskammer betrug dabei $9,7 \cdot 10^{-5}$ mbar. Da bei PVD-Beschichtungen Beschattungseffekte auftreten können, wurden die Kugeln mit Hilfe eines Rührwerkes während der Beschichtung umgewälzt.

4.3.1.3 Sol-Gel-Beschichtung der metallischen Hohlkugeln

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von Gelen aus Tetraethylorthosilicat

15 mL Wasser wurden mit 2 Tropfen Ammoniaklösung und 40 mL Ethanol versetzt. Darin wurde der Precursor der Aktivkomponente gelöst. Diese Lösung wurde in einem 100 mL Zweihalskolben mit aufgesetzten Rückflusskühler vorgelegt und auf 80 °C erhitzt. Dazu wurde unter Rühren eine Lösung aus 12,5 mL Tetraethylorthosilicat (TEOS), 10 mL Ethanol und 3 Tropfen Ammoniaklösung gegeben. Anschließend wurde 30 min bei 80 °C und dann über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt.

Im Rahmen von Vorversuchen wurden unter Anwendung der allgemeinen Vorschrift vier verschiedene Gele hergestellt, indem vier verschiedene Precursoren von Aktivkomponenten eingesetzt wurden. Als Precursoren dienten dabei $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Zum Beschichten der Hohlkugeln wurde die Viskosität des Gels durch die Zugabe von Ethanol verringert. Dann wurden 1,2 g der Eisenhohlkugeln mit einem Durchmesser D_{50} von 1,9 mm in das Gel gebracht und unter Rühren vollständig benetzt. Die Kugeln wurden aus dem Gel entnommen und bei 98 °C im Trockenschrank für eine halbe Stunde getrocknet, damit das im Gel enthaltene Ethanol verdampft. Anschließend wurden die Kugeln eine halbe Stunde bei 630 °C im Muffelofen kalziniert, um eine fest sitzende SiO_2 -Schicht, in welche Oxide der Aktivkomponente eingelagert sind, auf der Oberfläche der Kugeln zu erzeugen. Die Schichtdicke wurde durch dreimaliges Wiederholen der Beschichtungsprozedur erhöht. Nach dem letzten Beschichtungsschritt wurde bei 630 °C für 2 h kalziniert, um die Umwandlung der eingesetzten Aktivkomponentennitrate in ihre Oxide zu vervollständigen.

Ein Teil des nach dem Beschichten verbleibenden Gels wurde im Trockenschrank bei 98 °C getrocknet und anschließend bei 630 °C im Muffelofen kalziniert. Das erhaltene grobkörnige Pulver wurde gesiebt und die Fraktion mit einem Durchmesser von unter 355 μm verworfen. Die grobkörnigeren Fraktionen dienen ohne weitere Vorbehandlung als Katalysator.

Im Rahmen der Vorversuche wurden weiterhin jeweils zwei verschiedene Gele gemischt, um SiO_2 -Schichten mit verschiedenen Aktivkomponenten zu erhalten. Die Gele wurden dazu in ein Becherglas gegeben und die Durchmischung durch kräftiges Rühren vervollständigt. Die Gele enthielten danach folgende Aktivkomponentenkombinationen: Ni/Cu, Ni/Co, Ni/Mn, Cu/Co, Cu/Mn und Co/Mn. Mit den erhaltenen Gelen wurden wieder Kugeln beschichtet, der Rest des Gels wurde getrocknet und kalziniert. Insgesamt wurden somit bei den Vorversuchen 20 verschiedene Katalysatoren erhalten.

Nachdem sich bei den Vorversuchen gezeigt hatte, dass sich Gele auf SiO_2 -Basis zuverlässig und in wenigen Arbeitsschritten herstellen lassen und die daraus hergestellten Katalysatoren zur ODH von 2-Propanol gut geeignet sind, wurden weitere Gele auf SiO_2 -Basis hergestellt.

Dabei kam die oben beschriebene allgemeine Vorschrift zur Anwendung. Als Aktivkomponentenprecursoren kamen Kupfer-II-nitrat $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und Silbernitrat

AgNO₃ zum Einsatz. Die Konzentrationen in den Gelen wurden so eingestellt, dass im auf dem Gel basierenden SiO₂ die in Tab. 4.3 angegebenen Ma. % Cu bzw. Ag, größtenteils als CuO bzw. Ag₂O vorliegend, enthalten sind.

Tab. 4.3: Eingestellte Konzentration der Aktivkomponenten in den hergestellten Gelen in Ma. % Metallion (im SiO₂ größtenteils vorliegend als Metalloxid) bezogen auf das entstehende SiO₂

Gel	Ma. % Cu im entstehenden SiO ₂	Ma. % Ag im entstehenden SiO ₂
Gel 1	3	0
Gel 2	2	1
Gel 3	1	2
Gel 4	0	3

Die Viskosität der Gele musste noch durch Zugabe von Ethanol (Viskositätsverringern) bzw. Polyvinylpyrrolidon (Viskositätserhöhung) auf die Erfordernisse des Beschichtungsprozesses eingestellt werden. Die Gele mit eingestellter Viskosität wurden zum Beschichten von Eisenhohlkugeln mit einem Durchmesser (D₅₀) von 1,8 und 3,5 mm verwendet. Eine nähere Charakterisierung ist in Tab. 4.4 gegeben.

Tab. 4.4: Charakterisierung verwendeter Eisenhohlkugeln

Charge	D ₅₀ [mm]	Schalendicke [μm]	ρ _{schütt} [g/cm ³]	Porosität [%]
A	1,8	39,5	0,41	5,8
B	3,5	81,4	0,45	4,9

Bei der Hälfte der Kugeln wurde dabei versucht, eine bessere Schichthftung durch Erzeugung einer oxidischen Zwischenschicht auf der Kugeloberfläche zu erreichen. Die Kugeln wurden dazu bei 550 °C im Muffelofen unter oxidierender Atmosphäre für 3 h vorbehandelt. Die andere Hälfte der Kugeln wurde unvorbehandelt eingesetzt. Die unvorbehandelten Kugeln erhalten im Folgenden die Kennziffer „1“, voroxidierte Kugeln dagegen die „2“. Eine nicht vorbehandelte Kugel mit einem D₅₀ von 1,8 mm wird also als „A1“ bezeichnet, eine voroxidierte Kugel mit einem D₅₀ von 3,5 mm als „B2“.

Die Beschichtung der Kugeln erfolgt durch Tauchen der in einem Drahtkäfig befindlichen Hohlkugeln in das Gel. Der Käfig wird mit einer gleichmäßigen Zuggeschwindigkeit von 2 cm/min aus dem Gel gezogen, die Kugeln bei 95 °C

getrocknet und anschließend bei 600 °C kalziniert. Der Beschichtungsvorgang wurde auch hier dreimal wiederholt, um eine größere Schichtdicke zu gewährleisten.

4.3.1.4 Elektrolytische Beschichtung von Eisenhohlkugeln

Zur Beschichtung mit Kupfer bzw. Silber wurden Lösungen von 0,6 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 50 mL Wasser bzw. 0,5 g AgNO_3 in 50 mL Wasser hergestellt. In diese Lösungen wurde bei Raumtemperatur jeweils 1 g der zu beschichtenden Eisenhohlkugeln getaucht. Dabei kamen die Eisenhohlkugeln und Vorbehandlungen wie in Tab. 4.4 dargestellt, zum Einsatz. Die Eisenhohlkugeln wurden durch den Einsatz eines Magneten unter die Wasseroberfläche gezwungen. Nach 60 min wurde die Lösung verworfen, die Kugeln gespült, getrocknet und bei 600 °C für 2 h kalziniert. Die erhaltenen, beschichteten Kugeln wurden als Katalysatoren eingesetzt.

4.3.2 Herstellung der metallischen Kurzfasern

Der Prozess der Tiegelschmelzextraktion (Abb. 4.9) macht es möglich, kurze Fasern aus nahezu jedem schmelzbaren Material herzustellen. Eine rotierende Walze mit gekerbter Oberfläche taucht in das Schmelzbad. Die Walze ist wassergekühlt und erzeugt damit eine hohe Erstarrungsrate im extrahierten Faservolumen. Dadurch werden eine homogene Verteilung der Legierungselemente, geringe Gefügekorngrößen, hohe Löslichkeit von Legierungselementen und bei Bedarf metastabile oder amorphe Gefügestände erreicht. Die Schmelzextraktionsfasern besitzen typischerweise einen sichel- oder nierenförmigen Querschnitt.

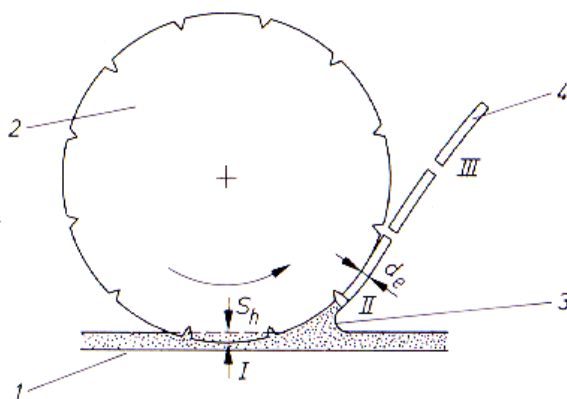


Abb. 4.9: Prinzipskizze Tiegelschmelzextraktion von Fasern: 1) Metallschmelze; 2) Walze; 3) dynamischer Meniskus; 4) Metallfaser; S_h Eintauchtiefe; d_e Erstarrungsdicke

Am Fraunhofer-Institut IFAM in Dresden wurde der Prozess der Tiegelschmelzextraktion weiterentwickelt, um Fasern mit einem durchschnittlichen Äquivalenzdurchmesser von 50 bis 150 μm in Batchgrößen bis zu einigen Kilogramm herstellen zu können. Die Faserlänge kann dabei zwischen 3 und 25 mm mit einer Abweichung von $\pm 15\%$ eingestellt werden.

Der durchschnittliche Äquivalenzdurchmesser und die Gefügekorngröße der Fasern können durch die Extraktionsparameter wie die Rotationsgeschwindigkeit der Extraktionswalze und die Eintauchtiefe beeinflusst werden. Die hier untersuchten Fasern wurden mit einer Rotationsgeschwindigkeit der Extraktionswalze von 5,5 m/s (Cu_3Sn (1), AlCuFe) bzw. 13 m/s (Cu_3Sn (2), CuTiNiZrSn, CuNiMnFe) hergestellt. Um die quasikristalline Struktur der AlCuFe-Fasern zu erhalten, wurden diese 3 h bei 720 °C wärmebehandelt.

4.4 Messbedingungen während der katalytischen Testung der Katalysatoren

4.4.1 ODH von 2-Propanol

4.4.1.1 Aufnahme von Temperatur-Umsatz-Selektivitäts-Kurven

Bei Verwendung der Mehrfachreaktoranordnung zur Bestimmung der katalytischen Aktivität der zu untersuchenden Materialien anhand der ODH von 2-Propanol kamen folgende Messbedingungen zum Einsatz. Es wurden Temperatur-Umsatzkurven im Bereich von 30 °C bis 480 °C mit einer Auflösung von 30 K aufgenommen. Die Strömungsgeschwindigkeit in den Reaktoren betrug 5 L/h (siehe auch Kap. 4.1.7.3).

Jeweils ein Katalysator wurde in einen der an der Messung beteiligten Reaktoren gefüllt. Es erwies sich nicht als sinnvoll, auf Volumenkonstanz bei den Katalysatorproben zu achten. Zum einen stellt die sehr unterschiedliche Morphologie der Katalysatoren ein Problem dar, zum anderen lässt sich das vom Katalysator eingenommene Volumen im Reaktor nur schwer genau ermitteln, da dieser mit Heizdraht umwickelt ist und somit die Schütthöhe nicht exakt bestimmt werden kann. Demzufolge wurde jeweils ca. 1 g des Katalysators in den Reaktor genau eingewogen. Diese eingewogene Masse ist dokumentiert. Aus der Katalysatormasse errechnet sich

eine auf die Masse bezogene Raumgeschwindigkeit von 0,003 bis 0,005 m³/g·h. Die Temperaturmessung erfolgt in jedem Reaktor zum Zeitpunkt der FT-IR-Spektrenaufnahme durch ein Thermoelement, welches sich auf Höhe der Katalysatorschüttung an der Außenseite des Reaktors befand.

Die FT-IR-Messung erfolgte im Wellenzahlbereich von 450-4000 cm⁻¹, die verwendete Auflösung betrug 8 cm⁻¹. Die Gasküvette war zur Aufnahme der Spektren auf 60 °C temperiert, die Gasleitungen zur Gasküvette dagegen auf 90 °C. Das erste Stück Gasleitung vom Positioniersystem zur Küvette, welches mit PE-Schlauch realisiert war, konnte nicht geheizt werden.

Während der Messsequenz wurden die Reaktoren nacheinander angefahren und nach 180 s Pause jeweils ein FT-IR-Spektrum zur Analyse der Konzentrationen der Gase im Produktgasstrom aufgenommen. Nach Aufnahme des Spektrums wurde der nächste Reaktor beprobt. Waren alle Produktgasströme der Reaktoren analysiert, startete der Messdurchlauf wieder beim ersten Reaktor. War die Position des ersten Reaktors zum vierten Mal bei der eingestellten Temperatur erreicht, wurde die Temperatur aller Reaktoren um 30 K erhöht. Demzufolge stehen für jeden Reaktor bei jeder vermessenen Temperatur drei FT-IR-Spektren zur Verfügung, um die Konzentrationen der Edukte und Produkte am Reaktorausgang zu bestimmen. Die Analyse der Spektren erfolgte mit Hilfe der wie unter Kap. 4.2.1.1 erläutert aufgenommenen Kalibration. Es wurden die drei chemometrischen Rechenmethoden PLS-1, PLS-2 und PCR angewendet. Die angegebenen Konzentrationen berechnen sich aus den Durchschnittswerten der Ergebnisse der drei Rechenmethoden. Die Übertragung der Ergebnisse aus der *.txt-Datei, in welcher sie von der IR-Auswertesoftware gespeichert wurden, in eine Excel-Tabelle erfolgte über ein dafür geschriebenes HP-Vee-Programm. Auch die Erstellung der Diagramme erfolgte mit Hilfe dieses Programms.

4.4.1.2 Durchführung von Dauerversuchen

Die aufgebaute Apparatur zum parallelen Testen von heterogenen Katalysatoren ist auch dazu geeignet, Katalysatoren detaillierter zu untersuchen. Es ist nicht nur möglich Temperatur-Umsatzkurven aufzunehmen, sondern auch Katalysatoren parallel über längere Zeit unter konstanten Reaktionsbedingungen zu halten und in regelmäßigen

Abständen zu beproben. Im betrachteten Beispiel interessierte die Langzeitbeständigkeit der untersuchten Katalysatoren unter den Reaktionsbedingungen der ODH von 2-Propanol. Dazu wurden die besten Katalysatoren aus den vorhergegangenen Temperatur-Umsatz-Selektivitäts-Untersuchungen ausgewählt und geeignete Reaktionsbedingungen festgelegt. Die einzelnen Katalysatoren wurden jeweils in einen der an der Messung beteiligten Reaktoren gefüllt. Es wurde eine 2-Propanolkonzentration von 2 Vol. % und eine Sauerstoffkonzentration von 1 Vol. % im Eduktgasstrom eingestellt. Die Strömungsgeschwindigkeit in den Reaktoren betrug jeweils 5 L/h. Die Temperatur der Reaktoren wurde auf ca. 350 °C geregelt. Es erfolgte eine Temperaturmessung an den Reaktoraußenseiten zum Zeitpunkt jeder FT-IR-Messung. Die gemessenen Temperaturen wurden zur Auswertung der Zeit-Umsatz-Selektivitätskurven herangezogen und sind den entsprechenden Diagrammen zu entnehmen. Die FT-IR-Messungen fanden entsprechend der Kalibration im Wellenzahlbereich von 450 bis 4000 cm^{-1} und bei einer Auflösung von 8 cm^{-1} statt.

4.4.2 ODH von 2-Butanol

Die Testung der katalytischen Materialien anhand der oxidativen Dehydrierung von 2-Butanol erfolgte im Mehrfachreaktorsystem. Es wurden Strömungsgeschwindigkeiten im Reaktor von jeweils 5 L/h eingestellt. Die Eduktgaszusammensetzung war so eingestellt, dass 1 Vol. % 2-Butanol und 1 Vol. % Sauerstoff im Stickstoffträgergasstrom vorhanden waren. Die IR-Küvette und die Gasleitungen waren auf 90 °C geheizt. Um das Auskondensieren von schwerer flüchtigen Produkten im PE-Schlauch am Positioniersystem zu verhindern, wurde die gesamte Abzugshaube mit dem Positioniersystem auf 50 °C erwärmt. Zur Bewertung der katalytischen Aktivität der Materialien wurden Temperatur-Umsatz-Selektivitätsdiagramme aufgenommen. Die quantitative Analytik der Produktgase erfolgte durch die Aufnahme und chemometrische Auswertung von FT-IR-Spektren im Bereich von 450-4000 cm^{-1} . Die Auflösung betrug dabei 1 cm^{-1} .

4.4.3 ODH von Cyclohexan

Die ODH von Cyclohexan erfolgte in der Mehrfachreaktoranordnung bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 5 L/h je Reaktor. Der Eduktgasstrom wurde so

eingestellt, dass er 1 Vol. % Cyclohexan und 1 Vol. % Sauerstoff enthielt. Es wurden Temperatur-Umsatz-Selektivitätsdiagramme aufgenommen, um die katalytische Aktivität der untersuchten Materialien bewerten zu können. Um ein Auskondensieren der Reaktionsprodukte zu verhindern, wurde der Raum unter der Abzugshaube auf 70 °C, die Produktgasrohrleitungen und die IR-Küvette jeweils auf 90 °C geheizt. Die FT-IR-Spektren zur quantitativen Produktgasanalyse wurden in einem Wellenzahlbereich von 450-4000 cm^{-1} aufgenommen. Die Auflösung betrug dabei 2 cm^{-1} . Zur quantitativen Auswertung der Spektren kamen die beiden Eigenvektormethoden PLS-1 und PLS-2 zum Einsatz, die Konzentrationen der Komponenten in der Gasphase wurden durch Durchschnittsbildung der Ergebnisse der beiden chemometrischen Methoden ermittelt.

Da sich die Detektion der Zielprodukte der ODH von Cyclohexan mit Hilfe der online Messmethoden (GC-WLD, FT-IR) schwierig gestaltete, wurden offline GC-MS und GC-FID Messungen durchgeführt. Dabei kam der Einzelreaktor zum Einsatz. In diesem wurde jeweils ein Katalysator unter verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht. Dazu wurden die Cyclohexan- und die Sauerstoffkonzentration im Eduktgasstrom variiert, außerdem wurden unterschiedliche Raumgeschwindigkeiten und Katalysatortemperaturen eingestellt. Die Produktgase wurden entweder in einer Gasmaus gesammelt und direkt in das GC-MS eingespritzt oder über beheizte Leitungen zu einer auf -78 °C gekühlten Kühlfalle geführt. Dort kondensierten schwerer flüchtige Bestandteile des Produktgases aus, welche dann in flüssiger Form in das GC-MS zur Identifizierung und in das GC-FID zur Quantifizierung injiziert wurden.

4.4.4 ODH von Propan

Die ODH von Propan wurde an ausgewählten Katalysatoren in einer Einzelreaktoranordnung durchgeführt. Der Eduktgasstrom enthielt 1 Vol. % Propan und 1 Vol. % Sauerstoff. Zur Analyse der Konzentrationen der Edukte und Produkte im Produktgasstrom nach dem Reaktor kam ein GC-WLD zum Einsatz. Es wurden Temperatur-Umsatz-Selektivitätskurven aufgenommen. Die Temperatur wurde dabei in 30 K Schritten von 250 °C auf 700 °C erhöht. Nach jedem Temperaturschritt wurden drei Gaschromatogramme aufgenommen.

5 Ergebnisse

5.1 Aufbau der Apparatur

5.1.1 Untersuchungen zum Gasaustausch im Gasleitungssystem und in der IR-Gasküvette

Bei der seriellen Beprobung einzelner Reaktoren der Mehrfachreaktoranordnung ist es von Bedeutung, nach welcher Zeit das Gas in der Gasküvette vollständig ausgetauscht und somit die nächste FT-IR-Messung möglich ist. Sobald das Positioniersystem eine gasdichte Verbindung zwischen dem Reaktorausgang und dem Gasleitungssystem hergestellt hat, durchströmt der Produktgasstrom des Reaktors sowohl das Gasleitungssystem als auch die Küvette.

Um zu testen, wie lange eine Substanz benötigt, um die Küvette durch das Gasleitungssystem zu erreichen, wurden Pulsinjektionen von gasförmigem 2-Propanol am Reaktorausgang bei verschiedenen Volumenströmen des Trägergases Stickstoff durchgeführt. Es wurden alle 5 s FT-IR-Spektren aufgenommen und die Absorption im gesamten gemessenen Spektralbereich von 450 bis 4000 cm^{-1} als Maß für die Konzentration des 2-Propanols in der Küvette über die Zeit aufgezeichnet. Auf diese Weise konnten verschiedene Anordnungen im Gasleitungssystem zur IR-Gasküvette untersucht und verglichen werden. Auch der Einfluss von verschiedenen Volumenströmen auf die Austauschgeschwindigkeit des 2-Propanols in der Zelle konnte bestimmt werden. Abb. 5.1 verdeutlicht das Gasaustauschverhalten verschiedener Anordnungen im Gasleitungssystem bei einem Volumenstrom von 5 L/h . Man erkennt, dass 2-Propanol am schnellsten bei den verschiedenen Anordnungen des Gasleitungssystems am Einzelreaktor ausgetauscht wird. Alle Anordnungen, die das Gas vom Mehrfachreaktorsystem weggleiten, sind schlechter. Um das auszutauschende Volumen zwischen dem Mehrfachreaktorsystem und IR-Gaszelle zu verkürzen, wurde ein dünner Schlauch direkt verlegt. Jetzt war das auszutauschende Volumen zwischen Mehrfachreaktorsystem und der Küvette deutlich kleiner als das Volumen zwischen Einzelreaktor und Küvette. Trotzdem wurde das 2-Propanol langsamer ausgetauscht als in der Einzelreaktoranordnung. Um mögliche Wechselwirkungen zwischen dem

Schlauchmaterial und dem zu analysierenden Stoff zu minimieren, wurde die Schlauchleitung weitestgehend durch Edelstahlrohrleitungen von Swagelok[®] ersetzt. Es wurde nur das erste Stück der Gasleitung mit Schlauch realisiert, weil hier die Flexibilität des Schlauches aufgrund des Positioniersystems zwingend erforderlich war.

Mit dieser Anordnung konnte der schnellste Gasaustausch in der Küvette beim Mehrfachreaktorsystem erzielt werden. Obwohl, wie an der Höhe des Peaks ersichtlich, mehr 2-Propanol eingespritzt wurde, ist die Kurve deutlich schmaler als bei der Anordnung mit dem Schlauch direkt zur Küvette. Eine Heizung der Edelstahlrohrleitung zeigt dagegen beim Gasaustauschverhalten des 2-Propanols nur geringe Auswirkungen.

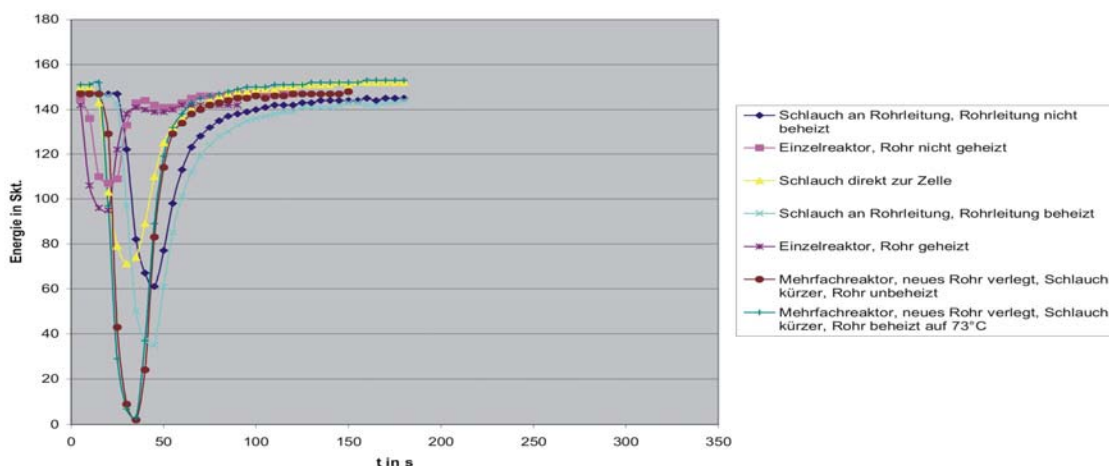


Abb. 5.1: Gasaustausch in der IR-Gasküvette bei einem Volumenstrom von 5 L/h am Beispiel einer Stoßinjektion von 2-Propanol am Reaktorausgang bei verschiedenen Gasleitungskonfigurationen

Abb. 5.2 zeigt das gefundene Gasaustauschverhalten in den gleichen Gasleitungskonfigurationen bei einem halbierten Volumenstrom von 2,5 L/h. Es ergibt sich prinzipiell das gleiche Bild wie in Abb. 5.1. Der Einzelreaktor ermöglicht das beste Gasaustauschverhalten gefolgt von der Mehrfachreaktorkonfiguration, bei der die Schlauchleitung weitestgehend durch Edelstahlrohr ersetzt wurde. Die Minima der Kurven werden alle im Vergleich zum Volumenstrom von 5 L/h deutlich später detektiert. Die Kurven sind auch, wie zu erwarten, breiter.

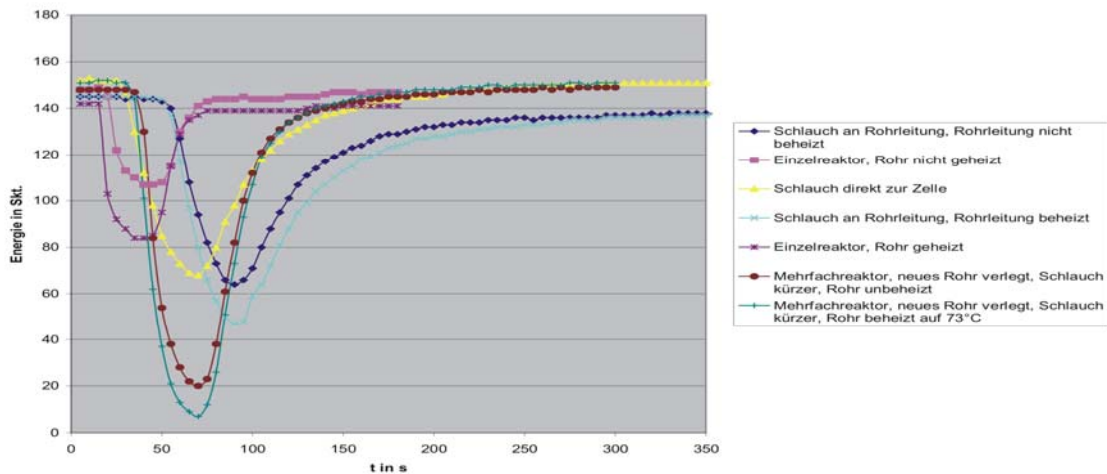


Abb. 5.2: Gasaustausch in der IR-Gasküvette bei einem Volumenstrom von 2,5 L/h am Beispiel einer Stoßinjektion von 2-Propanol am Reaktorausgang bei verschiedenen Gasleitungskonfigurationen

Wie Abb. 5.1 zeigt, ist mit der optimierten Gasleitungskonfiguration die Aufnahme des FT-IR-Spektrums bei einem Volumenstrom von 5 L/h 180 s nach dem Herstellen einer gasdichten Verbindung zwischen den Gasleitungssystem und dem Reaktorausgang möglich. Abb. 5.2 verdeutlicht, dass bei einem Volumenstrom von 2,5 L/h durch den Reaktor eine Wartezeit von 250 s notwendig ist.

5.1.2 Messung der Volumenströme in den einzelnen Reaktoren des Reaktorsystems

Ein gleichmäßiger Gasstrom wurde wie in Kap. 4.1.3 dargestellt, über Kapillaren am Reaktoreingang realisiert. Diese verursachen einen größeren Druckabfall in den einzelnen Gasströmen als die Katalysatorschüttungen. Demzufolge ist der Gesamtdruckabfall über die einzelnen Reaktoren trotz unterschiedlicher Katalysatorschüttungen vergleichbar und es werden gleichmäßige Gasströmungsgeschwindigkeiten in den Reaktoren verursacht. Die verbliebenen geringen Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit in den einzelnen Reaktoren sind in der folgenden Tabelle dargestellt. Tab. 5.1 zeigt die Strömungsgeschwindigkeitsverteilung in den 24 Reaktoren der Mehrfachreaktoranordnung bei einer vorgegebenen Geschwindigkeit von 5 L/h. Durch weitere Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die prozentualen Schwankungen zwischen den einzelnen Reaktoren bei erhöhter

Strömungsgeschwindigkeit abnehmen. Das ist mit der Zunahme des Druckverlustes an der Kapillare mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit zu erklären. Da bei den katalytischen Untersuchungen am oberen Ende der Raumgeschwindigkeitsskala gearbeitet werden muss, um eine akzeptable Gasaustauschgeschwindigkeit in der Küvette zu erreichen, ist dieses Verhalten wünschenswert. Einzelne Kapillaren wurden noch nachgebessert, um einheitlichere Volumenströme in den Reaktoren zu erreichen. Für die Untersuchungen mit weniger als 24 Parallelreaktoren wurden die Reaktoren mit den Kapillaren ausgesucht, die beim Volumenstrom die kleinsten Abweichungen vom Mittelwert besitzen.

Tab. 5.1: Strömungsgeschwindigkeit in L/h gemessen am Reaktorausgang der einzelnen Reaktoren

	Reaktor	Reaktor	Reaktor	Reaktor	Reaktor	Reaktor
	Volumenstrom in L/h	Volumenstrom in L/h	Volumenstrom in L/h	Volumenstrom in L/h	Volumenstrom in L/h	Volumenstrom in L/h
Reaktor	5,3	5,6	5,7	5,6	4,8	4,8
Reaktor	5,7	5,8	5,6	5,0	5,7	5,6
Reaktor	5,4	5,5	5,5	5,5	5,8	4,9
Reaktor	5,7	5,4	5,2	5,2	5,3	4,9

Wie Tab. 5.1 weiter zeigt, sind die Strömungsgeschwindigkeiten in den Reaktoren zwar vergleichbar, allerdings sind die Abweichungen vom Mittelwert bei einigen Reaktoren so groß, dass eine Möglichkeit zum Messen der Strömungsgeschwindigkeit zum Zeitpunkt der FT-IR-Messung gesucht wurde. Die Messungen wurden, wie im Kap. 4.1.7.3 beschrieben, durch einen online geschalteten Massendurchflussmesser ermöglicht. Dieser ermittelt die Strömungsgeschwindigkeit in der IR-Messzelle und damit nach dem Herstellen einer gasdichten Verbindung auch im zu beprobenden Reaktor. Die Messwerte werden vom anlagensteuernden Computer ausgelesen und für spätere Auswertungen gespeichert.

5.1.3 Vergleich der Reaktoren in der Mehrfachreaktoranordnung

Die Messung sollte die Vergleichbarkeit der einzelnen Reaktoren untereinander demonstrieren. Dazu wurde in fünf der zu diesem Zeitpunkt zur Verfügung stehenden neun Reaktoren der gleiche Katalysator (Degussa E257, 0,5 % Pd auf Al₂O₃) eingefüllt. Die anderen Reaktoren blieben leer, wurden aber auch vom Eduktgasstrom angeströmt

und geheizt. Die Gasströme an den Reaktorausgängen aller Reaktoren wurden mit Hilfe der FT-IR-Analytik analysiert.

Im Gasstrom nach den leeren Reaktoren wurde nahezu ausschließlich 2-Propanol gefunden, was nochmals verdeutlicht, dass das Gasvolumen in der Küvette und in den Zuleitungen zum Zeitpunkt der FT-IR-Messung vollständig ausgetauscht war. Wie Abb. 5.3 und Abb. 5.4 zeigen, sind die Ergebnisse, die mit Hilfe der fünf mit demselben Katalysator gefüllten Reaktoren ermittelt wurden, innerhalb der Fehlergrenzen der Analytik untereinander vergleichbar.

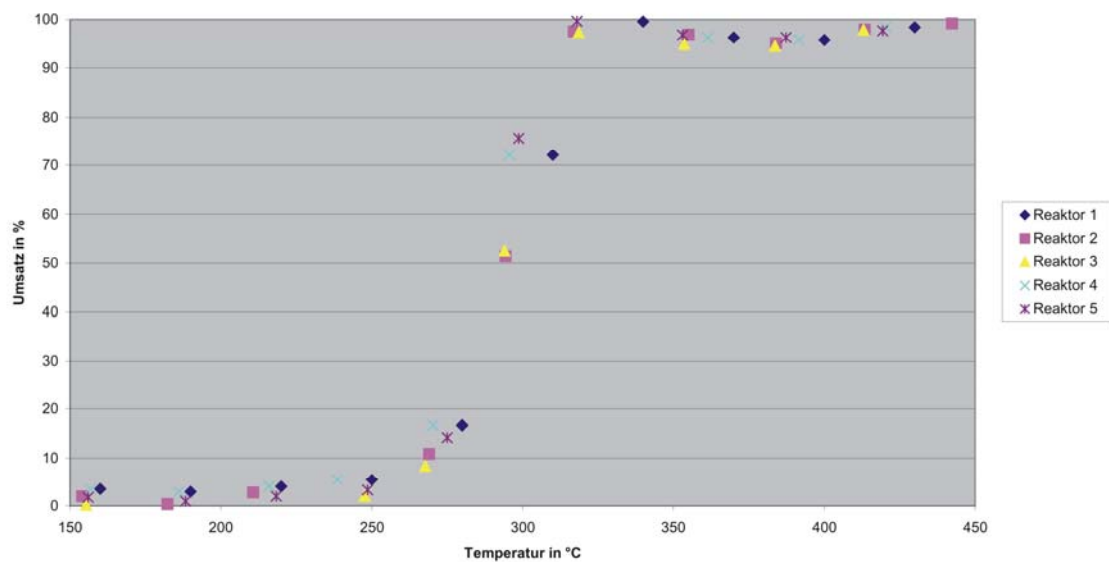


Abb. 5.3: Temperatur-Umsatzkurven der ODH von 2-Propanol mit Hilfe des Katalysators E257 (Degussa); in 5 verschiedenen parallelen Reaktoren

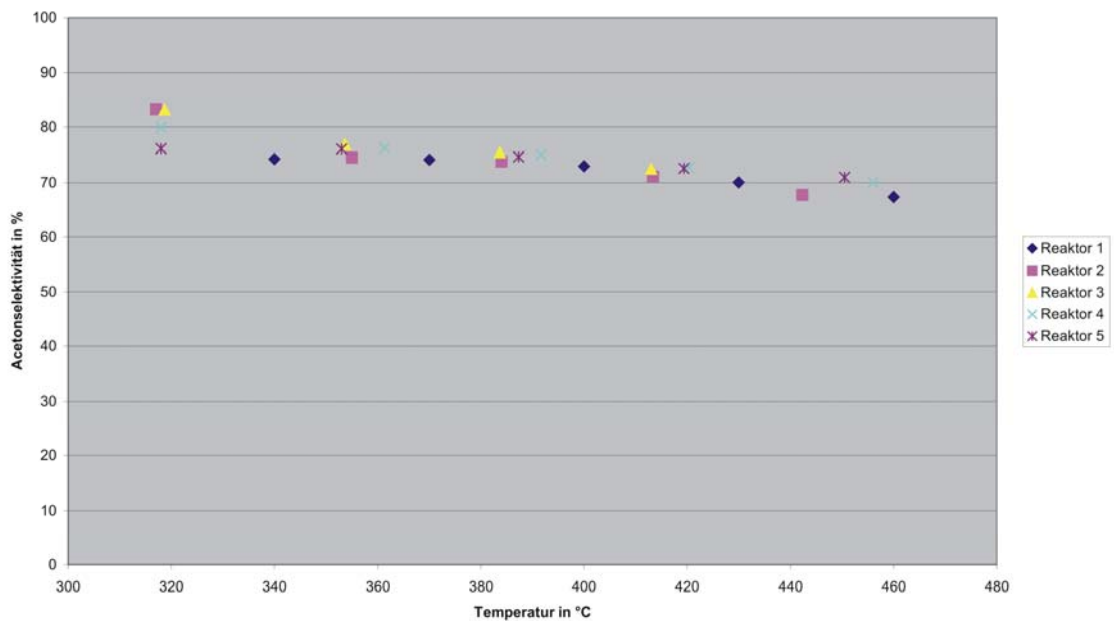


Abb. 5.4: Acetonselektivitäten bei der ODH von 2-Propanol mit Hilfe des Katalysators E257 (Degussa); in 5 verschiedenen parallelen Reaktoren

5.2 Ergebnisse der katalytischen Testungen der Materialien

Die Analysenergebnisse ermöglichen bei der ODH von 2-Propanol und von 2-Butanol eine Auswertung zu fast geschlossenen Massebilanzen. Sind die Bilanzen nicht exakt geschlossen, ist die Summation der zufälligen Schwankungen der Analysenwerte der Konzentrationen der einzelnen Produkte dafür verantwortlich.

5.2.1 Katalytische ODH von 2-Propanol

Um vergleichen zu können, ob die Kalibration geeignet ist, die Reaktionsprodukte der Selektivoxidation von 2-Propanol richtig zu analysieren, wurde der Katalysator E221 (Pd auf Al_2O_3 , $230 \text{ m}^2/\text{g}$) der Degussa AG parallel mit Hilfe des IR-Gerätes und des Gaschromatographen bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionsbedingungen untersucht. Die ermittelten Konzentrationen stimmen im Bereich der Fehlergrenzen zwischen dem IR-Gerät und dem Gaschromatographen überein. Die Kalibration des IR-Gerätes kann also für die Bestimmung der Konzentrationen des Edukts 2-Propanol und der Produkte Aceton, Kohlendioxid, Propen und Wasser am Reaktorausgang genutzt werden.

Die mit Hilfe der drei Rechenmethoden (PLS-1, PLS-2, PCR) berechneten Konzentrationen sind untereinander vergleichbar. Theoretisch sollten die PLS-Verfahren dem PCR-Verfahren überlegen sein, weil sie Konzentrationen von Komponenten in der Gasmischung mit stark unterschiedlichen Konzentrationen besser berechnen können. Im betrachteten Beispiel allerdings konnten solche Unterschiede nicht gefunden werden. Für alle Berechnungen der Konzentrationen der Komponenten in der Produktgasphase bei der ODH von 2-Propanol wird demzufolge der Durchschnitt der Ergebnisse der einzelnen Rechenmethoden genutzt.

5.2.1.1 Sol-Gel-beschichtete Eisenhohlkugeln

Die Testung der katalytischen Aktivität der in den Vorversuchen beschichteten Eisenhohlkugeln erfolgte im Mehrfachreaktorsystem. Dabei wurden 9 Reaktoren parallel betrieben. Die Versuche sollten zeigen, ob die aufgebaute Apparatur zum parallelen Testen von heterogenen Katalysatoren geeignet ist, ob die FT-IR-Analytik der Produktgase reproduzierbare Ergebnisse liefert und außerdem, ob die hergestellten Materialien für die ODH von 2-Propanol geeignet sind. Die während den ersten parallel betriebenen Messungen auftretenden Probleme beim Betrieb der Apparatur, insbesondere beim Anfahren der Reaktorausgänge durch das Positioniersystem, konnten durch die Messreihen identifiziert und behoben werden. Die FT-IR-Analytik der Produktgasströme ergab im Bereich der Fehlergrenzen der Kalibration vollständig geschlossene Kohlenstoffmassebilanzen, was als Hinweis auf richtige Analyseergebnissen gewertet werden kann. Die Zusammenfassung der Ergebnisse der katalytischen Testung der Materialien bei der ODH von 2-Propanol sind in Tab. 5.2 wiedergegeben. Es ist zu erkennen, dass besonders die kupferhaltigen Materialien bei niedrigen Temperaturen hohe Umsätze an 2-Propanol aufweisen. Die Propenkonzentration im Analysengas ist bei den verwendeten Katalysatoren, wie zu erwarten sehr niedrig. Auch die Kohlendioxidselektivität ist mit weniger als 21 % erfreulich niedrig.

Tab. 5.2: Ergebnisse der katalytischen Testung der in den Vorversuchen mit Sol-Gel-Technik mit SiO₂ beschichteten Eisenhohlkugeln bei der ODH von 2-Propanol (Aktivkomponente liegt größtenteils oxidisch im SiO₂-Gitter vor)

Katalysatorname	Aktivkomponente	Höchster Umsatz (bei Temperatur [°C])	Selektivität in %		
			Aceton	Propen	Kohlendioxid
Kat 2	Cu	97 ±6,2 (373)	82 ±3,3	0 ±6,0	18 ±2,2
Kat 3	Co	85 ±3,7 (443)	90 ±2,3	0 ±9,8	20 ±0,5
Kat 4	Mn	85 ±1,9 (444)	81 ±2,0	0 ±4,4	20 ±1,6
Kat 6	Ni, Cu	98 ±4,5 (390)	84 ±3,4	0 ±2,8	15 ±0,3
Kat 7	Ni, Co	86 ±2,4 (470)	84 ±1,0	0 ±3,9	19 ±0,6
Kat 9	Ni, Mn	85 ±1,2 (458)	85 ±1,0	0 ±3,7	19 ±1,2
Kat 10	Cu, Co	87 ±2,6 (461)	81 ±5,0	0 ±7,2	21 ±3,3
Kat 18	Cu, Mn	90 ±5,5 (388)	85 ±3,1	0 ±5,7	16 ±1,6
Kat 19	Co, Mn	90 ±2,5 (477)	76 ±5,3	0 ±6,6	21 ±3,9

Die Ergebnisse der Vorversuche (Tab. 5.2) waren ermutigend, so dass weitere Beschichtungen mit Gelen aus Tetraethylorthosilicat vorgenommen wurden. Da Kupferoxid in den Vorversuchen besonders positive Effekte auf die katalytische Aktivität der Materialien hatte, wurden weitere Gele mit definiertem Kupfergehalt hergestellt. Außerdem sollte das höher Homologe des Kupfers, das Silber in Form seines Oxides, als Aktivkomponente verwendet werden. Die Zusammenfassung der Ergebnisse der katalytischen Testung der beschichteten Eisenhohlkugeln ist in Tab. 5.3 dargestellt. Die katalytischen Tests erfolgten im Mehrfachreaktorsystem unter Verwendung von 17 parallelen Reaktoren. Weitere Versuchsbedingungen sind im Kap. 4.3.1.3 beschrieben. Dort ist auch in Tab. 4.4 die Verschlüsselung der Kugelgröße und -vorbehandlung angegeben.

Tab. 5.3: Ergebnisse der katalytischen Testung der mit Hilfe der Sol-Gel-Technik mit SiO₂ beschichteten Eisenhohlkugeln bei der ODH von 2-Propanol (Aktivkomponente liegt größtenteils oxidisch im SiO₂-Gitter vor)

Kugelgröße/ Vorbehandlung	Aktivkomponente in SiO ₂ - Schicht	höchster Umsatz ([°C])	Selektivität in %		
			Aceton	Propen	Kohlendioxid
A1	3 Ma. % Cu	93 ±3,8 (367)	83 ±0,4	0 ±2,4	19 ±1,3
A2	3 Ma. % Cu	97 ±2,2 (402)	84 ±0,5	0 ±1,6	18 ±1,0
A1	3 Ma. % Ag	98 ±5,1 (322)	85 ±1,7	11 ±4,1	5 ±0,6
A2	3 Ma. % Ag	99 ±2,6 (393)	85 ±1,7	17 ±0,7	7 ±0,3
A1	1 Ma. % Cu, 2 Ma. % Ag	95 ±0,6 (266)	85 ±1,1	13 ±0,8	3 ±0,5
B1	1 Ma. % Cu, 2 Ma. % Ag	98 ±7,0 (290)	84 ±6,0	16 ±8,7	4 ±1,2
A2	1 Ma. % Cu, 2 Ma. % Ag	99 ±1,8 (385)	82 ±0,8	8 ±5,9	11 ±1,3
B2	1 Ma. % Cu, 2 Ma. % Ag	96 ±0,8 (411)	83 ±3,3	3 ±2,2	14 ±0,6
A1	2 Ma. % Cu, 1 Ma. % Ag	98 ±2,5 (314)	85 ±2,3	11 ±4,1	5 ±1,0
A2	2 Ma. % Cu, 1 Ma. % Ag	94 ±3,0 (412)	85 ±1,1	0 ±0,5	16 ±0,7

Wie in Tab. 5.3 zu erkennen ist, sind alle Eisenhohlkugeln, auf die mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens SiO_2 , durchsetzt mit CuO_x bzw. AgO_x als Aktivkomponenten, aufgebracht ist, sehr gut als Katalysatoren für die Umsetzung von 2-Propanol zu Aceton geeignet. Besonders aktiv sind die Katalysatoren, die gleichzeitig AgO_x und CuO_x als Aktivkomponenten enthalten. Sie weisen sowohl hohen Umsatz bei sehr niedrigen Temperaturen als auch hohe Aceton- und geringe Kohlendioxidselektivitäten auf. Tab. 5.3 ist ebenfalls zu entnehmen, dass vorkalzinierte Kugeln (A2, B2) schlechter als Katalysator geeignet sind als nicht vorbehandelte (A1, B1). Auch können unter den gewählten Reaktionsbedingungen kleinere Kugeln (A) besser als größere Kugeln (B) zur Oxidation von 2-Propanol verwendet werden.

5.2.1.2 PVD-beschichtete Eisenhohlkugeln

Die PVD-beschichteten Kugeln wurden, wie in Kap. 4.3.1.2 beschrieben, im Parallelreaktor mit einem Parallelisierungsgrad von 17 anhand der ODH von 2-Propanol getestet. Die zusammengefassten Ergebnisse sind in Tab. 5.4 dargestellt.

Tab. 5.4: Ergebnisse der katalytischen Testung der PVD-beschichteten Eisenhohlkugeln bei der ODH von 2-Propanol

Katalysator D_{50} , Beschichtung	höchster Umsatz [$^{\circ}\text{C}$]	Selektivität in %		
		Aceton	Propen	Kohlendioxid
2,55 mm $\text{Cu}_{50}\text{Cr}_{50}$	98 $\pm 3,6$ (370)	88 $\pm 3,9$	0 $\pm 5,6$	17 $\pm 0,8$
2,55 mm $\text{Cu}_{67}\text{Cr}_{33}$	100 $\pm 15,2$ (360)	82 $\pm 8,1$	0 $\pm 14,9$	15 $\pm 18,4$
2,65 mm $\text{Cu}_{50}\text{Cr}_{50}$	96 $\pm 1,2$ (376)	93 $\pm 0,1$	0 $\pm 1,9$	17 $\pm 0,6$
2,65 mm $\text{Cu}_{67}\text{Cr}_{30}$	97 $\pm 0,5$ (365)	90 $\pm 0,7$	0 $\pm 1,0$	15 $\pm 0,3$
2,7 mm $\text{Cu}_{50}\text{Cr}_{50}$	99 $\pm 1,3$ (384)	87 $\pm 2,0$	0 $\pm 3,7$	17 $\pm 1,2$
2,7 mm $\text{Cu}_{67}\text{Cr}_{33}$	97 $\pm 4,6$ (350)	93 $\pm 4,7$	0 $\pm 4,2$	18 $\pm 1,2$
3,81 mm $\text{Cu}_{50}\text{Cr}_{50}$	97 $\pm 0,1$ (372)	86 $\pm 0,6$	0 $\pm 0,4$	17 $\pm 1,0$
3,81 mm $\text{Cu}_{67}\text{Cr}_{33}$	97 $\pm 1,0$ (371)	91 $\pm 1,7$	0 $\pm 4,0$	16 $\pm 0,7$

Es ist zu erkennen, dass Eisenhohlkugeln mit einem höheren Kupferanteil im Vergleich zum Chrom eine höhere Aktivität bei der ODH von 2-Propanol bewirken. Außerdem sind Kugeln mit einem geringeren D_{50} besser für die katalytische ODH von 2-Propanol geeignet als Kugeln mit einem größeren D_{50} . Das Verhältnis zwischen Kugeldurchmesser und Reaktorinnendurchmesser (8 mm) war bei den hier betrachteten Untersuchungen nicht optimiert.

5.2.1.3 Elektrolytisch beschichtete Eisenhohlkugeln

Im Rahmen von Voruntersuchungen [70] wurden Eisenhohlkugeln elektrolytisch mit Kupfer beschichtet. Da an den dieserart hergestellten Katalysatoren sehr gute Umsätze an 2-Propanol bei ausgezeichneten Selektivitäten zum Zielprodukt Aceton gefunden wurden, sollten die Versuche mit Hilfe der Mehrfachreaktorversuchsordnung reproduziert werden. Außerdem sollte die Untersuchung auf elektrolytisch beschichtete Eisenhohlkugeln mit dem höheren Homologen des Kupfers, dem Silber, ausgedehnt werden. In Tab. 5.5 sind die Ergebnisse der katalytischen Testung der beschichteten Kugelmaterialien zusammengefasst. Zur Identifizierung der Kugelgröße und der Vorbehandlung ist Tab. 4.4 im Kap. 4.3.1.3 zurate zu ziehen. Dort sind auch Einzelheiten der Beschichtungsprozedur und der Testbedingungen der katalytischen Untersuchung dargestellt.

Tab. 5.5: Ergebnisse der katalytischen Testung elektrolytisch beschichteter Eisenhohlkugeln anhand der ODH von 2-Propanol

Kugelgröße/ Vorbehandlung	Aktivkomponente in SiO ₂ - Schicht	höchster Umsatz ([°C])	Selektivität in %		
			Aceton	Propen	Kohlendioxid
A1	Cu	97 ±2,2 (332)	84 ±2,8	0 ±6,4	19 ±0,4
A2	Cu	95 ±8,6 (322)	85 ±6,3	8 ±8,4	9 ±1,5
A1	Ag	99 ±1,7 (380)	85 ±0,7	7 ±2,7	11 ±1,5
B1	Ag	97 ±0,6 (418)	84 ±1,1	7 ±1,1	12 ±0,6
A2	Ag	98 ±2,8 (390)	83 ±3,2	6 ±4,1	11 ±0,5
B2	Ag	96 ±1,9 (441)	81 ±2,1	0 ±4,7	15 ±1,4

Wie in Tab. 5.5 erkennbar ist, sind alle elektrolytisch beschichteten Eisenhohlkugeln gut zur selektiven Oxidation von 2-Propanol geeignet. Besonders positiv fallen hierbei die mit Kupfer beschichteten Eisenhohlkugeln auf. Sie weisen bei niedrigen Temperaturen um 330 °C hohe Umsätze bei hohen Acetonselektivitäten auf. Zur Aktivierung der mit Silber beschichteten Kugeln während der ODH von 2-Propanol wird eine höhere Temperatur benötigt.

5.2.1.4 Kalzinierte Gele aus den Vorversuchen

Die kalzinierten Gele aus den Vorversuchen zur Beschichtung der Eisenhohlkugeln wurden fraktioniert gesiebt und anschließend selbst als Katalysatoren für die ODH von 2-Propanol eingesetzt. Die Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Tab. 5.6 dargestellt.

Tab. 5.6: Ergebnisse der katalytischen Testung einiger gesiebter, kalzinierter Gele bei der ODH von 2-Propanol (Aktivkomponente liegt größtenteils als Oxid im SiO₂-Gitter vor)

Katalysator-name	Aktiv-komponente	Höchster Umsatz (bei Temperatur [°C])	Selektivität in %		
			Aceton	Propen	Kohlendioxid
Kat 8	Ni	95 ±0,7 (410)	61 ±1,3	21 ±2,2	22 ±0,7
Kat 11	Cu	94 ±2,1 (384)	82 ±2,9	0 ±4,7	21 ±0,3
Kat 14	Ni, Cu	95 ±0,5 (437)	74 ±1,6	12 ±2,6	25 ±0,4
Kat 20	Cu, Mn	95 ±0,8 (403)	62 ±4,2	20 ±4,0	25 ±1,7

Wie in Tab. 5.6 zu erkennen ist, sind die pulverförmigen, kalzinieren SiO₂-Katalysatoren deutlich schlechter für die ODH von 2-Propanol geeignet als die, mit derselben SiO₂-Aktivkomponenten-Schicht überzogenen Eisenhohlkugeln. Zwar werden hohe Umsätze bei ähnlich niedrigen Temperaturen erreicht, die Acetonselktivitäten sind aber deutlich geringer, es entsteht mehr Propen und mehr Kohlendioxid. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden spätere Sol-Gel-Ansätze ausschließlich zum Beschichten von Hohlkugeln verwendet. Ein Kalzinieren des Gerückstands erfolgte nur zu Analysenzwecken (BET, XRD).

5.2.1.5 Metallische Kurzfasern

Vom IFAM in Dresden wurden metallische Kurzfasern als Katalysatoren bereitgestellt. Die Fasern wurden unter anderem als Katalysatoren für die ODH von 2-Propanol verwendet. Zur Testung kam die Mehrfachreaktoranordnung zum Einsatz. Weiterführende experimentelle Details sind im Kap. 4.4 wiedergegeben.

Eine Zusammenfassung der katalytischen Eigenschaften der metallischen Kurzfasern bei der ODH von 2-Propanol ist in Tab. 5.7 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die meisten Fasermaterialien sehr gut für die katalytische selektive Oxidation von 2-Propanol geeignet sind. Besonders positiv fallen die generell sehr niedrigen Kohlendioxidselektivitäten bei hohen Umsätzen auf. Außerdem zeigen einige Fasern fast vollständigen Umsatz an 2-Propanol bei moderat niedrigen Temperaturen. Es werden meist hohe Aceton- bei niedrigen Propenselektivitäten beobachtet.

Tab. 5.7: Zusammenfassung der katalytischen Testergebnisse der metallischen Kurzfasern bei der ODH von 2-Propanol

Faserbezeichnung	höchster Umsatz (bei Temperatur [°C])	Selektivität in %		
		Aceton	Propen	Kohlendioxid
V441 Cu ₃ Sn(2)-Fasern	96 ±3,1 (369)	84 ±2,0	5 ±5,3	10 ±1,0
V440 Cu, Ti, Zn, Ni, Zr-Fasern	100 ±4,1 (380)	85 ±2,8	1 ±7,9	15 ±0,5
V447 Cu, Mn, Fe, Ni-Fasern	100 ±2,6 (376)	84 ±1,3	7 ±6,9	11 ±1,8
V438 Al ₂ O ₃ , La, Rh, Pt-Fasern	82 ±3,1 (421)	84 ±3,3	0 ±5,5	21 ±0,9
V288 Fe, Cr, Al, Pt-Fasern	84 ±0,2 (480)	69 ±3,5	18,5 ±4,5	23,5 ±0,4
V303/1 X5CrNi-Fasern 18,10	46 ±3,5 (417)	88 ±7,0	0 ±1,4	11 ±0,7
CuSi 1-Fasern	91 ±2,9 (361)	82 ±3,2	1 ±7,1	15 ±1,5
V51 CuTi5-Fasern	91 ±1,6 (384)	88 ±2,2	0 ±4,4	17 ±0,5
V439 Cu ₃ Sn(1)-Fasern	81 ±1,4 (450)	84 ±1,5	0 ±1,2	19 ±0,6
V449 Cu, Mn, Fe, Ni-Fasern	90 ±4,0 (371)	85 ±3,1	0 ±7,3	17 ±1,3

5.2.1.6 Testung der Langzeitstabilität der Materialien unter Reaktionsbedingungen

Es wurden in einem ersten Test 17 Katalysatoren im Mehrfachreaktorsystem parallel untersucht. Die Reaktionsbedingungen sind im Einzelnen im Kap. 4.4 wiedergegeben. Aus jeder untersuchten Katalysatorklasse wurden nach den Kriterien hoher Umsatz bei niedriger Temperatur und hohe Acetonselektivität die besten Katalysatoren ausgewählt und im Langzeittest eingesetzt. Die Katalysatoren wurden eine Woche unter konstanten Reaktionsbedingungen gehalten. Das heißt, es wurde weder die Reaktionstemperatur, die Eduktgaszusammensetzung noch die Strömungsgeschwindigkeit in den einzelnen Reaktoren im Verlauf der Woche verändert. Von jedem einzelnen Reaktor wurde alle 90 min eine Probe zur FT-IR-Küvette geleitet und analysiert. Es sollten Veränderungen der katalytischen Aktivität über der Zeit detektiert werden. Besonders wurde dabei auf Veränderungen des Umsatzes, aber auch der Selektivitäten geachtet.

In den folgenden Abbildungen sind Zeit-Umsatz-Selektivitätskurven dargestellt. Diese können zur Verdeutlichung der Umsatz- bzw. Selektivitätsveränderungen über der Zeit dienen.

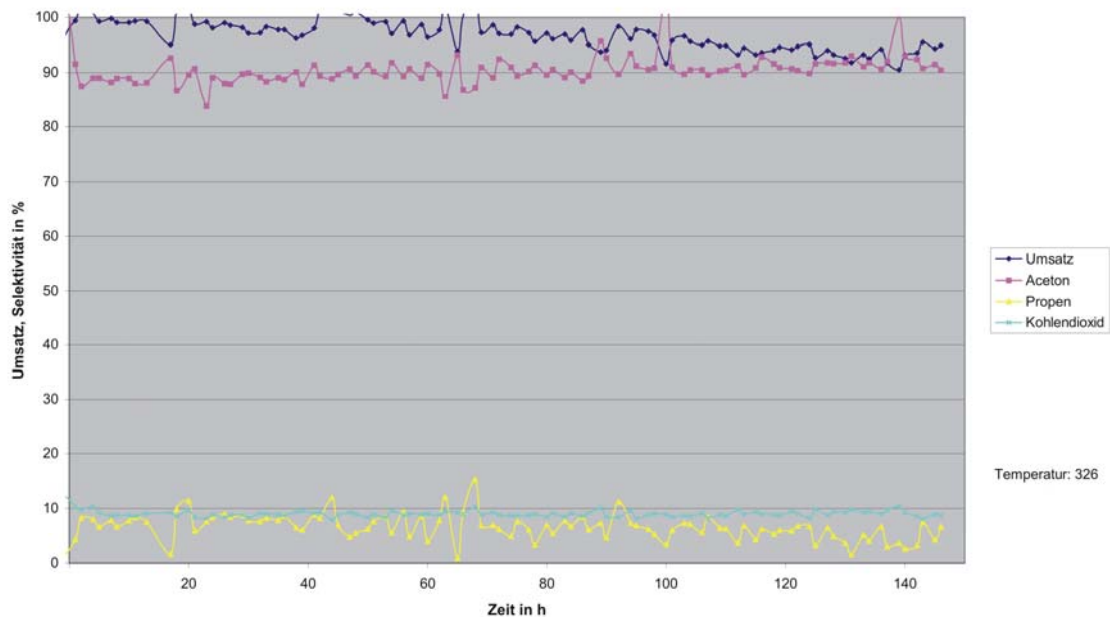


Abb. 5.5: Zeit-Umsatz-Selektivitätskurve der Langzeitmessung einer $\text{SiO}_2/\text{Ag}_2\text{O,CuO}$ (A1) beschichteten FeHK (Messzeit: 1 Woche, Probenahme alle 90 min)

Abb. 5.5 zeigt Ergebnisse der Langzeitmessung einer Sol-Gel-beschichteten Eisenhohlkugeln, deren Schicht aus SiO_2 mit als Aktivkomponenten eingelagertem Ag_2O und CuO besteht. Die Größe und Vorbehandlung der Kugel muss nach Tab. 4.4 als A1 eingestuft werden. Es ist im Laufe der einen Woche unter Reaktionsbedingungen eine geringe Abnahme der katalytischen Aktivität des Materials zu beobachten. Es kommt zu einer Abnahme des Umsatzes. Dagegen bleiben die Selektivitäten der einzelnen Produkte weitestgehend konstant über die Messdauer. Abb. 5.6 verdeutlicht die Langzeitstabilität der PVD-beschichteten Eisenhohlkugeln. Die hier verwendeten Kugeln haben einen mittleren Durchmesser von 2,55 mm und weisen eine Oberflächenbeschichtung mit der Zusammensetzung 2/3 Kupfer, 1/3 Cr auf. Man erkennt im Laufe der Messung eine leichte Aktivierung des Materials, der Umsatz erhöht sich geringfügig. Außerdem wird mit fortschreitender Reaktionsdauer weniger Kohlendioxid und mehr Propen gebildet.

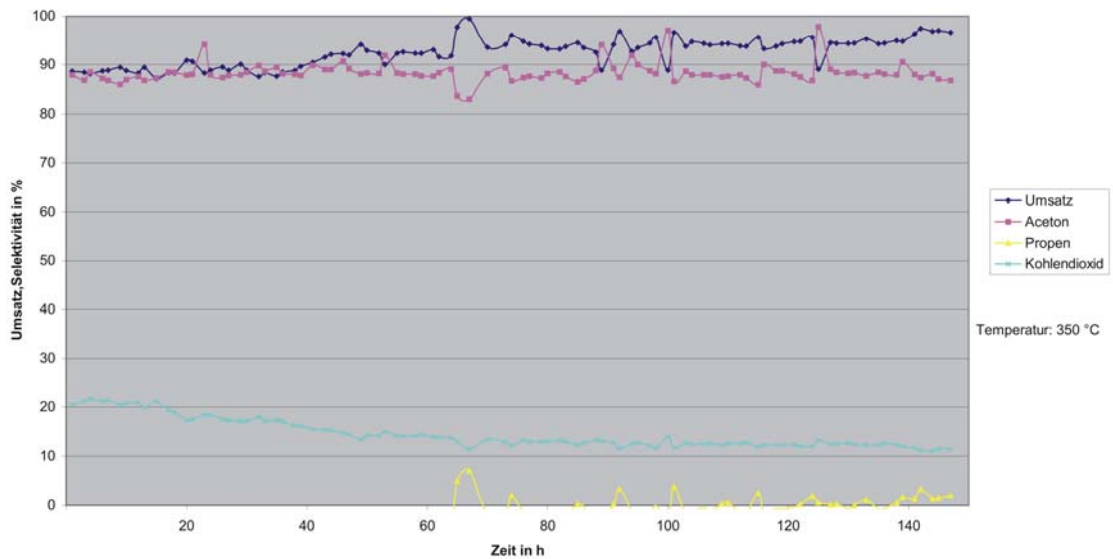


Abb. 5.6: Zeit-Umsatz-Selektivitätskurve der Langzeitmessung von PVD-beschichteten Eisenhohlkugeln, $D_{50}=2,55\text{mm}$, $\text{Cu}_{2x}\text{Cr}_{1x}$ (Messzeit: 1 Woche, Probenahme alle 90 min)

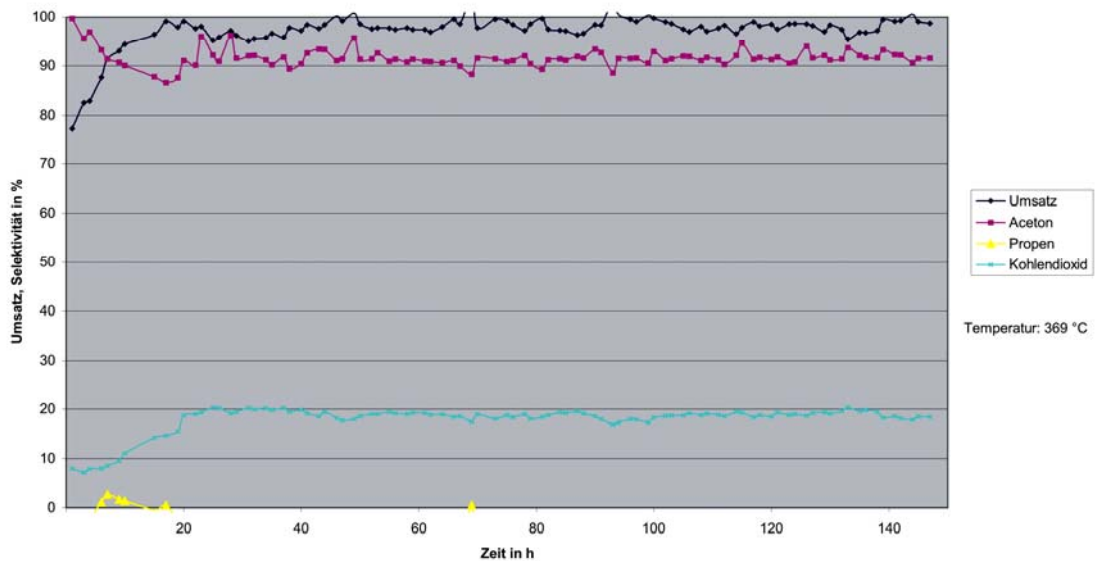


Abb. 5.7: Zeit-Umsatz-Selektivitätskurve der Langzeitmessung von CuSi-1-Fasern (Messzeit: 1 Woche, Probenahme alle 90 min)

Abb. 5.7 zeigt die Langzeitaktivitätskurve von Cu-Si-1-Fasern. Es ist zu erkennen, dass die katalytische Aktivität der Fasern innerhalb des ersten Tages zunimmt. Im gleichen Zeitraum steigt jedoch die Kohlendioxidselektivität zu Lasten der Propen- und

Acetonselektivität an. Nach Ablauf eines Tages verändert sich die katalytische Aktivität des Materials im betrachteten Zeitraum nicht mehr. Abb. 5.8 stellt die Ergebnisse des Dauerversuchs der elektrolytisch beschichteten Eisenhohlkugeln dar. Es ist zu erkennen, dass die katalytische Aktivität über den Messzeitraum konstant ist, es kommt weder zu Umsatz- noch zu Selektivitätsverschiebungen.

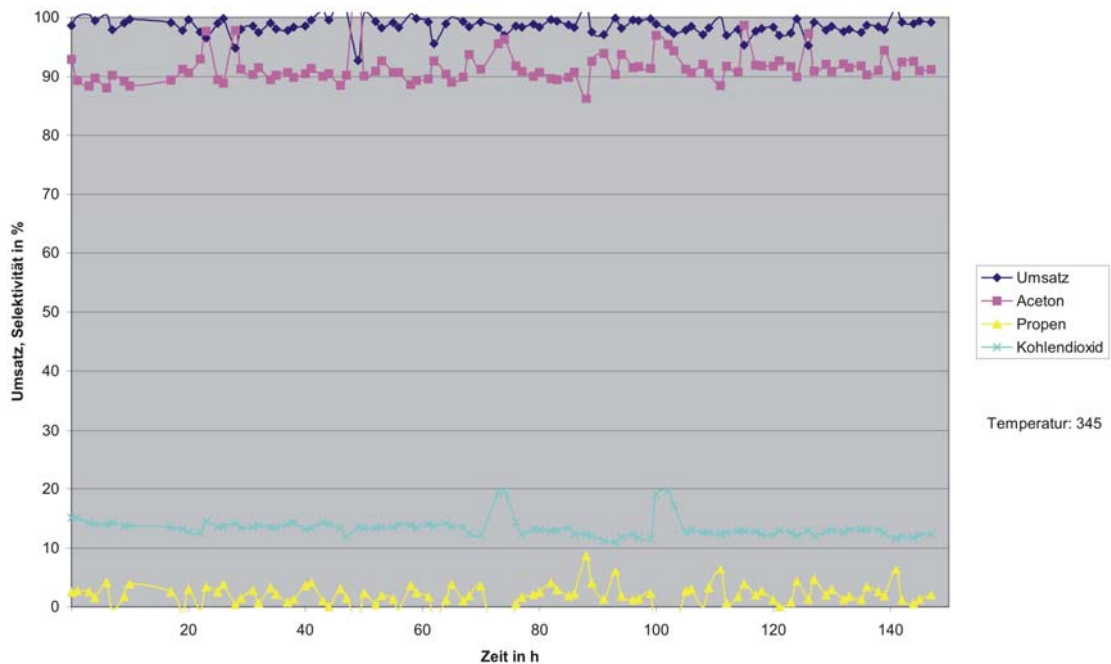


Abb. 5.8: Zeit-Umsatz-Selektivitätskurve der Langzeitmessung von elektrolytisch mit Cu beschichteten Eisenhohlkugeln (Messzeit: 1 Woche, Probenahme alle 90 min)

Insgesamt kann festgestellt werden, dass sich die aufgebaute Apparatur während der Langzeitmessung der Materialien bewährt hat. Aus den aufgenommenen Messwerten lassen sich Aktivitäts- und Selektivitätsverschiebungen der katalytischen Materialien ablesen. Eine Zielsetzung der Arbeit, parallelisierte katalytische Langzeituntersuchungen unter konstanten Bedingungen zu ermöglichen, ist damit verwirklicht.

Nach Ablauf der ersten Woche wurde die Langzeitstabilität der besten 9 Katalysatoren weitere 2 Wochen getestet. Als Beispiel für die Ergebnisse der Untersuchung kann Abb. 5.9 dienen. Dargestellt ist der Langzeittest der Cu-Si-1-Faser über zwei Wochen unter konstanten Reaktionsbedingungen. Da die Faser zuvor schon eine Woche (Abb. 5.7) unter konstanten Reaktionsbedingungen gehalten wurde, beträgt die Gesamtmesszeit

3 Wochen. Demzufolge beginnt die Zeitachse in Abb. 5.9 erst bei 150 h. Es ist zu beachten, dass die in Abb. 5.7 und Abb. 5.9 dargestellten Ergebnisse mit der gleichen Katalysatorprobe bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen aufgenommen wurden. Die Temperaturen waren nur während der einzelnen Messungen konstant.

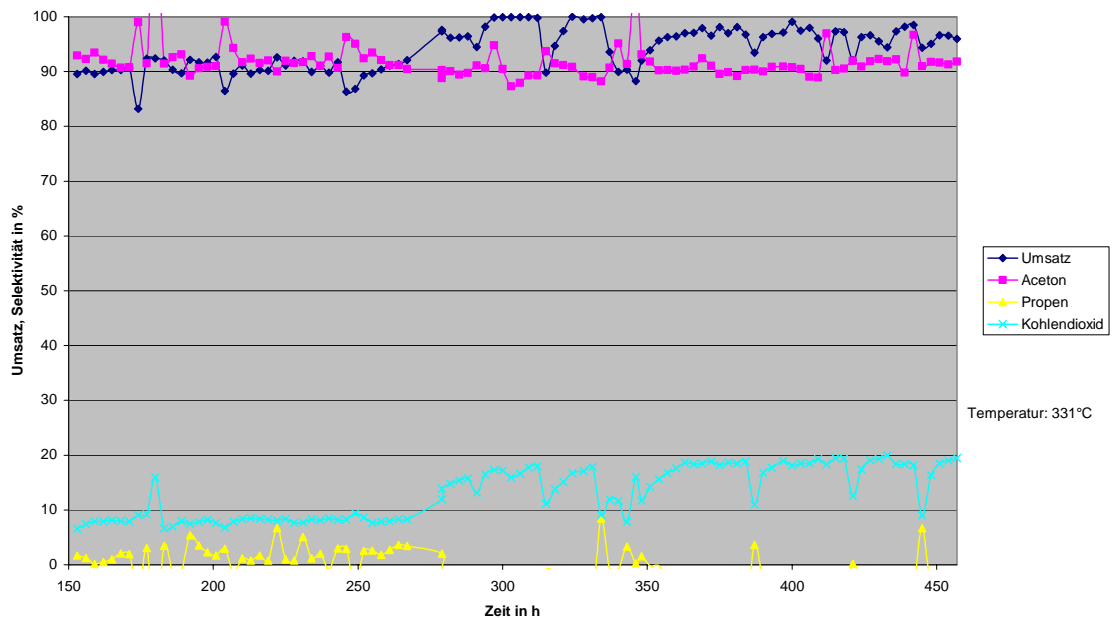


Abb. 5.9: Zeit-Umsatz-Selektivitätskurve der Langzeitmessung von CuSi-1-Fasern (Messzeit: 2 Wochen, insgesamt 3 Wochen, Probenahme alle 90 min)

5.2.2 ODH von 2-Butanol

Die selektive Oxidation von 2-Butanol erfolgte im Mehrfachreaktorsystem. Dabei kamen 17 parallel betriebene Reaktoren zum Einsatz. Die Konzentration von 2-Butanol im Eduktgasstrom betrug 1 Vol. %, die des Sauerstoffs ebenfalls 1 Vol. %. Die Reaktionsbedingungen sind im Einzelnen im Kap. 4.4 beschrieben. Die zusammengefassten Ergebnisse sind in Tab. 5.8 bis Tab. 5.11 dargestellt.

Tab. 5.8: Zusammenfassung der Ergebnisse der katalytischen ODH von 2-Butanol mit metallischen Kurzfasern als Katalysatormaterial

Faserbezeichnung	höchster Umsatz (bei Temperatur [°C])	Selektivität in %			
		2-Butanon	1-Buten	cis-Buten	Kohlendioxid
V328 Fe,Al,Pt-Fasern	81 ±2,6 (480)	81 ±1,4	1 ±0,5	3 ±0,7	8 ±0,1
V439 Cu ₃ Sn(1)-Fasern	93 ±0,8 (439)	85 ±2,1	1 ±0,1	0 ±0,4	6 ±0,2
V288 Fe, Cr, Al, Pt-Fasern	83 ±0,5 (404)	83 ±1,9	1 ±0,3	1 ±0,3	7 ±0,7
V445 CuSi1-Fasern	99 ±5,7 (389)	92 ±4,5	1 ±2,4	0 ±3,8	5 ±1,0
V449 Cu, Mn, Fe, Ni-Fasern	100 ±3,7 (372)	86 ±1,8	0 ±1,3	0 ±2,9	7 ±0,4

Tab. 5.9: Zusammenfassung der Ergebnisse der katalytischen ODH von 2-Butanol mit PVD-beschichteten Eisenhohlkugeln als Katalysatormaterial

Katalysator D ₅₀ , Beschichtung	höchster Umsatz (bei Temperatur [°C])	Selektivität in %			
		2-Butanon	1-Buten	cis-Buten	Kohlendioxid
2,55 mm, Cu _{1x} Cr _{1x}	90 ±6,2 (369)	80 ±1,9	1 ±0,1	1 ±0,7	8 ±0,2
2,55 mm, Cu _{2x} Cr _{1x}	100 ±5,6 (339)	85 ±4,4	0 ±2,4	0 ±2,8	7 ±1,7
2,65 mm Cu _{2x} Cr _{1x}	99 ±9,8 (350)	84 ±3,6	0 ±2,3	0 ±3,9	7 ±1,5
2,7 mm Cu _{1x} Cr _{1x}	98 ±13,1 (376)	83 ±3,3	1 ±1,4	0 ±1,9	8 ±1,4
2,7 mm Cu _{2x} Cr _{1x}	100 ±4,5 (362)	83 ±3,3	1 ±1,5	0 ±3,6	7 ±0,4
3,8 mm Cu _{2x} Cr _{1x}	89 ±2,4 (369)	81 ±1,8	0 ±0,3	1 ±0,6	8 ±0,6

Tab. 5.10: Zusammenfassung der Ergebnisse der katalytischen ODH von 2-Butanol mit Sol-Gel-beschichteten Eisenhohlkugeln (SiO₂ als Trägermaterial) als Katalysatormaterial

Kugelgröße/ Vorbehandlung	höchster Umsatz (bei Temperatur [°C])	Selektivität in %			
		2-Butanon	1-Buten	cis-Buten	Kohlendioxid
A1 CuO	91 ±5,3 (374)	82 ±1,4	0 ±0,8	0 ±1,1	7 ±1,1
A1 CuO/Ag ₂ O	98 ±8,1 (383)	87 ±1,9	1 ±0,8	0 ±1,7	5 ±0,6
B1 CuO/Ag ₂ O	100 ±13,6 (407)	86 ±3,7	0 ±1,5	0 ±2,3	7 ±1,3
A2 CuO/Ag ₂ O	98 ±16,2 (350)	86 ±2,9	0 ±1,3	0 ±2,7	6 ±1,4
A2 Ag ₂ O/CuO	100 ±10,8 (370)	86 ±1,2	0 ±1,3	0 ±2,7	7 ±1,1

Tab. 5.11: Zusammenfassung der Ergebnisse der katalytischen ODH von 2-Butanol mit elektrolytisch beschichteten Eisenhohlkugeln als Katalysatormaterial, Aktivkomponente: Silber

Kugelgröße/ Vorbehandlung	höchster Umsatz (bei Temperatur [°C])	Selektivität in %			
		2-Butanon	1-Buten	cis-Buten	Kohlendioxid
A1 Ag	96 ±7,8 (303)	99 ±2,9	1 ±1,9	0 ±1,6	3 ±0,6

Wie in Tab. 5.8 bis Tab. 5.11 dargestellt, sind die untersuchten Katalysatoren größtenteils für die selektive Oxidation von 2-Butanol geeignet. Besonders positiv fallen die PVD-beschichteten Eisenhohlkugeln auf. Dort sind insbesondere die kleinen Kugeln mit dem höheren Kupferanteil für die gewählte Oxidation geeignet. Zur

Verdeutlichung ist in Abb. 5.10 die Temperatur-Umsatz-Selektivitätskurve der ODH von 2-Butanol mit Hilfe von PVD-beschichteten Eisenhohlkugeln mit einem D_{50} von 2,55 mm dargestellt. Das Kupfer- zu Chromverhältnis in der Schicht beträgt 2/1. Bei 340 °C wird mit Hilfe der Kugeln vollständiger Umsatz erreicht, die 2-Butanonselktivität beträgt bei dieser Temperatur 85 %.

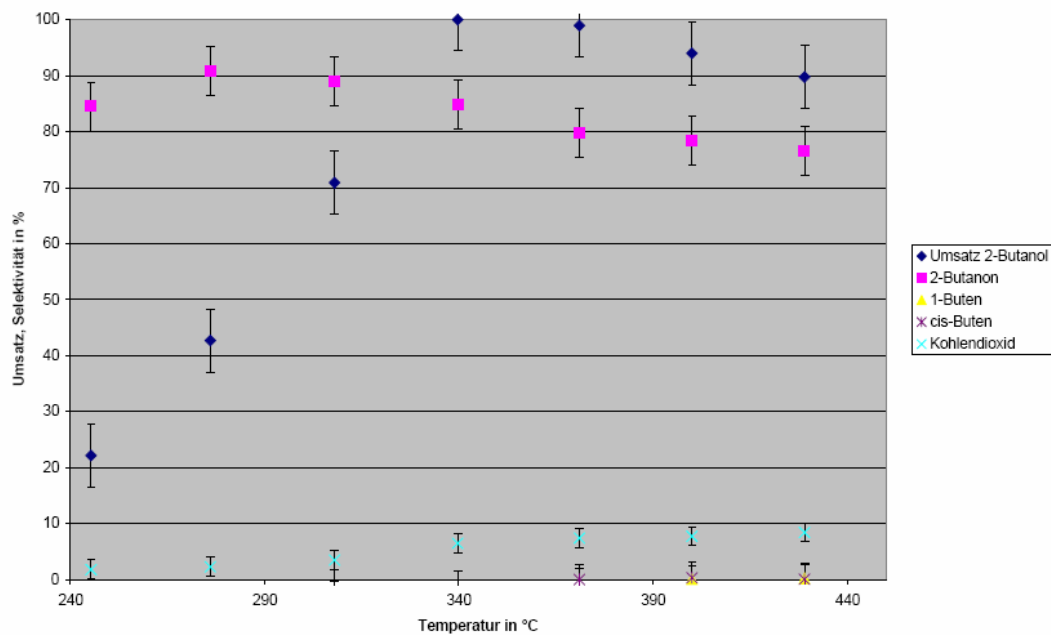


Abb. 5.10: Temperatur-Umsatz-Selektivitätskurve der ODH von 2-Butanol mit Hilfe von mittels PVD-Technologie mit Kupfer und Chrom beschichteten Eisenhohlkugeln

Auch die elektrolytisch mit Silber beschichtete Eisenhohlkugel weist ein ausgezeichnetes Selektivoxidationsverhalten auf. Erfreulich ist hier der hohe Umsatz an 2-Butanol bei der geringen Temperatur von 303 °C. Dabei wird nahezu ausschließlich 2-Butanon gebildet, die Kohlendioxidselektivität beträgt nur 3 Prozent. Dieses Ergebnis ist durch die Temperatur-Umsatz-Selektivitätskurve in Abb. 5.11 dargestellt.

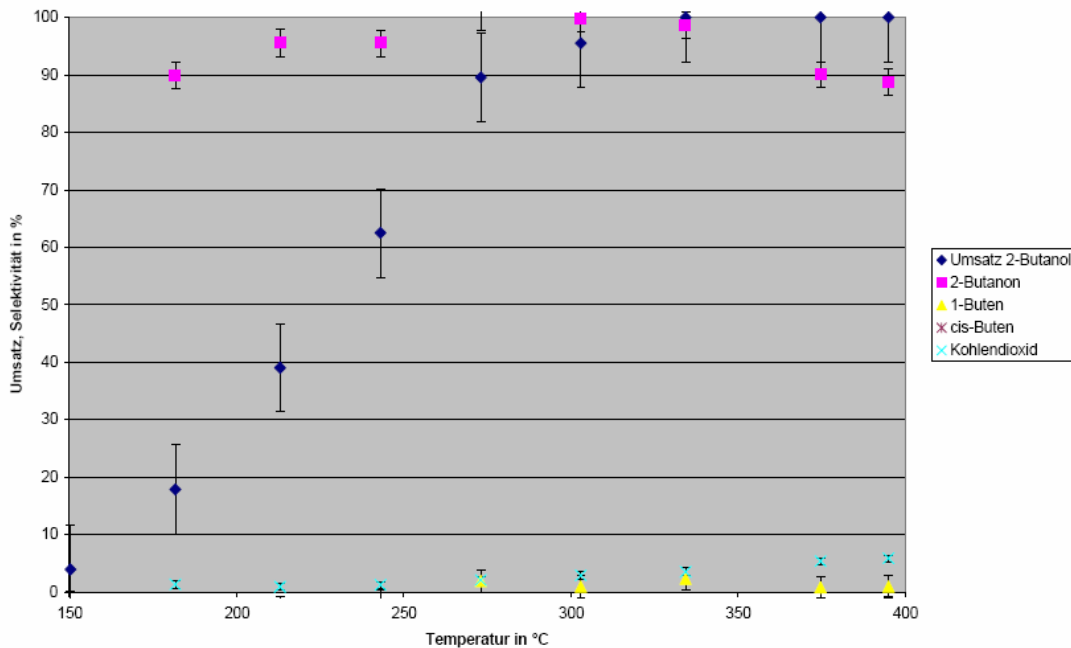


Abb. 5.11: Temperatur-Umsatz-Selektivitätskurve der ODH von 2-Butanol mit Hilfe von elektrolytisch mit Silber beschichteten Eisenhohlkugeln

5.2.3 ODH von Cyclohexan

Es wurden 17 Katalysatoren parallel im Mehrfachreaktorsystem untersucht. Die Messbedingungen sind im Einzelnen im Kap. 4.4 wiedergegeben. Während der Messung konnte keines der gewünschten Selektivoxidaionsprodukte mit Hilfe der FT-IR-Analytik detektiert werden, die Konzentrationen dieser Produkte lagen unterhalb der Nachweisgrenze. Es konnten aber Benzol, die Totaloxidaionsprodukte Kohlendioxid und Wasser sowie die Abnahme der Cyclohexankonzentration im Produktgasstrom aufgrund des erfolgten Umsatzes nachgewiesen werden. Die Zusammenfassung der Ergebnisse dieses Versuchs sind in Tab. 5.12 wiedergegeben. Es ist zu erkennen, dass unter den gegebenen Reaktionsbedingungen Umsätze an Cyclohexan von bis zu 29 % bei Temperaturen von 350 °C zu erreichen sind.

Als für die Totaloxidaion mäßig gut geeignet erscheinen dabei besonders kupferhaltige Materialien. So zeigt z.B. eine mit Kupfer elektrolytisch beschichtete Eisenhohlkugel die oben beschriebenen katalytischen Eigenschaften. Auch kupferhaltige Fasermaterialien wie die Fasern V440 und V447 zeigen mäßig gute Totaloxidaionseigenschaften. Auch die PVD-beschichteten Eisenhohlkugeln mit einer

kupfer- und chromhaltigen Oberflächenbeschichtung weisen gute katalytische Eigenschaften bei der betrachteten Reaktion auf. Dabei sind auch hier kleinere Kugeln aktiver als größere.

Tab. 5.12: Zusammenfassung der Ergebnisse der katalytischen Testung der Materialien anhand der selektiven Oxidation von Cyclohexan

Bezeichnung Katalysator	Umsatz [%] (bei Temperatur [°C])	Benzol	Totaloxidationsprodukte
PVD-beschichtete FeHK 2,55 mm, Cu _{2x} Cr _{1x}	26 (433)	geringe Mengen	Ja
PVD-beschichtete FeHK 2,65 mm, Cu _{2x} Cr _{1x}	20 (420)	geringe Mengen	Ja
PVD-beschichtete FeHK 2,65 mm, Cu _{1x} Cr _{1x}	26 (451)	geringe Mengen	Ja
PVD-beschichtete FeHK 2,70 mm, Cu _{2x} Cr _{1x}	25 (452)	geringe Mengen	Ja
PVD-beschichtete FeHK 3,81 mm, Cu _{2x} Cr _{1x}	24 (463)	geringe Mengen	Ja
Ag auf FeHK (A1), elektrolytisch	23 (438)	geringe Mengen	Ja
Ag auf FeHK (B1), elektrolytisch	9 (482)	geringe Mengen	Ja
Cu auf FeHK (A1), elektrolytisch	29 (350)	geringe Mengen	Ja
Faser V447 Cu, Mn, Fe, Ni	27 (465)	geringe Mengen	Ja
Faser V438 Al ₂ O ₃ , Ce, Rh, Pt	6 (473)	geringe Mengen	Ja
Faser V328 Fe, Al, Pt	0 (458)	Nein	Nein
Faser V 440 Cu, Ti, Sn, Ni, Zr	26 (429)	geringe Mengen	Ja
SiO ₂ /CuO auf FeHK (A1)	23 (460)	geringe Mengen	Ja
SiO ₂ /CuO auf FeHK (B1)	18 (470)	geringe Mengen	Ja
SiO ₂ /CuO, Ag ₂ O auf FeHK (A1)	8 (462)	geringe Mengen	Ja
SiO ₂ /CuO, Ag ₂ O auf FeHK (B1)	8 (457)	geringe Mengen	Ja

Da in den Vorversuchen zur Selektivoxidation von Cyclohexan in den Kondensaten der Produktgase Selektivoxidationsprodukte wie Cyclohexanol, Cyclohexanon und Cyclohexen nachgewiesen werden konnten, wurden die Versuche teilweise mit verbesserter Analytik wiederholt. Dazu wurden verschiedene Katalysatoren im Einzelreaktor untersucht. Hier wurden die Reaktionsprodukte in einer auf -78 °C temperierten Kühlfalle auskondensiert. Zur qualitativen Bestimmung der Reaktionsprodukte kam das GC-MS, zur Quantifizierung das GC-FID zum Einsatz.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass Reaktionsprodukte mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen bei allen untersuchten Katalysatoren und unter sämtlichen Reaktionsbedingungen nur in sehr geringen Mengen in den auskondensierten Produktgasen enthalten sind. Die Konzentrationen sind je nach Versuch so gering, dass sie knapp über der Nachweisgrenze des GC-MS liegen.

Allerdings ist im GC-MS als auskondensiertes Hauptprodukt neben Benzol Cyclohexen identifizierbar. Da mit der gewählten Säule im GC-MS eine vollständige Auftrennung

von Benzol und Cyclohexen unmöglich war, konnte keine Quantifizierung vorgenommen werden. Diese erfolgte im GC-FID. Dabei zeigte sich, dass Cyclohexen und Benzol in etwa in gleichen Mengen entstehen. Da allerdings die Gesamtausbeute des Prozesses zu gering ist (vgl. auch Tab. 5.12), besteht keine technische Relevanz.

5.2.4 ODH von Propan

Die ODH von Propan wurde nur an ausgesuchten Katalysatoren in einer Einfachreaktoranordnung mit GC-WLD-Detektion des Eduktes und der Produkte getestet. Es stellte sich heraus, dass die meisten Katalysatoren nicht zur selektiven Oxidation von Propan geeignet waren, da bei den zur Aktivierung notwendigen Reaktionsbedingungen die Totaloxidation deutlich überwiegt. Mit Hilfe der quasikristallinen AlCuFe-Faser konnte jedoch in einem Temperaturfenster um 650 °C hohe Propenselektivitäten bei hohen Umsätzen beobachtet werden. Dies ist anhand der Temperatur-Umsatz-Selektivitätskurve in Abb. 5.12 verdeutlicht [70].

Da bei der ODH von Propan deutlich drastischere Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperaturen zwischen 600 und 700 °C) herrschen als bei der ODH der verschiedenen Alkohole (Reaktionstemperaturen bis max. 500 °C) ist der oxidative Stress auf die Katalysatormaterialien während der Reaktion viel höher. Die ODH von Propan eignet sich deshalb zur Abschätzung der Langzeitoxidationsbeständigkeit der Katalysatoren besser als die selektiven Oxidationsreaktionen an den Alkoholen. Oxidative Veränderungen am Katalysatormaterial sind nach kürzerer Reaktionsdauer zu erwarten. Viele der nachfolgenden Materialuntersuchungen zur Oxidationsbeständigkeit der Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen wurden deshalb nach dem Einsatz der Materialien während der ODH von Propan durchgeführt.

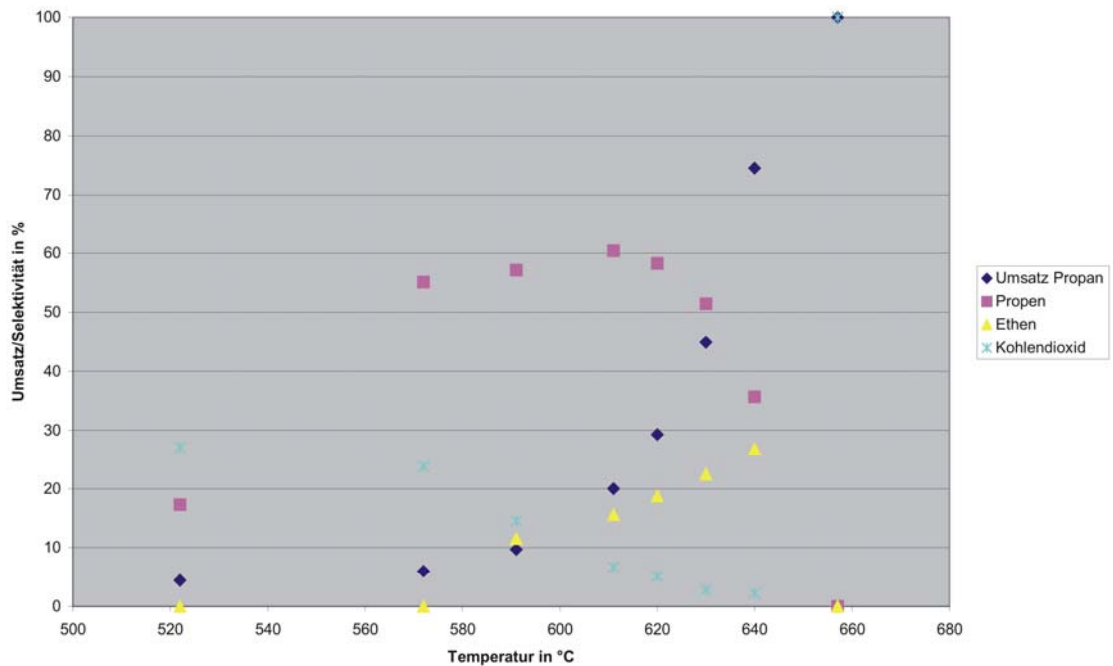


Abb. 5.12: Temperatur-Umsatz-Selektivitätskurve der katalytischen ODH von Propan an AlCuFe-Fasern

5.3 Ergebnisse der Charakterisierung der katalytischen Materialien

5.3.1 Metallische Kurzfasern

Die Analysen zur Charakterisierung der materialeitigen Eigenschaften der metallischen Kurzfasern wurden vom IFAM durchgeführt. Die Fasermaterialien wurden vor und nach katalytischen Tests analysiert, um mögliche Veränderungen im Gefüge, in der chemischen Zusammensetzung und der Beschaffenheit der Oberfläche zu erfassen. Es war zu erwarten, dass es unter Reaktionsbedingungen zu Diffusionsprozessen in oberflächennahen Bereichen des Faservolumens kommt und dass damit auch Gefügeveränderungen verbunden sind. Anhand von licht- und elektronenmikroskopischen Untersuchungen ausgewählter Faserquerschliffe war es möglich, eine Einschätzung der Faserstabilität vorzunehmen. Die Analysen zeigten, ob Faservolumen während des Katalyseprozesses aufgezehrt wurde. Diese Untersuchungen erlaubten es, die Langzeitstabilität der Fasern unter Reaktionsbedingungen einschätzen zu können.

Eine Zusammenfassung der materialeitigen Eigenschaften der verwendeten metallischen Kurzfasern vor der katalytischen Testung ist in Tab. 5.13 gegeben.

Tab. 5.13: Materialeitige Charakterisierung metallischer Kurzfasern

Fasermaterial	Zusammensetzung	Dichte	mittlere Faserabmessungen		spezifische Oberfläche
			Länge	Durchmesser	
	Ma. %	[g/cm ³]	[mm]	[μm]	[m ² /g]
Cu ₃ Sn (1)	Cu 61,9 Sn 38,1	8,94	4,93	136	0,0084 (BET) 0,0044 (optisch)
			Kristallitgröße: 25,5 μm		
Cu ₃ Sn (2)	Cu 61,9 Sn 38,1	8,94	5,27	70	0,0103 (BET) 0,0061 (optisch)
			Kristallitgröße: 13 μm		
CuTiNiZrSn	Cu 39,94 Ti 22,58 Ni 13,83 Zr 14,33 Sn 9,32	7,16	9,47	95	0,0277 (BET) 0,0052 (optisch)
AlCuFe	Al 42,40 Cu 40,75 Fe 16,85	4,42	10,26	138	0,0418 (BET) 0,0104 (optisch)
CuNiMnFe (V447)	Cu 64 Ni 28 Mn 7 Fe 1	8,52	10,3	81,6	0,0077 (optisch)
CuNiMnFe (V449)	Cu 88 Ni 10 Mn 1 Fe 1	8,81	11,6	98,4	0,0055 (optisch)
FeCrAlPt	Fe 74,5 Cr 20 Al 5 Pt 0,5	7,2	11,35	89	0,009 (optisch)
FeAlPt	Fe 69,5 Al 30 Pt 0,5	5,4	6,06	59	0,0166 (optisch)
CuTi 5	Cu 95 Ti 5	8,75	41	137	0,0032
CuSi 1	Cu 99 Si 1	8,68	5,5	136	0,0033

Beispielhaft sind im Folgenden die materialeitigen Charakterisierungen von 3 Fasern vor und nach der katalytischen Testung gezeigt.

5.3.1.1 Katalysator aus Cu₃Sn-Fasern

Die Kupfer-Zinn Fasern, bestehend aus 61,9 Ma. % Kupfer und 38,1 Ma. % Zinn bildeten die intermetallische Phase Cu₃Sn des binären Kupfer-Zinn-Systems.

Demzufolge besitzen diese Fasern eine homogene, einphasig kristalline Struktur. Die durchschnittliche Korngröße der Kristallite in den Cu_3Sn -Fasern variiert mit den Extraktionsbedingungen und beträgt 13 bis 26 μm (siehe auch Tab. 5.13). Die Kristallkorn Grenzen sind an der Oberfläche der Fasern in der REM-Aufnahme Abb. 5.13 erkennbar. Bereits nach drei Messzyklen erscheint die Oberfläche der Fasern im REM rau und porös. Die Oberfläche ist schwammartig strukturiert und angegriffen (Abb. 5.14). EDX-Analysen am Querschliff belegen eine Cu-Verarmung und Sauerstoffanreicherung in der Oberfläche. Es haben sich offenbar Cu- bzw. Cu-Sn-Mischoxide gebildet.

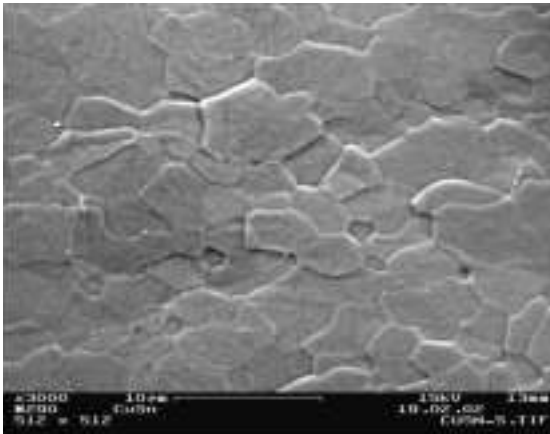


Abb. 5.13: REM-Aufnahme der Faseroberfläche einer Cu_3Sn (2)-Faser vor Reaktionsbeginn der ODH von Propan

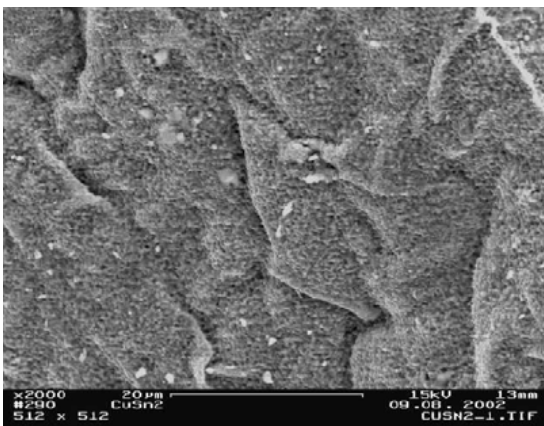


Abb. 5.14: REM-Aufnahme der Faseroberfläche einer Cu_3Sn (2)-Faser nach drei Messzyklen der ODH von Propan

5.3.1.2 Katalysator aus CuTiNiZrSn-Fasern

Die CuTiNiZrSn-Fasern, welche aus einer Cu-, Ti- und Ni-reichen Legierung hergestellt wurden, weisen eine amorphe Basisstruktur mit kristallinen Einschlüssen auf. Tab. 5.13 ist die genaue Zusammensetzung dieser Legierung zu entnehmen. Abb. 5.15 zeigt einen Faserquerschliff in einer REM-Aufnahme. Es können zwei Phasen in der Faser unterschieden werden. Mittels Röntgendiffraktometrie und EDX-Analysen wurde nachgewiesen, dass es sich um eine Sn-reiche amorphe Phase (hell) mit eingebetteten Sn-armen kristallinen Phasen (dunkel) handelt. REM-Analysen der Oberfläche der Fasern zeigen eine unstrukturierte glatte Oberfläche. REM und EDX-Aufnahmen von Faserquerschliffen nach fünf Messzyklen der oxidativen Dehydrierung von Propan ergaben einen schichtartigen Aufbau der Faser. Diese Schichten entstanden durch Diffusionsprozesse einzelner Legierungskomponenten innerhalb des Faservolumens. So diffundierte Kupfer an die Oberfläche der Faser, während sich Ti, Ni und Zr im Inneren anreicherten. Der hohe Sauerstoffgehalt in der Oberfläche der Faser, die sich als zerklüftet und angegriffen zeigt, lässt auf die Bildung von Cu- bzw. Cu-haltigen Mischoxiden schließen (Abb. 5.16).

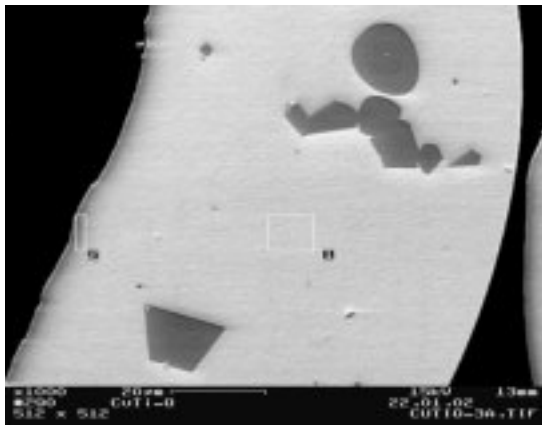


Abb. 5.15: REM-Aufnahme einer CuTiNiZrSn-Faser vor Reaktionsbeginn der ODH von Propan

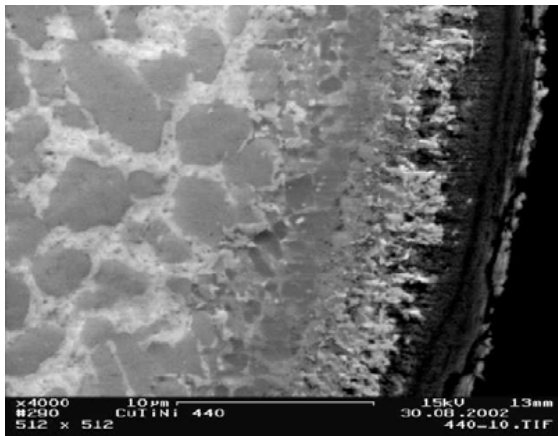


Abb. 5.16: REM-Aufnahme der CuTiNiZrSn-Faser nach fünf Messzyklen der ODH von Propan

5.3.1.3 Katalysator aus AlCuFe-Fasern

Die Mikrostruktur der AlCuFe-Fasern mit der Zusammensetzung 42,4 Ma. % Al, 40,7 Ma. % Cu und 16,9 Ma. % Fe wies nach dem Prozess der Schmelzextraktion dendritische Kristalle auf. Um zu einer quasikristallinen Zielstruktur zu gelangen, wurde die Faser bei 720 °C für 3 h kalziniert. Die metallographischen Analysen nach der Wärmebehandlung zeigen keine kristallinen Charakteristiken mehr. Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie sind nur quasikristalline ikosaedrische Strukturen nachweisbar. Im Gegensatz dazu weisen die Oberflächen der Fasern feine Strukturen und ein poröses Raster auf. Abb. 5.17 zeigt die REM-Aufnahme der Bruchkante einer Faser. Es ist eine dünne strukturierte Oxidoberfläche mit einer Dicke im nm-Bereich zu erkennen. Diese Erkenntnis wird durch EDX-Analysen bestätigt, die einen hohen Sauerstoffgehalt an der Oberfläche erkennen lassen. Abb. 5.18 stellt die Faseroberfläche nach fünf Messzyklen der ODH von Propan dar. Die Oxidschicht ist erhalten geblieben. Auch mit REM- und EDX-Analysen an Faserquerschliffen lassen sich keine nennenswerten Veränderungen der Faser erkennen. Die Faser war unter den Reaktionsbedingungen der ODH von Propan stabil.

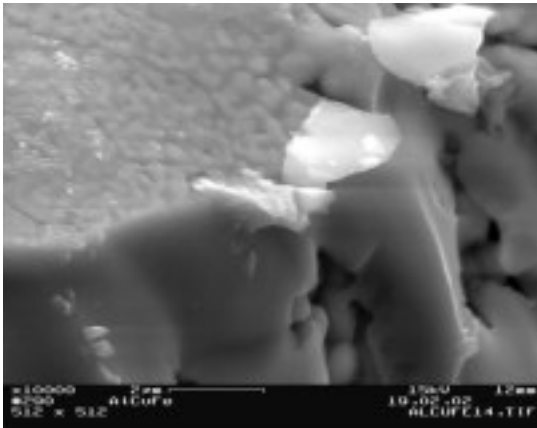


Abb. 5.17: REM-Aufnahme einer Faserbruchstelle einer AlCuFe-Faser vor Reaktionsbeginn der ODH von Propan

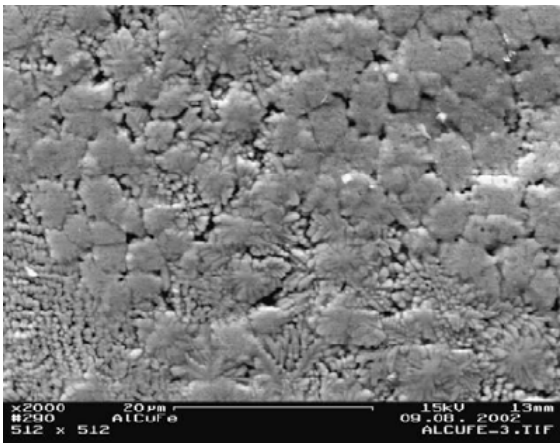


Abb. 5.18: REM-Aufnahme der Faseroberfläche einer AlCuFe-Faser nach 5 Messzyklen der ODH von Propan

5.3.2 Beschichtete Eisenhohlkugeln

5.3.2.1 Untersuchungen der mit SiO₂ beschichteten Eisenhohlkugeln

Von ausgewählten Eisenhohlkugeln wurden rasterelektronenmikroskopische Analysen (Back Scattered Electron Microscopy (BSEM)-Abbildung und EDX) sowie XRD-Messungen durchgeführt. Für die Röntgenphasenanalyse (XRD) wurden die beschichteten Kugeln im Mörser zu Pulver zerkleinert.

Abb. 5.19 stellt einen Querschliff durch eine Kugelschale einer mit Hilfe der Sol-Gel-Methode beschichteten Eisenhohlkugel dar. Es ist im Bild rechts oben zu erkennen, dass sich die SiO₂-Schicht an der äußeren Oberfläche der Kugel angelagert hat. Die innere

Oberfläche ist dagegen nicht beschichtet, weil die gewählte Kugel eine dichte Kugelschale besitzt.

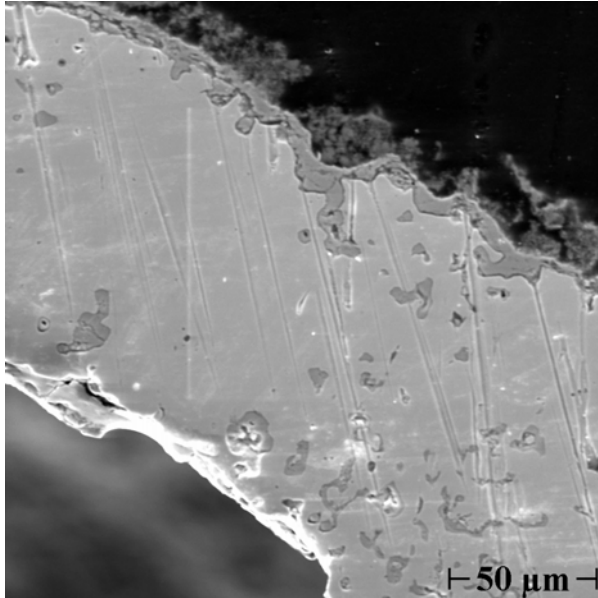


Abb. 5.19: REM-Aufnahme des Querschliffs einer Eisenhohlkugel (SiO_2 beschichtet; $D_{50}=1,87$ mm)

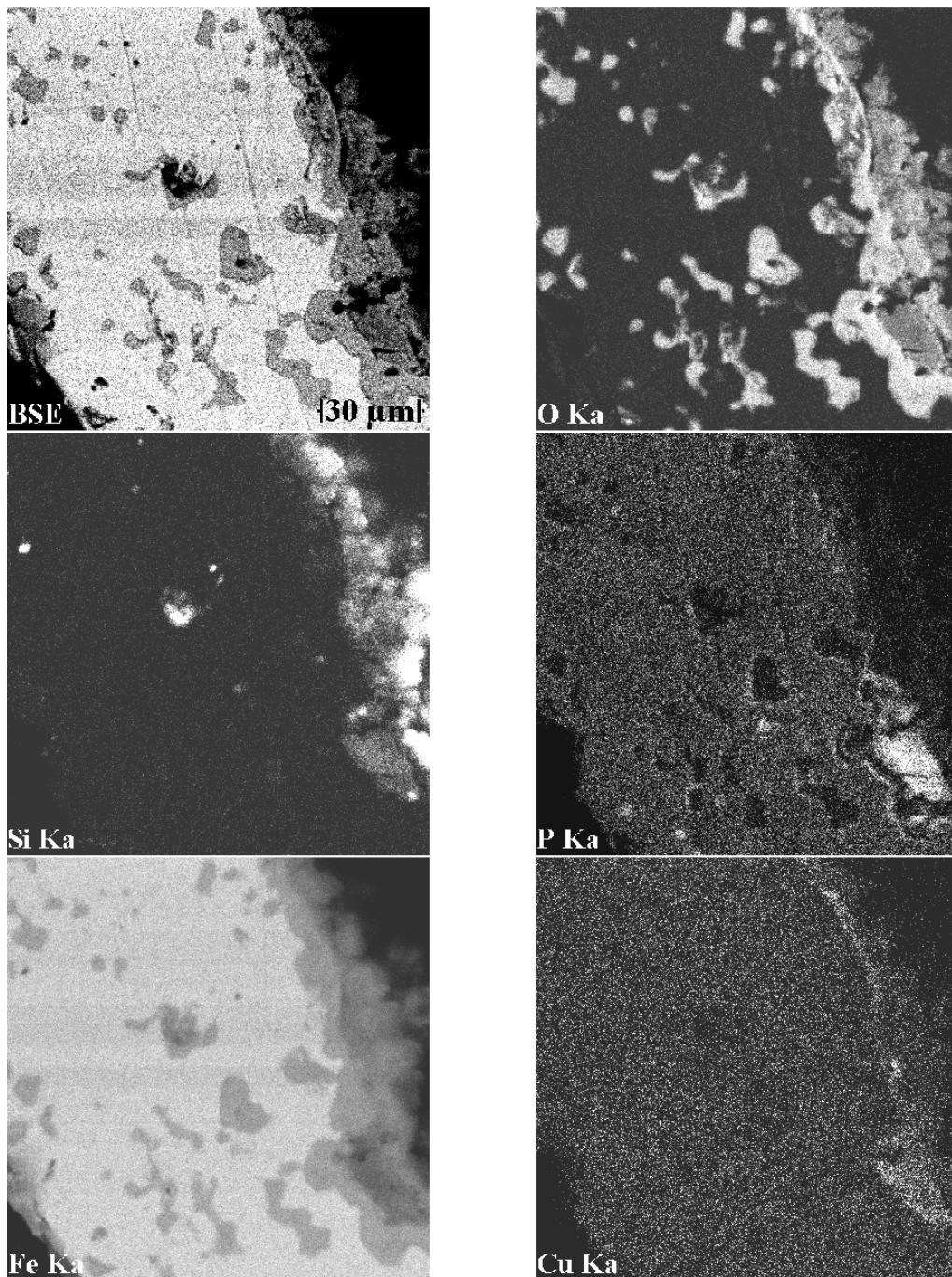


Abb. 5.20: Verteilung der Elemente in der Eisenhohlkugelschale und der SiO_2 -Schicht mit CuO_x (von links oben nach rechts unten: BSE-Aufnahme eines Schliffes der Eisenhohlkugel mit $\text{SiO}_2/\text{CuO}_x$ -Schicht, EDX-Elementverteilung: Sauerstoff, Silizium, Phosphor, Eisen und Kupfer)

Abb. 5.20 zeigt den Querschliff einer mit $\text{SiO}_2/\text{CuO}_x$ beschichteten Eisenhohlkugel nach dem Einsatz als Katalysator bei der ODH von 2-Propanol in einer BSE-Aufnahme (oben links). Die folgenden Teilabbildungen stellen die Elementverteilung im gezeigten Bildabschnitt dar. Dabei sind die Flächen, die eine hohe Elementkonzentration

aufweisen, hell dargestellt. Man kann der Abbildung entnehmen, dass der Sauerstoff hauptsächlich in der SiO_2 -Schicht vorliegt und teilweise in den Poren der Kugelschale. In den Porenrändern fanden offensichtlich auch Oxidationsprozesse statt. Wie die Siliciumverteilung zeigt, konzentriert sich die Beschichtung auf die äußere Oberfläche der Hohlkugel. Auch Poren werden vom Beschichtungsmaterial gefüllt. Man erkennt, dass sich das Eisen nach dem Beschichtungsprozess und dem Kalzinieren teilweise in der SiO_2 -Schicht wieder findet. Demzufolge ist ein direkter Einfluss des Eisens trotz möglicher vollständiger Schichtbedeckung auf die Katalyse möglich. Das Kupfer, welches als Aktivkomponente eingesetzt wurde, wird nur in der äußeren Schicht detektiert.

Zusätzlich zu den REM und EDX-Analysen wurden die Pulverdiffraktogramme (XRD-Aufnahmen) der im Mörser zerkleinerten Katalysatorproben ausgewertet. Im Falle der mit SiO_2 und 2 Ma. % Cu (als CuO_x) und 1 Ma. % Ag (vorliegend als AgO_x bzw. AgNO_3) bezogen auf die SiO_2 beschichteten Eisenhohlkugeln wurden folgende Phasen detektiert: SiO_2 , Fe, AgNO_3 , CuO sowie Fe_2O_3 . Andere Oxide und Nitrate sind zu vermuten, aber nicht sicher nachzuweisen. Diese Ergebnisse bestätigen die rasterelektronenmikroskopischen Befunde und zeigen, dass es gelungen ist, die Oxide wie gewünscht auf die Basisstruktur aufzubringen.

5.3.2.2 PVD-Schicht vor und nach der katalytischen Testung

Auch die PVD-beschichteten Eisenhohlkugeln wurden auf ihre Langzeitstabilität unter oxidativen Reaktionsbedingungen untersucht. In Abb. 5.21 ist die REM-Aufnahme eines Querschliffs einer mit Kupfer und Chrom beschichteten Eisenhohlkugel zu sehen. Die Kupfer-Chromschicht ist an der Oberfläche der Kugel zu erkennen. In Abb. 5.22 ist die gleiche Kugel nach dem Einsatz als Katalysator für die ODH von 2-Propanol dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Schicht an der Oberfläche nicht angegriffen wurde. Dagegen ist die als Trägermaterial fungierende Eisenhohlkugel oxidativ angegriffen. Vor allem in den Porenhohlräumen der Kugelschale sind dunkle Ablagerungen, die auf Eisenoxid schließen lassen zu erkennen. Ziel weiterer Untersuchungen muss es also sein, oxidationsbeständigere Kugelmateriale oder dichtere, das Trägermaterial schützende Schichten für die Herstellung von Katalysatoren einzusetzen.

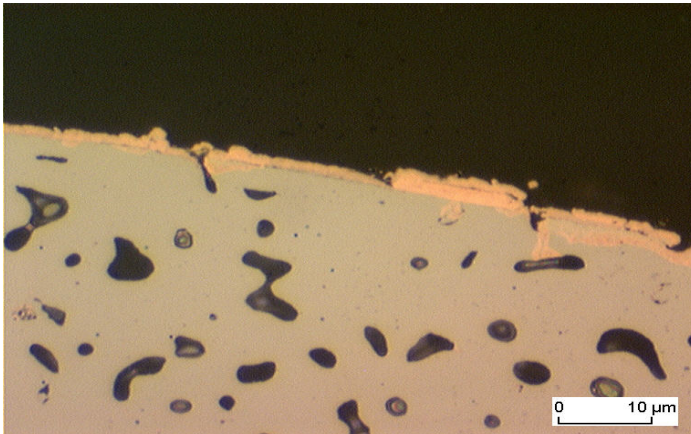


Abb. 5.21: REM-Aufnahme des Querschliffes einer PVD-beschichteten Eisenhohlkugel vor der katalytischen Testung

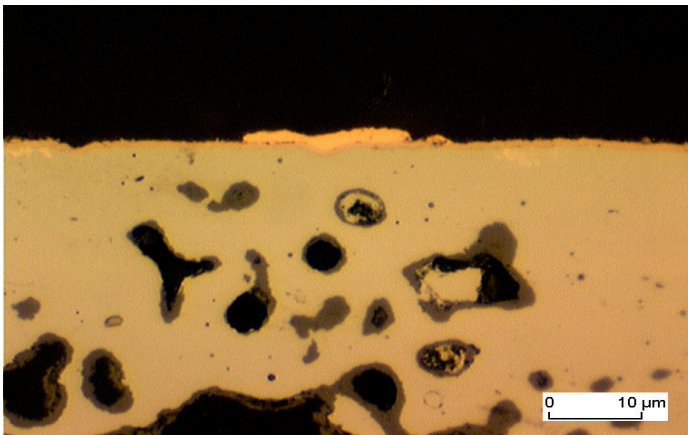


Abb. 5.22: REM-Aufnahme des Querschliffes einer PVD-beschichteten Eisenhohlkugel nach dem Einsatz als Katalysator für die ODH von 2-Propanol

6 Diskussion

6.1 Eignung der aufgebauten Apparatur zum parallelen Testen von heterogenen Katalysatoren

In diesem Abschnitt soll diskutiert werden, ob die aufgebaute Apparatur zum parallelen Testen von heterogenen Katalysatoren geeignet ist. Dabei sollen verschiedene Teilaspekte der Laborversuchsordnung betrachtet werden.

Die Heizung der Reaktoren sollte ursprünglich durch ein Metallbad realisiert werden, in welches die Reaktoren getaucht werden sollten. Es konnte jedoch keine geeignete Legierung gefunden werden. Demzufolge wurde die Heizung letztendlich über eine Heizdrahtwicklung um jeden einzelnen Reaktor realisiert. Um den Regelaufwand gering zu halten, wurden die Reaktoren elektrisch miteinander verschaltet, so dass ein Reaktor temperaturgeregelt ist, während alle anderen der von diesem Reaktor vorgegebenen Temperatur folgen. Eine Temperaturregelung jedes einzelnen Reaktors wäre besser gewesen, um sicherzustellen, dass alle Reaktoren während der Messung die gleiche Temperatur aufweisen. Der dafür erforderliche hohe Regelaufwand war mit den begrenzten zur Verfügung stehenden finanziellen Mitteln nicht realisierbar. Die Temperaturunterschiede zwischen den Reaktoren waren bei der benutzten Heizung zu groß, um sie als vernachlässigbar zu betrachten. Deshalb musste die Temperatur in jedem einzelnen Reaktor wenigstens gemessen werden. Dadurch konnte, im Gegensatz zur ursprünglich geplanten Konstruktion mit dem Metallbad, sichergestellt werden, dass exotherme Reaktionen das Messergebnis durch Temperaturerhöhung im Reaktor nicht beeinflussen. Solche Temperaturerhöhungen werden in der aufgebauten Apparatur erfasst und fließen in die Auswertung ein. Beim Vergleich von Temperatur-Umsatz-Selektivitätskurven mehrerer Katalysatoren spielt es keine Rolle, bei welchen exakten Temperaturen die einzelnen Messungen zur Erstellung der Kurven stattgefunden haben. Wichtig ist nur, dass die Temperatur am jeweiligen Messpunkt bekannt ist. Da die verwendete Heizung mit der Temperaturmessung in jedem einzelnen Reaktor dies gewährleistet, ist sie sehr gut für die parallelisierten Tests von katalytisch aktiven Materialien geeignet.

Das selbst konzipierte und aufgebaute x-,y-,z-Positioniersystem erfüllt alle gestellten Anforderungen. Die Reaktorausgänge können zur Beprobung sehr genau und reproduzierbar angefahren werden. Es ist, auch aufgrund der entwickelten Steuersoftware, ein fehler- und störungsfreier Dauerbetrieb des Positioniersystems und damit der Anlage möglich. Es bleibt allerdings festzuhalten, dass der Zeitaufwand, der bis zum fehlerfreien Betrieb der Positioniereinrichtung notwendig war, wahrscheinlich durch den Einsatz eines kommerziellen Systems deutlich verringert worden wäre. Durch die Anwendung der eigenen Konstruktion allerdings konnte das Positioniersystem auf die als zweckmäßig empfundene Reaktorgeometrie abgestimmt werden. Bei käuflichen Systemen hätte umgekehrt die Reaktorordnung auf das Positioniersystem angepasst werden müssen. Außerdem ist die Eigenkonstruktion flexibel einsetzbar und durch genaue Kenntnis der selbst programmierten Steuersoftware leicht für neue Aufgaben konfigurierbar. So konnte die Ansteuerung des Positioniersystems problemlos in die Anlagensteuerung integriert werden, was bei einer kommerziellen Programmierung meist mit großen Schwierigkeiten verbunden ist.

Die Strömungsgeschwindigkeit in den einzelnen Reaktoren konnte zu einem hohen Grad durch den Einsatz von Kapillaren vor dem Reaktoreingang vereinheitlicht werden. Besser vergleichbare Strömungsgeschwindigkeiten in den Reaktoren wären nur durch eine Regelung der einzelnen Gasströme durch die Reaktoren möglich. Die Anschaffung der dafür benötigten 24 Gasflusskontroller erscheint bei Betrachtung der Kosten und der Nutzen nicht sinnvoll, denn die geringen Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit haben bei Selektivoxidationsprozessen keinen großen Einfluss auf die gemessenen katalytischen Eigenschaften eines Materials. Um die geringen Schwankungen dennoch zu erfassen, wurde eine Durchflussmessung zum Zeitpunkt der Gasprobennahme für die FT-IR-Messung installiert. Die Strömungsgeschwindigkeiten in den einzelnen Reaktoren während eines Messzyklus sind demzufolge bekannt und können in auswertenden Berechnungen verwendet werden.

Die Programmierung der Einzelkomponenten der Anlage konnte so optimiert werden, dass ein unbeaufsichtigter vollautomatischer Betrieb zur parallelen Aufnahme von Temperatur-Umsatz-Selektivitätskurven von bis zu 17 Materialien problemlos möglich war. Auch die parallelisierte Messung von Langzeituntersuchungen unter konstanten

Reaktionsbedingungen an Katalysatoren konnte für einen Zeitraum von 3 Wochen vollautomatisch durchgeführt werden.

Es kann festgehalten werden, dass es gelungen ist, eine Laborversuchsanordnung aufzubauen, die zum parallelen Testen von heterogenen Katalysatoren in Gasphasenselektivoxidationen sehr gut geeignet ist. Die Apparatur wurde sowohl in der Gesamtheit als auch in allen Teilbereichen allen gestellten Anforderungen gerecht.

6.2 Anwendbarkeit der FT-IR-Analytik und chemometrischen Auswertung auf die Produktgasanalyse von Katalysatoren

Die FT-IR-Analytik ist prinzipiell gut zur Produktgasanalytik von katalytischen Prozessen geeignet. Die schnelle Quantifizierung der Produktgase ermöglicht parallele Katalysatorstestungen mit sehr genauen Aussagen im Bezug auf die katalytische Aktivität und die Selektivität der untersuchten Materialien. Als Nachteil der Analysenmethode ist die sehr aufwändige Kalibration zu betrachten. So ist das Auftreten von systematischen Fehlern bei der Anwendung der FT-IR-Analytik mit chemometrischer Auswertung der Spektren meist an Fehler während der Kalibration gebunden. Die Auswahl der Kalibrationsspektren spielt eine entscheidende Rolle. Da aus einem Spektrum die Konzentrationen mehrerer Substanzen berechnet werden sollen, muss bei der Kalibration besonderer Wert darauf gelegt werden, dass die Konzentrationen aller zu kalibrierenden Substanzen von einander unabhängig sind. D.h., dass zwischen den Konzentrationen der Substanzen in den Kalibrationsspektren keine Korrelation vorliegen darf. Um einer Korrelation von Konzentrationen von Substanzen in den Kalibrationsspektren vorzubeugen, wurde jede Substanz einzeln in verschiedenen Konzentrationen im Stickstoffträgergasstrom analysiert. Somit fließen von jeder Substanz Spektren in die Kalibration ein, bei denen keine Korrelation zu anderen Substanzen vorliegen kann. Allerdings müssen in die Kalibration auch Spektren von Proben einfließen, die eine ähnliche Zusammensetzung wie die später zu analysierenden Proben aufweisen. Auch bei der Auswahl dieser Proben und Spektren ist darauf zu achten, dass die Konzentrationen einzelner Substanzen nicht korrelieren. Zur Herstellung von Mischproben der einzelnen Substanzen wurden die Produktgase

verschiedener Katalysatoren unter verschiedenen Reaktionsbedingungen im FT-IR untersucht. Die Konzentrationen der einzelnen Komponenten im Gasstrom wurden durch den kalibrierten GC-WLD bestimmt. Die Korrelation einzelner Produkte untereinander ist im Fall dieser Spektren jedoch teilweise nur schwer zu vermeiden, wie am nachfolgenden Beispiel verdeutlicht werden kann.

Bei der selektiven Oxidation von 2-Propanol entsteht Propen durch die Dehydratisierungsreaktion. Diese ist als Konkurrenzreaktion zur ODH zum Aceton zu betrachten. In diesem Beispiel flossen in die Kalibration Produktgasspektren der ODH von 2-Propanol mit Hilfe verschiedener Katalysatoren unter verschiedenen Reaktionsbedingungen ein. Dabei kamen metallische bzw. metalloxidische Katalysatoren zum Einsatz. Diese erzeugen, aufgrund des, die aciden Eigenschaften überwiegenden Redoxverhaltens der katalytischen Zentren viel Aceton und wenig Propen. Bei der späteren Untersuchung von weiteren Katalysatoren zeigte sich, dass die gesamte Kalibration robust ist und im Rahmen von zufälligen Fehlern richtige Ergebnisse liefert. Dies konnte durch parallele GC-WLD- und FT-IR-Untersuchungen und durch geschlossene Kohlenstoffmassebilanzen im Produktgasstrom nachgewiesen werden. Probleme tauchten erst bei der Verwendung von mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses mit Al_2O_3 und verschiedenen Aktivkomponenten beschichteten Eisenhohlkugeln als Katalysatoren auf. Diese bildeten während der ODH von 2-Propanol aufgrund der überwiegenden aciden Eigenschaften der katalytischen Zentren viel Propen und wenig Aceton. Bei diesen Katalysatoren erwies sich die erstellte Kalibration als ungeeignet. Die Propen-, aber auch die Acetonkonzentration wurde falsch bestimmt. Ursache dafür war die Korrelation der Konzentrationen der beiden Substanzen in den Produktgasmischungen, die in die Kalibration einfließen. Bei Proben, bei denen das Propen-Aceton-Verhältnis ähnlich dem in den Kalibrationsspektren war, traten keine Probleme auf. Erst als sich die Verhältnisse der Konzentrationen der beiden Produkte in großem Maße verschoben, zeigten sich Schwächen in der Kalibration. Die Probleme konnten erst durch die Einbindung von Produktgasspektren der hauptsächlich Propen bildenden Katalysatoren in die Kalibration behoben werden.

Ein weiteres Problem, welches systematische Fehler bei der Analyse der Konzentrationen von Substanzgemischen verursachen kann, ist an das Auftreten von

Matrixeffekten gebunden. Bei den betrachteten Selektivoxidationen von 2-Propanol und 2-Butanol spielen Matrixeffekte, verursacht durch das Auftreten von nicht kalibrierten Stoffen im Produktgasstrom, keine Rolle, da alle möglichen Produkte der Reaktionen in der Kalibration erfasst wurden. Dagegen wurden bei der Selektivoxidation von Cyclohexan nicht alle möglichen, sondern nur alle interessierenden Produkte erfasst. Entsteht nun während der Reaktion in einem Reaktor ein Produkt, welches während der Kalibration weder als interessierende Komponente noch als Matrix erfasst wurde, ist ein Fehler im Analysenergebnis möglich. Allerdings stellen Matrixschwankungen für jedes Analysenverfahren Probleme dar. Demzufolge müssen Vorkehrungen zur Vermeidung von Matrixschwankungen getroffen werden, egal welches Analysenverfahren eingesetzt wird. Chemometrische Auswerteverfahren sind zwar prinzipiell in der Lage, die Konzentrationen einzelner Substanzen auch in komplexen Mischungen quantitativ zu bestimmen, wie auch ein Blick in die Literatur beweist [62,63,66,67]. Allerdings sind auch die bekannten Analysenmethoden auf Stoffsysteme mit geringen Schwankungen in der Matrixzusammensetzung beschränkt.

Als Fazit kann festgehalten werden, dass die FT-IR-Analytik mit anschließender chemometrischer Auswertung sehr gut für das parallele Testen der Produktzusammensetzung von heterogenen Katalyseprozessen geeignet ist, wenn folgende Einschränkungen beachtet werden:

- Die Kalibration des Analysenverfahrens ist sehr aufwändig, besonders weil Korrelationen zwischen den Konzentrationen der einzelnen Komponenten ausgeschlossen werden müssen. Deshalb muss abgeschätzt werden, ob sich der Aufwand lohnt, oder ob nur so wenige Katalysatorproben zu erwarten sind, dass leichter zu kalibrierende Analyseverfahren, wie zum Beispiel GC-Verfahren, effektiver einzusetzen sind.
- Das Analysenverfahren kann nur dann sicher eingesetzt werden, wenn die Matrixzusammensetzungen aller zu untersuchenden Proben ähnlich im Sinne der IR-Eigenschaften sind. Es ist also besonders beim Auftreten von komplexen Produktmischungen auf eine gegenüber Matrixeffekten robuste Auswahl an Kalibrationsspektren zu achten. Das Auftreten von unbekanntem Produkten, die

weder als Matrix noch als interessierendes Produkt in der Kalibration erfasst wurden, sollte vermieden werden.

Den beiden Einschränkungen stehen immense Vorteile gegenüber herkömmlichen Analysemethoden gegenüber. Ist die FT-IR-Methode erst einmal kalibriert, überzeugt sie durch sehr hohe Analysengeschwindigkeiten. Dadurch kann ein hoher Parallelisierungsgrad durch extrem schnelle serielle Analysen erreicht werden. Bei den betrachteten Beispielen konnte im extremen Fall (ODH von Cyclohexan) eine Verkürzung der Analysenzeit im Vergleich zur GC-WLD-Analytik von 60 auf 3 min, also um den Faktor 20 erreicht werden. Der Gasaustausch in der Küvette stellt den langsamsten und damit geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Analysenmethode dar und dauert 3 min, während die eigentliche FT-IR-Messung nach $\frac{1}{2}$ min abgeschlossen ist. Da im Hinblick auf einen größeren Parallelisierungsgrad eine Erhöhung der Analysengeschwindigkeit wünschenswert ist, sollte die Geschwindigkeit des Gasaustausches in der Küvette optimiert werden. Dies könnte durch die Anwendung von IR-Gaszellen mit noch kleinerem Volumen oder durch eine Verkürzung der Gaszuleitung zur Zelle erreicht werden.

Ein weiterer Vorteil der Analysenmethode liegt in der parallelen Bestimmung der Konzentrationen mehrerer bzw. aller Komponenten im Produktgasstrom. Die Empfindlichkeit der Konzentrationsbestimmung ist dabei im großen Maße von der Weglänge der FT-IR-Küvette abhängig und kann demzufolge durch die Wahl der geeigneten Gasküvette auf das Analysenproblem angepasst werden. So können sehr hoch konzentrierte Gase ebenso analysiert werden wie extrem niedrig konzentrierte. Die chemometrischen Methoden erreichen mit der von uns verwendete IR-Gasküvette mit 0,5 m Weglänge bei vielen Analysenproblemen in Abhängigkeit von der IR-Aktivität und der Matrixzusammensetzung der Probe die Empfindlichkeit des ebenfalls für Analysen benutzten GC-WLD.

6.3 Diskussion der katalytischen Aktivität der untersuchten Materialien

6.3.1 Eisenhohlkugeln

Eisenhohlkugeln sind als Trägermaterial für Katalysatoren gut geeignet, weil sie eine sehr gleichmäßige Korngrößenverteilung und damit ein sehr gleichmäßiges Strömungsprofil im Katalysatorbett ermöglichen. Außerdem sind sie mit bekannten Beschichtungsverfahren sehr gut mit katalytisch aktiven Materialien beschichtbar.

In den Versuchen zur Testung der katalytischen Aktivität der Materialien fiel bei der Verwendung von Eisenhohlkugeln als Katalysator auf, dass die katalytische Aktivität bei sonst gleichen Bedingungen mit abnehmendem Radius der Kugeln zunimmt. Dies ist zum einen auf das verbesserte Oberflächen-Volumen-Verhältnis bei kleineren Kugeln zurückzuführen. Mit abnehmendem Kugelradius nimmt demzufolge die aktive Oberfläche im Reaktor zu. Zum anderen verursachen veränderte Kugelradien durch Inhomogenitäten in der Schüttung veränderte Strömungsverhältnisse im Reaktor. Ausgehend von dem bekannten Richtwert, dass die Korngröße des Katalysators $1/10$ des Innendurchmessers des Reaktors nicht übersteigen sollte, um Durchbrüche und ungleichmäßige Strömungsverhältnisse im Katalysatorbett zu vermeiden, kann festgestellt werden, dass alle eingesetzten Kugeln in der Mehrfachreaktoranordnung bei einem Reaktorinnendurchmesser von 8 mm zu groß sind. Demzufolge ist bei allen Kugeln mit verringerten Umsätzen im Vergleich zu den theoretisch möglichen aufgrund von inhomogenen Strömungsprofilen im Katalysatorbett zu rechnen. Die Strömungsinhomogenitäten dürften mit verringertem Kugeldurchmesser abnehmen. Deshalb sollte in diesen Fällen, wie beobachtet, ein abnehmender Kugeldurchmesser eine Umsatzsteigerung bei sonst gleichen Bedingungen verursachen. Sollen die untersuchten Katalysatoren demzufolge weiterhin in einem Reaktor mit 8 mm Innendurchmesser verwendet werden, ist nach Möglichkeit auf kleinere Kugel mit einem Durchmesser von höchstens 0,8 mm zurückzugreifen. Eine weitere Optimierungsmöglichkeit liegt in der Verwendung von Reaktoren mit größerem Innendurchmesser. In solchen Reaktoren sollten sich auch die katalytischen Aktivitäten der Kugeln mit unterschiedlichen Durchmessern nicht mehr so stark unterscheiden. Bei der Optimierung von heterogen katalysierten Reaktionen und den verwendeten

Reaktoren spielt jedoch nicht nur die Korngröße der Katalysatoren eine Rolle. So kann es z. B. in größeren Reaktoren zu ausgeprägten Temperaturinhomogenitäten in der Katalysatorschüttung kommen. Außerdem ist eine effektive Wärmeabfuhr schwieriger zu realisieren, was besonders bei Selektivoxidationen von Nachteil ist. Kleine Katalysatorkorngrößen verursachen bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten Probleme. So sind Vorkehrungen gegen den Austrag des Katalysatormaterials zu treffen, außerdem verursachen die fein strukturierten Katalysatorbetten relativ hohe Druckverluste, was einen zusätzlichen Energieeintrag in die Reaktion erfordert. Zur optimalen Auslegung sowohl der Katalysatorkorngröße als auch des Reaktors sind demzufolge weitere Untersuchungen erforderlich.

6.3.1.1 PVD-beschichtete Eisenhohlkugeln

Bei der ODH von 2-Propanol zeigten sich die PVD-beschichteten Eisenhohlkugeln als sehr gut geeignet, unter den gewählten Reaktionsbedingungen das Edukt zu Aceton umzusetzen. Die Neigung, eine Dehydratisierung zum Propen zu katalysieren, ist sehr gering. Es konnte in keinem Fall Propen im Produktgasstrom detektiert werden. Die Kohlendioxidselektivität ist mit 15 % bei nahezu vollständigem Umsatz gering. Es zeigte sich, dass die Kugeln mit einem erhöhten Kupfergehalt in der Schicht besser zur Umsetzung von 2-Propanol geeignet sind als Kugeln mit einem ausgeglichenen Kupfer- zu Chromverhältnis in der Schicht. So sind beim Einsatz von Eisenhohlkugeln mit kupferhaltigerer Schicht geringere Temperaturen zum Erreichen vergleichbarer Umsätze nötig.

Für die ODH von 2-Butanol sind die PVD-beschichteten Eisenhohlkugeln ebenfalls sehr gut geeignet. Auch hier sind sehr gute Umsätze am Edukt bei vertretbar niedrigen Temperaturen zu erkennen. Das Hauptprodukt ist das 2-Butanon. Die Neigung zur Dehydratisierung ist hier ebenfalls gering. Demzufolge werden nur sehr geringe Mengen an Butenen im Produktgasstrom detektiert. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen ist die Kohlendioxidselektivität ebenfalls gering und beträgt bei nahezu vollständigem Umsatz ca. 7 %. Auch im hier betrachteten Beispiel zeigen sich Kugeln mit einem erhöhten Kupfergehalt in der Schicht katalytisch aktiver unter den Reaktionsbedingungen.

Bei der ODH von Cyclohexan setzt bei sehr hohen Reaktionstemperaturen die Totaloxidation des Eduktes ein. Die ODH ist nur in untergeordnetem Maße zu erkennen. Das Hauptprodukt ist hierbei das unerwünschte Benzol. Cyclohexan wird nur im geringen Maße detektiert. Produkte mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen konnten im Produktgasstrom nicht gefunden werden. Demzufolge sind die PVD-beschichteten Kugeln nicht für die ODH von Cyclohexan geeignet.

6.3.1.2 Sol-Gel-beschichtete Eisenhohlkugeln

Die mit SiO_2 beschichteten Eisenhohlkugeln eignen sich je nach zugesetzter Aktivkomponente für die Selektivoxidation von 2-Propanol. Prinzipiell sind alle mit kupferhaltigen Schichten überzogenen Eisenhohlkugeln für die ODH-Reaktion geeignet. Eisenhohlkugeln mit SiO_2 -Schichten, die kein Kupfer enthalten, zeigen in der Regel erst bei sehr hohen Temperaturen gute Umsätze an 2-Propanol. Die detektierten Selektivitäten sind dagegen allen untersuchten Aktivkomponenten vergleichbar. So wird Aceton als Hauptprodukt gebildet, die Totaloxidation zu Kohlendioxid erfolgt mit Selektivitäten zwischen 15 und 20 %. Propen wird nur in sehr geringen Mengen gebildet.

Bei der zweiten Serie von SiO_2 -beschichteten Eisenhohlkugeln wurden als Aktivkomponenten nur Kupfer- und Silberoxid verwendet. Vor allem bei einer Kombination beider Aktivkomponenten sind hohe Umsätze bei sehr niedrigen Temperaturen möglich. Hauptprodukt ist auch hier Aceton, es wird allerdings auch Propen mit teilweise mehr als 15 % Selektivität gebildet. Die Neigung, die Totaloxidation zu katalysieren, ist im Vergleich zu anderen Katalysatoren stark zurückgedrängt. Da die katalytische Aktivität der mit Kupfer- und Silberoxid als Aktivkomponenten beschichteten Kugeln deutlich höher ist als die der Kugeln, die als Aktivkomponente nur eines der beiden Oxide enthalten, kann davon ausgegangen werden, dass es zu für die katalytische Aktivität positiven Wechselwirkungen zwischen kupfer- und silberhaltigen Phasen kommt. So ist es möglich, dass eine der beiden Phasen für die Aktivierung des Sauerstoffs aus dem Eduktgasstrom zuständig ist, während die andere die Oxidation des 2-Propanols katalysiert. Diese Phase wird durch Gitterdiffusionsprozesse mit Hilfe der ersten Phase reoxidiert [31].

Auch bei der katalytischen Aktivierung der ODH von 2-Butanol zeigen die mit SiO_2 beschichteten Hohlkugeln sehr gute Umsätze. Die 2-Butanonselektivität ist sehr hoch, die Totaloxidation dagegen stark zurückgedrängt. Auch Butene, die durch die Dehydratisierung des 2-Butanols entstehen können, werden im Produktgasstrom kaum detektiert. Demzufolge sind die beschichteten Kugeln sehr gut für die ODH von 2-Butanol geeignet.

Bei der ODH von Cyclohexan sind auch mit dieser Katalysatorklasse fast ausschließlich Totaloxidationsprozesse zu detektieren. Die eigentliche ODH zu Cyclohexen, Benzol Cyclohexanol und Cyclohexanon findet kaum statt. Die Katalysatoren sind demzufolge nicht für diese Reaktion geeignet. Es fällt auf, dass Kugeln, die Silberoxid als Aktivkomponente aufweisen, auch nicht für die Totaloxidation geeignet sind. Auch hier wurden geringe Mengen an Cyclohexen und Benzol detektiert. Unter Umständen ist hier eine Nutzung nach entsprechender Optimierung möglich. Dazu sind allerdings Untersuchungen mit deutlich verfeinerter online Analytik (z.B. GC-MS) notwendig.

6.3.1.3 Elektrolytisch beschichtete Eisenhohlkugeln

Mit der in der Präparation sehr einfach durchführbaren elektrolytischen Beschichtung lassen sich sehr aktive und unter Reaktionsbedingungen stabile Katalysatoren herstellen. Die Beschichtung der Eisenhohlkugeln erfolgt in wässriger Lösung von Kupfer- bzw. Silbernitrat. Die Kugeln werden dazu in die entsprechenden Lösungen getaucht. Aufgrund der elektrochemischen Potenziale werden die Ionen der edleren Metalle reduziert, es bildet sich eine metallische Schicht des Metalls auf der Oberfläche der Kugel. Im Gegenzug dazu geht das unedlere Eisen der Kugeloberfläche in die Lösung.

Bei der Oxidation von 2-Propanol zeigen die beschichteten Kugeln durchgehend ein sehr gutes Selektivoxidationsverhalten. Besonders die mit Kupfer beschichteten Kugeln fallen durch hohe Umsätze bei niedrigen Reaktionstemperaturen auf. Die Acetonselektivität ist trotz hoher Umsätze hoch, die Kohlendioxidselektivität sehr gering. Bei den Langzeitversuchen konnte die Langzeitstabilität der katalytischen Aktivität der beschichteten Kugeln unter oxidativen Reaktionsbedingungen nachgewiesen werden.

Bei der selektiven Oxidation von 2-Butanol wurde nur eine mit Silber beschichtete Kugelsorte eingesetzt. Diese zeigte ausgezeichnetes Temperatur-Umsatzverhalten, außerdem wurde bei fast vollständigem Umsatz nahezu ausschließlich das Zielprodukt 2-Butanon gebildet. Diese Tatsache ermöglicht nach genauerer Untersuchung im Einzelreaktor unter Umständen eine technische Anwendung. Der Vergleich mit der bisher zur Herstellung von 2-Butanon technisch angewendeten Dehydrierung des 2-Butanols ohne Oxidation des entstehenden Wasserstoffs zeigt, dass der hier untersuchte Prozess mit um ca. 50 K geringerer Reaktionstemperatur auskommt. Außerdem ist die Zielproduktselektivität bei unseren Untersuchungen deutlich besser [47 b)].

Angewendet auf die Umsetzung von Cyclohexan zeigten die elektrolytisch beschichteten Kugeln abhängig von der Vorbehandlung ein mäßiges gutes Totaloxidationsverhalten. Gewünschte Selektivoxidaionsprozesse konnten unter den angewendeten Bedingungen mit Hilfe der online Analytik nicht detektiert werden. Demzufolge sind die Produktausbeuten für die Selektivoxidaionsprodukte so gering, dass eine technische Relevanz auszuschließen ist.

6.3.2 Metallische Kurzfasern

Mit Hilfe einiger metallischer Kurzfasern gelang ein ausgezeichnetes Temperatur-Umsatz-Selektivitätsverhalten bei der selektiven Oxidation von 2-Propanol. Diese Fasern ermöglichen einen hohen Umsatz bei niedriger Reaktionstemperatur und gleichzeitig eine hohe Aceton- und eine niedrige Kohlendioxidselektivität. Es wurden allerdings auch Fasern untersucht, die ein schlechtes Temperatur-Umsatz-Verhalten aufwiesen. In Bezug auf die katalytische Aktivität spielt erwartungsgemäß die Faserzusammensetzung die entscheidende Rolle. Die Aktivität wird grundlegend von den Bestandteilen der Legierung bzw. der erstarrten Schmelze bestimmt, aber auch die Nachbehandlungen zur Oberflächenaktivierung durch Anätzen oder Kalzinieren müssen beachtet werden. So konnte bei der CuSi 1-Faser in den Langzeituntersuchungen eine Aktivierung innerhalb der ersten 24 Stunden beobachtet werden. Diese Aktivierung kann durch kalzinieren unter oxidativen Bedingungen vorweggenommen werden. Diese Beobachtung ist auch aus der Literatur bekannt. Dort sind Katalysatoren beschrieben,

die ihre eigentliche katalytische Aktivität erst langsam unter Prozessbedingungen entwickeln [71,72].

Bei der selektiven Oxidation von 2-Butanol zeigten einige Fasern ein gutes Temperatur-Umsatz-Verhalten. Die 2-Butanon-Selektivität war hoch und die Totaloxidationsneigung gering. Allerdings wurden mit anderen Katalysatoren wie zum Beispiel den PVD- und elektrolytisch beschichteten Eisenhohlkugeln nahezu vollständige Umsätze bei niedrigeren Temperaturen gefunden.

Die Selektivoxidation von Cyclohexan konnte mit keiner der untersuchten Fasern mit technisch relevanten Ausbeuten katalysiert werden. Die Totaloxidation wurde von einigen Fasern mäßig gut unterstützt. Aber auch diese Aktivität reicht für technische Anwendungen nicht aus.

6.3.3 Vergleich der untersuchten selektiven Oxidationen untereinander

Die selektive Oxidation von 2-Propanol wurde als gut untersuchte und einfache Beispielreaktion gewählt, um die Anwendbarkeit der Apparatur zum parallelen Testen von heterogenen Katalysatoren zu überprüfen, sie dann zu konfigurieren und zu optimieren. Außerdem bestand die Hoffnung, dass die gewonnenen Erkenntnisse über die katalytischen Aktivitäten der Materialien auf weitere Selektivoxidationsreaktionen übertragbar sind.

Bei der Selektivoxidation von 2-Butanol konnte gezeigt werden, dass Materialien, die die Oxidation von 2-Propanol aktiv und selektiv katalysieren, auch hier aktiv und selektiv sind. Die Ergebnisse der 2-Propanoloxidation sind demzufolge bis zu einem gewissen Grad auf den nächsten homologen Alkohol übertragbar. Unterschiede zeigen sich erst bei der genauen Betrachtung der katalytischen Aktivitäten. So sind zum Beispiel die gefundenen besten Katalysatoren für die Reaktionen nicht identisch. Der beste Katalysator für die selektive Oxidation von 2-Propanol waren Eisenhohlkugeln (A1) die mit SiO_2 beschichtet sind. In die Schicht sind Ag_2O und CuO als Aktivkomponenten eingelagert. Bei der Selektivoxidation von 2-Butanol hingegen überzeugte die elektrolytisch mit Silber beschichtete Eisenhohlkugel (A1). Beide gefundenen besten Katalysatoren verursachen jedoch auch bei der jeweils anderen

Reaktion sehr gute Aktivitäten. Demzufolge sind für die Oxidationen höherer Homologe der Alkohole oder anderer ähnlicher Verbindung, die nicht explizit in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, ebenfalls sehr gute katalytische Aktivitäten der gefundenen Katalysatoren zu erwarten. Eine genaue Aussage zur katalytischen Aktivität ist aber aufgrund der hier gewonnenen Ergebnisse nicht möglich. Dazu müssen die Katalysatoren für die neue Oxidationsreaktion erneut untersucht werden.

Die Ergebnisse der katalytischen Untersuchung von 2-Propanol sind nicht auf die selektive Oxidation von Cyclohexan übertragbar. Wie auch anhand der selektiven Oxidation von Propan gezeigt wurde [73], ist die Aktivierung der Alkoholfunktionalität wie z.B. im 2-Propanol nicht auf die Aktivierung einer C-H-Bindung an einer C-C-Einfachbindung übertragbar. Die Begründung dafür ist in erster Linie in den stark unterschiedlichen Aciditäten der in einem ersten Schritt zu aktivierenden Wasserstoffatome in den betrachteten Reaktionssystemen zu sehen. Bei der Propanoxidation zeigen gute Katalysatoren für die Selektivoxidation von 2-Propanol mäßig gutes Totaloxidationsverhalten und stellen damit ihre prinzipielle Fähigkeit zum Oxidieren unter Beweis. Selektivoxidationsprodukte wurden dagegen kaum beobachtet. Die metallische Al,Cu,Fe-Kurzfasern, die während der Oxidation von 2-Propanol durch relative Inaktivität auffiel, ermöglichte bei hohen Temperaturen eine selektive Oxidation von Propan zu Propen mit beachtlichen Ausbeuten. Die Totaloxidation war dabei stark zurückgedrängt. Es zeigt sich also, dass zur Aktivierung der Alkoholfunktionalität ein höheres Oxidationsvermögen der Katalysatoren wünschenswert ist, im Vergleich zur gezielten Aktivierung einer C-H-Bindung an einer C-C-Einfachbindung. Dieses erhöhte Oxidationsvermögen mündet in diesen Beispielen in einem hohen Umsatz bei niedriger Reaktionstemperatur. Begründet durch die niedrige Reaktionstemperatur wiederum hält sich die Totaloxidationsselektivität in akzeptablen Grenzen. Bei der Aktivierung einer C-C-Einfachbindung dagegen sind auch bei Katalysatoren mit hohem Oxidationsvermögen hohe Temperaturen notwendig. Dabei wird durch diese Katalysatoren die Totaloxidation so stark begünstigt, dass eine technische Anwendung unmöglich wird. Dagegen verursachen Katalysatoren mit geringerer Neigung zur Oxidationskatalyse unter Umständen bei hohen Temperaturen eine gute Selektivität zu den gewünschten Selektivoxidationsprodukten wie anhand der

Al-Cu-Fe-Faser gezeigt wurde [73]. Diese Faser zeigte auch am Beispiel der Oxidation von Cyclohexan unter den gewählten Reaktionsbedingungen nur eine geringe Neigung, die Totaloxidation zu katalysieren. Vielleicht sind bei höheren als den untersuchten Temperaturen akzeptable Ausbeuten an Selektivoxidaionsprodukten ohne Bevorzugung der Totaloxidation möglich. Dazu sind weitere Untersuchungen am Reaktionssystem mit verfeinerter online Analytik notwendig. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass zur Abschätzung der katalytischen Aktivität der Selektivoxidation von Cyclohexan die Betrachtung der Untersuchungen zur Selektivoxidation von 2-Propanol ungeeignet ist. Erfolgversprechender sind hier Vergleiche mit Untersuchungen zur Propanselektivoxidation.

7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Aufbau einer Apparatur zum parallelen Testen von heterogenen Katalysatoren für Gasphasenreaktionen. Außerdem wird die Untersuchung der katalytischen Aktivität verschiedener Materialtypen bei der oxidativen Dehydrierung von 2-Propanol, 2-Butanol, Cyclohexan und Propan untersucht.

Die aufgebaute Apparatur ermöglicht das parallele Testen von bis zu 17 Katalysatoren. Die zu untersuchenden Materialien werden dabei in Quarzglasreaktoren analysiert, die einzeln durch eine Heizdrahtwicklung beheizbar sind. Um die Temperatur im Reaktor zu ermitteln, ist eine Temperaturmessung an der Außenseite der Reaktoren vorgesehen. Es erfolgt eine Temperaturregelung eines Reaktors, alle anderen folgen aufgrund der elektrischen Verschaltung der geregelten Temperatur.

Die Strömungsgeschwindigkeit in den Reaktoren wird über einen gleichmäßigen, großen Druckabfall an einer Kapillare an jedem Reaktoreingang geregelt. Um die geringen Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit, die sich auf diese Weise nicht ganz vermeiden lassen, zu erfassen, wird die Strömungsgeschwindigkeit des Produktgases zum Zeitpunkt der Produktgasanalytik bestimmt und fließt in die Auswertung der katalytischen Aktivität der analysierten Materialien mit ein.

Zur Probenahme wurde ein x,y,z-Positioniersystem konzipiert und konstruiert. Dieses fährt im Verlauf einer Messserie die ansonsten nach oben offenen Reaktorausgänge an. Dabei wird mit Hilfe eines Kugelschliffsystems eine gasdichte Verbindung zwischen dem Reaktorausgang und dem Analysensystem hergestellt. Zur Überprüfung der Dichtigkeit der Verbindung dient die Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit der Produktgase, die in allen Reaktoren vergleichbar ist.

Die quantitative Analytik der Produktgase erfolgte mit Hilfe von FT-IR-Messungen. Die zu untersuchenden Produktgase werden vom Reaktorausgang zu einer beheizten FT-IR-Küvette geleitet. Nach vollständigem Gasaustausch erfolgt die FT-IR-Messung mit den vorgegebenen Parametern. Das Gas kann nach dem Passieren der Küvette zu

einem online geschalteten GC-WLD geleitet werden. Analysen mit diesem Gerät dienen ausschließlich der Kalibration.

Zur Ansteuerung der Anlage wurde ein Programm in HP-Vee entwickelt, welches die Steuerung des Positioniersystems, des Temperaturreglers, des Massendurchflussmessers, des FT-IR-Gerätes und der Temperaturmessung übernimmt. Mit Hilfe des Programms ist ein kontinuierlicher Betrieb der aufgebauten Laborversuchsanordnung ohne manuelles Eingreifen möglich. Dabei können entweder Temperatur-Umsatz-Selektivitäts- oder Langzeituntersuchungen bei konstanter Temperatur parallel an bis zu 17 Materialien vorgenommen werden.

Die Auswertung der IR-Spektren erfolgt mit Hilfe der GRAMS-AI-Software von ThermoGalactic. Diese Software ermöglicht nach entsprechender Kalibration eine quantitative Auswertung der Inhaltstoffe des Produktgases. Dabei kommen chemometrische Rechenmethoden wie PCR oder PLS zum Einsatz.

Als Unterstützung bei der manuellen Auswertung der Konzentrationsdaten, die aus den IR-Spektren errechnet wurden, wurde ein HP-Vee-Programm entwickelt, welches die Daten einliest, bearbeitet, ordnet, an MS-Excel überträgt und dort Diagramme erstellt. Als Ergebnis dieser Operation liegt zu jedem Reaktor ein Temperatur-Umsatz-Selektivitätsdiagramm bzw. bei den Langzeituntersuchungen ein Zeit-Umsatz-Selektivitätsdiagramm vor. Die so aufbereiteten Daten sind sehr übersichtlich und lassen sich leicht manuell interpretieren.

Zum Testen der Funktionsfähigkeit der aufgebauten Apparatur und der Analytik wurde die selektive Oxidation von 2-Propanol untersucht. Dabei kamen verschiedene Materialklassen als Katalysatoren zum Einsatz. Zum einen wurden auf verschiedene Weisen beschichtete Eisenhohlkugeln verwendet, zum anderen wurden metallische Kurzfasern als Katalysatoren benutzt. Es zeigte sich, dass die Apparatur und die Analytik sehr gut zum Stage-II-Screening von heterogenen Katalysatoren bei der gewählten Beispielreaktion geeignet sind. Auch waren die untersuchten Katalysatoren größtenteils sehr gut für die Selektivoxidation von 2-Propanol verwendbar. Die Oxidation der Alkoholgruppe zur Ketofunktionalität war bevorzugt. Tendenzen zur Dehydratisierung und zur Totaloxidation waren unter Reaktionsbedingungen kaum zu

beobachten. In Langzeituntersuchungen zeigten die katalytischen Materialien eine Oxidationsstabilität unter Reaktionsbedingungen von mindestens 3 Wochen.

Die am besten für die selektive Oxidation von 2-Propanol geeigneten Katalysatoren wurden anhand der selektiven Oxidation von 2-Butanol getestet. Das Zielprodukt war dabei das 2-Butanon. Es wurden Katalysatoren gefunden, die bei niedrigen Temperaturen nahezu vollständigen Umsatz bei ausgezeichneter Selektivität zum 2-Butanon zeigten. Die Dehydratisierung zu den Butenen und die Totaloxidation waren kaum zu beobachten.

Bei der oxidativen Dehydrierung von Cyclohexan kamen sowohl die verwendete Analytik, als auch die Katalysatoren an ihre Grenzen. Die Katalysatoren ermöglichten selbst bei hohen Temperaturen nur niedrige Umsätze, dabei fanden hauptsächlich Totaloxidationsprozesse statt. Selektivoxidationsprodukte außer dem Benzol konnten aufgrund der niedrigen Konzentration im Produktgasstrom nicht mit Hilfe der online FT-IR- bzw. GC-WLD-Analytik detektiert werden. In den Kondensaten der Produktgase konnte anhand der GC-MS-Analytik Cyclohexen und Benzol nachgewiesen werden.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Senkan, S.;
Combinatorial heterogeneous catalysis-a new path in an old field
Angewandte Chemie, International Edition; **2001**; 40; 312-329
- [2] Senkan, S.; Ozturk, S.; Krantz, K.; Onal, I.;
Photoionization detection (PID) as a high throughput screening tool in catalysis
Applied Catalysis, A: General; **2003**; 254; 97-106
- [3] Musonda, C. C.; Chibale, K.;
Application of combinatorial and parallel synthesis chemistry methodologies to
antiparasitic drug discovery
Current Medicinal Chemistry; **2004**; 11; 2519-2533
- [4] Zajdel, P.; Subra, G.; Bojarski, A. J.; Duszynska, B.; Pawlowski, M.; Martinez,
J.;
A New Class of Arylpiperazine Derivatives: the Library Synthesis on SynPhase
Lanterns and Biological Evaluation on Serotonin 5-HT_{1A} and 5-HT_{2A}
Receptors
Journal of Combinatorial Chemistry; **2004**; 6; 761-767
- [5] Brinz, T.; Maier, W. F.; Wolfbeis, O.; Simon, U.;
Gassensoren durch High-Throughput-Methoden
Nachrichten aus der Chemie; **2004**; 52; 1247-1251
- [6] Lettmann, C.; Hinrichs, H.; Maier, W. F.;
Combinatorial discovery of new photocatalysts for water purification with
visible light
Angewandte Chemie, International Edition; **2001**; 40; 3160-3164
- [7] Lucas, M.; Claus, P.;
High throughput screening in monolith reactors for total oxidation reactions
Applied Catalysis, A: General; **2003**; 254; 35-43
- [8] Paul, J. S.; Urschey, J.; Jacobs, P. A.; Maier, W. F.; Verpoort, F.;
Combinatorial screening and conventional testing of antimony-rich selective
oxidation catalysts
Journal of Catalysis; **2003**; 220; 136-145

- [9] Paul, J. S.; Jacobs, P. A.; Weiss, P. A.; Maier, W. F.;
Combinatorial discovery of new catalysts for the selective oxidation of
isobutane
Applied Catalysis, A: General; **2004**; 265; 185-193
- [10] Rodemerck, U.; Wolf, D.; Buyevskaya, O. V.; Claus, P.; Senkan, S.; Baerns, M.;
High-throughput synthesis and screening of catalytic materials. Case study on
the search for a low-temperature catalyst for the oxidation of low-concentration
propane
Chemical Engineering Journal (Lausanne); **2001**; 82; 3-11
- [11] Derouane, E. G.;
Challenges and strategies for the implementation of combinatorial methods and
high throughput testing in heterogeneous catalysis
NATO Science Series, II: Mathematics, Physics and Chemistry; **2002**; 69; 3-12
- [12] Duff, D. G.; Ohrenberg, A.; Voelkening, S.; Boll, M.;
A screening workflow for synthesis and testing of 10,000 heterogeneous
catalysts per day - lessons learned
Macromolecular Rapid Communications; **2004**; 25; 169-177
- [13] Gustafsson, C.; Govindarajan, S.; Minshull, J.;
Putting engineering back into protein engineering: bioinformatic approaches to
catalyst design
Current Opinion in Biotechnology; **2003**; 14; 366-370
- [14] Omata, K.; Hashimoto, M.; Watanabe, Y.; Umegaki, T.; Wagatsuma, S.;
Ishiguro, G.; Yamada, M.;
Optimization of Cu oxide catalyst for methanol synthesis under high CO₂ partial
pressure using combinatorial tools
Applied Catalysis, A: General; **2004**; 262; 207-214
- [15] Voelkening, S.; Ohrenberg, A.; Duff, D. G.;
High throughput experimentation in material research and process optimization
Chemie Ingenieur Technik; **2004**; 76; 718-722
- [16] Chan, K. Y. G.; Inal, F.; Senkan, S.;
Suppression of coke formation in the steam cracking of alkanes: ethane and
propane
Industrial & Engineering Chemistry Research; **1998**; 37; 901-907

- [17] Zhang, W.; Smirniotis, P. G.;
Effect of Zeolite Structure and Acidity on the Product Selectivity and Reaction Mechanism for n-Octane Hydroisomerization and Hydrocracking
Journal of Catalysis; **1999**; 182; 400-416
- [18] Lodeng, R.; Lindvag, O. A.; Kvisle, S.; Reier-Nielsen, H.; Holmen, A.;
Oxidative dehydrogenation of ethane over Pt and Pt/Rh gauze catalysts at very short contact times
Studies in Surface Science and Catalysis; **1998**; 119; 641-646
- [19] Lodeng, R.; Lindva, O. A.; Kvisle, S.; Reier-Nielsen, H.; Holmen, A.;
Short contact time oxidative dehydrogenation of C2 and C3 alkanes over noble metal gauze catalysts
Applied Catalysis, A: General; **1999**; 187; 25-31
- [20] Evans, O. R.; Bell, A. T.; Tilley, T. D.;
Oxidative dehydrogenation of propane over vanadia-based catalysts supported on high-surface-area mesoporous MgAl₂O₄
Journal of Catalysis; **2004**; 226; 292-300
- [21] Grabowski, R.;
Kinetics of the oxidative dehydrogenation of propane on vanadia/titania catalysts, pure and doped with rubidium
Applied Catalysis, A: General; **2004**; 270; 37-47
- [22] Bao, Z.; Li, W.; Xu, H.; Kieffer, R.;
Correlation Between the Characteristics and Catalytic Performance of Ni-V-O Catalysts in Oxidative Dehydrogenation of Propane
Catalysis Letters; **2004**; 94; 125-129
- [23] Klisinska, A.; Haras, A.; Samson, K.; Witko, M.; Grzybowska, B.;
Effect of additives on properties of vanadia-based catalysts for oxidative dehydrogenation of propane. Experimental and quantum chemical studies
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical; **2004**; 210; 87-92
- [24] Dai, H.; Bell, A. T.; Iglesia, E.;
Effects of molybdena on the catalytic properties of vanadia domains supported on alumina for oxidative dehydrogenation of propane
Journal of Catalysis; **2004**; 221; 491-499

- [25] Zhang, X.; Wan, H. I.; Weng, W. z.; Yi, X. d.;
Effect of Ag promoter on redox properties and catalytic performance of Ag-Mo-P-O catalysts for oxidative dehydrogenation of propane
Applied Surface Science; **2003**; 220; 117-124
- [26] Barbero, B. P.; Cadus, L. E.;
Molybdenum role: Mo-Sm-V-O catalytic system for propane oxidative dehydrogenation
Applied Catalysis, A: General; **2003**; 252; 133-147
- [27] Abello, M. C.; Gomez, M. F.; Casella, M.; Ferretti, O. A.; Banares, M. A.; Fierro, J. L. G.;
Characterization and performance for propane oxidative dehydrogenation of Li-modified MoO₃/Al₂O₃ catalysts
Applied Catalysis, A: General; **2003**; 251; 435-447
- [28] Furdala, K. L.; Tilley, T. D.;
Thermolytic molecular precursor routes to Cr/Si/Al/O and Cr/Si/Zr/O catalysts for the oxidative dehydrogenation and dehydrogenation of propane
Journal of Catalysis; **2003**; 218; 123-134
- [29] Moggi, P.; Devillers, M.; Ruiz, P.; Predieri, G.; Cauzzi, D.; Morselli, S.; Ligabue, O.;
Oxidative dehydrogenation of propane on pure and silica-dispersed multimetallic oxides based on vanadium and niobium prepared via hydrolytic and non-hydrolytic sol-gel methods
Catalysis Today; **2003**; 81; 77-85
- [30] Boizumault-Moriceau, P.; Pennequin, A.; Grzybowska, B.; Barboux, Y.;
Oxidative dehydrogenation of propane on Ni-Ce-O oxide: effect of the preparation method, effect of potassium addition and physical characterization
Applied Catalysis, A: General; **2003**; 245; 55-67
- [31] Grasselli, R. K.;
Genesis of site isolation and phase cooperation in selective oxidation catalysis
Topics in Catalysis; **2001**; 15; 93-101
- [32] Holzwarth, A.; Schmidt, H. W.; Maier, W. F.;
Detection of catalytic activity in combinatorial libraries of heterogeneous catalysts by IR thermography
Angewandte Chemie, International Edition; **1998**; 37; 2644-2647

- [33] Reetz, M. T.; Becker, M. H.; Kuhling, K. M.; Holzwarth, A.;
Time-resolved IR-thermographic detection and screening of enantioselectivity in
catalytic reactions
Angewandte Chemie, International Edition; **1998**; 37; 2647-2650
- [34] Su, H.; Yeung, E. S.;
High-Throughput Screening of Heterogeneous Catalysts by Laser-Induced
Fluorescence Imaging
Journal of the American Chemical Society; **2000**; 122; 7422-7423
- [35] Connolly, A. R.; Sutherland, J. D.;
Catalyst screening using an array of thermistors
Angewandte Chemie, International Edition; **2000**; 39; 4268-4271
- [36] Hoffmann, C.; Schmidt, H. W.; Schuth, F.;
A Multipurpose Parallelized 49-Channel Reactor for the Screening of Catalysts:
Methane Oxidation as the Example Reaction
Journal of Catalysis; **2001**; 198; 348-354
- [37] Busch, O. M.; Hoffmann, C.; Johann, T. R. F.; Kiener, C.; Klanner, C.; Kruppa,
T. M.; Taguchi, A.; Thomson, S. J.; Wolf, A.; Schmidt, H. W.; Schueth, F.;
New synthesis and analysis methods for parallel catalyst development
Chemie Ingenieur Technik; **2002**; 74; 558
- [38] Müller, A.; Drese, K.; Gnaser, H.; Hampe, M.; Hessel, V.; Löwe, H.; Schmitt,
S.; Zapf, R.;
Fast preparation and testing methods using a microstructured modular reactor
for parallel gas phase catalyst screening
Catalysis Today; **2003**; 81; 377-391
- [39] Liu, Y.; Cong, P.; Doolen, R. D.; Turner, H. W.; Weinberg, W. H.;
High-throughput synthesis and screening of V-Al-Nb and Cr-Al-Nb oxide
libraries for ethane oxidative dehydrogenation to ethylene
Catalysis Today; **2000**; 61; 87-92
- [40] Liu, Y.; Cong, P.; Doolen, R. D.; Guan, S.; Markov, V.; Woo, L.; Zeyss, S.;
Dingerdissen, U.;
Discovery from combinatorial heterogeneous catalysis. A new class of catalyst
for ethane oxidative dehydrogenation at low temperatures
Applied Catalysis, A: General; **2003**; 254; 59-66

- [41] Ali, A. H.; Zaera, F.;
Kinetic study on the selective catalytic oxidation of 2-propanol to acetone over nickel foils
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical; **2002**; 177; 215-235
- [42] Arfan, M.; Hanif, u. R.;
Evaluation of adsorbent supported metal nitrates for heterogenous catalytic oxidation of isopropanol to acetone
Journal of the Chemical Society of Pakistan; **1993**; 15; 15-21
- [43] Augustine, R. L.; Doyle, L. K.;
The platinum-catalyzed oxidation of 2-propanol
Journal of Catalysis; **1993**; 141; 58-70
- [44] Bonchio, M.; Bortolini, O.; Conte, V.; Primon, S.;
Aerobic oxidation of isopropanol catalyzed by peroxovanadium complexes: mechanistic insights
Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2; **2001**; 763-765
- [45] Chen, X.; Shen, Y. F.; Suib, S. L.; O'Young, C. L.;
Catalytic Decomposition of 2-Propanol over Different Metal-Cation-Doped OMS-2 Materials
Journal of Catalysis; **2001**; 197; 292-302
- [46] Kulkarni, D.; Wachs, I. E.;
Isopropanol oxidation by pure metal oxide catalysts: number of active surface sites and turnover frequencies
Applied Catalysis, A: General; **2002**; 237; 121-137
- [47] Weissermel, K.; Arpe, H. J.;
Industrielle Organische Chemie, Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte
Wiley-VCH; **1998**; 5. vollständig überarbeitete Auflage
a) 304-309; b) 225-226; c) 264-265
- [48] Nakajima, T.; Miyata, H.; Kubokawa, Y.;
Infrared studies of the effect of preadsorbed pyridine on the oxidation of 2-butanol adsorbed on titanium dioxide
Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases; **1983**; 79; 2559-2568

- [49] Bao, I. M.; Diaz, G. S.; Rodriguez, F.; Fernandez Gonzalez, J.; Diaz, M.;
Oxidation of 2-butanol with molecular oxygen
Ingenieria Quimica (Madrid, Spain); **1981**; 13; 167-171
- [50] Miyata, H.; Nakajima, T.; Kubokawa, Y.;
Infrared studies of oxidation of 2-butanol and 2-methyl-2-propanol adsorbed on
zinc oxide
Journal of Catalysis; **1981**; 69; 292-298
- [51] Anand, R.; Hamdy, M. S.; Hanefeld, U.; Maschmeyer, T.;
Liquid-phase oxidation of cyclohexane over Co-TUD-1
Catalysis Letters; **2004**; 95; 113-117
- [52] Anisia, K. S.; Kumar, A.;
Oxidation of cyclohexane with molecular oxygen using heterogeneous silica gel
catalyst bonded with [1,2-bis(salicylidene amino)-phenylene] zirconium
complex
Applied Catalysis, A: General; **2004**; 273; 193-200
- [53] Armbuster, U.; Martin, A.; Kosslick, H.;
Heterogeneously catalyzed partial oxidation of cyclohexane in supercritical CO₂
Chemie Ingenieur Technik; **2004**; 76; 1304-1305
- [54] Cheng, S.; Wu, W.; Sun, B.; Min, E.;
Cyclohexane catalytic oxidation over titanium silicate-1 zeolite
China Petroleum Processing and Petrochemical Technology; **2003**; 51-56
- [55] Lue, G.; Zhao, R.; Qian, G.; Qi, Y.; Wang, X.; Suo, J.;
A Highly Efficient Catalyst Au/MCM-41 for Selective Oxidation of
Cyclohexane Using Oxygen
Catalysis Letters; **2004**; 97; 115-118
- [56] O'Connor, R. P.; Klein, E. J.; Henning, D.; Schmidt, L. D.;
Tuning millisecond chemical reactors for the catalytic partial oxidation of
cyclohexane
Applied Catalysis, A: General; **2003**; 238; 29-40
- [57] Sokmen, I.; Sevin, F.;
Oxidation of cyclohexane catalyzed by metal-ion-exchanged zeolites
Journal of Colloid and Interface Science; **2003**; 264; 208-211

- [58] Tian, P.; Liu, Z.; Wu, Z.; Xu, L.; He, Y.;
Characterization of metal-containing molecular sieves and their catalytic
properties in the selective oxidation of cyclohexane
Catalysis Today; **2004**; 93-95; 735-742
- [59] Vasina, T. V.; Masloboishchikova, O. V.; Khelkovskaya-Sergeeva, E. G.;
Kustov, L. M.; Zeuthen, P.;
Cyclohexane transformations over metal oxide catalysts 2. Selective
cyclohexane ring opening to form *n*-hexane over mono and bimetallic rhodium
catalysts
Russian Chemical Bulletin; **2002**; 51; 255-258
- [60] Yuan, Y.; Ji, H.; Chen, Y.; Han, Y.; Song, X.; She, Y.; Zhong, R.;
Oxidation of Cyclohexane to Adipic Acid Using Fe-Porphyrin as a Biomimetic
Catalyst
Organic Process Research & Development; **2004**; 8; 418-420
- [61] Zhan, B. Z.; White, M. A.; Pincock, J. A.; Robertson, K. N.; Cameron, T. S.;
Sham, T. K.;
Oxidation of cyclohexane using a novel RuO₂-zeolite nanocomposite catalyst
Canadian Journal of Chemistry; **2003**; 81; 764-769
- [62] Fodor, G. E.; Mason, R. A.; Hutzler, S. A.;
Estimation of middle distillate fuel properties by FTIR
Applied Spectroscopy; **1999**; 53; 1292-1298
- [63] Jaswir, I.; Mirghani, M. E. S.; Hassan, T. H.; Said, M. Z. M.;
Determination of lard in mixture of body fats of mutton and cow by Fourier
transform infrared spectroscopy
Journal of Oleo Science; **2003**; 52; 633-638
- [64] Li, Y.; Wang, J.; Yuan, W.;
Simultaneous determination and spectra correction of air toxic organic
compounds using PLS and ANN in FTIR spectroscopy
Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous
Substances & Environmental Engineering; **2000**; A35; 1673-1691
- [65] Man, Y. B. C.; Ammawath, W.; Mirghani, M. E. S.;
Determining α -tocopherol in refined bleached and deodorized palm olein by
Fourier transform infrared spectroscopy
Food Chemistry; **2004**; 90; 323-327

- [66] Ozzetti, R. A.; Pedro de Oliveira Filho, A.; Schuchardt, U.; Mandelli, D.;
Determination of tacticity in polypropylene by FTIR with multivariate
calibration
Journal of Applied Polymer Science; **2002**; 85; 734-745
- [67] Setiowaty, G.; Man, Y. B. C.;
Multivariate determination of cloud point in palm oil using partial least squares
and principal component regression based on FTIR spectroscopy
Journal of the American Oil Chemists' Society; **2004**; 81; 7-11
- [68] Doerffel, K.;
Statistik in der analytischen Chemie
Verlag für Grundstoffindustrie GmbH; **1990**; 5. erweiterte und überarbeitete
Auflage; 116-120
- [69] Roß, A.;
Kommunikation zwischen Computer und Prozesseinheiten und die Verknüpfung
von verschiedenen Steuerungsprogrammen
Seminararbeit; FSU Jena; ITUC; **2003**
- [70] Brüning, R.;
Selektivoxidation von Kohlenwasserstoffen mittels Katalysatoren geringer
spezifischer Oberfläche
Diplomarbeit; FSU Jena; ITUC; **2001**
- [71] Ondruschka, B.; Scholz, P.; Brüning, R.; Hollstein, F.; Stephani, G.; Lotze, G.;
Andersen, O.; Morgenthal, I.; Waag, U.; Kostmann, C.;
Metallic fiber or hollow sphere catalysts for selective oxidation of hydrocarbons
Patent: DE 10212586; **2001**
- [72] Ondruschka, B.; Scholz, P.; Brüning, R.; Nocke, G.; Scholz, J.; Hollstein, F.;
Fiber- or fabric-supported metal catalysts for selective oxidation of
hydrocarbons
Patent: DE 10212585; **2001**
- [73] Brüning, R.; Scholz, P.; Morgenthal, I.; Andersen, O.; Ondruschka, B.;
Innovative catalysts for oxidative dehydrogenation reactions in the gas phase -
Short metallic fibers
Chemie Ingenieur Technik; **2004**; 76; 693-699

9 Abbildungsverzeichnis

Abb. 4.1:	Gemessene Temperaturverteilung zwischen einzelnen Reaktoren bei eingestelltem Sollwert von 450 °C (1.Messung) bzw. 400 °C (2.Messung) ohne Trägergasstrom. (Vor der 2.Messung wurde die Heizdrahtwicklung und thermische Isolierung einzelner Reaktoren neu angepasst).....	28
Abb. 4.2:	Aufbau eines Reaktors	31
Abb. 4.3:	Prinzipskizze der Gasversorgung der aufgebauten Apparatur.....	32
Abb. 4.4:	Prinzipskizze des Positioniersystems.....	36
Abb. 4.5:	Foto des zur Probenahme verwendeten x,y,z-Positioniersystems.....	38
Abb. 4.6:	Funktionsprinzip des Unterprogramms „Position anfahren“ zur Schrittmotoransteuerung	41
Abb. 4.7:	Prinzipskizze der Apparatur.....	47
Abb. 4.8:	Gesamtansicht der Apparatur.....	48
Abb. 4.9:	Prinzipskizze Tiegelschmelzextraktion von Fasern: 1) Metallschmelze; 2) Walze; 3) dynamischer Meniskus; 4) Metallfaser; S_h Eintauchtiefe; d_e Erstarrungsdicke.....	59
Abb. 5.1:	Gasaustausch in der IR-Gasküvette bei einem Volumenstrom von 5 L/h am Beispiel einer Stoßinjektion von 2-Propanol am Reaktorausgang bei verschiedenen Gasleitungskonfigurationen.....	65
Abb. 5.2:	Gasaustausch in der IR-Gasküvette bei einem Volumenstrom von 2,5 L/h am Beispiel einer Stoßinjektion von 2-Propanol am Reaktorausgang bei verschiedenen Gasleitungskonfigurationen.....	66
Abb. 5.3:	Temperatur-Umsatzkurven der ODH von 2-Propanol mit Hilfe des Katalysators E257 (Degussa); in 5 verschiedenen parallelen Reaktoren	68
Abb. 5.4:	Acetonselektivitäten bei der ODH von 2-Propanol mit Hilfe des Katalysators E257 (Degussa); in 5 verschiedenen parallelen Reaktoren	69
Abb. 5.5:	Zeit-Umsatz-Selektivitätskurve der Langzeitmessung einer $\text{SiO}_2/\text{Ag}_2\text{O},\text{CuO}$ (A1) beschichteten FeHK (Messzeit: 1 Woche, Probenahme alle 90 min)	76
Abb. 5.6:	Zeit-Umsatz-Selektivitätskurve der Langzeitmessung von PVD-beschichteten Eisenhohlkugeln, $D_{50}=2,55\text{mm}$, $\text{Cu}_{2x}\text{Cr}_{1x}$ (Messzeit: 1 Woche, Probenahme alle 90 min)	77
Abb. 5.7:	Zeit-Umsatz-Selektivitätskurve der Langzeitmessung von CuSi-1-Fasern (Messzeit: 1 Woche, Probenahme alle 90 min)	77

Abb. 5.8:	Zeit-Umsatz-Selektivitätskurve der Langzeitmessung von elektrolytisch mit Cu beschichteten Eisenhohlkugeln (Messzeit: 1 Woche, Probenahme alle 90 min)	78
Abb. 5.9:	Zeit-Umsatz-Selektivitätskurve der Langzeitmessung von CuSi-1-Fasern (Messzeit: 2 Wochen, insgesamt 3 Wochen, Probenahme alle 90 min)	79
Abb. 5.10:	Temperatur-Umsatz-Selektivitätskurve der ODH von 2-Butanol mit Hilfe von mittels PVD-Technologie mit Kupfer und Chrom beschichteten Eisenhohlkugeln	81
Abb. 5.11:	Temperatur-Umsatz-Selektivitätskurve der ODH von 2-Butanol mit Hilfe von elektrolytisch mit Silber beschichteten Eisenhohlkugeln	82
Abb. 5.12:	Temperatur-Umsatz-Selektivitätskurve der katalytischen ODH von Propan an AlCuFe-Fasern	85
Abb. 5.13:	REM-Aufnahme der Faseroberfläche einer Cu ₃ Sn (2)-Faser vor Reaktionsbeginn der ODH von Propan	87
Abb. 5.14:	REM-Aufnahme der Faseroberfläche einer Cu ₃ Sn (2)-Faser nach drei Messzyklen der ODH von Propan	87
Abb. 5.15:	REM-Aufnahme einer CuTiNiZrSn-Faser vor Reaktionsbeginn der ODH von Propan	88
Abb. 5.16:	REM-Aufnahme der CuTiNiZrSn-Faser nach fünf Messzyklen der ODH von Propan	89
Abb. 5.17:	REM-Aufnahme einer Faserbruchstelle einer AlCuFe-Faser vor Reaktionsbeginn der ODH von Propan	90
Abb. 5.18:	REM-Aufnahme der Faseroberfläche einer AlCuFe-Faser nach 5 Messzyklen der ODH von Propan	90
Abb. 5.19:	REM-Aufnahme des Querschliffs einer Eisenhohlkugel (SiO ₂ beschichtet; D ₅₀ =1,87 mm)	91
Abb. 5.20:	Verteilung der Elemente in der Eisenhohlkugelschale und der SiO ₂ -Schicht mit CuO _x (von links oben nach rechts unten: BSE-Aufnahme eines Schliffes der Eisenhohlkugel mit SiO ₂ /CuO _x -Schicht, EDX-Elementverteilung: Sauerstoff, Silicium, Phosphor, Eisen und Kupfer)	92
Abb. 5.21:	REM-Aufnahme des Querschliffes einer PVD-beschichteten Eisenhohlkugel vor der katalytischer Testung	94
Abb. 5.22:	REM-Aufnahme des Querschliffes einer PVD-beschichtete Eisenhohlkugel nach dem Einsatz als Katalysator für die ODH von 2-Propanol	94

10 Tabellenverzeichnis

Tab. 4.1:	Kalibrationsparameter der FT-IR-Kalibration für die einzelnen Edukte	51
Tab. 4.2:	Übersicht über Methodenparameter am GC-WLD zur online Analytik der Edukte und Produkte der ODH von 2-Propanol, 2-Butanol und Cyclohexan.....	55
Tab. 4.3:	Eingestellte Konzentration der Aktivkomponenten in den hergestellten Gelen in Ma. % Metallion (im SiO ₂ größtenteils vorliegend als Metalloxid) bezogen auf das entstehende SiO ₂	58
Tab. 4.4:	Charakterisierung verwendeter Eisenhohlkugeln	58
Tab. 5.1:	Strömungsgeschwindigkeit in L/h gemessen am Reaktorausgang der einzelnen Reaktoren.....	67
Tab. 5.2:	Ergebnisse der katalytischen Testung der in den Vorversuchen mit Sol-Gel-Technik mit SiO ₂ beschichteten Eisenhohlkugeln bei der ODH von 2-Propanol (Aktivkomponente liegt größtenteils oxidisch im SiO ₂ -Gitter vor).....	71
Tab. 5.3:	Ergebnisse der katalytischen Testung der mit Hilfe der Sol-Gel-Technik mit SiO ₂ beschichteten Eisenhohlkugeln bei der ODH von 2-Propanol (Aktivkomponente liegt größtenteils oxidisch im SiO ₂ -Gitter vor).....	71
Tab. 5.4:	Ergebnisse der katalytischen Testung der PVD-beschichteten Eisenhohlkugeln bei der ODH von 2-Propanol	72
Tab. 5.5:	Ergebnisse der katalytischen Testung elektrolytisch beschichteter Eisenhohlkugeln anhand der ODH von 2-Propanol.....	73
Tab. 5.6:	Ergebnisse der katalytischen Testung einiger gesiebter, kalzinierter Gele bei der ODH von 2-Propanol (Aktivkomponente liegt größtenteils als Oxid im SiO ₂ -Gitter vor)	74
Tab. 5.7:	Zusammenfassung der katalytischen Testergebnisse der metallischen Kurzfasern bei der ODH von 2-Propanol	75
Tab. 5.8:	Zusammenfassung der Ergebnisse der katalytischen ODH von 2-Butanol mit metallischen Kurzfasern als Katalysatormaterial.....	80
Tab. 5.9:	Zusammenfassung der Ergebnisse der katalytischen ODH von 2-Butanol mit PVD-beschichteten Eisenhohlkugeln als Katalysatormaterial	80
Tab. 5.10:	Zusammenfassung der Ergebnisse der katalytischen ODH von 2-Butanol mit Sol-Gel-beschichteten Eisenhohlkugeln (SiO ₂ als Trägermaterial) als Katalysatormaterial	80

Tab. 5.11: Zusammenfassung der Ergebnisse der katalytischen ODH von 2-Butanol mit elektrolytisch beschichteten Eisenhohlkugeln als Katalysatormaterial, Aktivkomponente: Silber	80
Tab. 5.12: Zusammenfassung der Ergebnisse der katalytischen Testung der Materialien anhand der selektiven Oxidation von Cyclohexan	83
Tab. 5.13: Materialeitige Charakterisierung metallischer Kurzfasern.....	86

Veröffentlichungsliste

Hier folgt eine Liste der Veröffentlichungen, die im Rahmen der Tätigkeit am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena entstanden:

Veröffentlichungen:

- Brüning, R.; Scholz, P.; Morgenthal, I.; Andersen, O.; Ondruschka, B.;
Innovative catalysts for oxidative dehydrogenation reactions in the gas phase -
Short metallic fibers
Chemie Ingenieur Technik; **2004**; 76; 693-699
- Brüning, R.; Scholz, P.; Morgenthal, I.; Waag, U.; Ondruschka, B.;
Innovative catalysts for oxidative dehydrogenation reactions in the gas phase -
metallic hollow spheres
Chemie Ingenieur Technik; in press
- Brüning, R.; Scholz, P.; Ondruschka, O.;
Stage-II-Screening device for testing of heterogeneous catalysts in gas phase
reactions with FT-IR-analysis
Journal of Catalysis; eingereicht

Patente:

- Ondruschka, B.; Scholz, P.; Brüning, R.; Nocke, G.; Scholz, J.; Hollstein, F.;
Fiber- or fabric-supported metal catalysts for selective oxidation of hydrocarbons
Patent: DE 10212585; **2001**
- Ondruschka, B.; Scholz, P.; Brüning, R.; Hollstein, F.; Stephani, G.; Lotze, G.;
Andersen, O.; Morgenthal, I.; Waag, U.; Kostmann, C.;
Metallic fiber or hollow sphere catalysts for selective oxidation of hydrocarbons
Patent: DE 10212586; **2001**

Poster:

- Brüning, R.; Scholz, P.; Ondruschka, B.;
Laborversuchsanordnung zum parallelen Testen von heterogenen Katalysatoren in
Gasphasenreaktionen
Chemie Ingenieur Technik; **2004**; 76; 1340; Tagungsband zur DECHEMA/GVC-
Jahrestagung; **2004**; Karlsruhe
- Brüning, R.; Ondruschka, B.; Scholz, P.; Morgenthal, I.; Andersen, O.; Nocke, G.;
Scholz, J.; Hollstein, F.;
Selektivoxidation von Propan mittels Katalysatoren geringer spezifischer
Oberfläche
Jahrestagung Deutscher Katalytiker; **2003**; Weimar
- Brüning, R.; Scholz, P.; Ondruschka, B.;
Beschleunigte Katalysatorentwicklung für die Selektivoxidation von
Kohlenwasserstoffen durch Einsatz kombinatorischer Methoden
Sommerschule für nachhaltige Chemie; **2002**; Freising/München

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Rainer Brüning
Geburtsdatum: 26.02.1977
Geburtsort: Rudolstadt
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung:

09/83-08/90 Ziolkowski-Oberschule, Ilmenau, Thüringen
09/90-06/95 Goetheschule, staatliches Gymnasium, Ilmenau, Thüringen
(Abitur 30.05.95)

Grundwehrdienst:

10/95-09/96 Grundwehrdienst

Hochschulausbildung:

10/96-09/01 Friedrich-Schiller-Universität Jena, Thüringen
(Student, Fachrichtung: Chemie-Diplom, Vordiplom
01.09.1998, Diplom 13.09.01)
Thema Diplomarbeit:
Selektivoxidation von Kohlenwasserstoffen mittels
Katalysatoren geringer spezifischer Oberfläche
01/02-02/02 Friedrich-Schiller-Universität Jena, Thüringen
(wissenschaftlicher Mitarbeiter)
seit 03/02 Stipendiat der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU)
seit 01/02 Friedrich-Schiller-Universität Jena, Thüringen
Promotionsarbeit
Thema Promotionsarbeit:
Entwicklung neuer Katalysatormaterialien zur
Selektivoxidation von Kohlenwasserstoffen mittels
Methoden der Kombinatorischen Chemie

Jena, der 07.01.2005

Rainer Brüning

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, 07.01.05

Rainer Brüning