

Beitrag zur mikrowellenassistierten heterogenen Gasphasenkatalyse

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 Dipl. - Chem. Sascha Fälsch
geboren am 05. 09. 1976 in Karl-Marx-Stadt

Gutachter:

1. Prof. Dr. B. Ondruschka
2. Prof. Dr. G. Kreisel
3. Tag der öffentlichen Verteidigung: 13.04.2005

Danksagungen

Allen, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützten, möchte ich an dieser Stelle sehr herzlich danken.

Mein Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. B. Ondruschka für die Möglichkeit diese Arbeit anzufertigen und die gewährten Freiräume in der Bearbeitung dieses Themas.

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

Herrn Dr. P. Scholz für die intensive und produktive Betreuung dieser Arbeit, den vielen kritischen und lehrreichen Fragen, sowie der Durchsicht und Korrektur.

dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, besonders Frau C. Apfel für die XRD - Aufnahmen, Frau B. Rambach für die Messung der EPR-Spektren sowie Herrn Dr. M. Friedrich für die Suszeptibilitätsmessungen.

Herrn Dr. D. Bender und Herrn Dr. J. Sonnefeld im Institut für Physikalische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena für die Messung der Laser - Raman - Spektren sowie für die Messungen der spezifischen Oberflächen.

Herrn H. Schirmer im Otto - Schott - Institut der Friedrich - Schiller - Universität Jena für die Impedanzmessungen.

Herrn Prof. E. Klemm und Frau M. Berger vom Institut für Technische Chemie an der TU Chemnitz für die BET - Messungen sowie der Bestimmung der Porenverteilungen.

der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die finanzielle Unterstützung durch ein Promotionsstipendium.

allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Instituts für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich - Schiller - Universität Jena für die Hilfe und Unterstützung.

meiner Frau und meiner Familie für die finanzielle und psychologische Unterstützung.

Beitrag zur mikrowellenassistierten heterogenen Gasphasenkatalyse

Friedrich - Schiller - Universität Jena
Chemisch - Geowissenschaftliche Fakultät
Institut für Technische Chemie und Umweltchemie

eingereicht am 07. Januar 2005 von Sascha Fälsch
geboren am 05. September 1976
in Karl-Marx Stadt

Diese Arbeit besteht aus: 103 Seiten
55 Abbildungen
18 Tabellen

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die mikrowellenassistierte heterogene partielle Oxidation in einem multimoden Mikrowellenapplikator, als Form der alternativen Reaktionsführung. Ziel der Arbeit ist es, den Einfluss der Mikrowellenstrahlung auf feste Katalysatoren bei der mikrowellenassistierten heterogenen partiellen Oxidation in der Gasphase sowie den Umsatz und das Selektivitätsverhalten zu untersuchen. Dazu sind mikrowellenaktive Katalysatoren zu entwickeln und die Ursachen für die Mikrowellenaktivität der Katalysatoren aufzuklären.

Neben einer ausführlichen Literaturübersicht zu diesem Thema sind eine Reihe von Versuchen mit n-Pentan sowie Ethylbenzol beschrieben, die den Einfluss der Mikrowellenstrahlung auf Umsatz und Selektivität der Beispielreaktionen sowie auf die Katalysatoren zeigen.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	ZIEL- UND AUFGABENSTELLUNG	4
3	ZUSAMMENFASSUNG	5
4	STAND DES WISSENS	7
4.1	Mikrowellen und Mikrowellenapplikatoren	7
4.1.1	Mikrowellenstrahlung	7
4.1.2	Erzeugung von Mikrowellen im Magnetron	8
4.1.3	Mikrowellenapplikatoren	10
4.2	Grundlagen des Dielektrischen Heizens von Katalysatoren	12
4.2.1	Dielektrizitätskonstante, Polarisierung und Suszeptibilität	12
4.3	Mikrowellenassistierte Reaktionen	19
4.3.1	Mikrowellenassistierte homogene Katalyse	19
4.3.2	Heterogene mikrowellenassistierte Katalyse	19
4.3.2.1	Fest – Flüssig Reaktionen	19
4.3.2.2	Gas-Fest-Reaktionen	20
4.3.2.3	Mikrowellenassistierte Enzymkatalyse	22
4.3.3	Temperaturprofile	22
4.3.4	Mikrowelleneffekte	23
5	ERGEBNISSE	27
5.1	Temperaturmessung	27
5.2	Mikrowellenaktivität von Katalysatoren	29
5.2.1	Suszeptibilitäten	29
5.2.2	Einfluss der Impedanz	31
5.2.3	Einfluss der Elektronegativität	35
5.3	Einfluss der Mikrowellenstrahlung	37
5.3.1	Einfluss der Mikrowellen auf strukturelle Eigenschaften von Sol-Gel-Katalysatorträgern bei deren Herstellung	37
5.3.2	Herstellung von mikrowellenaktiven Perowskiten und Spinellen im Mikrowellenfeld	41

5.4	Mikrowellenassistierte Oxidation von n-Pentan mit Luft an vanadiumhaltigen Katalysatoren	42
5.4.1	Aufwärmverhalten der Katalysatoren im Mikrowellenfeld	43
5.4.2	Ergebnisse der Oxidationsexperimente	45
5.4.3	Kristallografische Eigenschaften der Katalysatoren	48
5.4.4	Laser - Raman - Spektren	49
5.4.5	EPR - Spektren	51
5.5	Thermischer Mikrowelleneffekt im Multimode Mikrowellenfeld	53
5.5.1	Bildung von Hot Spots im Multimode Mikrowellenfeld	59
5.6	Ergebnisse der mikrowellenassitierten Umsetzung von Ethylbenzol zu Styrol	63
6	DISKUSSION	68
7	EXPERIMENTELLES	72
7.1	Katalysatorherstellung	72
7.1.1	Trägerherstellung	72
7.1.2	Herstellung der Katalysatoren	73
7.1.3	Herstellung von mikrowellenaktiven Perowskiten und Spinellen	74
7.2	Aufbau der Apparatur	75
7.2.1	Aufnahme von Aufwärmkurven und Abkühlkurven	78
7.3	Analytische Methoden	79
7.3.1	Charakterisierung der Katalysatoren	79
7.3.1.1	Durchführung der Stickstoffphysisorption	79
7.3.1.2	Durchführung der Röntgendiffraktometrie (XRD)	79
7.3.1.3	Durchführung der Laser-Raman-Messungen	80
7.3.1.4	Durchführung der EPR – Spektroskopie	80
7.3.1.5	Durchführung der Suszeptibilitätsmessungen	80
7.3.1.6	Durchführung der Impedanzspektroskopie	81
7.3.2	Gaschromatografische Analyse	81
7.4	Berechnung der reaktionsbezogenen Größen	82
7.4.1	Berechnung der fluiddynamischen Größen	84
8	AUSBLICK	85
9	ANHANG	86
10	LITERATUR	90

11	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	94
12	TABELLENVERZEICHNIS	97

Liste der verwendeten Symbole

ε	absolute Dielektrizitätskonstante , Permittivität	[As/Vm]
ε_0	elektrische Feldkonstante	[As/Vm]
ε_r	relative Dielektrizitätskonstante, Permittivitätszahl	[-]
ε^*	komplexe Dielektrizitätskonstante, Permittivität	[As/Vm]
ε_r'	relative Dielektrizitätskonstante (Realteil), Dielktrizitätszahl	[-]
ε_r''	relative Dielektrizitätskonstante (Imaginärteil), dielektrischer Verlustfaktor	[-]
ε_a''	Atom- oder Ionenpolarisationsanteil	[-]
ε_d''	dielektrischer Orientierungspolarisationsanteil	[-]
ε_e''	Elektronenpolarisationsanteil	[-]
ε_s''	Raumpolarisationsanteil	[-]
μ_r''	relative Permeabilität (Imaginärteil)	[-]
μ_0	magnetische Feldkonstante	[Vs/Am]
σ_e	elektrische Leitfähigkeit	[S/m]
ω	Kreisfrequenz	[rad/s]
δ	Verlustwinkel	[Grad]
D_p	Eindringtiefe	[m]
λ	Wellenlänge	[nm]

lateinische Buchstaben

D	dielektrische Verschiebung	[As/m ²]
E	elektrische Feldstärke	[kV/m]
H	magnetische Feldstärke	[A/m]
P	Polarisation	[As/m ²]
P _{sp}	spontane Polarisation	[As/m ²]
P	Wirkleistung	[Watt]
P _d	dielektrische Verlustleistung	[Watt]
P _m	magnetische Wirbelstromverluste	[Watt]
P _R	Ohmsche Verlustleistung	[Watt]
U	Umsatz	[%]
T	Temperatur	[K]
F _V	Peakfläche im Vorkanal (Eduktstrom)	[-]
F _N	Peakfläche im Nachkanal (Produktstrom)	[-]
S	Selektivität	[%]
F _i	Peakfläche des Produktes i	[-]
\dot{V}_E	Eduktvolumenstrom	[l/h]
V _{Kat}	Katalysatorschüttvolumen	[l]
RG	Raumgeschwindigkeit	[h ⁻¹]
τ	Verweilzeit	[h]
f _i	substanzspezifischer Korrekturfaktor	[-]
A _i	Peakflächenanteil des Produktes i	[-]

Liste der Abkürzungen

ECR _i	ECR (effective carbon response) Wert der Verbindung i	[-]
C _{Zahl}	Anzahl der Kohlenstoffatome in der Verbindung i	[-]
%C _i	prozentueller Kohlenstoffanteil in der Verbindung i	[-]
%C _{CH2}	prozentueller Kohlenstoffanteil in der CH ₂ -Gruppe	[-]
RG	Raumgeschwindigkeit	[h ⁻¹]
RG [*]	modifizierte Raumgeschwindigkeit	[l h ⁻¹ g ⁻¹]
f _i	substanzspezifischer Korrekturfaktor	[-]
A _i	Peakflächenanteil des Produktes i	[-]
MW	mikrowellenassistent durchgeführte Reaktion	[-]
TH	klassisch thermisch durchgeführte Reaktion	[-]
EPR	Elektronen Spin Resonanz Spektroskopie	[-]
XRD	Röntgendiffraktometrie	[-]
IR	Infrarot	[-]
BET	spezifische Oberfläche	m ² /g

1 Einleitung

Katalysatoren besitzen in der heutigen Wirtschaft eine große Bedeutung. In Industrieländern werden nach Schätzungen 15 bis 20 % des Bruttosozialproduktes direkt oder indirekt mit Hilfe von Katalysatoren erwirtschaftet. Der Wert der Produkte, welche durch Katalyse hergestellt wurden, beträgt etwa 500 Milliarden Euro/a und weltweit wurden 2003 Katalysatoren im Wert von 8,85 Milliarden Dollar verkauft ^[1]. Eine besonders große Bedeutung kommt dabei der heterogenen Katalyse zu. Bei dieser handelt es sich um ein nachhaltiges Verfahren, welches den Rohstoff- und Energiebedarf eines chemischen Prozesses absenkt und somit die Umwelt schont. Durch Erhöhung von Umsatz und Selektivität können Nebenprodukte verringert und energieaufwendige Reinigungsschritte eingespart werden. Zukünftig werden immer mehr alternative Verfahren und solche, die den Umsatz von preiswerten und gut verfügbaren Rohstoffen mit Hilfe von Katalysatoren ermöglichen, im Zentrum der Forschung stehen. Die mikrowellenassistierte heterogene Katalyse als Form der alternativen Reaktionsführung stellt für technisch bedeutsame Reaktionen, obwohl sie schon seit Anfang der 80iger Jahre bekannt ist, noch ein Randgebiet dar.

Der Hauptvorteil des nichtklassischen Energieeintrages durch Mikrowellenstrahlung liegt darin, dass die Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung anstelle von Wärme mit Lichtgeschwindigkeit transportiert wird. Dadurch benötigt man keinen Wärmeüberträger und Temperaturgradienten zum Energietransport. Die Wechselwirkung der Mikrowellenstrahlung mit dem Katalysator wird direkt für das dielektrische Erwärmen dieser Materialien im Mikrowellenfeld verwendet. Es handelt sich somit um ein schnelles, kontaktloses, selektives und volumetrisches Heizverfahren. Abbildung 1.1 zeigt symbolisch den zeitlichen Verlauf des volumetrischen Heizens im Vergleich zum klassischen Heizen mittels Wärmeleitung. Mikrowellentransparente Stoffe, wie z.B. Luft, Quarzglas, Teflon oder geeignete Isolierungen, werden von der Mikrowellenstrahlung mit geringen Energieverlust durchdrungen. Der feste verlustbehaftete Katalysator wird dann über sein gesamtes Volumen gleichzeitig und mit wesentlich höheren Heizraten erwärmt, als dies mit klassischen Heizverfahren

möglich ist, während die Reaktorwände zunächst kalt bleiben und sich nur durch den heißen Katalysator langsam aufheizen. Durch Regelung der eingestrahnten Mikrowellenenergie ist eine schnellere und genauere Temperaturkontrolle als beim konventionellen Verfahren möglich.

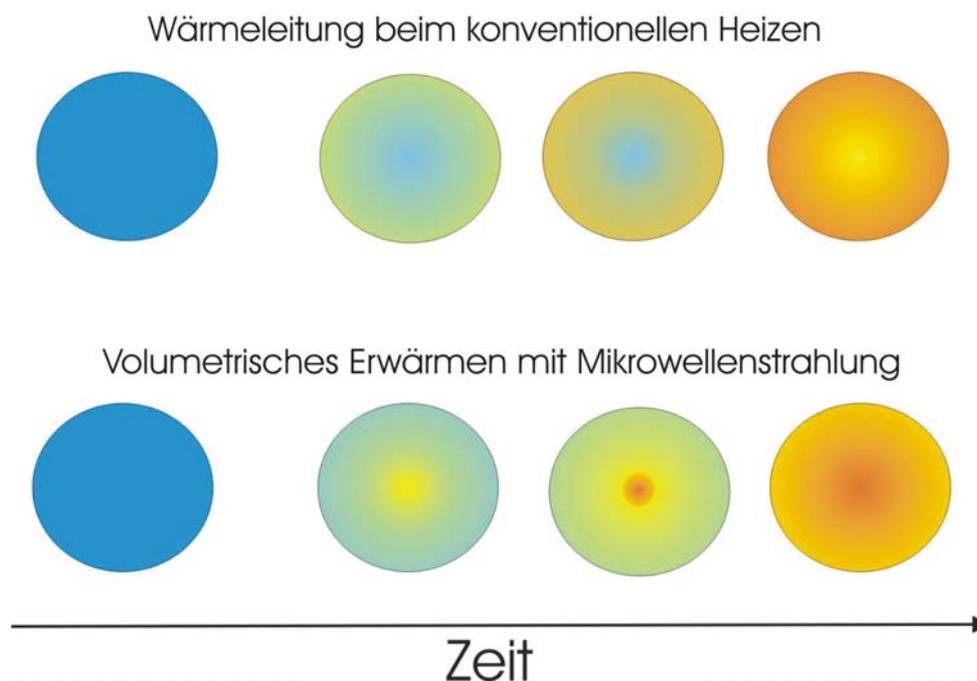


Abbildung 1.1: Volumetrisches mikrowellenassistiertes Heizen und Erwärmen über Wärmeleitung

Die ersten Mikrowellen wurden von Hertz 1886 erzeugt. Eine technische Anwendung von Mikrowellenstrahlung wurde aber erst später gefunden. 1921 entwickelte Hull ein leistungsfähiges Magnetron. Lindner modifizierte 1934 ein Hull - Typ - Magnetron zu einem oszillierenden Magnetron für die Erzeugung von Mikrowellen mit 7,5 – 12 cm Wellenlänge ^[2]. 1940 entwickelten Randall und Boot das erste Magnetron auf Grundlage des Hull'schen, um Radiowellen mit kürzeren Wellenlängen zu generieren. Mit diesem war es möglich, kleine und mobile Radaranlagen für den Krieg zu bauen ^[3] 1946/47 wurden die ersten spektroskopischen Anwendungen der Mikrowellenstrahlung veröffentlicht ^[4-6]. Spencer entwickelte 1946 den ersten Mikrowellenofen, um Speisen zu erwärmen ^[7]. Das erste kommerziell erhältliche Mikrowellengerät wurde 1947 auf den Markt gebracht. Durch sein hohes Gewicht und den hohen Preis von damals 5000 \$ war es für den Hausgebrauch aber noch ungeeignet. Die Mikrowellenöfen wurden aber

immer weiter entwickelt und schon 1975 hatte der Mikrowellenofen den Gasherd in den USA abgelöst.

Die ersten industriellen Mikrowellenöfen dienten zum Trocknen von Lebensmitteln, Tabak und Papier. Die Kunststoffindustrie begann in den 60iger Jahren die Mikrowellenstrahlung für die Polymersynthese und Pyrolyse zu nutzen ^[8, 9]. Streitwieser und Ward beschreiben erste Pyrolyseversuche von Kohlenwasserstoffen mit Mikrowellenplasma. Ebenfalls in den 60iger Jahren begann der Einsatz von Mikrowellenstrahlung für Sinterprozesse.

Weitere Untersuchungen wurden z.B. an der Umsetzung von Ethan zu Ethylen und Wasserstoff ^[10] gemacht. Auch in der organischen Synthesechemie wurden Mikrowellen zur Reaktionszeitverkürzung eingeführt ^[11].

Versuche mit heterogenen Katalysatoren in der Gasphase wurden erstmals zu Beginn der 80er Jahre im Arbeitskreis von Wan durchgeführt und 1982 zum Patent ^[12] über den sicheren und effektiven Abbau von chlorierten Kohlenwasserstoffen im Mikrowellenfeld an fein verteilten para- oder ferromagnetischen Katalysatoren angemeldet. Ein weiteres Patent aus dem Jahr 1985 ^[10] beschreibt die mikrowelleninduzierte katalytische Umsetzung von Ethan zu Ethylen und Wasserstoff an Nickel- oder Eisenpulvern unter Verwendung von gepulster Mikrowellenstrahlung im Millisekundenbereich, einer ausschließlich für diesen Arbeitskreis charakteristischen Arbeitsweise. Der überwiegende Teil der bis heute erschienenen Artikel über die Verwendung von Mikrowellen in der Chemie beschäftigt sich mit organischen oder anorganischen ^[13] Synthesen überwiegend in flüssiger Phase. Neuere Arbeiten haben die dielektrische Erwärmung von Festkörpern durch Mikrowellen ^[14] und den Prozess der Kristallbildung unter Mikrowellenbestrahlung zum Inhalt ^[15].

2 Ziel- und Aufgabenstellung

Die mikrowellenassistierte heterogene Gasphasenkatalyse ist ein neuer innovativer Bereich der Katalyse. Das Verfahren eignet sich, um Katalysatoren schnell zu erwärmen und mit geringer Energie auf Betriebstemperatur zu halten. Die meisten Untersuchungen zu diesem Thema wurden bislang in Monomodern Mikrowellenapplikatoren durchgeführt, welche für eine industrielle Anwendung nicht geeignet erscheinen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Einfluss der Mikrowellenstrahlung in einem Multimodern Mikrowellenappikator auf feste Katalysatoren bei der heterogenen partiellen Oxidation in der Gasphase sowie den Umsatz und das Selektivitätsverhalten zu untersuchen. Dabei soll bei der mikrowellenassistierte Reaktion der Katalysator erwärmt und das Feed und der Produktstrom bei Raumtemperatur gehalten werden. Die partielle Oxidation von n-Pentan sowie die oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol dienen dabei als Beispielreaktionen. Die erzielten Ergebnisse sollen mit denen der klassischen Reaktionsführung verglichen werden.

Ziel der Arbeit ist es weiterhin, Katalysatoren zu entwickeln, welche mikrowellenaktiv sind und für die selektive partielle Oxidation verwendet werden können. Besonderer Wert soll dabei auf die Aufklärung der Ursachen für die Mikrowellenaktivität der Katalysatoren gelegt werden, um Aussagen über deren Einkoppelverhalten zu erlangen.

3 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zum einen der Einfluss eines Multimode Mikrowellenfeldes auf heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen und zum anderen Eigenschaften von mikrowellenaktiven Katalysatoren untersucht. Dazu wurden geeignete mikrowellenaktive Katalysatoren hergestellt und charakterisiert. Der Einfluss der Mikrowellenstrahlen auf die Katalysatoren und deren Herstellung sowie auf die Reaktion wurden bestimmt und Untersuchungen zur Bildung von Hot Spots durchgeführt.

Durch Messungen der Suszeptibilität und der Impedanz zeigte sich, dass sich leitfähige oder halbleitenden Materialien am besten als Katalysator für die mikrowellenassistierte Verfahrensweise eignen. Der Magnetismus spielte nur eine untergeordnete Rolle. Katalysatoren mit einer großen Polarität eignen sich ebenfalls für die mikrowellenassistierte Katalyse.

Die Katalysatoren für die Oxidationsreaktionen bestanden hauptsächlich aus mikrowellenaktivem Vanadiumpentoxid auf verschiedenen mikrowellentransparenten Trägern, wie SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 und Zeolithen. Sie wurden tribochemisch, durch Mahlen der Oxide in der Planetenkugelmühle und anschließende Kalzinierung hergestellt. Eine Beladung mit 20 Masseprozent V_2O_5 erwies sich am günstigsten für ein kontrolliertes Erwärmen in der Mikrowelle. Einige Katalysatorträger wurden mikrowellenassistent hergestellt. Dabei war zu beobachten, dass sich bei Katalysatoren die mit der Sol-Gel Methode hergestellt wurden, die spezifische Oberfläche im Vergleich zur klassisch thermischen Methode erhöhte.

Zum besseren Vergleich der Katalysatoren wurde bei der Oxidation von n-Pentan mit Luft eine Temperatur von 350 °C durch Vorexperimente ausgewählt. Bei der

mikrowellenassistierten Reaktion wurden Unterschiede im Umsatz und in der Selektivität im Vergleich zum klassischen Verfahren festgestellt. Durch Untersuchungen der Katalysatoren konnten Veränderungen in der Katalysatorstruktur festgestellt werden, welche die Umsatz- und Selektivitätsänderungen nach sich zogen.

An einem V_2O_5/Al_2O_3 Katalysator konnte bei der Oxidation von n-Pentan bewiesen werden, dass sich lokale Hot Spots durch selektives Erwärmen der mikrowellenaktiven Komponente V_2O_5 während des Aufheizens des Katalysators im Multimode Mikrowellenfeld bildeten. Diese Hot Spots führten zu einer Strukturumlagerung des Al_2O_3 . Blindversuche mit reinem Al_2O_3 im Mikrowellenfeld zeigten diese Umlagerungen nicht.

Als zweites Reaktionsbeispiel diente die oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol. Klassische Fe_2O_3 Katalysatoren erwärmten sich nicht im Mikrowellenfeld und mussten durch V_2O_5 Katalysatoren ersetzt werden. Die Reaktion wurde bei 550 °C durchgeführt und zeigte bei der mikrowellenassistierten Reaktion Unterschiede in Umsatz und Selektivität. Im klassischen Reaktor kam es häufig zu einer Deaktivierung des Katalysators durch Kohlenstoffablagerungen und chemischer Reduktion der Aktivzentren. Bei einem mit Kaliumfluorid auf Al_2O_3 dotierten Katalysator konnte bei der mikrowellenassistierten Reaktion die Deaktivierung zurückgedrängt werden.

4 Stand des Wissens

4.1 Mikrowellen und Mikrowellenapplikatoren

4.1.1 Mikrowellenstrahlung

Die Frequenz der Mikrowellenstrahlung liegt zwischen 300 MHz und 30 GHz mit entsprechenden Wellenlängen zwischen 1 m und 1 mm. Abbildung 4.1 zeigt einen Ausschnitt aus dem elektromagnetischen Spektrum. Damit Störungen in der zivilen Kommunikation, militärischen und anderen Anwendungen vermieden werden, sind für die wissenschaftliche, medizinische und industrielle Forschung und Anwendung nur bestimmte Frequenzen freigegeben. Die wichtigsten Frequenzen sind 915 MHz ($\lambda = 33,3$ cm) und die in den Haushaltsmikrowellenöfen verwendete von 2,45 GHz ($\lambda = 12,2$ cm). Einige wichtige Anwendungsbereiche für Mikrowellenstrahlung sind im Folgenden dargestellt.

- Radar
- Wärmeerzeugung
- Nachrichtentechnik
- Spektroskopie



Abbildung 4.1: Ausschnitt aus dem elektromagnetischen Spektrum, Frequenzen, Wellenlängen, Anwendungen

Mikrowellenstrahlung kann auf unterschiedliche Weise abgestrahlt werden. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von Laufzeitröhren, wie Wanderfeldröhren, Klystrone und Magnetronen. Von diesen ist aber nur Letzteres in der Lage, die elektromagnetische Strahlung selbst zu erzeugen, während die anderen Röhren die Strahlung nur verstärken. In Abschnitt 4.1.2 wird deshalb näher auf den Aufbau eines Magnetron eingegangen. Eine Besonderheit stellen Gunn-Dioden dar, welche mit Hilfe von Halbleiterbauelementen Mikrowellenstrahlung geringer Leistung erzeugen können.

4.1.2 Erzeugung von Mikrowellen im Magnetron

Ein Magnetron ist eine metallische Röhre, die von einem Dauermagnet umschlossen ist. Im Zentrum befindet sich eine beheizte Kathode, welche nach Anlegen einer Hochspannung Elektronen aussendet, die sich in einer radialen Bahn zur Kathode bewegen. Die Elektronen werden durch die Lorenzkraft des Magnetfeldes des Dauermagneten abgelenkt. Dabei streichen die Elektronen entlang der Schlitze in der Anode und regen Schwingungen in den Hohlraumresonatoren an. Es entsteht eine umlaufende elektromagnetische Welle auf der Verzögerungsleitung. Da das Magnetfeld im Inneren der Resonatoren wirkt, wird lediglich das in den Resonatorschlitzen konzentrierte elektrische Feld im Laufraum wirksam und beeinflusst die Elektronenbewegung. Die umlaufende Welle verändert die Potenziale der Anodensegmente. Die Elektronen, welche in Richtung auf die momentan positiver geladenen Anodenteile fliegen, werden zusätzlich beschleunigt. Dadurch wird die magnetische Rechtsablenkung stärker und die Elektronen erhalten eine höhere Geschwindigkeit. Wegen der unterschiedlichen Geschwindigkeiten der verschiedenen Elektronengruppen kommt es zu Laufzeiteffekten während des Elektronenumlaufes. Die schnelleren Elektronen holen die langsameren Elektronen ein und es kommt zu einer Elektronenanhäufung. Die Elektronen werden dabei gebremst und geben diese Energie als Mikrowellenstrahlung ab. Die Mikrowellen werden durch eine Auskoppelschleife ausgekoppelt.

Abbildung 4.2 zeigt den schematischen Aufbau eines Magnetrons und die Ablenkung der Elektroden durch das Magnetfeld.

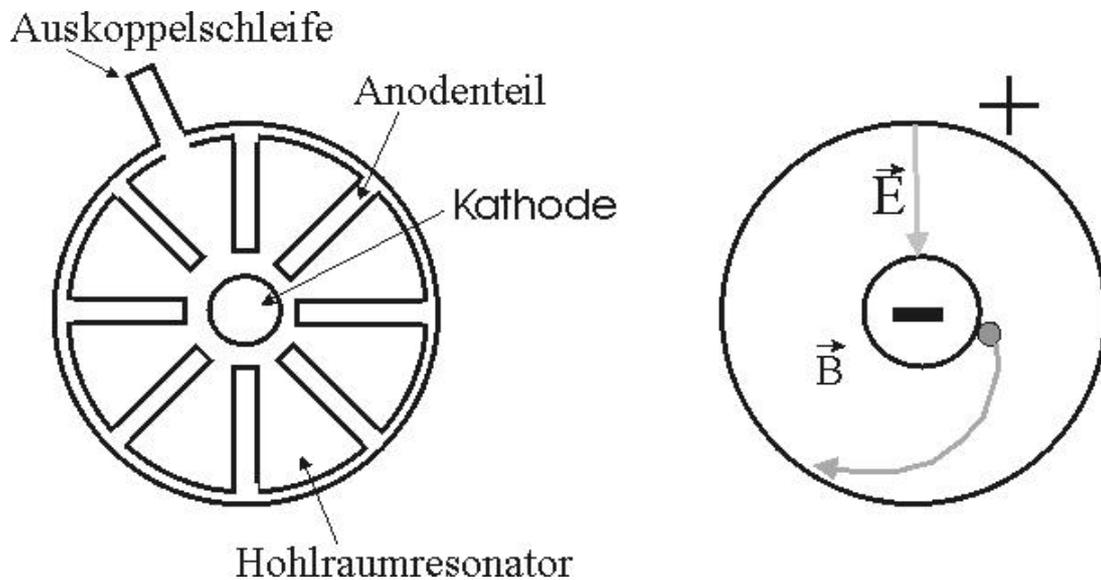


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau eines Magnetrons und Ablenkung der Elektronen durch die Lorentzkraft

Sind die Mikrowellen aus dem Magnetron ausgetreten, werden sie durch Hohlleiter weitergeleitet. Dabei soll keine Strahlung im umgebenden Raum verloren gehen. Unter bestimmten Bedingungen kann sich elektromagnetische Strahlung in einem metallischen Rohr frei ausbreiten. Dabei wird die Welle an der Begrenzung reflektiert und es entsteht eine stehende Welle. Da die Reflexion immer in einem Knoten der Stehwelle geschieht, muss der Abstand zwischen den Begrenzungen mindestens ein ganzzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge sein. Die Ausbreitung kann so erfolgen, dass genau ein Wellenberg zwischen zwei Reflexionsstellen passt. Die Mikrowellen gelangen dann über eine Antenne in den Mikrowellenresonator. Man unterscheidet drei verschiedene Applikatorarten (Abbildung 4.3), den Monomodalen Applikator, den Wanderwellenapplikator und den Multimodalen Applikator. Es gibt aber auch Applikatoren, welche keiner dieser Klassen zugeordnet werden können. In Abschnitt 4.1.3 werden die drei wichtigsten Mikrowellenapplikatoren genauer vorgestellt.

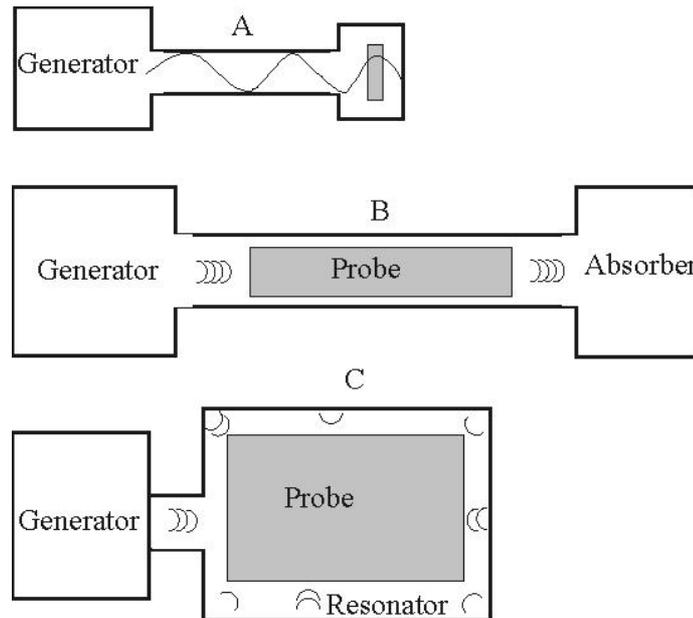


Abbildung 4.3: Mikrowellenapplikatortypen: A – Monomode-Applikator, B - Wanderwellenapplikator, C – Multimode-Applikator

4.1.3 Mikrowellenapplikatoren

Monomode-Applikator

Im Monomode-Applikator kann ein einzelner Modus eines elektromagnetischen Feldes an einem spezifischen Punkt innerhalb des Katalysators zur Verfügung gestellt werden. Der Monomode-Applikator lässt dabei bei einer bestimmten Betriebsfrequenz nur eine Feldkonfiguration zu. Die Feldverteilung lässt sich für die Mode berechnen und man kann dadurch den zu erwärmenden Stoff im Resonator definiert platzieren. Möchte man eine homogene Feldverteilung innerhalb des zu erwärmenden Materials erhalten, so dürfen die Abmessungen des Stoffes nur einen Bruchteil der Wellenlänge betragen. Die Wellenform darf sich durch den eingebrachten Stoff nicht verändern, da sonst die Resonanzfrequenz erniedrigt wird und keine Energie mehr eingekoppelt werden kann. Durch das Einbringen eines Stoffes gibt es aber meist eine räumliche Verteilung des Mikrowellenfeldes, sodass oft keine optimale Erwärmung erreicht wird. Monomode-Applikatoren kommen sowohl bei Synthesen als auch bei der Katalyse zum Einsatz.

Einige Vorteile von Monomode-Applikatoren sind im Folgenden dargestellt:

- starkes Feld möglich
- Feld ist berechenbar und definiert

- Der Applikator kann Materialien mit großem und kleinen Verlustwinkel erwärmen
- Hohe Effizienz der Mikrowellenstrahlung ist möglich

Wanderwellenapplikator

Der Wanderwellenapplikator ist ein Wellenleiter, in den die Probe eingebracht werden kann. Die Probe kann dabei den Wellenleiter komplett oder nur teilweise ausfüllen. Die Befüllung des Wellenleiters verursacht eine teilweise Reflexion am Beginn und am Ende des Materials. Dadurch entsteht eine stehende Welle, die auf die homogene Erwärmung negative Auswirkungen hat, da Maxima und Minima der Feldstärke innerhalb des Materials entstehen. Zusätzlich wird die elektromagnetische Welle durch die Beladung gedämpft, sodass näher an der Quelle liegende Bereiche stärker erwärmt werden. Der Wanderwellenapplikator wird häufig zur Durchlauferwärmung von dünnen Platten oder Stäben mit geringem Querschnitt eingesetzt bzw. hauptsächlich für Plasmaanwendungen und für die Katalyse verwendet.

Multimode-Applikator

Der Multimode-Applikator ist ein Resonator, bei dem mehrere Moden angeregt werden. Dafür muss der Resonator Abmessungen von mehreren Wellenlängen in mindestens zwei Richtungen aufweisen. Für einen gegebenen Frequenzbereich ist dann eine Vielzahl von Moden möglich. Idealerweise sind die Moden so überlagert, dass sich eine annähernd homogene Feldverteilung ergibt und damit eine homogene Erwärmung möglich ist. Im leeren Resonator sind die auftretenden Resonanzen sehr scharf. Mit zunehmender Beladung wird die Güte geringer, die Resonanzen werden breiter und die Resonanzfrequenzen verschieben sich zu tieferen Frequenzen. Bei einer gegebenen Frequenz bietet der Multimode-Applikator aber das größte Nutzvolumen. Während bei Monomode-Applikatorarten die Abmessungen in zwei Raumrichtungen nicht mehr als eine Wellenlänge betragen darf, ist die Größe bei den Multimode-Applikatoren beliebig.

Einige Vorteile des Multimode-Applikators werden nachfolgend zusammengefasst:

- für Vulkanwendungen geeignet
- gute bis sehr gute Effizienz der Mikrowellenstrahlung

- für kontinuierliche und Batch-Prozesse geeignet
- geringer Einfluss von Position und Geometrie der Probe

4.2 Grundlagen des Dielektrischen Heizens von Katalysatoren

Beim dielektrischen Heizen von flüssigen oder festen Stoffen kommen verschiedene Mechanismen zum Tragen. Zum einen spielt die dielektrische Polarisation eine Rolle, bei der die geladenen Teilchen durch das elektrische Feld polarisiert werden. Die geladenen Teilchen sind unfähig dem schnellen Wechsel des elektrischen Feldes zu folgen, was dazu führt, dass sich der Stoff erwärmt. Zum anderen bewirkt die magnetische Feldstärke in Leitern eine Induktion, bei der sich die Elektronen in verschiedene Richtung bewegen. Diesen Elektronenfluss kann man mit einem Kurzschluss vergleichen, bei dem sich der Leiter relativ schnell und stark erhitzt.

4.2.1 Dielektrizitätskonstante, Polarisation und Suszeptibilität

Dielektrika sind isolierende Stoffe. Bringt man ein Dielektrikum zwischen die Platten eines Kondensators, dann erhöht sich dessen Kapazität bezüglich C_{vak} auf

$$C = \varepsilon \cdot C_{vak} \quad (4-1)$$

Die materialabhängige Dielektrizitätskonstante ε zeigt das Verhältnis der durch Einschleiben des Stoffes erhöhten Kapazität zu der im Vakuum. Für eine genauere Beschreibung ist es weiterhin nützlich, die Polarisation (\vec{P}) einzuführen, welche parallel und proportional zum elektrischen Feld (\vec{E}) steht, ihm proportional ist und aus einem permanenten oder induzierten Dipolmoment in einem dielektrischen Material resultiert.

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_e \vec{E} = (\varepsilon_r - 1) \vec{E} \quad (4-2)$$

Dabei ist ε_0 die Vakuum-Dielektrizitätskonstante, ε_r die dielektrische Permeabilität und

χ die elektrische Suszeptibilität des Mediums. Die dielektrische Verschiebung (\vec{D}) beschreibt das durch freie Ladungen erzeugte äußere Feld.

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (4-3)$$

$$\vec{D} = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E} \quad (4-4)$$

Abbildung 4.4 zeigt das Zusammenspiel von \vec{P} , \vec{D} und \vec{E} . Durch die Polarisation \vec{P} wird das elektrische Feld im Medium abgeschwächt.

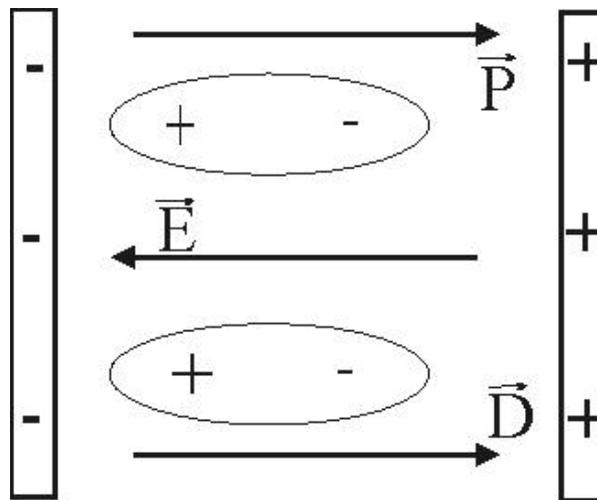


Abbildung 4.4: Dipolausrichtung und das Zusammenspiel von elektrischem Feld, dielektrischer Verschiebung und Polarisation im Plattenkondensator

Richtet sich ein Dipolmoment eines Dielektrikums im schnell oszillierenden elektrischen Feld aus, ist der Verschiebungsstrom (I_v) 90° phasenverschoben zum elektrischen Feld. Ist es den Dipolmomenten nicht mehr möglich, den hohen Frequenzen des oszillierenden Feldes zu folgen, kommt es zu einer Phasenverschiebung. Diese Phasenverschiebung hat einen Verlust von Energie zur Folge. Die Abweichung von der 90° Phasenverschiebung des idealen Verhaltens wird als Verlustwinkel (δ) bezeichnet. Ist der Tangens des Verlustwinkels ($\tan \delta$) von Null verschieden, so wird dem elektromagnetischen Feld Energie entzogen und in Wärme umgewandelt. Um die Verluste mathematisch beschreiben zu können, ist die komplexe Dielektrizitätszahl ϵ_r^* eingeführt worden.

Die Dielektrizitätskonstante/Permittivität ε setzt sich aus der Dielektrizitätszahl/Permittivitätszahl ε_r und der elektrischen Feldkonstante ε_0 zusammen.

$$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0 \quad (4-5)$$

Die Energie, welche für das Umdrehen der Dipole im Wechselfeld aufgewendet werden muss, kann man mit der komplexen Dielektrizitätszahl ε_r^* beschreiben.

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' + i\varepsilon_r'' \quad (4-6)$$

Der Realteil ε_r' entspricht dabei der statistischen Dielektrizitätszahl und ist ein Maß für die Polarisierbarkeit des Dielektrikums. Sie beschreibt die Energiespeicherfähigkeit des Mediums. ε_r'' ist der Imaginärteil und stellt den verlustbehafteten Teil dar. Er beschreibt die Fähigkeit der Stoffe, elektromagnetische Energie in Wärme umzuwandeln. Der Imaginärteil setzt sich aus verschiedenen Polarisierungsmechanismen und Leitungsverlusten zusammen. Die Anteile der Verschiebungspolarisation die auf Elektronen- (ε_e''), Atom- (ε_a'') und Raumladungspolarisation (ε_r'') zurückzuführen sind, liegen außerhalb des Frequenzbereiches der Mikrowellen und müssen somit nicht berücksichtigt werden, Abbildung 4.5 .

$$\varepsilon_r'' = \varepsilon_e'' + \varepsilon_a'' + \varepsilon_r'' + \varepsilon_o'' + \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \quad (4-7)$$

Der dielektrische Verlustfaktor berechnet sich aus dem Verhältnis von Imaginärteil zu Realteil der Dielektrizitätszahl

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (4-8)$$

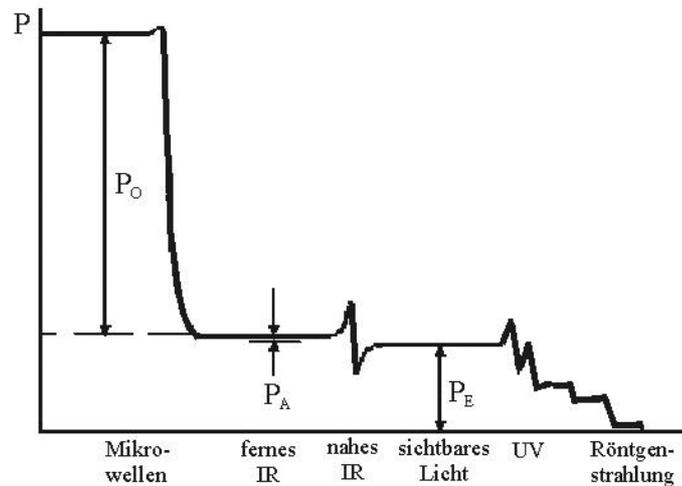


Abbildung 4.5: Frequenzabhängigkeit der Polarisation

Legt man an einem Material ein elektrisches Feld an, werden die vorhandenen geladenen Teilchen aus ihrem Gleichgewichtszustand verschoben und dies führt zu einem induzierten Dipolmoment (μ). Für kleine Felder ist das Dipolmoment proportional zum lokalen Feld.

$$\mu = \alpha \vec{E}_{lok} \quad (4-9)$$

α ist die Polarisierbarkeit der Teilchen. Es gibt vier verschiedene Mechanismen der Polarisierbarkeit.

Elektronenpolarisation

Die Elektronenpolarisation entsteht, weil durch das elektrische Feld die Orbitale der Valenzelektronen verformt oder verschoben werden. Sie ist abhängig von der Anzahl der Elektronen und der Ladung des Atomkerns. Bei der Elektronenpolarisation handelt es sich um einen temperaturunabhängigen Mechanismus.

Raumladungspolarisation

Die Raumladungspolarisation wird auch *Maxwell-Wagner-Polarisation* genannt und entsteht durch eine Ansammlung von Ladungen an einer Grenzfläche in einem heterogenen (inhomogenen) System. So reichern sich positiven Ladungen in Gebieten, die dem negativen Potenzial zugewandt sind und negativen Ladungen in Gebieten,

welche dem positiven Potenzial zugewandt sind an. Die durch die Ladungsanreicherung entstandenen Dipole beteiligen sich an der Polarisierung.

Atompolarisation

Die Atompolarisation, auch Ionenpolarisation oder Gitterpolarisation genannt, wird durch die Verschiebung von geladenen Atomen im Gitter hervorgerufen.

Orientierungspolarisation

Die Orientierungspolarisation entsteht, wenn sich permanente Dipole mit dem Feld ausrichten aber durch die thermische Bewegung daran gehindert werden. Ist kein elektrisches Feld vorhanden, haben die permanenten Dipole eine willkürliche Ausrichtung und das durchschnittliche Dipolmoment in jede Richtung ist Null. Nach Anlegen eines elektrischen Feldes erfahren die Moleküle ein Drehmoment, die sie parallel zum Feld orientiert. Die Orientierungspolarisation ist stark temperaturabhängig, da die thermische Bewegung der Moleküle der Ausrichtung im Feld entgegenwirkt. Der Winkel (Θ), welcher dabei beim Ausrichten des Dipols z im Feld gebildet wird, ist Bestandteil des Dipolmoments und kann durch den Durchschnittswert aller Dipolmomente $\langle \mu \cos \Theta \rangle$ beschrieben werden. Abbildung 4.6 zeigt den statistischen zeitlichen Verlauf für die Ausrichtung der Dipole im Feld. Die Zeit, welche zum Ausrichten benötigt wird, heißt Relaxationszeit. Die schnelle Änderung, welche beim Ändern des Feldes vonstatten geht, nennt man Verschiebungspolarisation. Voraussetzung dafür ist eine isotrope Polarisierbarkeit der Moleküle. Der langsamere Prozess ist die dipolare Relaxation und beschreibt die Ausrichtung der permanenten Dipole.

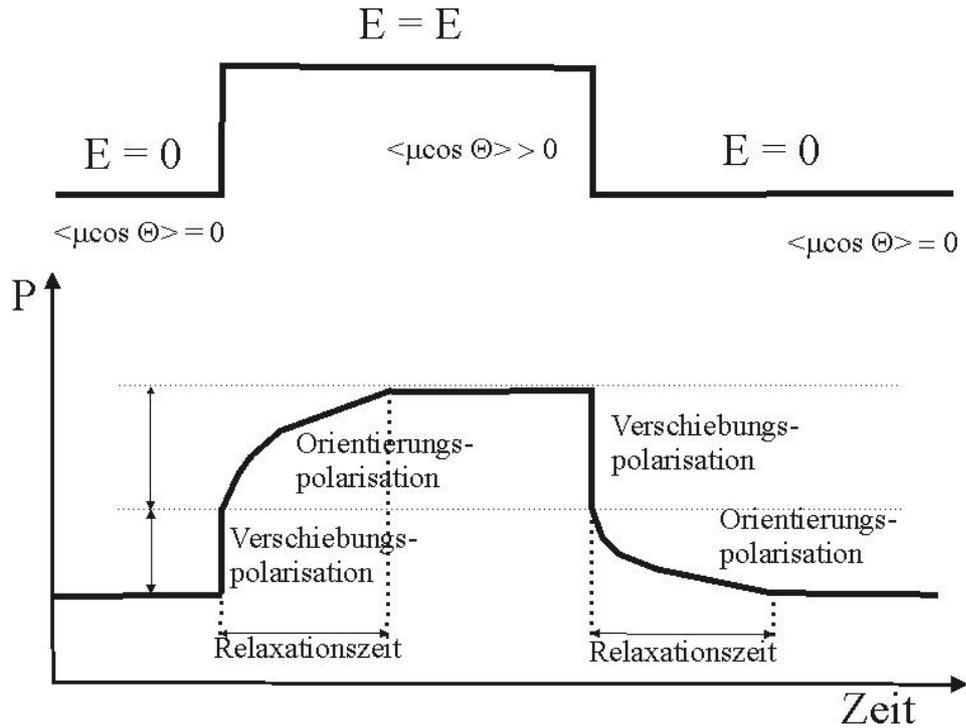


Abbildung 4.6: Abfolge der Orientierungspolarisation

Eine weitere wichtige Größe ist die elektromagnetische Eindringtiefe D_p . In einem guten, nicht idealen Leiter werden die Felder in dessen Innerem gedämpft. Der Grund dafür ist ein induzierter Wirbelstrom. Das daraus resultierende elektrische Feld lässt sich durch Gleichung 4-10 beschreiben.

$$E_{res} = e^{-\frac{z}{D_p}} E(z, t) \tag{4-10}$$

Dabei ist die Eindringtiefe D_p ein Maß für die Dämpfung und wird wie folgt berechnet:

$$D_p = \sqrt{2} \frac{c}{\omega} \left(\sqrt{\varepsilon_1 \mu_1^2 + \left(\frac{\sigma_1 \mu_1}{\varepsilon_0 \omega} \right)^2} - \varepsilon_1 \mu_1 \right) \tag{4-11}$$

Geht man von einer hohen Leitfähigkeit und einer kleinen Dielektrizitätskonstanten aus, so berechnet sich D_p nach

$$D_p = \frac{c}{\varpi} \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varpi}{\sigma_1\mu_1}} \quad (4-12)$$

Um eine Aussage über die Wirkleistung zu bekommen, welche vom Katalysator aufgenommen wurde, kann der *Pointing* -Vektor herangezogen werden.

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H} \quad (4-13)$$

Der *Pointing*-Vektor hat die Einheit W/m², die pro Zeiteinheit durch eine Fläche transportierte Energie ergibt sich somit aus dem Integral des Pointing-Vektors über die Fläche

$$\frac{dW}{dt} = \int_A \vec{S} \cdot d\vec{A} \quad (4-14)$$

Der Betrag des Poynting-Vektors ist die Hälfte des Produkts aus der Energiedichte der elektromagnetischen Welle und der Lichtgeschwindigkeit.

$$S = \frac{c}{2} (\varpi_e + \varpi_m) \quad (4-15)$$

Die Wirkleistung kann mit Gleichungen (4-17 - 4-19) berechnet werden und setzt sich aus dielektrischen Verlusten, magnetischen Wirbelstromverlusten und ohmschen Leitungsverlusten zusammen..

$$-\oint_S \frac{1}{2} (\vec{E} \times \vec{H}) \cdot d\vec{s} = \int_V \sigma |\vec{E}|^2 dV + \frac{1}{2} \varpi \int_V \left(\varepsilon'' |\vec{E}|^2 + \mu'' |\vec{H}|^2 \right) dV + i \frac{1}{2} \varpi \int_V \left(\mu' |\vec{H}|^2 - \varepsilon' |\vec{E}|^2 \right) dV \quad (4-16)$$

$$P_{d,V} = \varpi \varepsilon_0 \varepsilon'' E_{rms}^2 \quad (4-17)$$

$$P_{m,V} = \varpi \mu_0 \mu'' H_{rms}^2 \quad (4-18)$$

$$P_{R,V} = \sigma_e E_{rms}^2 \quad (4-19)$$

4.3 Mikrowellenassistierte Reaktionen

Seit Mitte der 80iger Jahre hat die Anwendung von Mikrowellenstrahlung für chemische Reaktionen ein wachsendes Interesse gefunden^[16, 17]. Das Potenzial, welches das dielektrische Heizen für chemische Synthesen besitzt, wurde für Polymerisationen^[9] schon Ende der 60iger Jahre und an Reaktionen mit polaren Lösungsmitteln bereits in den frühen 80igern^[18] beschrieben. Bis zum heutigen Tag wurde Mikrowellenstrahlung schon für fast alle Bereiche der Chemie verwendet^[19-26].

4.3.1 Mikrowellenassistierte homogene Katalyse

Bei der mikrowellenassistierten homogenen Katalyse findet man oft Verkürzungen der Reaktionszeiten und größere Ausbeuten. In einigen Fällen wurden sogar unterschiedliche Produktselektivitäten gefunden. Die Anwendung der Mikrowellenstrahlung für die homogene Katalyse ist in verschiedenen Reviews über Synthesereaktionen ausführlich beschrieben und soll hier nicht besprochen werden^[20, 23].

4.3.2 Heterogene mikrowellenassistierte Katalyse

4.3.2.1 Fest – Flüssig Reaktionen

Ein weites Feld der mikrowellenassistierten heterogenen Katalyse sind die lösungsmittelfreien organischen Synthesen und die Fest-Flüssig-Katalyse. Bei dieser Art Reaktion werden entweder die mikrowellenaktiven Edukte direkt dem Mikrowellenfeld ausgesetzt oder vorher mit einem Phasentransferkatalysator gemischt. Perio berichtet zum Beispiel über die Einführung von Schutzgruppen an Aldehyden und Ketonen mit Hilfe von Tonerde und ohne Verwendung von Lösungsmittel^[27]. Tonerde wird auch von Varma verwendet. Er nutzt diesen mikrowellenaktiven Katalysator sowohl für die Oxidation von Alkoholen als auch für die Reaktion von primären und sekundären Aminen mit Aldehyden und Ketonen^[28, 29]. Die Reaktion von Nitromethan mit aktivierten Alkenen an Aluminiumoxid wurde von Michaud mikrowellenassistent durchgeführt. Dabei wurde eine kürzere Reaktionszeit und eine Erhöhung der Ausbeuten gefunden^[30, 31]. Wada verwendet einen Kohlenstoff/Platin Katalysator bei der reduktiven Dehalogenierung von chlorierten Kohlenwasserstoffen mit Wasserstoff.

Nach seiner Hypothese werden Platinpartikel über den Kohlenstoff durch die Mikrowellenstrahlung erwärmt. Er erreicht in kurzer Zeit vollen Umsatz ^[32].

Die mikrowellenassistierten fest-flüssig-Reaktionen haben zur Synthese einer Vielzahl von Verbindungen geführt. Die Vorteile, welche beim dielektrischen Heizen gefunden wurden, waren höhere Produktausbeuten, verbesserte Selektivitäten und eine Verkürzung der Reaktionszeit im Vergleich zu klassischen Methoden. Unter dem Aspekt der Nachhaltigkeit ist diese Art der Reaktionsführung ebenfalls als sehr vorteilhaft einzuordnen, da keine Lösungsmittel verwendet werden. Nachteil bei dieser Methode ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Edukt und Katalysator sehr klein ist und die Reaktionsbedingungen nicht genau bestimmbar sind. Dieses hat zur Folge, dass es nicht möglich ist, genau reproduzierbare Ergebnisse zu erreichen und ein Scale-up durchzuführen.

4.3.2.2 Gas-Fest-Reaktionen

Die ersten Versuche in der heterogenen Gasphasekatalyse führte Wan et al. Anfang der 80iger Jahre durch. Dafür entwickelten sie einen kontinuierlichen Monomoden Mikrowellenreaktor mit einer Magnetronleistung von 3 kW. Mit diesem Aufbau konnten verschiedenen Reaktionen erfolgreich getestet werden, wie die Umsetzung von Methan zu Ethen und Wasserstoff ^[10] die Umsetzung von chlorierten Kohlenwasserstoffen ^[10, 33], die Hydrierung und das Hydrocracking von Kohlenwasserstoffen ^[34], die katalytische Hydrierung von Cyclohexen ^[35], die Methanersetzung ^[12], die Reduktion von Schwefeldioxid und Stickoxiden ^[36], die mikrowelleninduzierte katalytische Reaktion von Kohlenmonoxid und Wasser ^[37] und Olefinen ^[38] die Bildung von Acetylen aus Wasser und Kohlenstoff ^[39] oder aus Benzol ^[40] an Nickel-, Kupfer- oder Vanadiumoxiden, sowie die Acetylenbildung aus Methan und Kohlenstoff ^[41, 42].

Die Untersuchungen des Kohlenstoff-Methan-Systems zeigten, dass es möglich ist, Methan in höhere Kohlenwasserstoffe umzuwandeln. Bond untersuchte die Reaktion an Natriumaluminat - Katalysatoren und fand ähnliche Effekte bei einer niedrigeren Temperatur als Wan, was er auf unterschiedliche Temperaturen im Katalysator zurückführte ^[43]. Conde beschäftigt sich ebenfalls mit der Oligomerisierung von Methan an aktiviertem Kohlenstoff, Eisen und Nickel. Je nach Katalysator und

Mikrowellenfrequenz wurden gute Ausbeuten an C₂- und C₆-Kohlenwasserstoffen gefunden ^[44].

Roussy fand bei seinen Untersuchungen zur Isomerisierung von 2-Methylpentan über Aluminiumoxid geträgerten Platinkatalysatoren einen Anstieg der Selektivität der Isomerisierungsprodukte ^[45, 46]. Für einen besseren Vergleich der Ergebnisse zwischen klassischen und mikrowellenassistierten Reaktionen schlägt er, aufgrund der Temperaturgradienten, einen Vergleich des Umsatzes und nicht der Temperatur vor.

Der mikrowellenassistierte Abbau von SO₂ und NO_x für die Abgasreinigung wurde von Cha beschrieben ^[47, 48]. Turner beschrieb den Einfluss von Mikrowellenstrahlung bei einem Autoabgaskatalysator mit SO₂ und CO ^[49]. Er fand, dass die Mikrowellenstrahlung einen mit SO₂ vergifteten Katalysator wieder aktivieren kann und der Umsatz an CO dabei stark ansteigt.

Xu beschrieb in seiner Arbeit einen NiO₂/Al₂O₃ Katalysator, welcher auf mikrowellenaktivem SiC aufgebracht wurde. Das dielektrische Heizen des Katalysators erfolgt dabei über das SiC. Beim Reformieren von Methan fand er bei der mikrowellenassistierten Reaktion wesentlich weniger Kohlenstoffabscheidungen als bei der konventionell geheizten ^[50].

Bei der mikrowellenassistierten Katalyse wurden fast immer Verbesserungen im Umsatz und in der Produktselektivität gefunden. Einige Ergebnisse von kinetischen Untersuchungen zeigten, dass es einen Anstieg des Umsatzes ^[51] und einen Abfall in der Aktivierungsenergie gibt ^[52].

All diese Untersuchungen wurden in Monomode-Mikrowellenapplikatoren durchgeführt, welche für eine industrielle Anwendung nicht in Frage kommen. Einzig die Arbeiten von Will zur Totaloxidation von Propan ^[53] und Liu ^[54, 55] zur Oxidation von o-Xylol und Toluol an vanadiumhaltigen Trägerkatalysatoren sind in einer abgewandelten Haushaltsmikrowelle durchgeführt wurden. Der Versuchsaufbau und die Temperaturmessung mit einem Quecksilberthermometer bei Liu werfen aber viele Fragen auf.

4.3.2.3 Mikrowellenassistierte Enzymkatalyse

In den letzten Jahren wurde die mikrowellenassistierte Methodik auch auf die Enzymkatalyse angewendet. Es konnte gezeigt werden, dass im Vergleich zum klassischen Heizen die Selektivitäten und Ausbeuten bei Enzymreaktionen vermutlich steigen ^[56-58]. Es gab aber auch Reaktionen, auf die die Mikrowellenstrahlung keinerlei Einfluss hatte. Dieses wurde vor allem bei enzymatisch katalysierten Hydrolysen gefunden ^[59].

4.3.3 Temperaturprofile

Thermoelemente oder Pyrometer können nur die scheinbare Temperatur des Reaktionssystems im Mikrowellenfeld anzeigen. Das Temperaturprofil, welches im Katalysatorbett durch den Volumeneffekt und dielektrischen Aufheizbedingungen entsteht, wird dabei oft in Kauf genommen. Die aufgenommene Leistung pro Volumeneinheit P_v und die Eindringtiefe D_p , welche als der Abstand von der Oberfläche des Materials, an welcher die Leistung auf e^{-1} ihres Ausgangswertes an der Oberfläche gefallen ist, definiert wird, kann wie folgt dargestellt werden ^[60].

$$D_p = \frac{\lambda_0}{2\pi(2\varepsilon'^{\frac{1}{2}})\left\{\left[1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} - 1\right\}^{\frac{1}{2}}} \quad (4-20)$$

Die Eindringtiefe ist somit von der Frequenz, der freien Weglänge der Mikrowellenstrahlung, dem elektrischen Feld und den Dielektrizitätskonstanten abhängig. Das elektrische Feld im Material hängt somit von den dielektrischen Eigenschaften und dem elektrischen Feld im Ofenraum ab.

Ikuma fand in seinen Arbeiten Temperaturprofile in TiO_2 -Pellets, welche er in einen zylindrischen Wellenleiter platzierte ^[61]. Es wurden maximale Temperaturunterschiede zwischen Oberfläche und Bulk von 100 – 200 °C festgestellt. Die Temperaturverteilung auf der Oberfläche eines Aluminiumoxid-Natriumacetat-Katalysators wurde von Stueriga mit einer Infrarotkamera aufgezeichnet ^[62]. Er zeigte, dass es mit Mikrowellenstrahlung möglich ist, starke lokale Überhitzungen zu erzeugen, welche zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führen.

Um das Temperaturprofil für das mikrowellenassistierte dielektrische Heizen berechnen zu können, wurden verschiedene mathematische Modelle entwickelt. Einige beschäftigen sich mit der Wechselwirkung zwischen der Amplitude des elektrischen Feldes und der Temperatur bei stationärer und induzierter Heizung. In anderen Arbeiten wird die Amplitude konstant gelassen. Alpert arbeitet mit zwei Zeitachsen, eine für die Wärmeerzeugung und die Andere für die Wärmeleitung und präsentiert ein gekoppeltes thermisches und elektromagnetisches Modell für das Heizen im Mikrowellenfeld ^[63]. Bei Braunstein werden die Materialeigenschaften der Katalysatoren mit hinzugezogen ^[64]. Diese verändern sich langsam mit der Zeit und Temperatur, was über eingestrahle Energie, Wärmeleitung und Wärmestrahlung berechnet wurde. Andere Modelle beschäftigen sich mit den so genannten „Thermal Runaways“ während des mikrowellenassistierte Heizens ^[65, 66]. Diese Modelle können für die Auslegung von Reaktoren und für die Prozesskontrolle verwendet werden.

4.3.4 Mikrowelleneffekte

Über Mikrowelleneffekte wird bereits seit Beginn der mikrowellenassistierte Katalyse geschrieben und diskutiert. Es werden erhöhte Reaktionsgeschwindigkeiten und Produktselektivitäten gefunden, wenn Mikrowellenstrahlung als Alternative zu klassischen Heizverfahren genutzt wird. Dies bedeutet, dass es entweder einen speziellen Mikrowelleneffekt gibt oder die Unterschiede durch ein schnelleres selektiveres dielektrisches Heizen hervorgerufen werden. Man kann die Effekte beim dielektrischen Heizen in thermische und nichtthermische Effekte unterteilen. Thermische Effekte entstehen durch eine unterschiedliche Temperatur, welche beim dielektrischen Heizen auftritt. Sun fand z.B. bei der mikrowellenassistierte Hydrolyse von Adenosintriphosphat Mikrowelleneffekte und eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ^[67]. Diese Effekte wurden später durch Jahngen ^[68] als thermische Mikrowelleneffekte erkannt, wobei der thermische Gradient für die zwölf- bis fünfzehnfach größere Reaktionsgeschwindigkeit im Mikrowellenfeld verantwortlich war.

Nicht thermische Effekte sind Effekte, welche durch Wechselwirkungen der Mikrowellenstrahlung mit den Reaktanden und nicht durch ein spezielles Temperaturregime entstehen. Die meisten dieser Effekte konnten aber widerlegt werden

und entstehen durch lokales Überheizen, Temperaturgradienten oder einfache Messfehler bei der Temperaturkontrolle ^[69, 70].

Bei der heterogenen Katalyse in der Gasphase können diese thermischen Effekte große Unterschiede in Umsatz und Selektivität im Vergleich zum klassischen Heizen hervorrufen.

Stuerga und Gaillard verglichen mikrowellenassistierte und klassische Reaktionsführungen und kamen zur Schlussfolgerung, dass es mit Mikrowellenenergie nicht möglich ist, irgendwelche molekularen oder nichtthermischen Effekte hervorzurufen ^[26, 71]. Auch Hajek, welcher heterogene Reaktionen aus Sicht der Aktivierung der Reaktion betrachtete, schloss einen nichtthermischen Effekt bei mikrowellenassistierten Reaktionen aus ^[72].

Bei der Isomerisierung von 2-Methylpentan über einem Platin/ Al_2O_3 Katalysator fand Roussy ^[46, 73] einen Effekt, welcher sich in der Veränderung der Struktur oder der elektrischen Eigenschaften der Platinteilchen äußerten. Dieses führte zu einer erhöhten Produktselektivität. Trotz allem sind die meisten der Effekte auf ein im Katalysatorbett und im Katalysatorkorn vorhandenes Temperaturprofil zurückzuführen. Unter mikrowellenassistierten Bedingungen können lokale Überhitzungen bis 1000 °C entstehen ^[74]. Abbildung 4.7 zeigt die theoretischen Temperaturverläufe bei der mikrowellenassistierten Reaktionsführung im Reaktor.

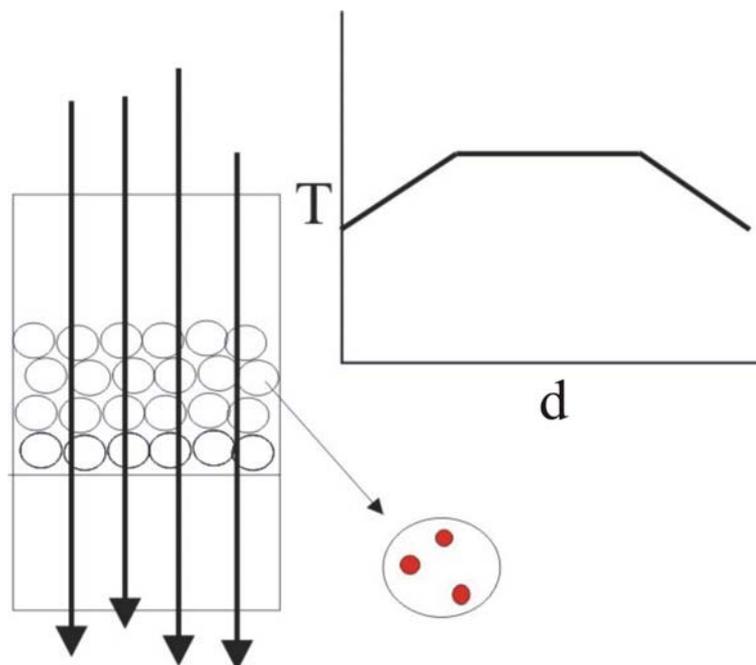


Abbildung 4.7: Theoretischer Temperaturverlauf im Katalysatorbett und auf dem Katalysatorkorn bei der mikrowellenassistierten Reaktionsführung

Es ist somit möglich, dass das Gas/Feed kälter als der Katalysator und die aktiven Komponenten wiederum wärmer als der Katalysator sind. Das ist einer der Gründe für eine Veränderung in der Produktselektivität. Die Erhöhung der Temperatur der Katalysatorpartikel und somit eine Bildung von Hot Spots wurde von Thomas mit Metallpartikeln auf einem inerten Träger gezeigt ^[75]. Es wurden Temperaturunterschiede von bis zu 20 K zwischen Träger und Aktivkomponente gefunden. Er führte es darauf zurück, dass die aktiven Zentren durch die elektromagnetische Strahlung erwärmt und der Katalysatorträger gleichzeitig durch den Gasstrom gekühlt wird. Einen großen Einfluss darauf hat sowohl die Größe der Partikel als auch die verwendete Frequenz. Bei der Oxidativen Methan Kupplung deuten Bond und Cheng ebenfalls mögliche Hot Spots an, welche die Selektivität beeinflussen ^[76, 77].

Bei der mikrowellenassistierten Zersetzung von H_2S an der Oberfläche von Metallsulfid/ Al_2O_3 Katalysatoren in der Gasphase wurde von Zhang ebenfalls Hot Spots gefunden. Dieses konnte durch XRD und elektronenmikroskopische Untersuchungen der Katalysatoren gezeigt werden. Dabei wurden nicht nur die aktiven Zentren sondern auch der Träger durch die Hot Spots beeinflusst ^[78, 79]. Bliok findet in seinen Untersuchungen zur CH_4 Oxidation und zum Katalysatorvergiften mit SO_2 an Perowskitkatalysatoren ebenfalls lokale Hot Spots an der Oberfläche ^[80]. Obwohl der

Umsatz und die Resistenz gegen SO_2 erhöht wurden, werden auf der Katalysatoroberfläche deaktivierte Zentren gefunden, welche andere dielektrische Eigenschaften besitzen.

Die meisten Unterschiede bei mikrowellenassistierten Reaktionen können durch die Hot Spots und das schnelle Erwärmen erklärt werden. Der Grund für die Bildung von Hot Spots kann durch eine ungleichmäßige Verteilung einer mikrowellenaktiven Komponente auf einer mikrowelleninaktiven Komponente, ein ungleichmäßiges Mikrowellenfeld und unterschiedlichen Wärmetransportraten im Katalysatorbett erklärt werden.

Im Widerspruch dazu zeigen einige theoretische Arbeiten aber, dass es keine signifikanten Temperaturunterschiede zwischen metallischen Partikeln und ihrer Umgebung geben dürfte. Als einfaches Modell verwendete Perry Pd- oder Pt-Partikel auf Al_2O_3 und konnten bei der CO Umsetzung keinen Temperaturgradienten zwischen Metallpartikel und umgebenden Al_2O_3 berechnen ^[81].

5 Ergebnisse

5.1 Temperaturmessung

Die Messungen der Katalysatortemperatur im Mikrowellenfeld sind oft mit Problemen verbunden. Metallische Thermoelemente können nicht ohne weiteres verwendet werden, da sie in das Mikrowellenfeld einkoppeln und sich dadurch selbst erwärmen. Durch Erdung des Thermoelementes lässt sich dieses Problem etwas unterdrücken, man kann es jedoch nicht ganz ausschließen. Faseroptische Thermoelemente eignen sich besser, ihr Einsatz ist aber aufgrund ihrer Instabilität bei hohen Temperaturen und des hohen Preises limitiert. Als Alternative eignet sich ein IR – Pyrometer (Abbildung 5.1 A) Das IR – Pyrometer besitzt den Nachteil, dass es nur die Oberflächentemperatur des Katalysators misst und nicht die im Inneren (Abbildung 5.1 B). Eine Möglichkeit dieses zu umgehen, besteht in der Aufnahme von Abkühlkurven. Bei dieser Methode wird nach Abstellen des Mikrowellenfeldes ein Thermoelement über eine Quarzglas Kapillare (Abbildung 5.1 C) direkt zu der Stelle im Katalysator geführt, an welcher die Temperatur gemessen werden soll. Die Zeit, die dafür benötigt wird, beträgt nur wenige Sekunden. Anhand der aufgenommenen Abkühlkurven des Thermoelementes und des IR-Pyrometers ist es nun möglich, über eine Extrapolation die Temperatur zu bestimmen, welche im Katalysator herrschte als das Mikrowellenfeld ausgeschaltet wurde.

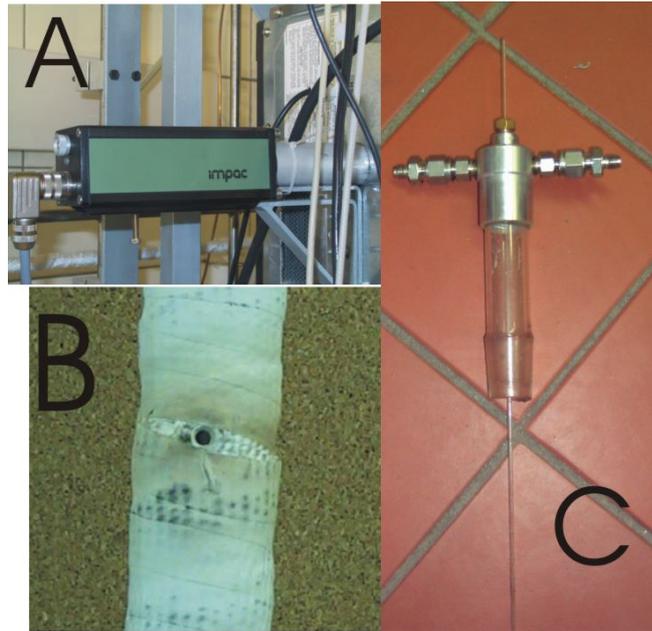


Abbildung 5.1: Zubehör für die Temperaturmessung im Mikrowellenreaktor, A – IR- Pyrometer, B - Loch in der Reaktorisolierung für das Anvisieren mit dem Pyrometer, C - Reaktorkopf mit Quarzkapillare zur Temperaturmessung mit dem Thermoelement nach abschalten des Mikrowellenfeldes

Abbildung 5.2 zeigt den typischen Verlauf der Abkühlkurven, hier am Beispiel des Perowskitkatalysators $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, welcher auf 570 °C aufgeheizt wurde. Die Überhitzung im Inneren betrug in diesem Beispiel 30 °C .

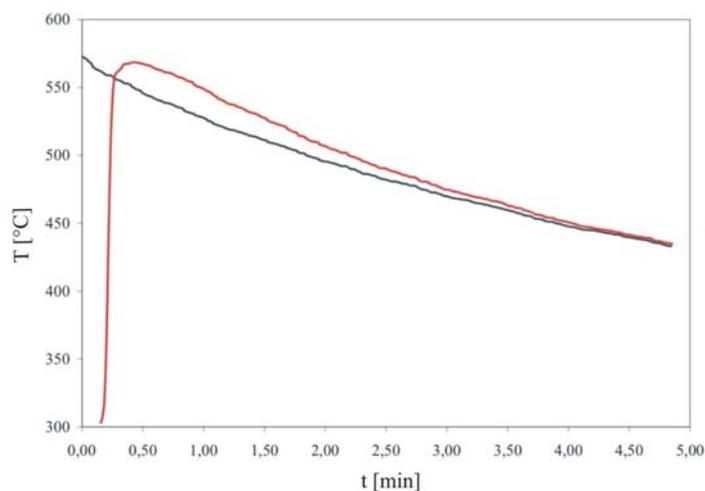


Abbildung 5.2: Abkühlkurven des IR -Pyrometers und des Thermoelementes

Die gute Reproduzierbarkeit dieser Methode ist in Abbildung 5.3 am selben Katalysator bei 300 °C dargestellt. Dabei wurde nur der lineare Teil der Abkühlkurven berücksichtigt. Man erkennt, dass auch nach Wechsel des Katalysators keine größeren Temperaturabweichungen auftreten und die Messung reproduzierbar ist.

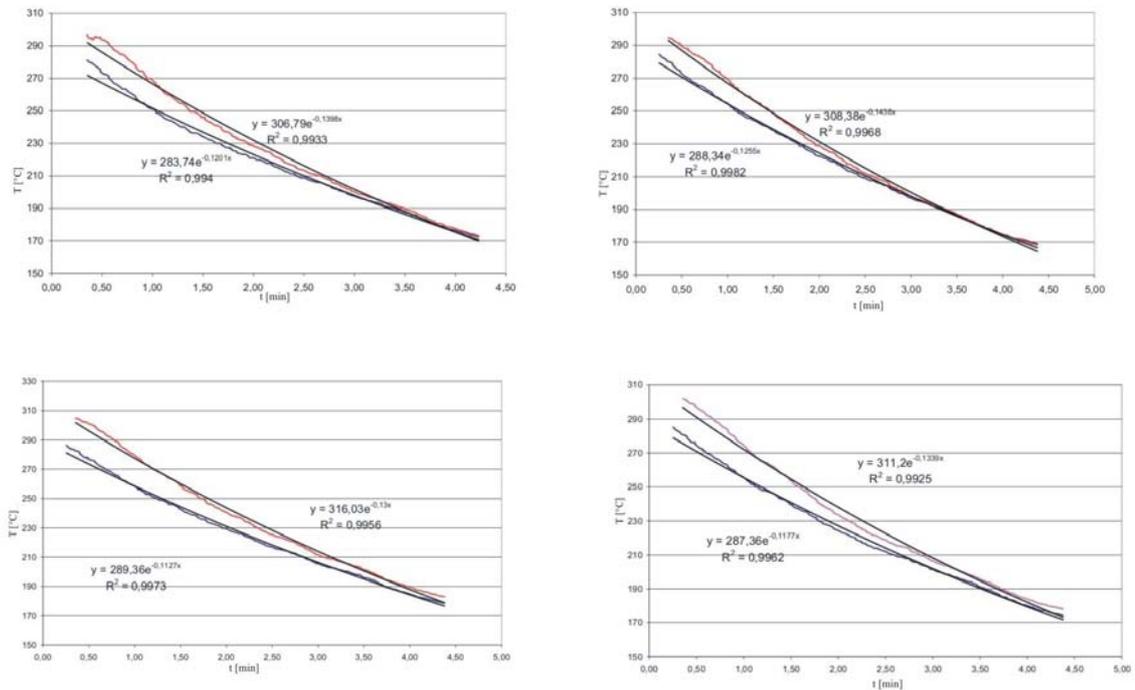


Abbildung 5.3: Genauigkeit der Abkühlkurven des IR-Pyrometers und des Thermoelementes nach mehrmaligem Aufheizen und Umfüllen des Katalysators

Alle Temperaturen, welche im Mikrowellenfeld gemessen wurden, sind durch diese Methode korrigiert wurden.

5.2 Mikrowellenaktivität von Katalysatoren

Die große Herausforderung bei der mikrowellenassistierten Katalyse besteht in der Tatsache, Katalysatoren zu finden, welche gleichermaßen mikrowellen- und katalytisch aktiv sind. Um herauszufinden welche Parameter für das Erwärmen im Mikrowellenfeld wichtig sind, wurden Untersuchungen zur Leitfähigkeit und zur Suszeptibilität einiger Stoffe durchgeführt.

5.2.1 Suszeptibilitäten

Für den Test des Einflusses des Magnetismus auf das Aufwärmverhalten von Katalysatoren, wurden von ausgewählten Proben deren Mikrowellenaktivität bekannt war Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt. Dazu wurden sowohl Proben ausgewählt, welche ein sehr gutes als auch ein sehr schlechtes Einkoppelverhalten im Mikrowellenfeld zeigten.

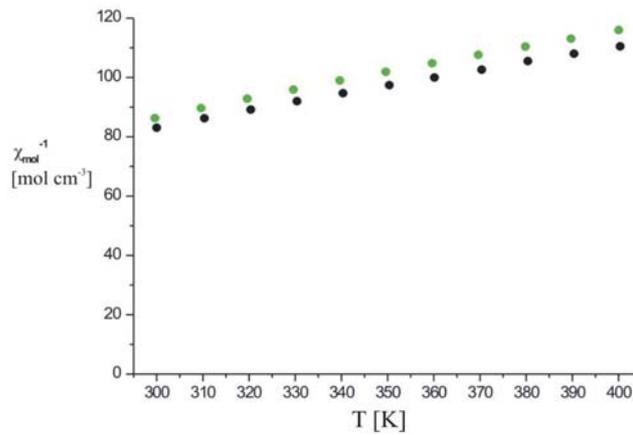


Abbildung 5.4: Reziproke molare Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur für LaCuNiO_4

Abbildung 5.4 zeigt die reziproke molare Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur für das mikrowellenaktive LaCuNiO_4 . Die schwarzen Punkte stellen dabei die Aufheizkurve und die grünen die Abkühlkurve dar. Der lineare Verlauf und die geringe Differenz zwischen Aufwärmkurve und Abkühlkurve weisen auf einen paramagnetischen Stoff hin.

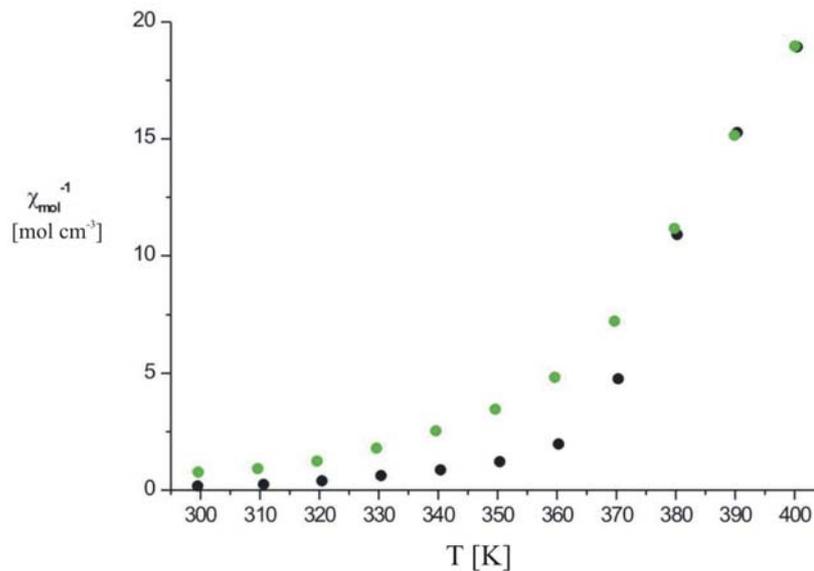


Abbildung 5.5: Reziproke molare Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur für $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$

Abbildung 5.5 zeigt die molare Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur für $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$. Auch dieses Oxid ist stark mikrowellenaktiv. Der Verlauf der Kurven weist jedoch auf einen ferromagnetischen Stoff hin. Tabelle 5.1 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen. Die Abbildungen zu weiteren Proben befinden sich im Anhang.

Tabelle 5.1: Aufheizverhalten im Mikrowellenfeld und Magnetismus verschiedener Oxide

Probe	Aufheizverhalten im Mikrowellenfeld	
NiCuMnO_4	Erwärmt sich sehr schnell	paramagnetisch
LaCuNiO_4	Erwärmt sich nur sehr langsam	paramagnetisch
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$	Erwärmt sich sehr schnell	ferromagnetisch
$\text{La}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{ZnO}_3$	Erwärmt sich nicht	ferromagnetisch

Man erkennt, dass der Magnetismus keine oder nur eine untergeordnete Rolle bei der Mikrowellenaktivität spielt. Sowohl paramagnetische als auch ferromagnetische Stoffe erwärmen sich sehr gut bzw. schlecht im Mikrowellenfeld.

5.2.2 Einfluss der Impedanz

Der Einfluss der Leitfähigkeit einer Substanz auf ihre Mikrowellenaktivität lässt sich durch Impedanzmessungen bestimmen. Beim Messen der Impedanz konnten aufgrund des Meßbereiches des Spektrometers nicht die Frequenz des Mikrowellenfeldes von 2,45 GHz eingestellt werden. Die gemessenen Frequenzen sollten aber dennoch in erster Näherung zu einer Aussage über die Mikrowellenaktivität führen.

Abbildung 5.6 zeigt das Impedanzspektrum des Katalysators $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$. Man erkennt den typischen Verlauf eines gut elektrisch leitenden Materials. Der Phasenwinkel geht bei niedrigen Frequenzen auf Null und die Impedanz ist sehr klein.

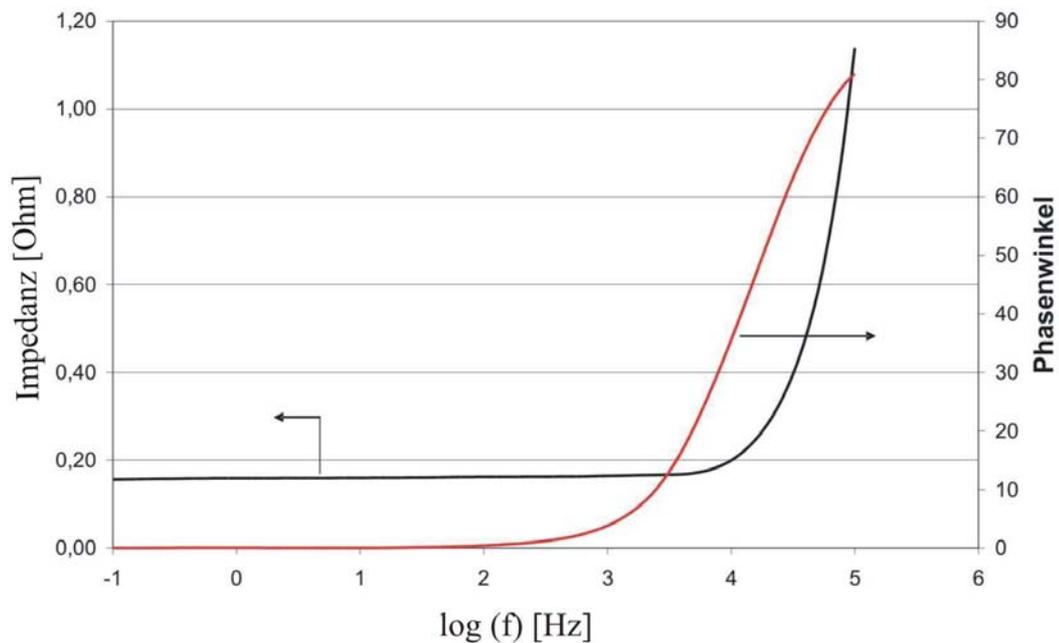


Abbildung 5.6: Impedanzspektrum von $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$

Zum Vergleich wurden die Impedanzspektren von unterschiedlich mikrowellenaktiven Materialien gemessen. Das Impedanzspektrum des stark mikrowellenaktiven V_2O_5 zeigt einen ähnlichen Verlauf wie $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$. Der Phasenwinkel geht gegen Null, die Impedanz ist aber größer. Das Spektrum des Katalysators $20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, welcher eine gute Mikrowellenaktivität besitzt, ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Auch hier geht der Phasenwinkel bei niedrigen Frequenzen gegen Null. Die Impedanz ist jedoch schon um ein Vielfaches größer als die des V_2O_5 . Die Messung des Isolators Al_2O_3 in Abbildung 5.9 zeigt eine noch größere Impedanz. Der Phasenwinkel schwankt sehr stark, nähert sich aber bei niedrigen Frequenzen Null.

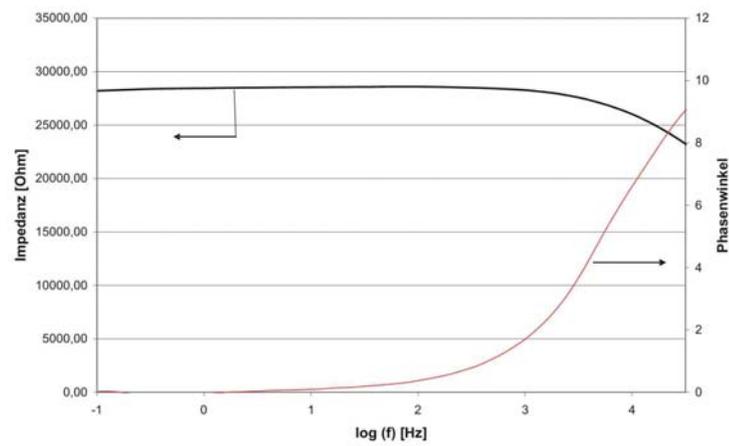


Abbildung 5.7: Impedanzspektrum von V_2O_5

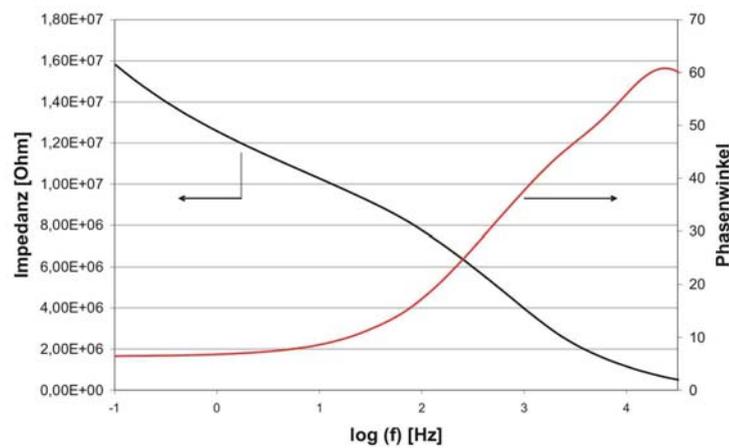


Abbildung 5.8: Impedanzspektrum von $20V_2O_5/Al_2O_3$

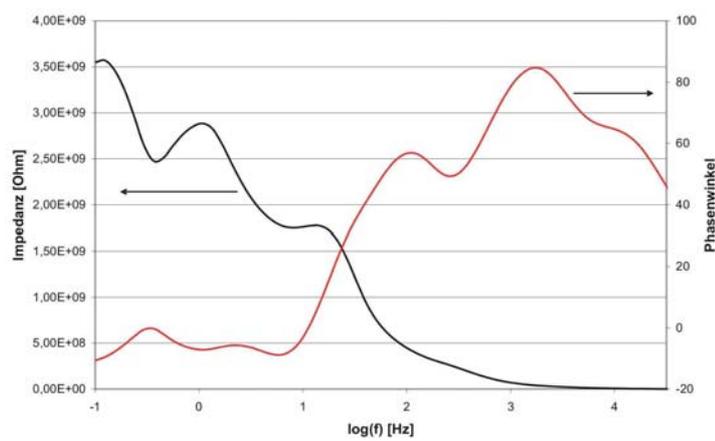


Abbildung 5.9: Impedanzspektrum von Al_2O_3

Bei den Messungen der Stoffe V_2O_5 , Al_2O_3 und $20V_2O_5/Al_2O_3$ erkennt man deutliche Unterschiede, aber auch Zusammenhänge in Bezug auf das Einkoppelverhalten. V_2O_5 zeigt eine gute Leitfähigkeit und ein gutes Einkoppelverhalten. Beim Katalysator $20V_2O_5/Al_2O_3$ steigt die Impedanz bei niedrigen Frequenzen, das Einkoppelverhalten verschlechtert sich. Al_2O_3 eignet sich kaum für Messungen mit der Impedanzspektroskopie. Seine Impedanz ist sehr groß, was typisch für einen Isolator ist. Das Einkoppelverhalten von Al_2O_3 im Mikrowellenfeld ist demzufolge sehr schlecht. Die Impedanz bei niedrigen Frequenzen steht somit im indirekt proportionalen Zusammenhang mit dem Einkoppelverhalten im Hochfrequenzbereich.

Impedanz $Al_2O_3 > 20V_2O_5/Al_2O_3 > V_2O_5$

Einkoppelverhalten $Al_2O_3 < 20V_2O_5/Al_2O_3 < V_2O_5$

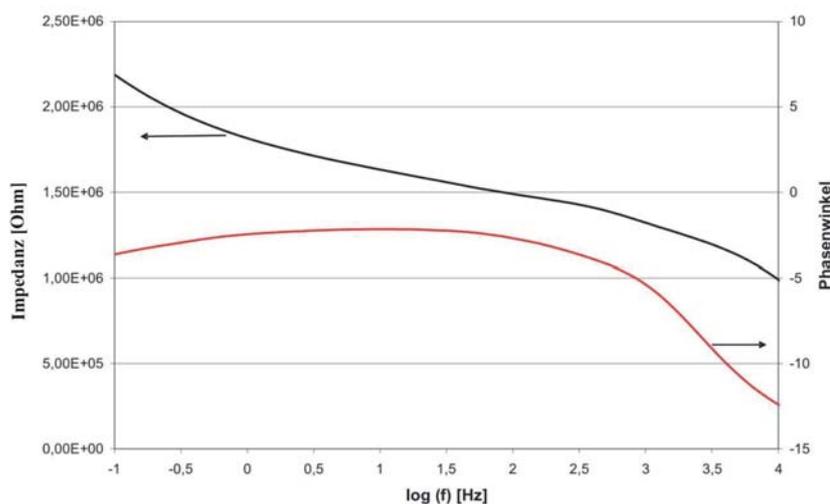


Abbildung 5.10: Impedanzspektrum von $20KF/Al_2O_3$

Abbildung 5.10 zeigt das Impedanzspektrum von $20KF/Al_2O_3$. Das Einkoppelverhalten dieses Katalysators ist ähnlich dem des Katalysators $20V_2O_5/Al_2O_3$. Betrachtet man die Impedanzen bei niedrigen Frequenzen, so erkennt man, dass die Impedanz bei $20KF/Al_2O_3$ etwas besser ist als bei $20V_2O_5/Al_2O_3$.

Diese Beispiele zeigen, dass es also möglich ist, über Impedanzmessungen Rückschlüsse auf das Einkoppelverhalten im Mikrowellenfeld zu erhalten.

5.2.3 Einfluss der Elektronegativität

KF/Al₂O₃ ist ein mikrowellenaktiver Träger. Um den Einfluss der Polarität auf die Erwärmung zu erkennen, wurden ebenfalls Al₂O₃/KCl, Al₂O₃/KBr, Al₂O₃/KI Katalysatoren hergestellt und sie auf ihr Einkoppelverhalten untersucht. Dabei wurde jeweils 20M% Aktivkomponente mit basischem Al₂O₃ gemischt. Als Maß für die Polarität kann die Elektronegativität, besonders die Differenz der beiden Bindungspartner herangezogen werden. Die Differenzen der Elektronegativitäten der verwendeten Materialien sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

Tabelle 5.2: Elektronegativitätsdifferenzen der zur Mikrowellenaktivierung eingesetzten Salze

Substanz	Elektronegativitätsdifferenz
KF	3,2
KCl	1,9
KBr	1,8
KI	1,3

Abbildung 5.11 zeigt die Aufwärmkurven der Katalysatoren bei 1800 W ohne Stoffstrom.

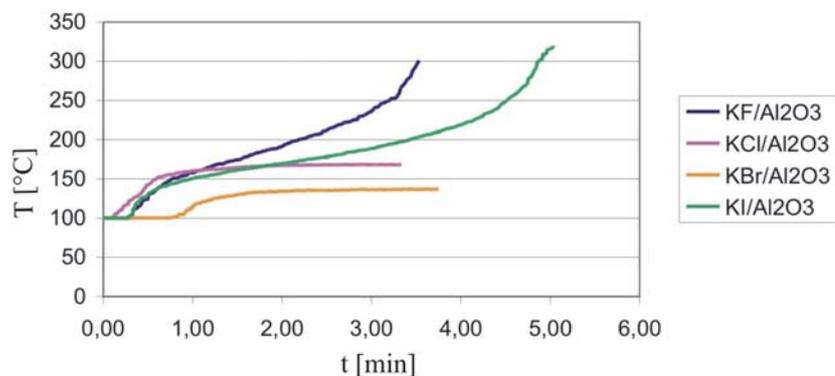


Abbildung 5.11: Aufwärmverhalten von KF, KCl, KBr und KI /Al₂O₃ Katalysatoren bei 1800 Watt, ohne Stoffstrom

Man erkennt, dass das Einkoppelverhalten sehr unterschiedlich ist. $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ erwärmt sich am schnellsten. $\text{KCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{KBr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ erwärmen sich nicht über eine bestimmte Temperatur hinaus. Dabei ist festzustellen, dass sich $\text{KBr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ etwas schlechter erwärmt als $\text{KCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$. $\text{KI}/\text{Al}_2\text{O}_3$ erwärmt sich wider Erwarten gut im Mikrowellenfeld. Ab einer bestimmten Temperatur konnten aber Iod-Spuren an der Reaktorwand nachgewiesen werden, was auf eine Zersetzung des KI hindeutet und damit das gute Einkoppelverhalten erklärt. Man erkennt, dass das Aufwärmverhalten mit der Differenz der Elektronegativitäten der Anionen konform läuft. Je größer diese Differenz ist, desto besser koppelt die Verbindung in das Mikrowellenfeld ein.

Mischt man KF mit mikrowelleninaktiven Materialien, ist es bei einigen möglich, diese mikrowellenaktiv zu machen. Als Beispiel soll die Mischung mit dem Zeolith UZ 8 dienen. Dieser Zeolith besitzt eine gewisse Eigenaktivität durch funktionelle Gruppen, welche aber nicht ausreicht, den Zeolith zu erwärmen. Nach einer Behandlung mit 20 M% KF erwärmt sich der neue Katalysator sehr schnell im Mikrowellenfeld (Abbildung 5.12). Diese Methode funktioniert jedoch nicht bei allen Materialien. Ein Fe_2O_3 -Katalysator ließ sich z.B. nicht durch KF-Zusatz mikrowellenaktiv machen.

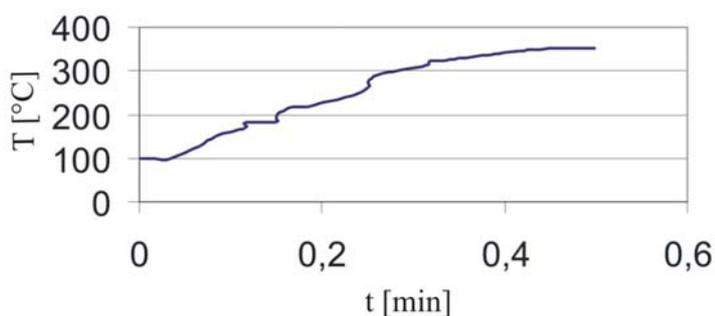


Abbildung 5.12: Aufwärmkurve eines 20KF/UZ8 Katalysators

5.3 Einfluss der Mikrowellenstrahlung

In diesem Abschnitt soll der Einfluss der Mikrowellenstrahlung auf die Herstellung des Katalysators sowie auf die heterogen katalysierte Reaktion in der Gasphase beschrieben werden.

5.3.1 Einfluss der Mikrowellen auf strukturelle Eigenschaften von Sol-Gel-Katalysatorträgern bei deren Herstellung

Anhand von Al_2O_3 und TiO_2 soll der Einfluss der Mikrowellenstrahlung auf die Herstellung von Trägeroxiden gezeigt werden, welche mit Hilfe der Sol-Gel-Methode hergestellt wurden. Die Herstellung der Oxide ist in Abschnitt 7.1.1, S. 72 beschrieben. Die Mikrowellenstrahlung kann theoretisch bei einem Sol-Gel-Prozess an vier verschiedenen Stellen wirksam werden. Zuerst bei der Bildung des Soles, der Hydrolyse des Alkoxides. Zweitens bei der Polykondensation des Sols zum Gel, als drittes bei der Umwandlung vom Gel zum Xerogel bei der Trocknung und als viertes bei der Überführung vom Xerogel zum Oxid bei der Kalzination. Der Einfluss der Mikrowellenstrahlung wurde bei der Polykondensation des Sols zum Gel und bei der Kalzination untersucht. Dabei wurden folgende Unterteilungen vorgenommen:

A	klassisch thermisch hergestellt und klassisch thermisch kalziniert
B	klassisch thermisch hergestellt und mikrowellenassistent kalziniert
C	mikrowellenassistent hergestellt und klassisch thermisch kalziniert
D	mikrowellenassistent hergestellt und mikrowellenassistent kalziniert

Al_2O_3

Das Aluminiumoxid wurde wie in Abschnitt 7.1.1 synthetisiert und entweder mit Mikrowellen oder mit klassischem Verfahren (Ölbad/ Muffelofen) erwärmt. In Abbildung 5.13 sind die XRD-Aufnahmen des hergestellten Al_2O_3 zu sehen. Die Abbildung zeigt, dass die unterschiedlichen Herstellungswege keinen Einfluss auf die Struktur des Aluminiumoxids haben.

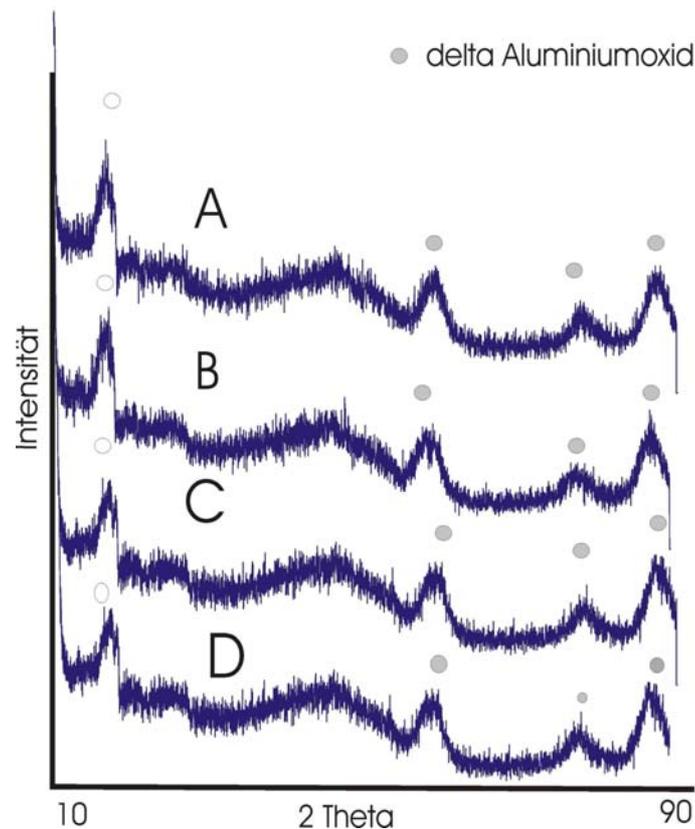


Abbildung 5.13: XRD-Aufnahme der hergestellten Aluminiumoxide

Tabelle 5.3 zeigt die spezifischen Oberflächen der hergestellten Aluminiumoxide. Man erkennt deutliche Unterschiede in der Oberfläche der Oxide. Das klassisch thermisch hergestellte und klassisch thermisch kalzinierte Oxid (A) offenbart die kleinste spezifische Oberfläche. Das klassisch thermisch hergestellte und mikrowellenassistent kalzinierte Aluminiumoxid ist durch eine Zunahme der Oberfläche um 10 % charakterisiert. Beim mikrowellenassistent hergestellten und klassisch thermisch kalzinierten (C) Oxid konnte eine Oberflächenvergrößerung um 15 % festgestellt werden. Die größte Oberflächenzunahme wurde beim mikrowellenassistent hergestellten und mikrowellenassistent kalzinierten Aluminiumoxid beobachtet. Die Zunahme lag hier bei ca. 22 %. Der Einfluss der Mikrowellenstrahlung auf die Gelbildung (C) ist dabei evidenter als bei der Überführung des Xerogels in ein Oxid (B).

Tabelle 5.3: BET-Oberflächen der unterschiedlich hergestellten Aluminiumoxide

Herstellungsart	BET – Oberfläche m ² /g
A	218
B	240
C	252
D	265

Die Porenverteilung zeigte bei allen vier Oxiden ein scharfes Fenster im mesoporösen Bereich bei 50 Å.

Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten kann die Beeinflussung der OH - Gruppen und des abgespaltenen Wassers durch die Mikrowellenstrahlung sein. Abbildung 5.14 zeigt die Polykondensation und eine Gelpore, mit deren mikrowellenaktiven Zentren (rot markiert).

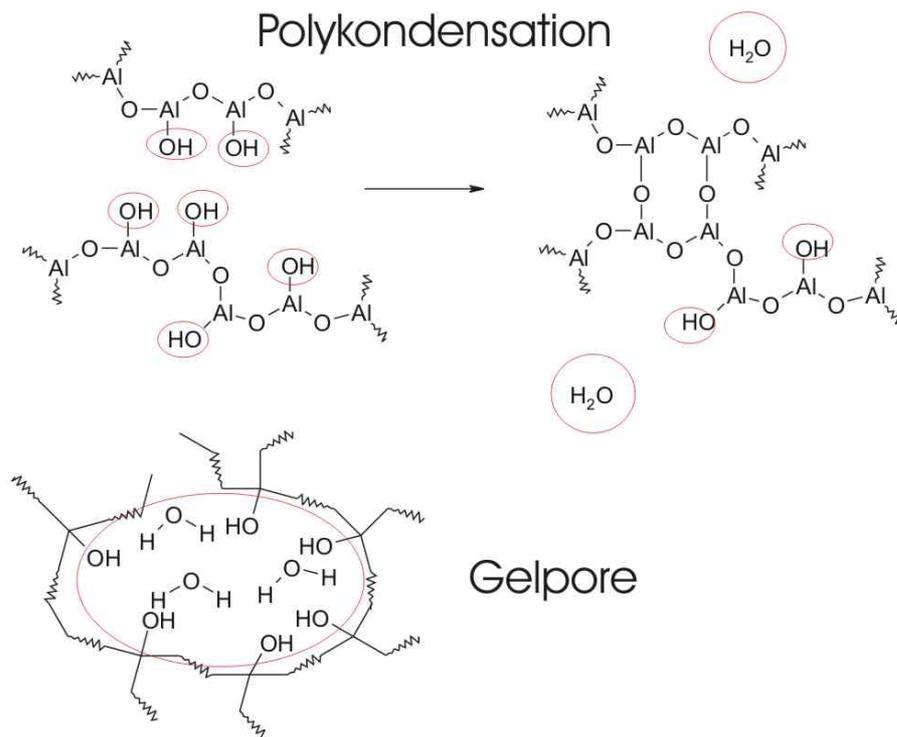


Abbildung 5.14: Gruppen mit Mikrowellenaktivität bei der Polykondensation und in Gelporen beim Sol-Gel-Prozess

Die Mikrowellenstrahlung kann das abgespaltene Wasser und die OH - Gruppen punktuell stärker erwärmen als Al-O-Al Gruppen. Dieses könnte zu einer schnelleren Hydrolyse des Alkoxides und durch eine eventuelle Dampfbildung zu einer

Vergrößerung der Oberfläche führen. Während der Kalzination wird das Kristallwasser mittels Mikrowellenstrahlung schneller aus dem Xerogel entfernt, was ebenfalls zu einer Vergrößerung der Oberfläche führt.

Um den Einfluss zu überprüfen wurde mit Hilfe von Sol-Gel-Verfahren ein TiO_2 mit geringer spezifischer Oberfläche hergestellt. Abbildung 5.15 zeigt die Röntgendiffraktogramme der TiO_2 - Proben. Man erkennt ein röntgenamorphes TiO_2 bei allen vier Herstellungsmethoden und keinen Einfluss der Mikrowellenstrahlung auf die Struktur der Oxide.

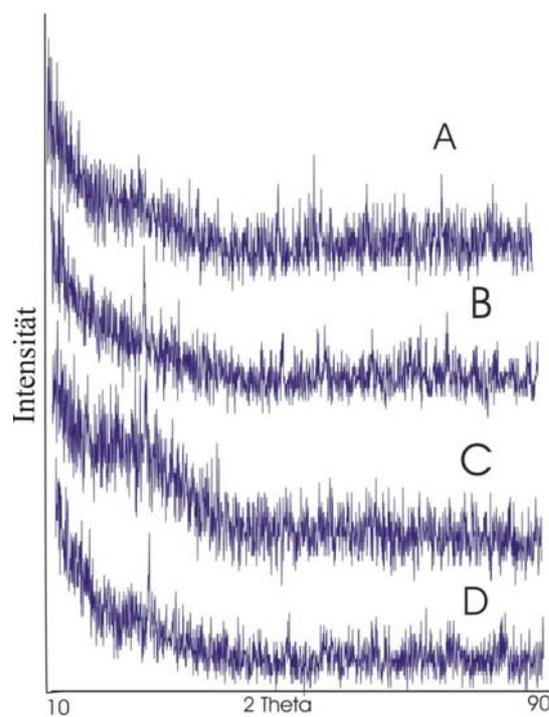


Abbildung 5.15: XRD-Aufnahmen des verschieden hergestellten TiO_2

Tabelle 5.4: BET-Oberflächen des TiO_2 nach verschiedenen Herstellungsarten

Herstellungsart	BET-Oberfläche in m^2/g
A	4,7
B	5,3
C	6,8
D	8

Tabelle 5.4 zeigt die BET-Oberflächen der TiO_2 -Proben. Es zeigt sich das gleiche Verhalten wie bei Al_2O_3 . Die Mikrowellenstrahlung beeinflusst die Polykondensation (C) stärker als die Überführung vom Xerogel zum Oxid. Die prozentuale Zunahme der Oberfläche ist größer als beim entsprechenden Al_2O_3 .

5.3.2 Herstellung von mikrowellenaktiven Perowskiten und Spinellen im Mikrowellenfeld

Konventionelle Synthesen lassen sich mikrowellenassistent modifizieren und für die Herstellung von mikrowellenaktiven Perowskiten und Spinellen heranziehen. Die im Normalfall für die Herstellung von obengenannten Katalysatorarten verwendeten Fällungsreaktionen mit Ammoniumcarbonat und die anschließende Kalzination bei Temperaturen über $1000\text{ }^\circ\text{C}$ können so wesentlich verkürzt werden. Für die mikrowellenassistenten Reaktionen werden die Metallnitratre in Wasser gelöst und die Lösungen gemischt. Die Lösung wird anschließend in einer normalen Haushaltsmikrowelle mit einer Öffnung für entstehende Gase in einer Korundschale mit 800 W bestrahlt. Durch die Mikrowellenstrahlung verdampft das Wasser und ein homogenes Gemisch von Metallnitraten bleibt zurück. Diese Nitratre zersetzen sich im Mikrowellenfeld und bilden unter Abgabe von nitrosen Gasen ein Oxid, welches in das Mikrowellenfeld einkoppelt. Die Erwärmung dieses Oxides geschieht sehr rasch, oft aber inhomogen wie in Abbildung 5.16. gezeigt.

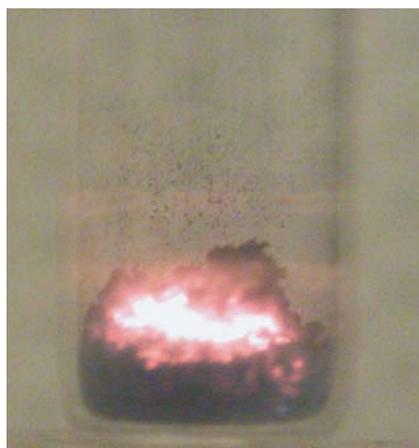


Abbildung 5.16: Glühen eines Perowskites im Mikrowellenfeld bei 800 W

Nach 10 Minuten wurde die Mikrowellenbestrahlung beendet und der Perowskit lag nahezu phasenrein vor. Abbildung 5.17 zeigt zum Vergleich die XRD-Aufnahme des klassisch (6 h bei 1000 °C kalziniert) und mikrowellenassistent hergestellt (10 min bei 800 W) Perowskits. Die spezifische Oberfläche des Perowskits ist bei beiden Reaktionsführungen gleich. Für viele Anwendungen, vor allem in Bereichen bei denen der Perowskit nicht phasenrein sein muss, beispielsweise in der Abgasreinigung, eignet sich die mikrowellenassistentierte Herstellung durch ihre Zeit- und Energieeinsparung im Vergleich zum klassischen Weg.

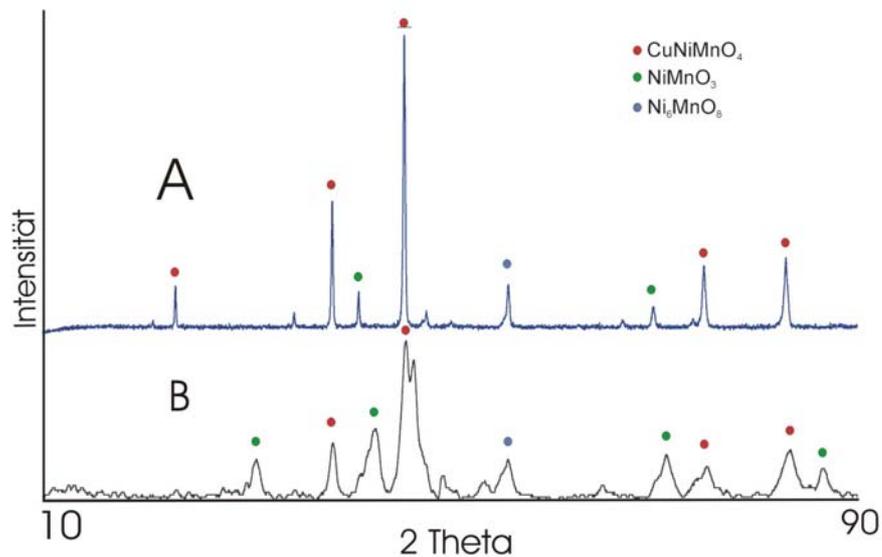


Abbildung 5.17: XRD Aufnahme von CuNiMnO_4 A klassisch hergestellt B mikrowellenassistent hergestellt

5.4 Mikrowellenassistentierte Oxidation von n-Pentan mit Luft an vanadiumhaltigen Katalysatoren

Als Beispiel für den Vergleich einer exothermen Reaktion im Mikrowellenfeld mit der klassisch thermischen Reaktion diente die Oxidation von n-Pentan mit Luft. Um die Katalysatoren und Umsätze besser vergleichen zu können, wurde nach Voruntersuchungen eine Temperatur ausgewählt, bei der sowohl ein mittlerer Umsatz als auch ein ausgeprägtes Selektivitätsverhalten bei der Reaktion zu erkennen war. Die Reaktionsbedingungen sind, so nicht anders im Text vermerkt, in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Tabelle 5.5: Reaktionsbedingungen für die Oxidation von n-Pentan mit Luft

Reaktionstemperatur	350 [°C]
Konzentration n-Pentan	1 [Vol %]
RG*	5 [L h ⁻¹ g ⁻¹]
Druck	1,1 [bar]

Für die Vanadiumkatalysatoren gilt folgende Bezeichnung XV_2O_5/Y , wobei X die Massenprozent V_2O_5 angibt und Y den Katalysatorträger bezeichnet (z. B. $20V_2O_5/TiO_2$ steht für einen Katalysator mit 20 M% V_2O_5 auf einem TiO_2 Träger).

5.4.1 Aufwärmverhalten der Katalysatoren im Mikrowellenfeld

Die Aufnahme der Kurven wurde, wie in Abschnitt 7.2.1 durchgeführt (Die Temperatur konnte durch die Optik des Pyrometers erst ab 100 °C gemessen werden.). Dabei wurde festgestellt, dass alle hergestellten V_2O_5 -Träger-Katalysatoren mikrowellenaktiv waren, aber ein unterschiedliches Aufheizverhalten aufwiesen. Man konnte die Katalysatoren in zwei Gruppen unterteilen. Die erste Gruppe von Katalysatoren erwärmte sich nur durch die Mikrowellenerwärmung des V_2O_5 . Dabei wurde die Wärme durch Wärmeübertragung an den Träger abgegeben, der sich anschließend aufwärmte. Bei der zweiten Gruppe änderten sich ab einer bestimmten Temperatur die dielektrischen Eigenschaften des Trägers. Bis zu dieser Temperatur lief derselbe Aufwärmmechanismus wie in der ersten Gruppe ab. Nach Erreichen der Temperaturschwelle koppelte möglicherweise auch der Träger in das Mikrowellenfeld ein und erwärmte sich. Dabei ist ein plötzlicher Temperaturanstieg zu beobachten. Eine weitere Erklärung für dieses Verhalten könnten Desorptionsprozesse sein, z.B. von Wasser, das als Reaktionsmodifizier dient.

In Abbildung 5.18 sind die Ergebnisse der Aufwärmversuche dargestellt. Es wurde die Zeit aufgenommen, welche der Katalysator benötigte, um die spätere Betriebstemperatur von 350 °C zu erreichen.

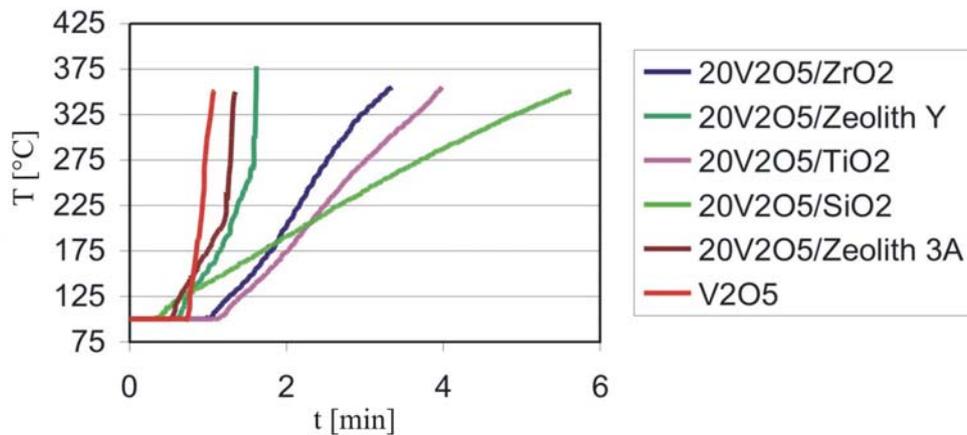


Abbildung 5.18: Aufheizverhalten der V_2O_5 Trägerkatalysatoren bei 1800 Watt im Mikrowellenfeld, vor der Reaktion

Man erkennt, dass die Katalysatoren $20V_2O_5/Zeolith\ 3A$ und $20V_2O_5/Zeolith\ Y$ in Gruppe 2 eingeordnet werden können. Die Änderung des Aufwärmverhaltens kann strukturelle Ursachen haben, indem OH Gruppen vom Zeolith abgespalten werden. Die anderen Katalysatoren sind der ersten Gruppe zuzuordnen. Vor allem der Katalysator $20V_2O_5/SiO_2$ erwärmt sich sehr gleichmäßig.

Wiederholt man diesen Versuch nach 6 h Reaktionszeit, indem man den Katalysator abkühlt und erneut bestrahlt, findet man ein völlig neues Bild. Abbildung 5.19 zeigt das Aufwärmverhalten der Katalysatoren nach der Reaktion mit n-Pentan.

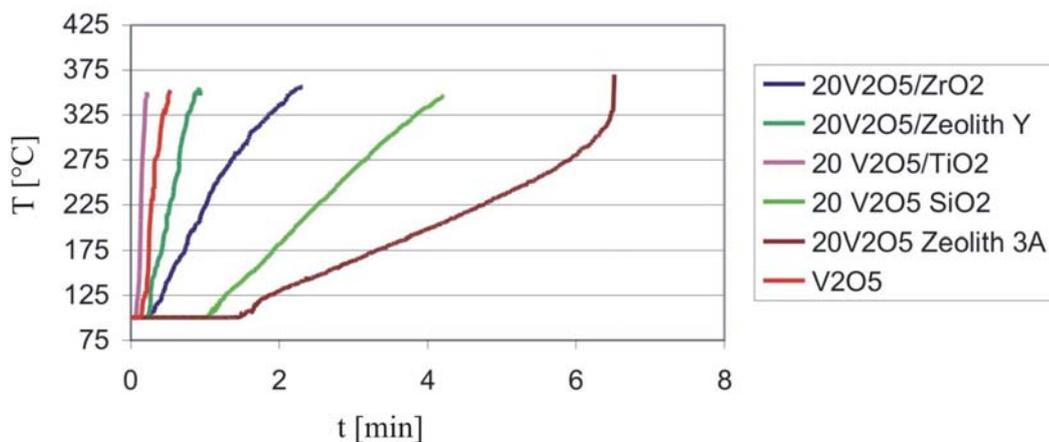


Abbildung 5.19: Aufheizverhalten der V_2O_5 Trägerkatalysatoren bei 1800 Watt im Mikrowellenfeld, nach 6 Stunden Reaktionszeit

Zur besseren Übersicht sind die Aufheizzeiten vor und nach der Reaktion in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

Tabelle 5.6: Aufheizzeiten der V_2O_5 Trägerkatalysatoren vor und nach der Reaktion mit n-Pentan

Katalysator	Aufheizzeit vor der Reaktion in Minuten	Aufheizzeit nach der Reaktion in Minuten
20V ₂ O ₅ /ZeolithY	1,6	0,9
20V ₂ O ₅ /ZrO ₂	3,3	2,3
20V ₂ O ₅ /SiO ₂	5,6	4,2
20V ₂ O ₅ /TiO ₂	3,9	0,4
20V ₂ O ₅ /Zeolith 3A	1,5	6,5

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Aufheizzeiten nach der Reaktion wesentlich verkürzten. Eine Ausnahme stellt der Katalysator 20V₂O₅/Zeolith 3A dar, bei dem sich die Aufheizzeit signifikant vergrößerte und der eine Änderung des Aufheizverhaltens zeigte. Dieses Verhalten könnte durch die Desorption von physi- und chemisorbierten Produkten herrühren, für welche die Mikrowellenenergie als erstes genutzt wird.

Ergebnisse der Oxidationsexperimente Tabelle 5.7 zeigt den Umsatz an n-Pentan bei der mikrowellenassistierten und klassischen Oxidation einiger ausgewählter Katalysatoren. Man erkennt deutliche Unterschiede im Umsatzverhalten der Katalysatoren. Entgegen der Meinung in der Literatur^[34, 39, 45], bei welcher durch Überhitzung im Katalysator ein größerer Umsatz bei mikrowellenassistierten Reaktionen gefunden wird, konnte dieses nur bei Katalysator 20V₂O₅/SiO₂ beobachtet werden.

Tabelle 5.7: *Umsätze der mikrowellenassistierten und klassisch geheizten Oxidation von n-Pentan mit Luft*

Katalysator	Umsatz [%]	
	klassisch geheizte Reaktion	mikrowellenassistierte Reaktion
20V ₂ O ₅ /TiO ₂	39	30
20V ₂ O ₅ /ZrO ₂	40	35
20V ₂ O ₅ /SiO ₂	50	54
20V ₂ O ₅ /Zeolith-Y	48	32
20V ₂ O ₅ / Zeolith-3A	36	30

Tabelle 5.8 zeigt die gefundenen Produktselektivitäten bei der klassisch geheizten und mikrowellenassistierten Oxidation von n-Pentan. Man erkennt deutliche Unterschiede sowohl zwischen den verschiedenen Katalysatoren als auch zwischen den verschiedenen Aktivierungsweisen der Katalysatoren. Die auffälligsten Unterschiede zwischen beiden betrachteten Methoden sind bei Katalysator 20V₂O₅/SiO₂ zu finden. Die mikrowellenassistierte Reaktion liefert ausschließlich Kohlenstoffdioxid und Spuren von Penten, während die klassisch geheizte Reaktion Methanol, Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd sowie Spuren von Penten und 2-Methyltetrahydrofuran zeigt. Beim Katalysator 20V₂O₅/ZeolithY erkennt man bei der mikrowellenassistierten Reaktion eine Verschiebung der Selektivitäten zu Formaldehyd und Kohlenstoffdioxid. Keine unterschiedlichen Produkte sind bei Katalysator 20V₂O₅/TiO₂ und 20V₂O₅/Zeolith3A zu finden. Hier sind nur Verschiebungen der Selektivitäten zu erkennen. 20V₂O₅/ZrO₂ als Katalysator zeigt bei der mikrowellenassistierten Reaktion einen Anstieg der Kohlenstoffdioxidbildung sowie die Bildung von 2-Methyltetrahydrofuran. Um Aussagen zu treffen, warum sich die Umsätze und Selektivitäten so verhalten, wurden die Katalysatoren genauer untersucht.

5.4.2 Kristallografische Eigenschaften der Katalysatoren

Die Röntgendiffraktogramme der Katalysatoren sollten Auskunft über eventuelle Strukturänderungen der Katalysatoren während der Reaktion geben. Abbildung 5.20 zeigt die XRD-Aufnahme von $20\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$.

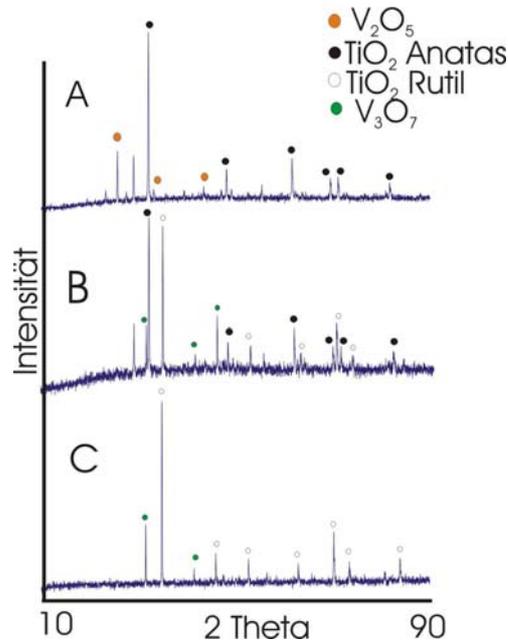


Abbildung 5.20: XRD - Aufnahme von $20\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, A: vor der Reaktion, B: nach der klassisch thermischen Reaktion, C: nach der mikrowellenassistenten Reaktion

Der Ausgangskatalysator bestand aus V_2O_5 und TiO_2 in der Anatasmodifikation. Nach der klassisch thermisch durchgeführten Reaktion erkennt man, dass sich Teile des Anatas in Rutil umgewandelt haben. Dieses geschieht nach Lehrmeinung erst bei einer Temperatur von $650\text{ }^\circ\text{C}$. Yu fand aber in seinen Arbeiten, dass V_2O_5 die Rutilbildung beeinflusst und die Umwandlungstemperatur je nach V_2O_5 -Gehalt bis auf $550\text{ }^\circ\text{C}$ herabsetzen kann^[82]. Während der klassisch thermischen Reaktion wurden mit Hilfe des Thermoelements keine Hot Spots im Katalysatorbett beobachtet. Da der Ausgangskatalysator bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ kalziniert wurde, muss die Umwandlung von Anatas in Rutil durch andere Prozesse erfolgt sein. Die Umwandlung des V_2O_5 in V_3O_7 kann man durch Redoxprozesse zwischen Vanadium, n-Pentan und Titandioxid erklären. Im Katalysator war nach der mikrowellenassistenten Reaktion Anatas in Rutil übergegangen. Dieses könnte zum einen durch Überhitzung der V_2O_5 -Zentren oder durch eine Überhitzung des gesamten Katalysators geschehen sein. Auch hier wurde das V_2O_5 in V_3O_7 umgewandelt. Die am Katalysator ablaufenden Redoxprozesse könnten

durch die Mikrowellenbestrahlung und die Phasenumwandlung des TiO_2 beschleunigt werden. Schaut man sich den Umsatz bei Verwendung dieses Katalysators an, erkennt man, dass dieser bei der mikrowellenassistierten Reaktion kleiner ist, als bei der konventionell geheizten. Der Grund dafür kann das Entstehen von Rutil sein, dessen katalytische Aktivität geringer ist als die des Anatas.

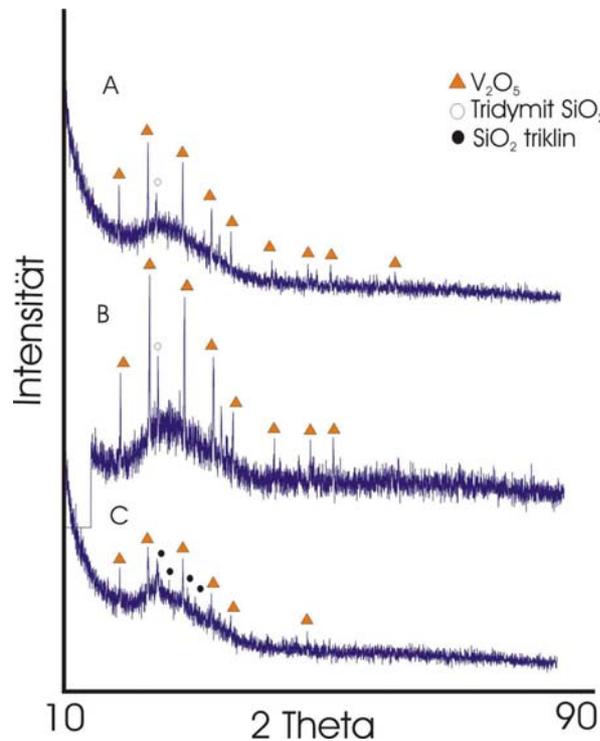


Abbildung 5.21: XRD - Aufnahme von $20\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, A: vor der Reaktion, B: nach der klassisch thermischen Reaktion, C: nach der mikrowellenassistierten Reaktion

In Abbildung 5.21 sind die XRD-Aufnahmen des Katalysators $20\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ abgebildet. Man erkennt ebenfalls eine Veränderung in der Struktur des SiO_2 . Auch hier könnten punktuelle Überhitzungen der Grund für die Umlagerung sein. Bei Katalysator $20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Zeolith-Y}$, $20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Zeolith-3A}$ und $20\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ konnten keine Strukturumlagerungen nachgewiesen werden. Die XRD-Aufnahmen befinden sich im Anhang.

5.4.3 Laser-Raman-Spektren

Mit Hilfe der Laser-Raman-Spektren sollten Information über eventuelle Änderungen an der Festkörperoberfläche erhalten werden. Abbildung 5.22 zeigt das Laser-Raman-Spektrum des Katalysators $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ vor der Reaktion, nach der klassisch thermischen und nach der mikrowellenassistierten Reaktion. Man erkennt deutlich, dass die intensive

Bande des V_2O_5 bei 1000 cm^{-1} , die einer $V=O$ Streckschwingung zuzuordnen ist ^[83], nach der Reaktion fehlt. Ebenfalls verringert sich die Intensität der Anatas-Banden nach der klassisch thermischen Reaktion. Nach der mikrowellenassistenten Reaktion findet man keine Anatasbanden mehr. Dieses stimmt mit den Ergebnissen der XRD-Untersuchungen überein, welche Reflexe von V_3O_7 und Rutil zeigten.

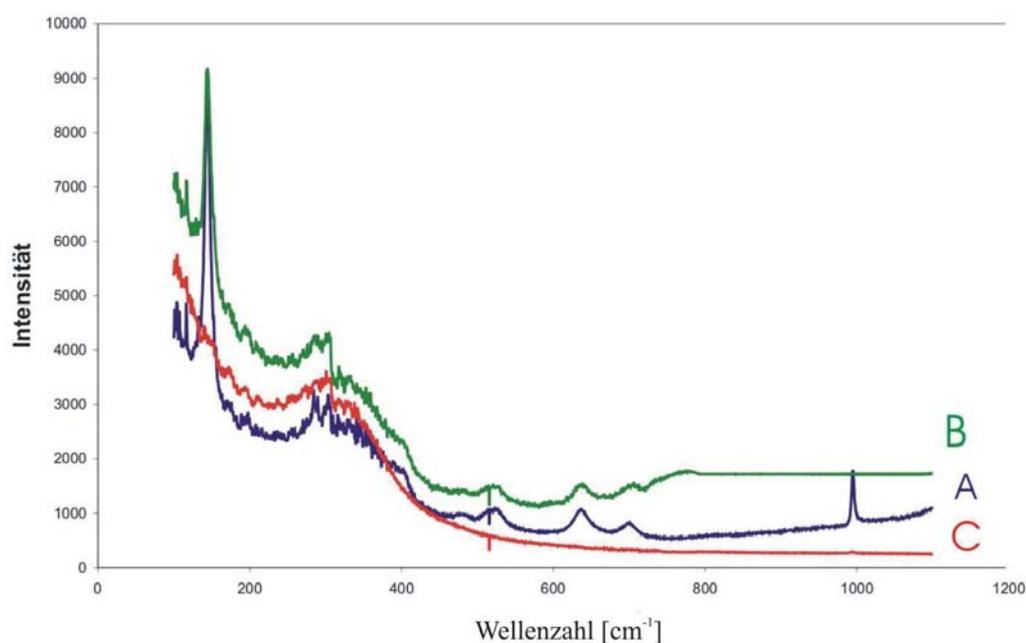


Abbildung 5.22: Laser-Raman-Spektren des Katalysators $20V_2O_5/TiO_2$, A vor der Reaktion, B nach der klassisch thermischen Reaktion, C nach der mikrowellenassistenten Reaktion

Bei den anderen vermessenen Katalysatoren wurden keine Veränderungen festgestellt. Abbildung 5.23 zeigt stellvertretend das Spektrum des Katalysators V_2O_5/ZrO_2 . Man erkennt die unveränderten Schwingungsbanden des V_2O_5 bei $1000, 700, 526, 480$ und 404 cm^{-1} . Eine leichte Intensitätsabnahme lässt auf eine Abnahme der V_2O_5 -Konzentration schließen, welche durch Redoxprozesse während der Reaktion bedingt sein sollte. Aufnahmen weiterer Katalysatoren befinden sich im Anhang.

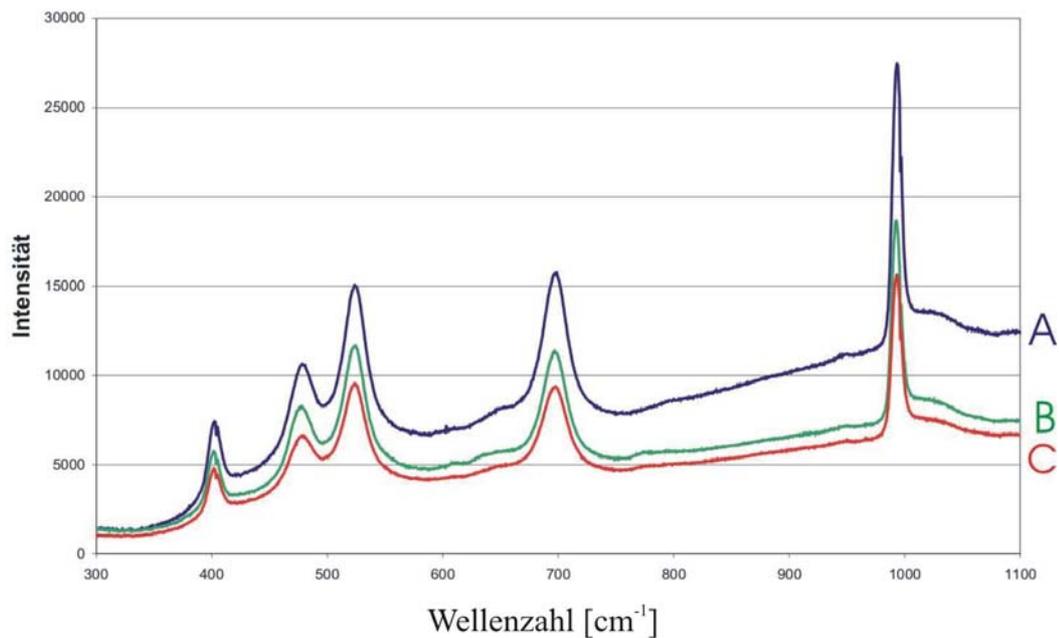


Abbildung 5.23: Laser-Raman-Spektren des Katalysators $20V_2O_5/ZrO_2$, A vor der Reaktion, B nach der klassisch thermischen Reaktion, C nach der mikrowellenassistierten Reaktion

5.4.4 EPR - Spektren

Zur Bestimmung der eventuellen Veränderung der V^{4+} - Zentren im Katalysator, welche als V^{4+}/V^{5+} Paar im teilweise reduzierten V_2O_5 vorkommen, wurden EPR-Spektren aufgenommen. Die Spektren zeigen ein typisches komplexes EPR Signal mit einer Hyperfeinstruktur des V^{4+} mit einem Spin von $I = \frac{7}{2}$. [84-86]

Die Spektren von $20V_2O_5/Z\text{eolith-Y}$ und $20V_2O_5/SiO_2$ zeigen Unterschiede in der Nachbarschaft des V^{4+} . Vor der Reaktion findet man ein gebundenes paramagnetisches V^{4+} Ion. Nach der Reaktion nehmen die Intensitäten der Signale ab. Beim Spektrum nach der klassisch thermischen Reaktion erkennt man zusätzlich ein Signal mit einem g-Tensor von 2,3766, welches nicht zugeordnet werden konnte.

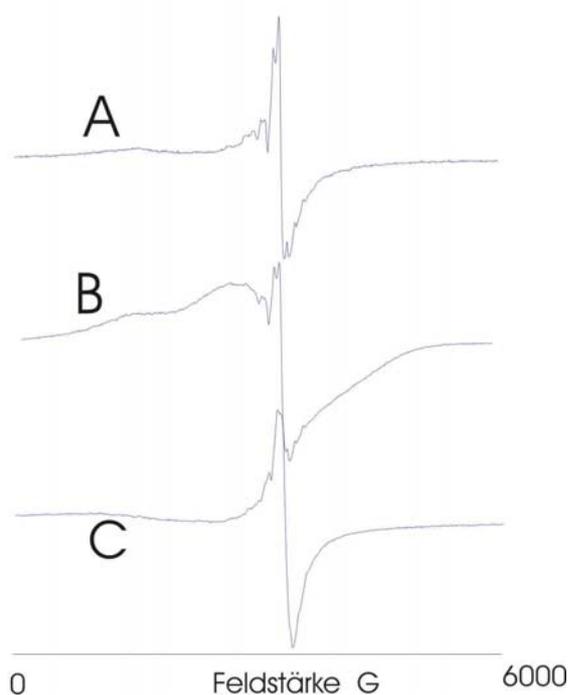


Abbildung 5.24: EPR-Spektrum des Katalysators $20V_2O_5/SiO_2$; A vor der Reaktion, B nach der klassisch thermischen Reaktion, C nach der mikrowellenassistierten Reaktion

Abbildung 5.24 zeigt die EPR-Spektren des Katalysators $20V_2O_5/SiO_2$ vor und nach der Reaktion. Das Spektrum des Katalysators vor der Reaktion zeigt eine Hyperfeinstruktur, zentriert bei 3355 G. Dies ist charakteristisch für isolierte, nicht interagierende, Vanadium-Ionen (V^{4+}/V^{5+}). Betrachtet man nun die Spektren nach der Reaktion, erkennt man, dass die Hyperfeinstruktur geringer wird und ein isotropes Signal für V^{4+} zu sehen ist. Dieses bedeutet, dass die V^{4+} Ionen in das SiO_2 -Gitter eingebunden oder an das Gitter koordiniert wurden. In Abbildung 5.25 ist das EPR-Spektrum für den Katalysator $20V_2O_5/ZeolithY$ zu sehen. Hier beobachtet man das Gegenteil. Vor der Reaktion findet man ein gebundenes paramagnetisches V^{4+} -Ion. Nach der Reaktion nimmt die Hyperfeinstruktur zu. Beim Spektrum nach der klassisch thermischen Reaktion erkennt man zusätzlich ein Signal mit einem g-Tensor von 2,3766, welches nicht zugeordnet werden konnte. Die EPR-Spektren der anderen Katalysatoren zeigen meist nur ein isotropes, unstrukturiertes Signal des V^{4+} und sind ebenfalls im Anhang dargestellt.

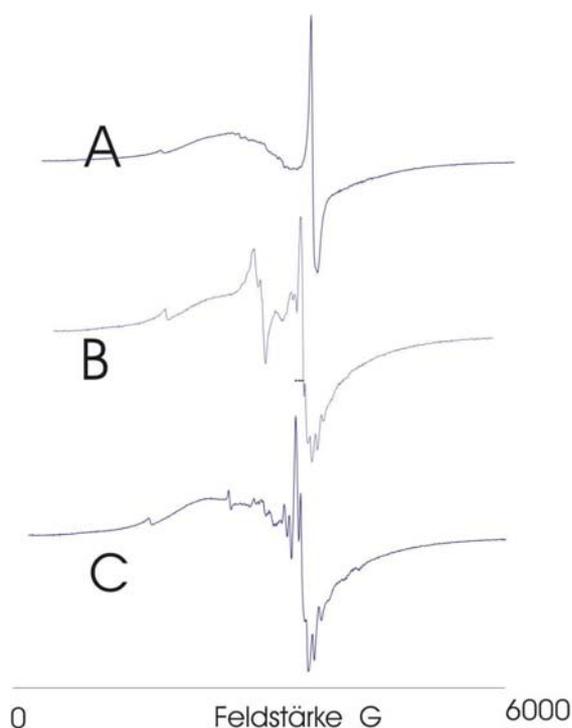


Abbildung 5.25: EPR Spektrum des Katalysators $20V_2O_5/Zeolith\ Y$, A vor der Reaktion, B nach der klassisch thermischen Reaktion, C nach der mikrowellenassistierten Reaktion

5.5 Thermischer Mikrowelleneffekt im Multimode Mikrowellenfeld

Wie bereits in Abschnitt 5.4 beschrieben, änderte sich der Umsatz und die Selektivität bei der mikrowellenassistierten Reaktion im Vergleich zur klassisch geheizten Reaktion. Ein Grund für diese Unterschiede ist die strukturelle Veränderung des Katalysators während der mikrowellenassistierten Reaktion. Um herauszufinden, ob es außer diesem Einfluss noch andere Faktoren gibt, welche zum unterschiedlichen Verhalten beitragen, wurden am $20V_2O_5/Al_2O_3$ Katalysators weitere Untersuchungen angestrengt.

Der Katalysator $20V_2O_5/Al_2O_3$ wurde bei 500 °C und 700 °C sowohl im Muffelofen als auch im Mikrowellenmuffelofen kalziniert. Tabelle 5.9 zeigt die Bezeichnung und Kalzinationsbedingungen.

Tabelle 5.9: Kalzinationsbedingungen der $20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysatoren

Bezeichnung	Kalzinationsbedingungen
$20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - A	6 h 500 °C Muffelofen
$20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - B	6 h 500 °C Mikrowellenmuffelofen
$20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - C	6 h 500 °C Muffelofen
$20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - D	6 h 500 °C Mikrowellenmuffelofen

Die Ergebnisse der Oxidation von n-Pentan in Luft bei 350 °C mit Luft bei verschiedenen kalzinierten $20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysatoren sind in Tabelle 5.10 und Tabelle 5.11 dargestellt. Tabelle 5.10 zeigt den Umsatz an n-Pentan. Man erkennt deutliche Unterschiede im n-Pentan-Umsatz. Der erste besteht zwischen der mikrowellenassistierten und klassisch geheizten Reaktion bei allen Katalysatoren, wobei die Differenz bei Katalysator $20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - A besonders groß ist. Der zweite Unterschied existiert zwischen dem Katalysator $20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - A und den anderen bei der konventionell geheizten Methode.

Tabelle 5.10: Umsatz an n-Pentan bei 350 °C mit Luft bei verschiedenen kalzinierten $20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysatoren

Katalysator	Umsatz [%]	
	klassisch geheizt	mikrowellenassistiert geheizt
$20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - A	45	30
$20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - B	23	27
$20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - C	22	26
$20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - D	21	28

Tabelle 5.11 zeigt das Selektivitätsverhalten dieser Katalysatoren. Auch hier sind deutliche Unterschiede zwischen klassisch geheizter und mikrowellenassistierter Reaktion bei Katalysator $20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - A zu sehen. Bei der klassischen Reaktion bildete sich nur Kohlenstoffdioxid und Penten. Bei der mikrowellenassistierten Reaktion verschieben sich die Selektivitäten und es werden außerdem noch Acetaldehyd, Propionaldehyd, Propen und 2-Methyltetrahydrofuran gefunden. Das

Hauptprodukt ist Acetaldehyd. Bei den Katalysatoren $20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - B $20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - C und $20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - D sind bei der klassischen Reaktionsführung keine Unterschiede zu erkennen. Gegenüber Katalysator $20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - A ist aber ein sehr großer Unterschied im Selektivitätsverhalten bemerkbar. Zwischen den mikrowellenassistierten Reaktionen der Katalysatoren sind auch nur geringe Unterschiede feststellbar.

Tabelle 5.11: Selektivitäten bei der mikrowellenassistierten und klassischen Oxidation von n-Pentan bei 350 °C in Luft mit verschiedenen kalzinierten Katalysatoren, TH - klassisch geheizt, MW - mikrowellenassistiert

Katalysator	Selektivität [%]					
	CO ₂	Acetaldehyd	Propionaldehyd	Penten	Propen	2-Methyl-THF
$20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - A	97			3		
TH						
$20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - A	16	49	14	4	7	10
MW						
$20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - B	14	41	14	10		21
TH						
$20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - B	11	47	13	6	9	14
MW						
$20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - C	15	44	10	9		22
TH						
$20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - C	10	49	13	5	10	13
MW						
$20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - D	18	38	15	11		18
TH						
$20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - D	12	46	12	8	7	15
MW						

Vergleicht man bei den Katalysatoren $20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - B $20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - C und $20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - D jedoch die konventionelle mit der mikrowellenassistierten Reaktionsführung, ist zu erkennen, dass sich zusätzlich noch Propen gebildet hat. Um

die Unterschiede erklären zu können, müssen die spezifischen Oberflächen und die Struktur betrachtet werden.

Die spezifischen Oberflächen der Katalysatoren sind in Tabelle 5.12 dargestellt. Die Oberfläche des Katalysators $20V_2O_5/Al_2O_3$ - A nimmt nach der mikrowellenassistierten Reaktion sehr stark ab. Vor der Reaktion betrug die Oberfläche $52,8 \text{ m}^2/\text{g}$ nach der mikrowellenassistierten Reaktion nur noch $16 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Verringerung der Oberfläche nach der klassisch geheizten Reaktion auf $48 \text{ m}^2/\text{g}$ ist nur gering. Die Katalysatoren, welche in der Mikrowelle und der Katalysator, welcher bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ im Muffelofen kalziniert wurde, zeigen keine signifikanten Unterschiede nach den verschiedenen Reaktionsführungen.

Tabelle 5.12: Spezifische Oberflächen der verschieden hergestellten $20V_2O_5/Al_2O_3$ Katalysatoren

	Spezifische Oberfläche [m^2/g]			
	$20V_2O_5/Al_2O_3$ -A	$20V_2O_5/Al_2O_3$ -B	$20V_2O_5/Al_2O_3$ -C	$20V_2O_5/Al_2O_3$ -D
vor der Reaktion	53	21	16	12
Nach der klassischthermischen Reaktion	48	21	16	11
nach der mikrowellenassistierten Reaktion	16	21	15	10

Betrachtet man die Strukturen des Katalysators, erkennt man Gemeinsamkeiten und Unterschiede. Abbildung 5.26 zeigt die XRD-Aufnahme von $20V_2O_5/Al_2O_3$ -A vor und nach der klassischen sowie mikrowellenassistierten Reaktion. Man erkennt, dass sich die Struktur des Katalysators nach der mikrowellenassistierten Reaktion geändert hat. Das monokline δ - Al_2O_3 hatte sich in rhomboedrisches γ - Al_2O_3 umgewandelt.

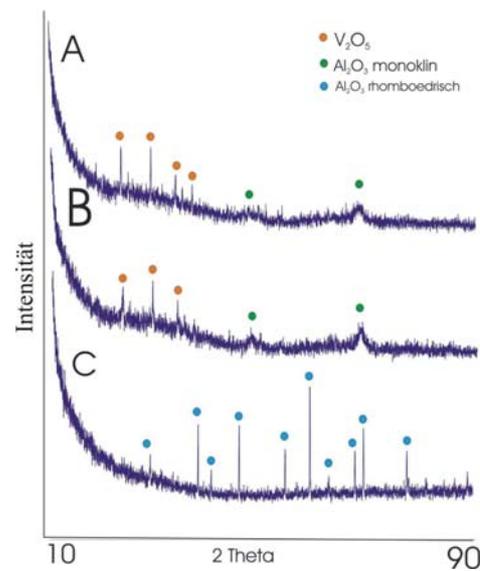


Abbildung 5.26: XRD-Aufnahme von $20V_2O_5/Al_2O_3$ -A kalziniert bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ im Muffelofen. A vor der Reaktion, B nach der klassisch thermischen Reaktion, C nach der mikrowellenassistierten Reaktion

Die Aufnahmen des Katalysators, welcher bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ im Mikrowellenmuffelofen kalziniert wurde, zeigen, dass sich das Al_2O_3 bereits während der Kalzination in rhomboedrisches γ - Al_2O_3 umgewandelt hat (Abbildung 5.27).

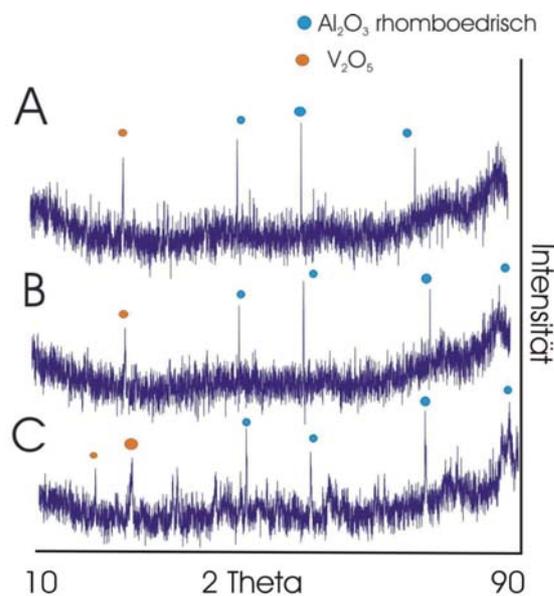


Abbildung 5.27: XRD-Aufnahme von $20V_2O_5/Al_2O_3$ -B kalziniert bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ im Mikrowellenmuffelofen. A vor der Reaktion, B nach der klassisch thermischen Reaktion, C nach der mikrowellenassistierten Reaktion

Abbildung 5.28 und Abbildung 5.29 zeigen die Katalysatoren, die bei 700 °C kalziniert wurden. Man erkennt keine Unterschiede in der Struktur. Alle zeigen ein rhomboedrisches Al_2O_3 .

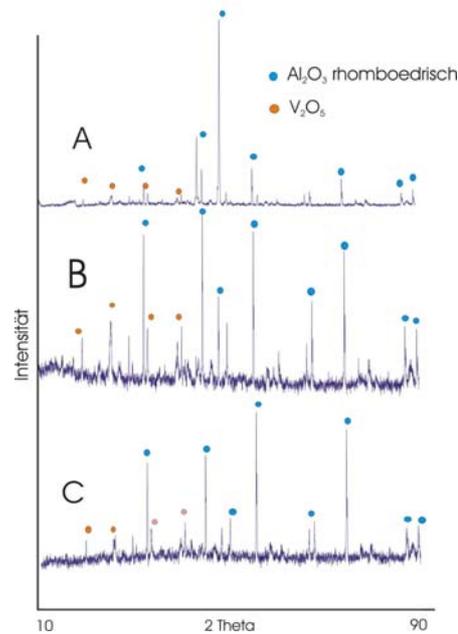


Abbildung 5.28: XRD-Aufnahme von $20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ kalziniert bei 700 °C im Muffelofen. A vor der Reaktion, B nach der klassisch thermischen Reaktion, C nach der mikrowellenassistenten Reaktion

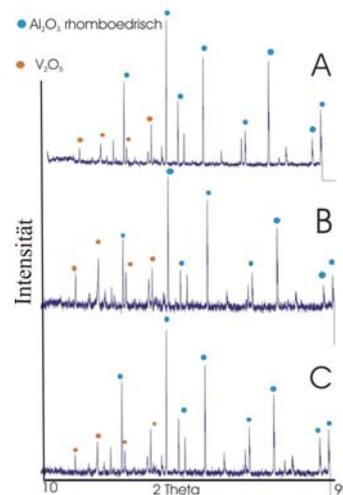


Abbildung 5.29: XRD-Aufnahme von $20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-D}$ kalziniert bei 700 °C im Mikrowellenmuffelofen. A vor der Reaktion, B nach der klassisch thermischen Reaktion, C nach der mikrowellenassistenten Reaktion

Dieses Verhalten lässt auf folgendes schließen: Bei einer Kalzinationstemperatur von 700 °C findet man nur rhomboedrisches Al_2O_3 , egal ob im Mikrowellenmuffelofen oder

im konventionell geheizten Muffelofen kalziniert wurde. Bei der Reaktion finden keine Strukturumwandlungen mehr statt. Bei einer Kalzinationstemperatur von 500 °C ist nur bei der mikrowellenassistierten Kalzination und nach der mikrowellenassistierten Reaktion rhomboedrisches Al₂O₃ zu finden. Bei der Bestrahlung mit Mikrowellen wandelt sich das monokline Al₂O₃ in rhomboedrisches Al₂O₃ um. Da bei einer Temperatur von 700 °C nur rhomboedrisches Al₂O₃ zu finden ist, lässt sich dieser Effekt nur durch eine Überhitzung der mikrowellenaktiven Zentren erklären. Unabhängig von Überhitzungen und Strukturänderungen sind aber Unterschiede im Selektivitätsverhalten zu erkennen. Eine Erklärung dafür könnte die Beeinflussung der Adsorption und Desorption der Zwischenprodukte und Endprodukte durch die Mikrowellenstrahlung sein. Dabei wird durch die thermische Anregung mit der Mikrowellenstrahlung die Desorption von Stoffen, besonders mit polaren funktionellen Gruppen, begünstigt. Diese werden dadurch schneller von der Katalysatoroberfläche entfernt und stehen nicht mehr für Folgereaktionen zur Verfügung.

5.5.1 Bildung von Hot Spots im Multimode Mikrowellenfeld

Mit Hilfe der Mikrowellenstrahlung ist es theoretisch möglich, nur mikrowellenaktive Materialien auf einem mikrowellentransparenten Träger zu erwärmen. Es kommt dabei zur lokalen Bildung von Hot Spots. Nach einer gewissen Zeitspanne verschwinden diese Hot Spots durch Wärmeleitmechanismen und der Temperaturgradient zwischen mikrowellenaktivem Material und mikrowellentransparentem Träger ist nicht mehr signifikant. Abbildung 5.30 zeigt den schematischen Zeitverlauf bei der Erwärmung von Katalysatoren mit mikrowellenaktivem Material auf einem mikrowellentransparenten Träger im Mikrowellenfeld. Die dunkleren Bereiche sind Bereiche mit höherer Temperatur. Wie schon unter Abschnitt 4.2 erklärt, kann es oberhalb bestimmter Temperaturen soweit kommen, dass durch Wandel der dielektrischen Eigenschaften ein mikrowellentransparenter Träger selbst mikrowellenaktiv wird.

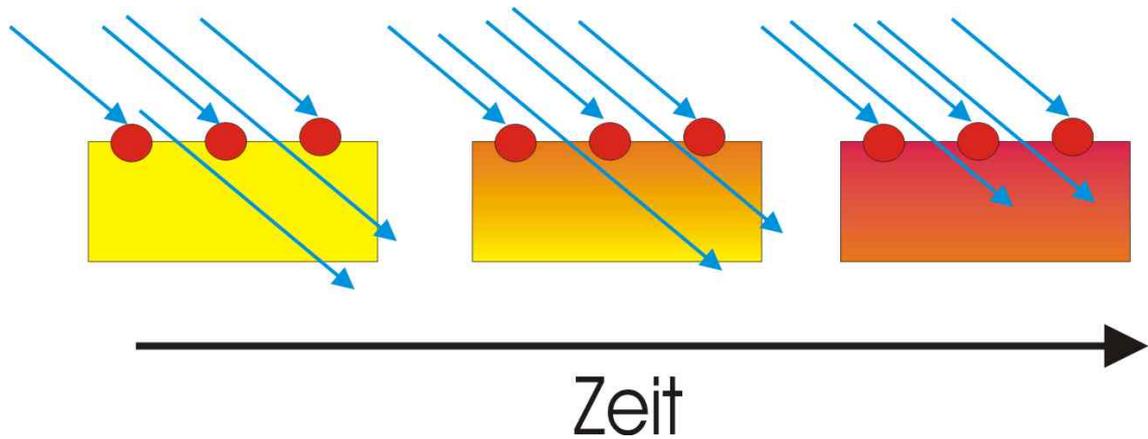


Abbildung 5.30: Theoretischer Verlauf beim Erwärmen eines Katalysators mit mikrowellenaktiven Komponenten auf einem mikrowellentransparenten Träger. (Rote Zentren bezeichnen Zonen mit einer höheren Temperatur)

Anhand des Katalysatorbeispiels aus Abschnitt 5.5 soll die Entstehung von Hot Spots erklärt werden. Die Katalysatoren besitzen V_2O_5 als mikrowellenaktives Material auf mikrowellentransparentem Al_2O_3 . Es war zu erkennen, dass sich während der Mikrowellenbestrahlung die Struktur des Katalysators ändert. Abbildung 5.31 zeigt die Aufwärmkurve des Katalysators $20V_2O_5/Al_2O_3 - A$.

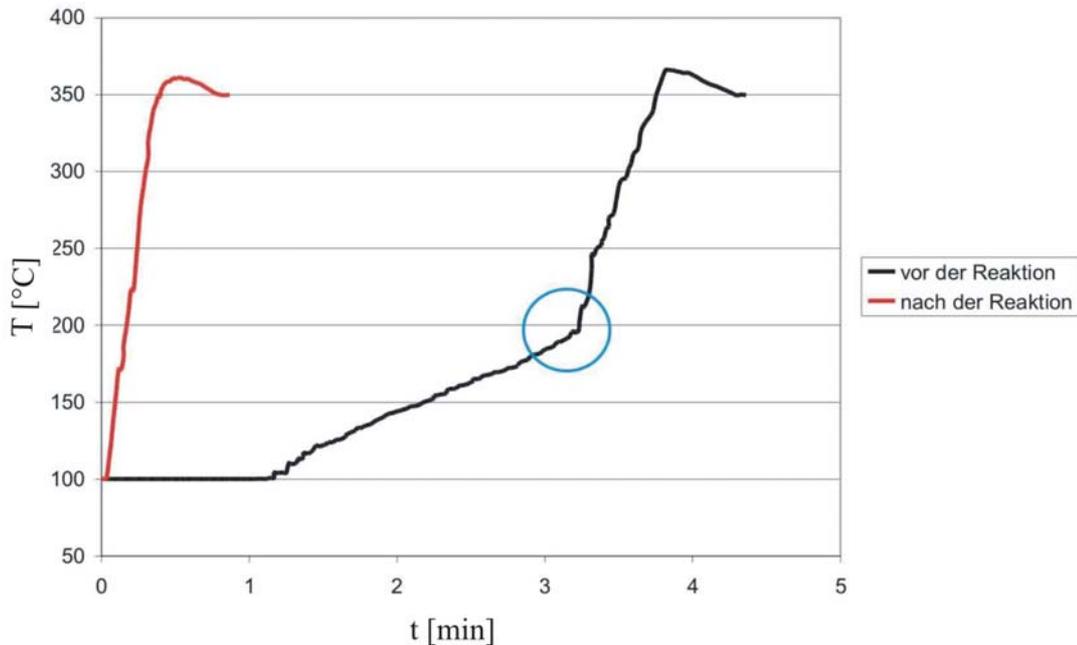


Abbildung 5.31: Aufwärmkurve des Katalysators $20V_2O_5/Al_2O_3 - A$ vor und nach der Oxidation von n -Pentan in Luft bei $350\text{ }^\circ\text{C}$

Man erkennt, dass nach einem gleichmäßigen Anstieg der Temperatur ein plötzlicher sprunghafter Anstieg nach 3 Minuten zu erkennen ist. Dieser sprunghafte Anstieg bedeutet, dass sich die dielektrischen Eigenschaften des Katalysators geändert haben müssen und er die Mikrowellenstrahlung besser aufnimmt. In der Kurve nach der Reaktion bei 350 °C findet man diesen Punkt nicht. Man erkennt aber, dass sich der Katalysator mit derselben Rate erwärmt wie im zweiten Teil der Kurve vor der Reaktion. Die Veränderung des Katalysators, welche vor der Reaktion stattgefunden hat, ist somit irreversibel. Abbildung 5.26 (Seite 57) zeigt, dass sich während der Mikrowellenbestrahlung die Struktur des Trägers geändert hat. Die Änderung des Aufwärmverhaltens kann somit mit einer Strukturänderung erklärt werden. Betrachtet man die Aufwärmkurven des Katalysators, welcher bei 700 °C kalziniert wurde und welcher nur rhomboedrisches Al_2O_3 enthält, bestätigt sich diese Aussage (Abbildung 5.32).

Während der Aufwärmphase und während der Reaktion wurden keine Temperaturen über 350 °C gemessen. Die Umwandlung des monoklinen Al_2O_3 in rhomboedrisches geschieht bei Temperaturen über 500 °C, das heißt, dass im mikroskopischen Bereich Temperaturen über 500 °C aufgetreten sein müssen.

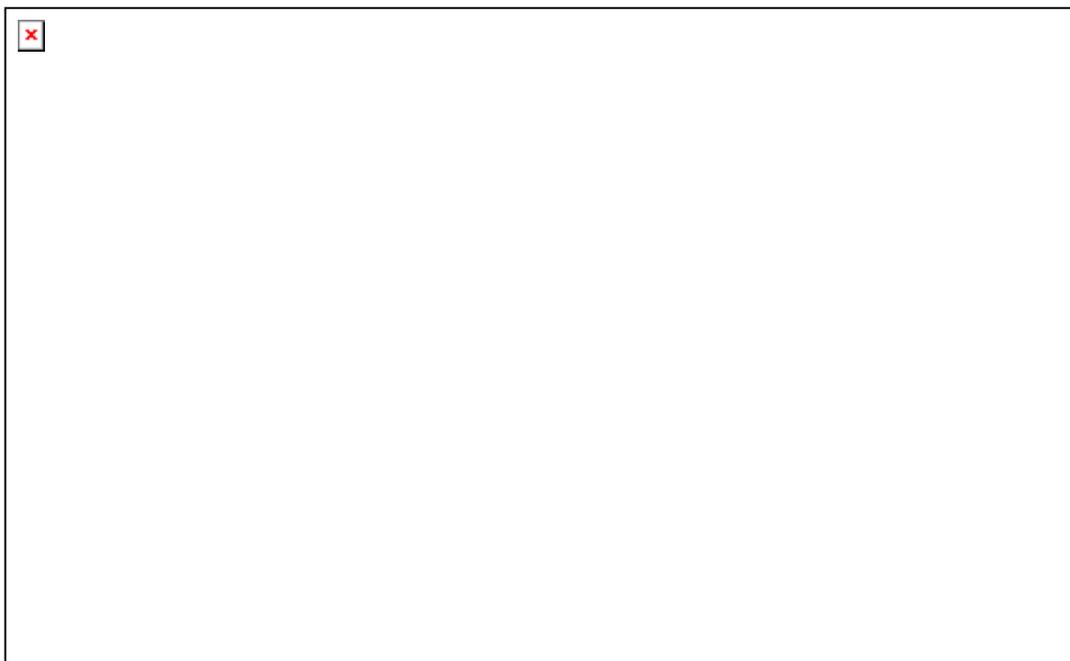


Abbildung 5.32: Aufwärmkurve des Katalysator $20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - A und $20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ - C vor und nach der Oxidation von n-Pentan in Luft bei 350 °C

Eine Überhitzung der mikrowellenaktiven Komponente V_2O_5 könnte eine Ursache dafür sein. Abbildung 5.33 zeigt die XRD-Aufnahme des reinen Al_2O_3 , ohne eine mikrowellenaktive Komponente, mikrowellenassistent und klassisch thermisch kalziniert. Man erkennt, dass sich keine Unterschiede zeigen und ein monoklines Al_2O_3 bei beiden Kalzinationsarten vorzufinden ist. Vergleicht man mit Abbildung 5.27 (Seite 57) so ist ersichtlich, dass bei der mikrowellenassistenten Kalzination mit einer mikrowellenaktiven Komponente bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ eine Strukturumwandlung vonstatten gegangen ist. Im konventionellen Muffelofen Abbildung 5.26 ist diese nicht zu finden. Das mikrowellenaktive V_2O_5 überhitzt sich somit in den ersten Minuten der Mikrowellenbestrahlung sehr stark was zu einer Strukturumwandlung führt. Das diese starke Überhitzung nicht länger andauert, belegen die Ergebnisse der Oxidation mit n-Pentan in Abschnitt 5.5, da keine Unterschiede im Umsatz bei der klassisch thermischen und mikrowellenassistenten Reaktion zwischen Katalysator $20V_2O_5/Al_2O_3$ - C und $20V_2O_5/Al_2O_3$ - D gefunden wurden.

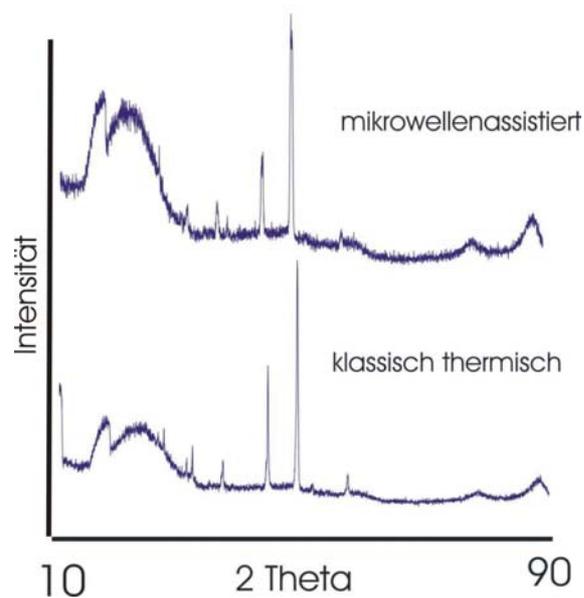


Abbildung 5.33: XRD-Aufnahme von reinem Al_2O_3 , mikrowellenassistent und klassisch thermisch bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ kalziniert

5.6 Ergebnisse der mikrowellenassistenten Umsetzung von Ethylbenzol zu Styrol

Die mikrowellenassistierte Umsetzung von Ethylbenzol zu Styrol soll als ein weiteres Stoffbeispiel dienen. Bei der industriell relevanten Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol sind die Hauptprobleme die Bildung von Kohlenstoff und die Reduktion von Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 [87-91]. Magnetit ist ein mikrowellenaktives Material ebenso wie der entstehende Kohlenstoff. Dieses sollte für eine mikrowellenassistierte Reaktionsführung von Vorteil sein, da sich lokale Hot Spots bilden und damit Umsatz und Selektivität beeinflusst werden könnten.

Reines Fe_2O_3 ist nicht mikrowellenaktiv und kann nicht für die mikrowellenassistierte Reaktion verwendet werden. Eine mögliche Aktivierung mit KF führte auch zu keinem Erfolg. Abbildung 5.34 zeigt die Umwandlung eines $\text{KF}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Katalysators während der klassisch thermischen Reaktion. Man erkennt, dass das KF eine Reduktion zu Fe_3O_4 unterdrückt.

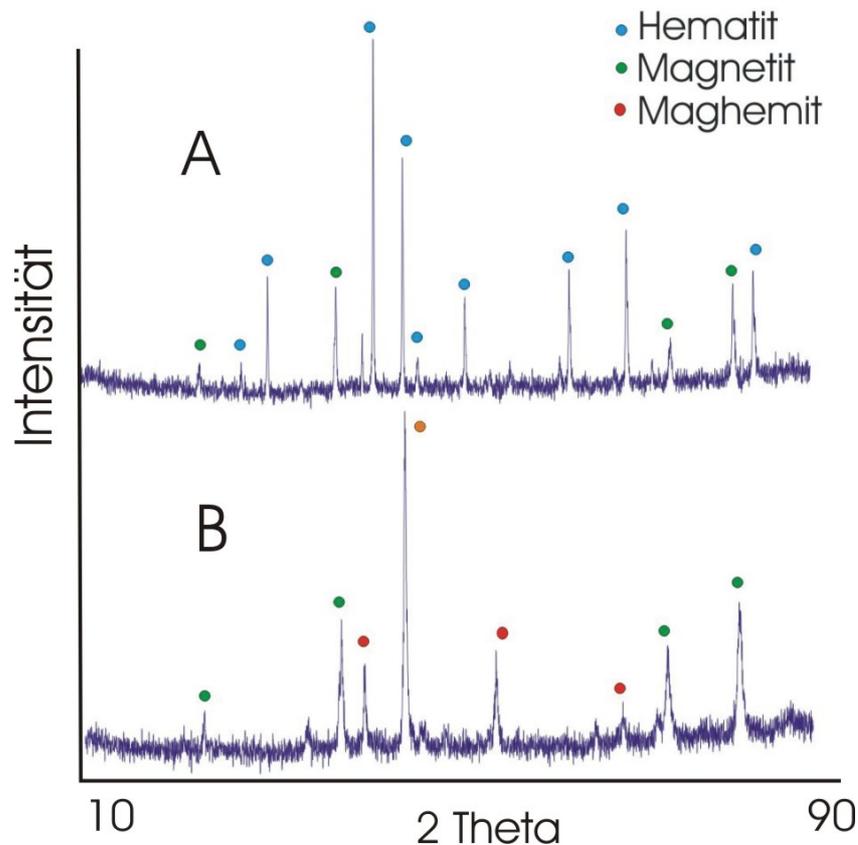


Abbildung 5.34: XRD- Aufnahme von einem $\text{KF}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Katalysator A vor und B nach der oxidativen Dehydrierung von Styrol

Um dennoch erkennen zu können, ob mit der Mikrowellenstrahlung eine Verbesserung des Umsatz/Selektivitätsverhalten möglich und eine Unterdrückung der Kohlenstoffablagerung beobachtbar ist, wurden als Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol hauptsächlich mikrowellenaktive V_2O_5 und aus Fe_2O_3 , V_2O_3 und Bi_2O_3 bestehende Katalysatoren verwendet. Die genaue Zusammensetzung ist in Abschnitt 7.1.2. zu finden.

Zum Vergleich der Katalysatoren war es notwendig, sie unter gleichen Bedingungen zu charakterisieren. Zusätzlich zum Ethylbenzol/Stickstoffstrom wurde außerdem 1,8 Vol% O_2 zugegeben. Dieses sollte die Bildung von Kohlenstoff unterdrücken und der Reduktion von Fe_2O_3 entgegenwirken. In Tabelle 5.13 sind die Reaktionsparameter für die oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol dargestellt.

Tabelle 5.13: Reaktionsbedingungen bei der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol

Reaktionstemperatur	500 [°C]
Konzentration Ethylbenzol	3 [Vol %]
Konzentration Sauerstoff	1,8 [Vol %]
RG*	4 [L h ⁻¹ g ⁻¹]
Druck	1,1 [bar]

Tabelle 5.14 zeigt die Ergebnisse der mikrowellenassistierten und klassisch thermisch geheizten Experimente. Als Beispiel wurden die Werte bei einer TOS von 250 min genommen. Als Produkte wurden bei diesen Reaktionsbedingungen nur Styrol und Kohlenstoffdioxid gefunden. Stellenweise konnten Spuren von Benzol nachgewiesen werden.

Tabelle 5.14: Umsatz an Styrol und Selektivität zu Ethylbenzol bei verschiedenen Katalysatoren, klassisch thermisch (TH) und mikrowellenassistent (MW)

Katalysator	Umsatz an Ethylbenzol [%]	Selektivität zu Styrol [%]
30 V ₂ O ₅ / Al ₂ O ₃ TH	55	45
30 V ₂ O ₅ / Al ₂ O ₃ MW	65	35
20 V ₂ O ₅ / Zeolith 2A TH	26	65
20 V ₂ O ₅ / Zeolith 2A MW	20	100
20 Fe ₂ O ₃ /30 V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ TH	58	26
20 Fe ₂ O ₃ /30 V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ MW	65	32
20 V ₂ O ₅ / Zeolith 2A TH	12	80
20 V ₂ O ₅ / Zeolith 2A MW	55	24
20 KF/Al ₂ O ₃ TH	4	43
20 KF/Al ₂ O ₃ MW	44	34
20 Fe ₂ O ₃ /10 Bi ₂ O ₃ / 30 V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ TH	40	44
20 Fe ₂ O ₃ /10 Bi ₂ O ₃ / 30 V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ MW	60	34

Bei fast allen verwendeten Katalysatoren konnte im Laufe der Zeit eine Katalysatordeaktivierung festgestellt werden, welche auf Reduktionsprozesse und Kohlenstoffablagerungen zurückzuführen ist. Die mikrowellenassistenten Reaktionen zeigten aber oft eine höhere Ausbeute an Styrol im Vergleich zur klassisch thermischen. Vergleicht man die beide Reaktionsführung, erkennt man bei einigen Katalysatoren große Unterschiede in Umsatz und Selektivität. Abbildung 5.35 zeigt den Umsatz an Ethylbenzol und die Selektivität zu Styrol im klassisch geheizten Reaktor mit 20 KF/Al₂O₃ als Katalysator. Man bemerkt eine deutliche Katalysatordeaktivierung und einen Abfall des Umsatzes im Verlauf von 7 Stunden. Die Selektivität an Styrol erhöht sich jedoch von 20 auf 45 %. Die beobachtete Deaktivierung ist mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit durch eine Kohlenstoffablagerung auf dem Katalysator erklärbar.

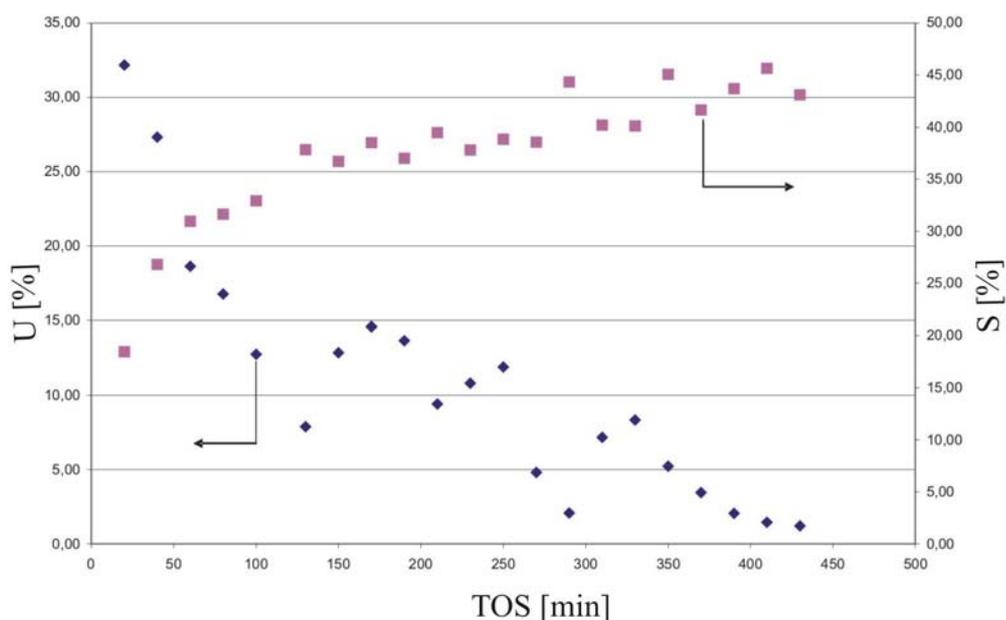


Abbildung 5.35: Umsatz an Ethylbenzol und die Selektivität zu Styrol bei der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol an einem 20 KF/Al₂O₃ Katalysator bei klassisch thermischer Reaktionsführung

Benutzt man den selben Katalysatortyp für die mikrowellenassistierte Reaktion ändert sich das Umsatz und Selektivitätsverhalten. Abbildung 5.36 zeigt den Umsatz an Ethylbenzol und die Selektivität zu Styrol bei der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol an einem 20 KF/Al₂O₃ Katalysator bei mikrowellenassistierter Reaktionsführung.

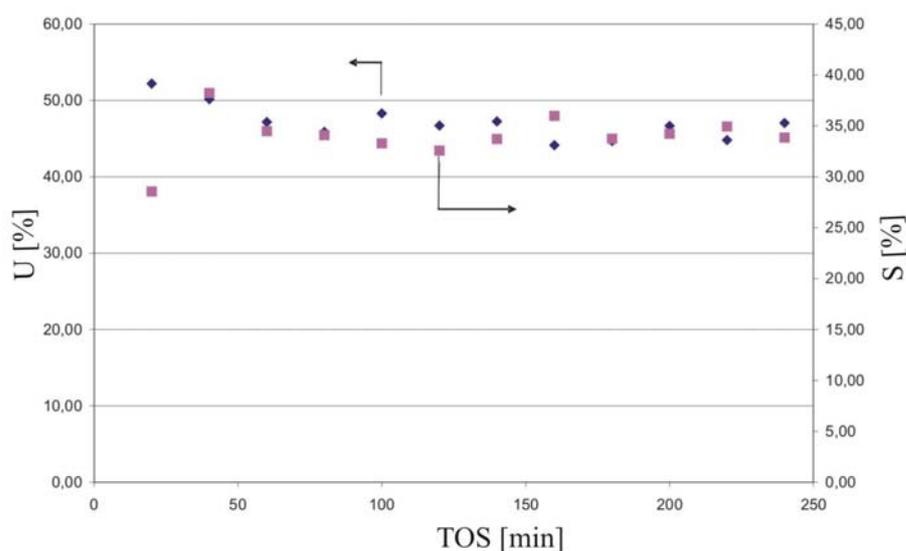


Abbildung 5.36: Umsatz an Ethylbenzol und Selektivität zu Styrol bei der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol an einem $20 \text{ KF/Al}_2\text{O}_3$ Katalysator bei mikrowellenassistierter Reaktionsführung

Umsatz und Selektivität sind über den betrachteten Zeitraum konstant und es gibt keine Anzeichen für eine Deaktivierung des Katalysators. Für dieses Verhalten kann es unterschiedliche Erklärungen geben. Eine Möglichkeit ist, dass durch die Mikrowellenstrahlung die Kohlenstoffbildung unterdrückt wurde, welche ihrerseits katalytisch aktive Plätze blockiert. Des Weiteren könnten durch diese Art der Katalysatoraktivierung funktionelle Gruppen am Aluminium angeregt werden, welche aktiv für die Dehydrierung von Ethylbenzol sind. Da Kohlenstoff eine stark mikrowellenaktive Komponente ist, ist es auch möglich, dass dieser durch selektive Erwärmung eine höhere Temperatur als der Rest des Katalysators erreicht und somit autokatalytisch aktiv wird.

6 Diskussion

Noch immer ist nicht genau geklärt, auf welche Weise sich Festkörper im Mikrowellenfeld erwärmen. Vor allem mikroskopische Effekte und Wechselwirkungen lassen sich schwer bestimmen.

Durch Suszeptibilitätsmessungen konnte gezeigt werden, dass einerseits der Magnetismus der Katalysatoren beim Einkoppelverhalten im Mikrowellenfeld aller Wahrscheinlichkeit nach nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die Leitfähigkeit hat andererseits vermutlich den stärksten Einfluss. Dieses ließ sich an impedanzspektroskopischen Untersuchungen zeigen. Je höher die Leitfähigkeit ist, desto besser war das Einkoppelverhalten im Mikrowellenfeld. Aufgrund dieser Unklarheiten über die genauen Mechanismen der dielektrischen Erwärmung bildet die mikrowellenassistierte heterogene Katalyse im Multimoden Mikrowellenfeld immer noch eine Randdisziplin.

Mikrowellenstrahlung eignet sich sehr gut für die Herstellung von Katalysatoren oder Katalysatorträgern. Alle thermischen Schritte können meist mikrowellenassistiert durchgeführt werden. Bei der Herstellung von Perowskiten kann unter großer Zeitersparnis direkt aus den Nitraten ein nahezu phasenreiner Perowskit hergestellt werden. Diese Reinheit reicht für die meisten Anwendungen vollkommen aus und das Herstellungsverfahren stellt eine gute Alternative zu herkömmlichen Verfahren dar. Bei der Gewinnung von Oxiden mittels Sol-Gel-Verfahren vergrößert die mikrowellenassistierte Herstellung die spezifische Oberfläche im Vergleich zum konventionellen Verfahren. Die Mikrowellenstrahlung beeinflusst dabei wahrscheinlich den Hydrolyseprozess des Sols und die Gelbildung. Bei der mikrowellenassistierten Kalzination wird das Wasser schneller aus dem Xerogel entfernt.

V_2O_5 -Träger-Katalysatoren stellen eine interessante Stoffklasse für die Untersuchungen von mikrowellenassistent geführten Reaktionen in Multimoden Mikrowellenfeldern dar. Durch das mikrowellenaktive V_2O_5 ist es möglich, Katalysatoren mit einem mikrowellenaktiven Oxid auf einem mikrowellentransparenten Träger herzustellen.

Die hergestellten Katalysatoren zeigen ein interessantes Aufheizverhalten im Mikrowellenfeld. Die Katalysatoren $20V_2O_5$ /Zeolith Y, $20V_2O_5$ /Zeolith 3A und $20V_2O_5$ / Al_2O_3 erwärmen sich bis zu einer bestimmten Temperatur kontinuierlich. Ab dieser Temperatur ist ein plötzlich starker Anstieg der Temperatur zu erkennen. Dieses Verhalten ist hauptsächlich durch Veränderungen der dielektrischen Eigenschaften des Katalysators, vor allem des Trägers, zu erklären. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für dieses Phänomen sind Desorptionsprozesse an der Katalysatoroberfläche. Die Mikrowellenenergie wird dabei zur Desorption verwendet und erst danach zum Erwärmen des Katalysators. Nach sechsstündiger Belastung des Katalysators im Reaktor (Testreaktion: Oxidation von n-Pentan mit Luft bei 350 °C) wurden erneut Aufwärmkurven aufgenommen. Dabei fand man, dass sich die Katalysatoren schneller im Mikrowellenfeld erwärmen als vor der Reaktion. Besonders die Katalysatoren $20V_2O_5$ / Al_2O_3 und $20V_2O_5$ / TiO_2 erwärmen sich zeitlich sehr effektiv. Der Katalysator $20V_2O_5$ /Zeolith Y, welcher sich vor der Reaktion noch relativ schnell erwärmte, benötigte nach der Reaktion eine wesentlich längere Zeit.

Röntgenuntersuchungen zeigten, dass sich die Strukturen im Katalysator $20V_2O_5$ / TiO_2 und $20V_2O_5$ / Al_2O_3 stark geändert hatten. Dieses ist wahrscheinlich der Grund für das schnellere Aufwärmen nach der Reaktion, da die neu gebildeten Strukturen andere dielektrische Eigenschaften haben als die Ausgangsstrukturen. Bei Katalysator $20V_2O_5$ / TiO_2 konnte neben einer Strukturveränderung von Anatas zu Rutil eine Umwandlung von V_2O_5 in V_3O_7 festgestellt werden. Die Ramanspektren des Katalysators bestätigten dieses, da keine Signale für V_2O_5 gefunden wurden. Dieses Verhalten bei einem Vanadium/Titan – Trägerkatalysator ist aber nicht ungewöhnlich, da bereits bekannt ist, dass es sich um ein Redoxsystem handelt und größere Mengen V_2O_5 die Rutilbildung bei geringen Temperaturen fördern. Der Katalysator $20V_2O_5$ /Zeolith Y zeigt keine strukturellen Veränderungen aber offensichtlich Unterschiede in der Koordinationssphäre des V^{4+} -Ion. Die EPR-Spektren offenbaren, dass sich die Umgebung des V^{4+} veränderte und sich das V^{4+} teilweise an den Zeolith

koordiniert hat. Vergleicht man das mit den anderen Katalysatoren findet man, dass dies dort nicht der Fall ist, sondern V^{4+} isoliert vorlag. Dieses Einbinden in die Struktur könnte eine Erklärung für das schlechtere Aufheizverhalten nach der Reaktion sein, da es sich beim V^{4+} um einen Teil der mikrowellenaktiven Komponente handelt.

Die Veränderung der Katalysatoren durch den Einsatz in der mikrowellenassistierten Reaktion könnte durch eine zeitliche Bildung von Hot Spots bedingt sein, welche die Temperatur für kurze Zeit sehr stark erhöhen und später nur noch einen geringen Temperaturgradienten zum Träger haben. Beim $20V_2O_5/Al_2O_3$ Katalysator konnte eine Strukturveränderung bei der mikrowellenassistierten Reaktion gefunden werden. Der Katalysator, der unter den gleichen Bedingungen in der klassischen Reaktion eingesetzt wurde, zeigte indes keine strukturellen Änderungen. Die Aufwärmkurve des Katalysators im Mikrowellenfeld offenbarte eine Veränderung der dielektrischen Eigenschaften, welche mit einer Strukturumlagerung erklärbar ist. Um zu erkennen, ob es sich um einen Hot Spot handelte, wurden die Katalysatoren bei einer um 200 °C erhöhten Temperatur kalziniert. Bei Röntgenstrukturuntersuchungen fand man die gleiche Struktur, welche vorher bei der mikrowellenassistierten Reaktion gefunden wurde. Dieses lässt darauf schließen, dass bei der mikrowellenassistierten Reaktion Temperaturen um 700 °C geherrscht haben müssen. Weder durch das IR-Pyrometer noch durch das Thermoelement konnte diese Temperatur nachgewiesen werden. Im mikroskopischen Bereich sollten dennoch diese Temperaturen vorgeherrscht haben, höchstwahrscheinlich aber nur für kurze Zeit. Um auszuschließen, dass die Reaktion für die Strukturumwandlung verantwortlich ist, wurde ein Katalysator bei 500 °C in der Mikrowelle kalziniert. Dieser Katalysator zeigte die gleiche Struktur wie der Katalysator, welcher bei 700 °C klassisch kalziniert wurde. Der Blindversuch mit reinem Al_2O_3 bei 500 °C im Mikrowellenfeld zeigte keine Strukturumwandlung. Das V_2O_5 induziert somit einen mikroskopischen Hot Spot auf dem Katalysatorträger, welcher zu einer Strukturumwandlung führt. Dieser Hot Spot ist zeitlich begrenzt und wahrscheinlich nur während der Aufheizphase zu finden.

Vergleicht man die mikrowellenassistierte mit der klassisch thermischen Oxidation von n-Pentan mit Luft fallen große Unterschiede auf. Diese können durch die Strukturveränderung der Katalysatoren leicht erklärt werden. Durch die Veränderung der Struktur der Träger oder der Aktivkomponente werden sowohl der Umsatz als auch

die Selektivität beeinflusst. Unterschiede in der Selektivität lassen sich ebenso durch Beeinflussung der Desorption von Edukten, Zwischenprodukten und Produkten erklären. Vor allem mikrowellenaktive Verbindungen werden lokal überhitzt und desorbieren leichter.

Ähnliche Effekte wie bei der Oxidation von n-Pentan im Mikrowellenfeld zeigte auch die oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol. Eine Besonderheit bildete hier jedoch der Katalysator 20KF/Al₂O₃. Die klassisch thermische Reaktion zeigt eine starke Katalysatordeaktivierung unter Umsatzabnahme. Bei der mikrowellenassistierten Reaktion war diese Deaktivierung nicht erkennbar. Sowohl Umsatz als auch Selektivität bleiben konstant. Eine Ursache könnte die unterschiedliche Katalysatoraktivierung sein. Bei der mikrowellenassistierten Reaktion wird der Kohlenstoff durch seine Mikrowellenaktivität selektiver erwärmt als der Rest des Katalysators. Da auch Kohlenstoff eine Eigenaktivität bei der Dehydrierung von Ethylbenzol besitzt, könnte diese durch die Mikrowellenstrahlung verstärkt worden sein.

7 Experimentelles

7.1 Katalysatorherstellung

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Herstellung der eingesetzten mikrowellenaktiven Katalysatoren und Katalysatorträger. Die Träger waren bis auf zwei Sol-Gel hergestellte Träger handelsübliche Materialien. Die Herstellung der Katalysatoren erfolgte durch das Aufbringen der Aktivkomponenten auf die Träger, jeweils gefolgt von einer thermischen Behandlung.

7.1.1 Trägerherstellung

Die verwendeten Träger sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. Lediglich ein TiO_2 - und Al_2O_3 -Träger wurde selbst hergestellt, um den Einfluss der Herstellung auf den Träger zu untersuchen. Diese erfolgte nach den modifizierten Vorschriften ^[92, 93], entsprechend dem Verfahrensschema in Abbildung 7.1 wie folgt:

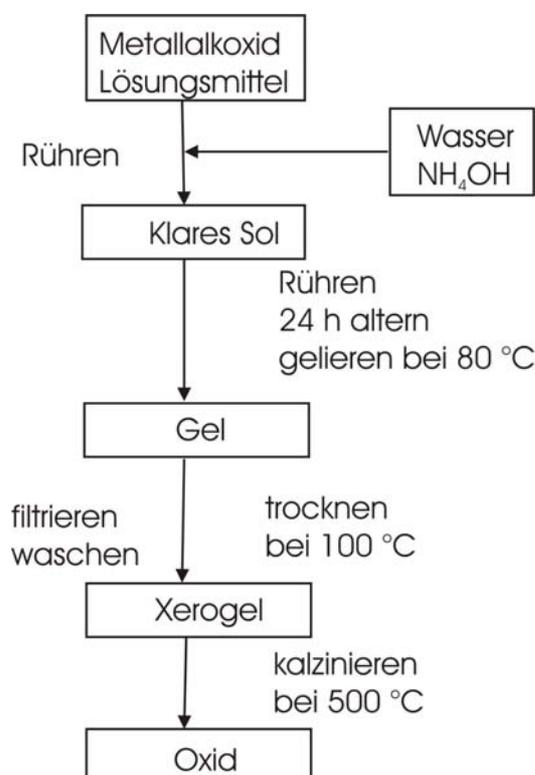


Abbildung 7.1: Verfahrensweg für die Herstellung von Katalysatorträgern über die Sol - Gel - Methode

TiO₂

In einem Rundkolben wurden 47 ml Isopropanol und 59 ml Titanisopropylorthotitanat vorgelegt. Unter ständigem Rühren wurde bei Raumtemperatur 3,6 ml Wasser und 5 Tropfen NH₄OH zugetropft. Die Mischung wurde 24 h weiter bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Sol wurde geteilt. Ein Teil wurde in einem Ölbad 3 h auf 80 °C und der andere Teil 3 h im Mikrowellenofen auf 80 °C erwärmt. Das dadurch entstandene Gel wurde über ein Papierfilter abfiltriert und dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen. Das so erhaltene Gel wurde 8 h bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet. Für den Kalzinationsschritt wurde das Xerogel wieder geteilt. Ein Teil wurde im konventionellen Muffelofen und ein Teil im Mikrowellenmuffelofen bei 500 °C 8 h kalziniert.

Al₂O₃

In einem Rundkolben wurden 40,8 g Aluminiumtriisopropylat und 150 ml Wasser und 5 Tropfen NH₄OH vorgelegt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das erhaltene Sol wurde geteilt und ein Teil in einem Ölbad 3 h auf 80 °C und der andere Teil 3 h im Mikrowellenofen auf 80 °C erwärmt. Das dadurch entstandene Gel wurde über ein Papierfilter abfiltriert und dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen. Das Gel wurde dann 8 h bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet. Für den Kalzinationsschritt wurde dieses Xerogel ebenso geteilt und ein Teil im konventionellen Muffelofen und ein Teil im Mikrowellenmuffelofen bei 500 °C 8 h kalziniert.

7.1.2 Herstellung der Katalysatoren

Die Mehrzahl der Katalysatoren wurde durch tribochemische Methoden hergestellt. Dabei wurden die Träger mit den Oxiden der Aktivkomponenten oder mikrowellenaktiven Materialien in einem Achatbecher mit etwas Wasser vermengt und anschließend in einer Planetenmühle (FRITSCH® pulverisette 7) 1 h bei 200 U min⁻¹ vermischt. Die erhaltene Mischung wurde 6 h bei 500 °C in einem Muffelofen kalziniert. Für den Einsatz als Katalysator wurde anschließend eine Katalysatorfraktion von 250 bis 500 µm ausgesiebt. Tabelle 7.1 zeigt die Zusammensetzung der Katalysatoren.

Tabelle 7.1: Bezeichnung und Zusammensetzung der V_2O_5 Trägerkatalysatoren

Bezeichnung	Zusammensetzung
20 V_2O_5/Al_2O_3	20 M% V_2O_5 (Aldrich), 80 M% Al_2O_3 standardisiert (Riedel-De Haen)
20 V_2O_5/SiO_2	20 M% V_2O_5 (Aldrich), 80 M% SiO_2 Kieselgel 60 M (Macherey Nagel)
20 V_2O_5 /Zeolith 3 A	20 M% V_2O_5 (Aldrich), 80 M% Zeolith 3A (Fluka)
20 V_2O_5/TiO_2	20 M% V_2O_5 (Aldrich), 80 M% TiO_2 Anatas (Degussa)
20 V_2O_5/ZrO_2	20 M% V_2O_5 (Aldrich), 80 M% ZrO_2 (VEB Labor- und Feinchemikalien Apolda)
20 V_2O_5 /Zeolith Y	20 M% V_2O_5 (Aldrich), 80 M% Zeolith Y (CWK Bad Köstritz)
20 V_2O_5 /UZ8	20 M% V_2O_5 (Aldrich), 80 M% UZ8 (CWK Bad Köstritz)

7.1.3 Herstellung von mikrowellenaktiven Perowskiten und Spinellen

Die mikrowellenaktiven Perowskite wurden durch Ammoniumcarbonat-Fällung und durch die Citrat-Methode hergestellt. Die synthetisierten Spinelle wurden ausschließlich durch die Citrat-Methode gewonnen ^[94-96].

In einem Becherglas wurden die Metallnitratre in Wasser gelöst und gerührt. Unter Rühren gab man danach Citronensäure hinzu. Die erhaltene Lösung wurde unter starkem Rühren mit einer 28 %igen Ammoniak-Lösung neutralisiert und eingetrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde dann 2 h bei 200 °C und 8 h bei 800 °C kalziniert.

Perowskite wurden durch Ammoniumcarbonat-Fällung hergestellt. Dabei wurden die Metallnitratre in 30 ml Wasser gelöst und so lange Ammoniumcarbonat zugegeben, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Trocknung erfolgte 4 h bei 100 °C mit einer anschließenden Kalzination von 8 h bei 950 °C.

7.2 Aufbau der Apparatur

Die für die Durchführung der mikrowellenassistierten partiellen Oxidation von Kohlenwasserstoffen aufgebaute Apparatur ist in Abbildung 7.2 zu sehen.



Abbildung 7.2: Apparatur für die mikrowellenassistierte Oxidation

Abbildung 7.3 zeigt eine schematische Darstellung der Apparatur. Diese bestand aus 3 Teilen, in denen die Funktionen Gasdosierung, Reaktion und Produktgewinnung sowie Gasanalyse realisiert wurden.

Zum Dosierteil gehörte die Gasversorgung mit Stickstoff, Luft und Inertgas (Helium) für das GCD-Gerät. Die Gase wurden aus Druckgasflaschen und der zentralen Gasversorgung des Institutes entnommen. Die Spezifikationen der Gase sind in Tabelle 7.2 aufgelistet.

Tabelle 7.2: Spezifikationen der verwendeten Gase

Gas	Hersteller/Lieferant	Spezifikation/Reinheit
Stickstoff	Linde	5.0/ >99,999 Vol%
Helium	Linde	5.0/ >99,999 Vol%
Luft	zentrale Gasversorgung	gefiltert / getrocknet

Die Gase wurden über die Massedurchflussregler (MFC) FIC 1 bis FIC 3 in die Apparatur geleitet. Ein Teil des Stickstoffstroms wurde über ein MFC (FIC 1) in den Sättiger geleitet und dort mit dem Kohlenwasserstoff angereichert. Der gesättigte Stickstoffstrom wurde mit Luft als Sauerstoffquelle und Stickstoff zum Verdünnen gemischt und konnte je nach Reaktionsbedingungen am Splitt FIC 4 geteilt werden. Über ein digitales Manometer P konnte der Druck in der Apparatur gemessen werden. Das Herzstück der Apparatur bestand aus zwei Quarzglas-Reaktoren R1 und R2. R1 für die klassische thermische Katalyse und R2 für die mikrowellenassistierte Katalyse. Die Reaktoren wurden mit mikrowellentransparentem ZETEX[®]-Band isoliert. Durch Veränderung der Hahnstellungen konnte wahlweise zwischen den Reaktoren umgeschaltet werden. Der Reaktor für die mikrowellenassistierte Reaktion befand sich in einer modifizierten Multimode-Mikrowelle vom Typ Panasonic[®] NE1846 (Fricke & Mallah, Microwave Technologie GmbH, Hannover) mit 2 Magnetronen a 900 W Leistung. Mit Hilfe von zwei Schaltnetzteilen waren beide Magnetronen der Mikrowelle unabhängig voneinander im Bereich von 5-100 % (45 – max. 1899 W) ihrer Nennleistung einstell- und steuerbar. Zwei Metallflansche ($\varnothing = 35$ mm, L = 100 mm) ermöglichten die Reaktordurchführung und ein Metallflansch ($\varnothing = 35$ mm, L = 150 mm) die online Temperaturmessung mittels eines IR-Pyrometers (IP-120, Impac[®] Electronic GmbH). Die offline Temperaturmessung erfolgte nach Ausschalten der Mikrowelle mit einem Ni-CrNi-Thermoelement. Im klassischen Reaktor erfolgte die Temperaturmessung ausschließlich mit einem solchen Thermoelement. Die Temperaturregelung und Datenerfassung (IR-Pyrometer, Thermoelement und Mikrowellenleistung) wurde über einen Eurotherm[®]-Controller (Model 2604) realisiert.

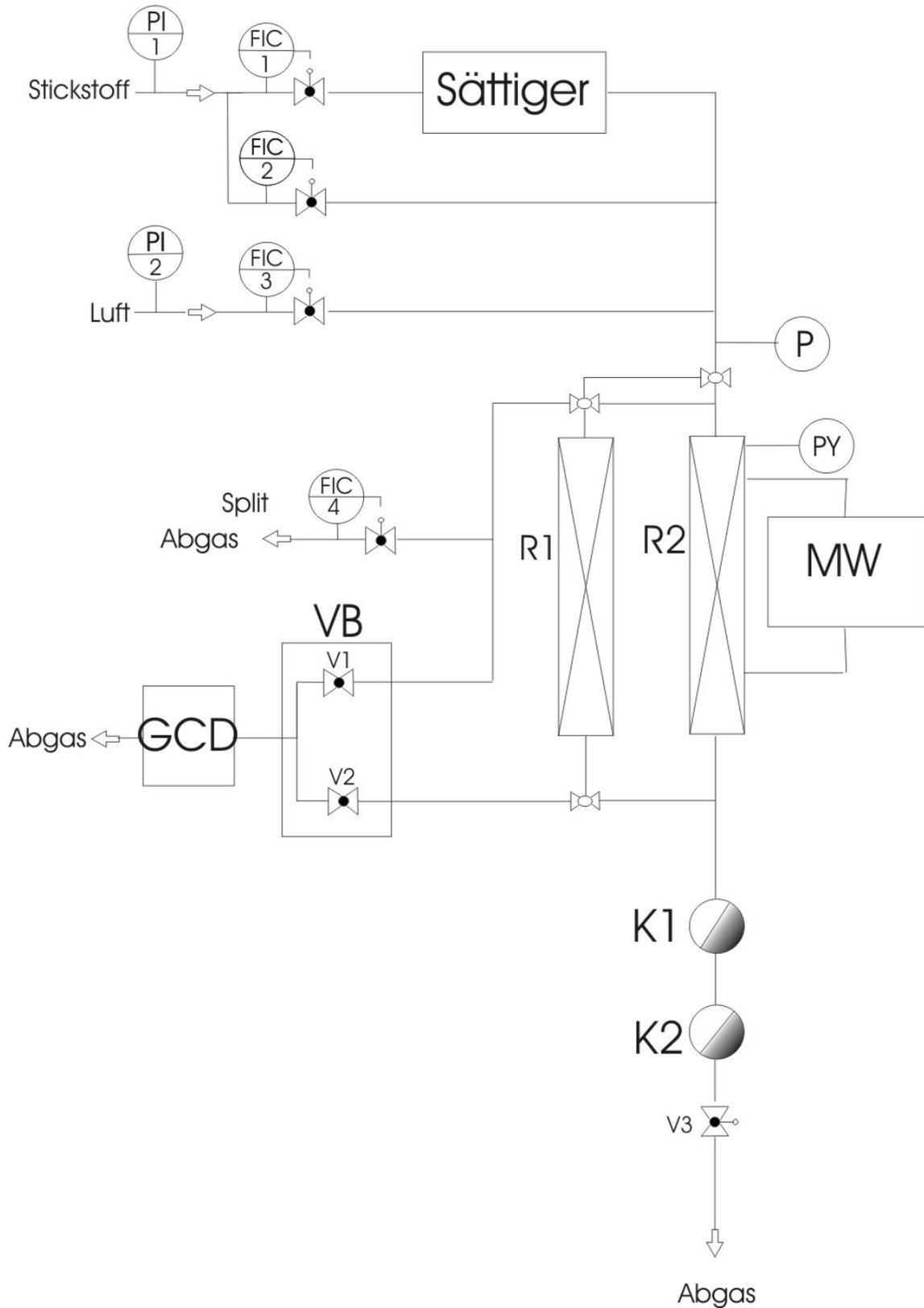


Abbildung 7.3: Skizze der Apparatur für die mikrowellenassistierte partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen; Druckgasflaschen: PI 1, PI 2; Massendurchflussregler: FIC 1-4; Druckmessgerät: P; Reaktoren: R1, R2; Mikrowellengerät: MW; Pyrometer: PY, Ventilblock: VB; Ventile: V1, V2, V3; Kühlfallen: K1, K2.

Die Analyse des Stoffstromes mit Hilfe eines GCD (Hewlett Packard) geschah online. Über einen Ventilblock VB konnten entweder der Vor- oder der Nachkanal gemessen werden. Im Vorkanal wurde die Eingangskonzentration des Eduktstroms kontrolliert. Im Nachkanal erfolgte die Analyse des Produktstromes. Der Hauptproduktstrom wurde durch zwei Kühlfallen K1 und K2 geleitet. K1 diente zum Kondensieren des Reaktionswassers bei 0 °C, K2 zum Auskondensieren der Reaktionsprodukte bei -78 °C (Isopropanol/Trockeneis). Die Apparatur war mit einer elektrischen Heizung ausgestattet, die es erlaubte, alle Teilstrecken unabhängig voneinander zu beheizen, um ein Kondensieren der Edukte und Produkte in der Apparatur zu verhindern.

7.2.1 Aufnahme von Aufwärmkurven und Abkühlkurven

Zur Aufnahme und zum Vergleich von Aufwärmkurven wurde der Katalysator im Reaktor platziert und mit 1800 W bestrahlt. Dabei wurde die Temperatur der Oberfläche des Katalysators kontinuierlich gemessen. Bei Erreichen der Zieltemperatur wurde die Leistung der Magnetronen automatisch durch die PID-Regler herunter geregelt und nur noch die zum Aufrechterhalten der Temperatur benötigte Mikrowellenenergie zum Katalysator geliefert.

Zur Aufnahme der Abkühlkurve wurde nach Ausschalten der Mikrowelle, was automatisch geschah und durch ein akustisches Signal wahrnehmbar war, ein Ni-CrNi - Thermoelement (Durchmesser 0,5 mm) über eine Glaskapillare in den Katalysator geführt. Durch den geringen Durchmesser wurde die Einführzeit verkürzt und die Genauigkeit des Thermoelementes erhöht. Die vom IR-Pyrometer und vom Thermoelement gelieferten Temperaturen wurden aufgezeichnet und durch Extrapolation der Thermoelementtemperatur auf die Ausschaltzeit die genaue Temperatur im Katalysator ermittelt.

7.3 Analytische Methoden

7.3.1 Charakterisierung der Katalysatoren

Die Katalysatoren wurden mittels Stickstoffphysisorption, Röntgendiffraktometrie, ESR-Spektroskopie, Laser-Raman-Spektroskopie, Suszeptibilitätsmessungen sowie impedanz-spektroskopischen Messungen charakterisiert.

7.3.1.1 Durchführung der Stickstoffphysisorption

Die Stickstoffphysisorption diente zum Messen der spezifischen Oberfläche und der Porenverteilung. Die Messungen wurden an den Lehrstühlen für Technische Chemie an der TU Chemnitz und für Physikalische Chemie der FSU Jena durchgeführt. Die Stickstoffphysisorption wurde bei der Siedetemperatur von Stickstoff (77 K) nach der BET-Methode^[97] durchgeführt und lieferte spezifische Oberflächen und Porositäten. Die Katalysatorprobe (etwa 0,1-0,2 g) wurde zunächst bei 200 °C für 3 h, dann bei Raumtemperatur über Nacht evakuiert. Anschließend wurden die Adsorptions-Desorptions-Isothermen mit dem Gerät Sorptomatic 1990 (Fisons Instruments) unter Benutzung der Software Milestone 200 oder mit dem Gerät Quantochrome Autosorb Automated Gas Sorption System (Quantochrome) aufgenommen. Zur Berechnung der spezifischen Oberfläche wurde ein Platzbedarf von 0,162 nm² für das physisorbierte N₂-Molekül angenommen. Die Porenverteilung wurde nach der Dollimore-Heal Methode berechnet^[98].

7.3.1.2 Durchführung der Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die XRD-Messungen wurden am Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie der FSU Jena mit Hilfe eines Diffraktometers ID 3000+ HZG4 (Rich, Seifert & Co) durchgeführt. Die XRD diente zur Bestimmung der kristallografischen Struktur der Proben. Je nach zu messendem Stoff wurde entweder eine Kupfer- oder Eisenanode verwendet.

Die Messparameter waren:

Strahlung	Cu-K α ($\alpha = 1,540598 \text{ \AA}$) / Fe-K α ($\alpha = 1,9373 \text{ \AA}$)
Spannung	40 [kV]
Röhrenstrom	37 [mA]
Winkelgeschwindigkeit	1,5 [°/min]
Messbereich	10-90 [°]

7.3.1.3 Durchführung der Laser-Raman-Messungen

Die Laser-Raman-Spektren wurden am Institut für Physikalische Chemie der FSU Jena, am Spektrometer T64000 der Firma Jobin Yvon/Horiba mit einem Mikro-Raman-Aufbau gemessen.

7.3.1.4 Durchführung der EPR – Spektroskopie

Die EPR-Spektren wurden am Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie der FSU Jena an einem BRUKER e-scan durchgeführt. Gemessen wurde bei einer Frequenz von 9,77 GHz und einem Feld von 3500 G.

7.3.1.5 Durchführung der Suszeptibilitätsmessungen

Die Suszeptibilitätsmessungen (SQUID-Messung) der Proben wurden am Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie der FSU Jena mit einem SQUID-Magnetometer MPMS-5S von der Firma Quantum Design durchgeführt. Die Probe wird dabei entlang einer Spule mit vier einander gegensinnig gewickelten Windungen geführt. Ihr magnetisches Dipolmoment induziert einen Stromfluss, der über einen Transformator in das SQUID eingekoppelt wird. Das SQUID ist ein supraleitender Ring mit einer oder mehreren Quasiunterbrechungen, so genannten "weak links". Das bedeutet, dass an diesen Stellen die kritische Stromdichte deutlich reduziert ist. Man kann mit einer ausgeklügelten Steuerung erreichen, dass sich der in dem Ring befindliche Fluss im Zeitmittel nicht ändert: Jeder zusätzliche Fluss wird durch die Steuerungselektronik mit einem eingekoppelten Gleichstrom kompensiert. Die Größe des Gleichstromes, die dann der Anzahl der kompensierten Flussquanten proportional ist, kann als Maß für die von der Probe verursachte Feldänderung benutzt werden.

7.3.1.6 Durchführung der Impedanzspektroskopie

Die Spektren der Impedanzspektroskopie wurden am Otto-Schott-Institut für Glaschemie der FSU Jena gemessen. Die Proben wurden dabei durch Pressen in eine Tablettenform ($d = 20 \text{ mm}$) gebracht und bei Raumtemperatur in der Impedanzmessanlage (Eigenbau des Institutes) vermessen.

7.3.2 Gaschromatografische Analyse

Die Reaktionsprodukte bei den Oxidationsreaktionen von Propen wurden on-line und off-line identifiziert und quantifiziert. Die on-line Bestimmung der Reaktionsprodukte erfolgte mit Hilfe eines Gaschromatografen. Der Gaschromatograf (GC) vom Typ GCD Plus der Firma Hewlett-Packard (HP) wurde mit Hilfe der Software HP ChemStation computergesteuert. Der GC war mit einem Injektor, einer Trennsäule (Plot Q) und einem Elektronenionisationsdetektor ausgestattet. In Tabelle 7.3 sind die charakteristischen Daten der GC - Analyse zusammengefasst.

Tabelle 7.3: Charakteristische Daten der GC-Analyse

Parameter	GCD	GC-MS
Gaschromatograf	HP GCD Plus G1800B	Agilent 6890 N
Trennsäule (Kapillare)	GS Q	HP 5
Säulenlänge	25 [m]	30 [m]
Säuleninnendurchmesser	0,25 [mm]	0,32 [mm]
Trägergas	Helium	Helium
Detektor	Elektronenionisationsdetektor	5973 Mass Selective Detector

Die off-line Analyse der organischen Produkte zum Finden von Spuren wurde mit Hilfe eines Gaschromatograf - Massenspektrometers (GC-MS) der Firma Agilent durchgeführt. Bei den on-line Analysen wurde ein Teil des Produktgasstromes durch die an dem 6 - Wege - Ventil angeschlossene Probeschleife des GC geleitet. Die Gasstromprobe aus der Probeschleife wurde periodisch zum Injektor und damit zur GC-Analyse geleitet. Bei den offline Analysen wurden die Reaktionsprodukte aus den

Kühlfallen oder aus der Gasmaus in den Injektor des GC-MS eingespritzt, je etwa 0,1 µl flüssiges Reaktionsprodukt aus der Kühlfalle oder je etwa 20 µl gasförmiges Reaktionsprodukt aus der Gasmaus.

7.4 Berechnung der reaktionsbezogenen Größen

Der Umsatzgrad der Edukte n - Pentan oder Ethylbenzol wurde nach der Gleichung (7-1) berechnet, wobei gilt:

U - Umsatzgrad

F_V - Peakfläche Edukte im Vorkanal (Eduktstrom)

F_N - Peakfläche Edukte im Nachkanal (Produktstrom)

$$U = \frac{F_V - F_N}{F_V} \quad (7-1)$$

Die Größe F_N wurde aus dem Gaschromatogramm des Produktstromes direkt ermittelt. Die entsprechende Größe F_V wurde aus den Peakflächen der organischen Produkte und der Kohlendioxidkonzentrationen im Produktstrom berechnet. Bei der Auswertung der Peakflächen musste berücksichtigt werden, dass die Anzeigeempfindlichkeit des GCD von der jeweiligen organischen Verbindung abhängig ist. Die Anzeigeempfindlichkeit des GCD wurde nach Ackman^[99] durch Berechnung des ECR („effective carbon response“) für die entsprechenden Verbindungen ermittelt. Als Bezugsgruppe zur Berechnung diente die CH_2 - Gruppe mit einem ECR-Wert von 100. Der ECR-Wert für eine Verbindung i wurde berechnet nach

$$ECR_i = \frac{C_{\text{Zahl}} \%C_i}{\%CH_2} \quad (7-2)$$

wobei

ECR_i = ECR-Wert der Verbindung i

C_{Zahl} = Zahl der C-Atome in Verbindung i

$\%C_i$ = prozentueller Kohlenstoffanteil in Verbindung i

$\%C_{CH_2}$ = prozentueller Kohlenstoffanteil in Gruppe CH_2

Die Korrekturfaktoren wurden sowohl mit n-Pentan als auch mit Ethylbenzol als Bezugsmolekül berechnet.

$$f_i = \frac{ECR_{n-Pentan}}{ECR_i} \quad (7-3)$$

f_i = substanzspezifischer Korrekturfaktor der Verbindung i

Tabelle 7.4 zeigt die Korrekturfaktoren für die GC - Analyse.

Tabelle 7.4: Korrekturfaktoren für die GC - Analyse

Substanz	Korrekturfaktor
für n-Pentan als Bezugsmolekül	
2-Methyltetrahydrofuran	1,19
Propanal	2,19
Acetaldehyd	3,8
Formaldehyd	10,7
Propen	1,61
für Ethylbenzol als Bezugsmolekül	
Styrol	1,01

Der Peakflächenanteil eines organischen Produktes i wurde über die Peakflächenanteile berechnet:

$$A_i = \frac{F_i f_i}{\sum (F_i f_i)} \quad (7-4)$$

A_i = Peakflächenanteil des Produktes i

F_i = Peakfläche des Produktes i

Die Berechnung der Selektivität S_i zu dem Produkt i erfolgte durch Multiplikation mit dem Peakflächenanteil A_i nach Gleichung 5.5.

$$S_i = A_i \cdot 100\% \quad (7-5)$$

7.4.1 Berechnung der fluiddynamischen Größen

Die Raumgeschwindigkeit ergibt sich aus

$$RG = \frac{\dot{V}_E}{V_{Kat}} [h^{-1}] \quad (7-6)$$

\dot{V} = Eduktvolumenstrom [l/h]

V_{Kat} = Katalysatorschüttvolumen [l]

Die Verweilzeit τ ist:

$$\tau = \frac{1}{RG} = \frac{V_{Kat}}{\dot{V}_E} \quad (7-7)$$

Die modifizierte Raumgeschwindigkeit wurde berechnet mit

$$RG^* = \frac{\dot{V}_E}{m_{Kat}} \quad (7-8)$$

m_{Kat} = Katalysatormasse [g]

8 Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Erkenntnisse über die mikrowellenassitierte Oxidation in der Gasphase im Multimoden Mikrowellenfeld ermöglichen es, ein Verständnis für die Unterschiede in Umsatz und Selektivität bei der mikrowellenassistierten Katalyse im Vergleich zur klassischen Vorgehensweise zu entwickeln. Die Ergebnisse der Untersuchungen ermöglichen es auch, mikrowellenaktive Katalysatoren herzustellen und für andere Reaktionen einzusetzen. Zur Verbesserung der Effizienz der mikrowellenassistierten Katalyse in der Gasphase sowie einer geplanten industriellen Anwendung der Methodik wären weitere Untersuchungen in folgende Richtungen nötig.

1. Messungen der dielektrischen Eigenschaften unter Reaktionsbedingungen und Frequenz der Mikrowellenstrahlung. Mit diesen Erkenntnissen könnten noch gezielter mikrowellenaktive Katalysatoren hergestellt werden.
2. Untersuchungen zur Homogenität des Multimoden Mikrowellenfeldes bei Einbringung eines Reaktors mit verschiedenen Katalysatoren in die Cavity. Dieses könnte durch den Aufbau eines Teflongestells mit Thermopapier sowie Kontrolle mit faseroptischen Thermoelementen geschehen.
3. Weitere Untersuchungen zur Beeinflussung der Eigenschaften der Katalysatoren sowie des Sorptionsverhalten in der Mikrowelle (z.B. durch Pyridinadsorption).
4. Ein Einsatz der mikrowellenassistierten Katalyse bei endothermen Prozessen kann zeigen, ob die vom System verbrauchte Energie von der Mikrowellenstrahlung selektiv nachgereicht werden kann.
5. Für eine technische Anwendung der Mikrowelle wäre es sicher von Vorteil, große Stoffströme mit geringen Kohlenwasserstoffbeladungen zu generieren, um einen Einsatz in der Abgasreinigung zu simulieren.
6. Verwendung anderer Reaktortypen (z.B. Wirbelschichtreaktor oder Membranreaktor) im Mikrowellenfeld.

9 Anhang

XRD Spektren

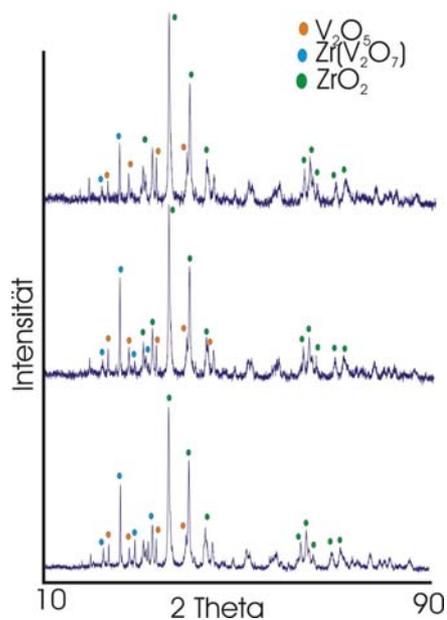


Abbildung 9.1: XRD - Aufnahme von 20V₂O₅/ZrO₂, A: vor der Reaktion, B: nach der klassisch thermischen Reaktion, C: nach der mikrowellenassistenten Reaktion

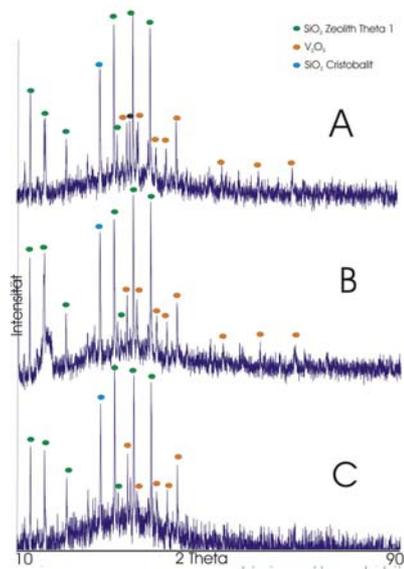


Abbildung 9.2: XRD - Aufnahme von 20V₂O₅/Zeolith 3A, A: vor der Reaktion, B: nach der klassisch thermischen Reaktion, C: nach der mikrowellenassistenten Reaktion

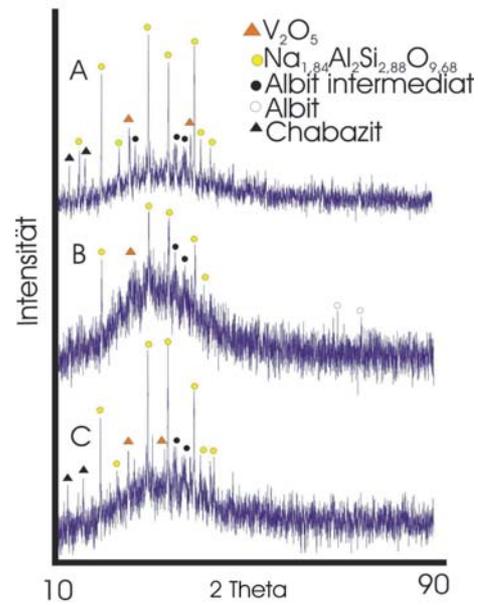


Abbildung 9.3: XRD - Aufnahme von $20V_2O_5/Zeolith\ Y$, A: vor der Reaktion, B: nach der klassisch thermischen Reaktion, C: nach der mikrowellenassistierten Reaktion

Laser-Raman-Spektren

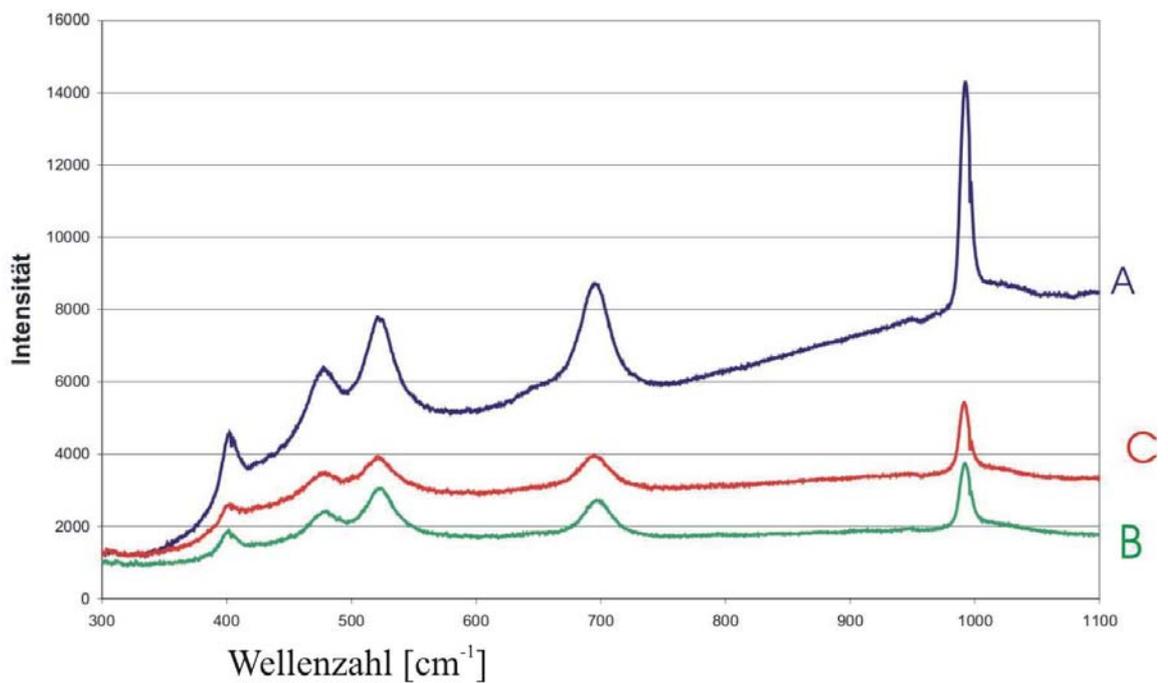


Abbildung 9.4: Laser-Raman-Spektren des Katalysators $20V_2O_5/Al_2O_3$, A vor der Reaktion, B nach der klassisch thermischen Reaktion, C nach der mikrowellenassistierten Reaktion

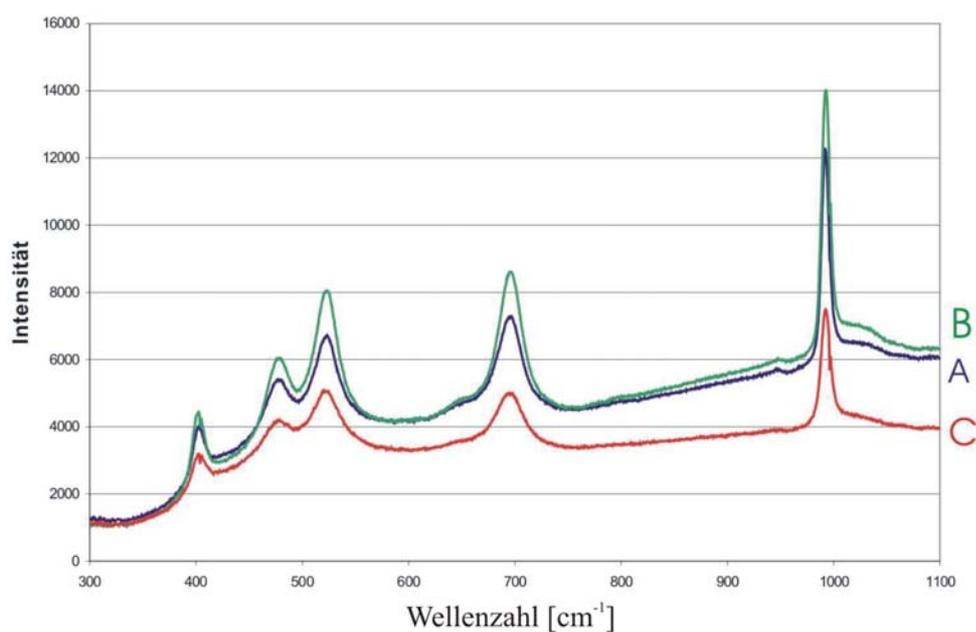


Abbildung 9.5: Laser-Raman-Spektren des Katalysators 20V₂O₅/SiO₂, A vor der Reaktion, B nach der klassisch thermischen Reaktion, C nach der mikrowellenassistierten Reaktion

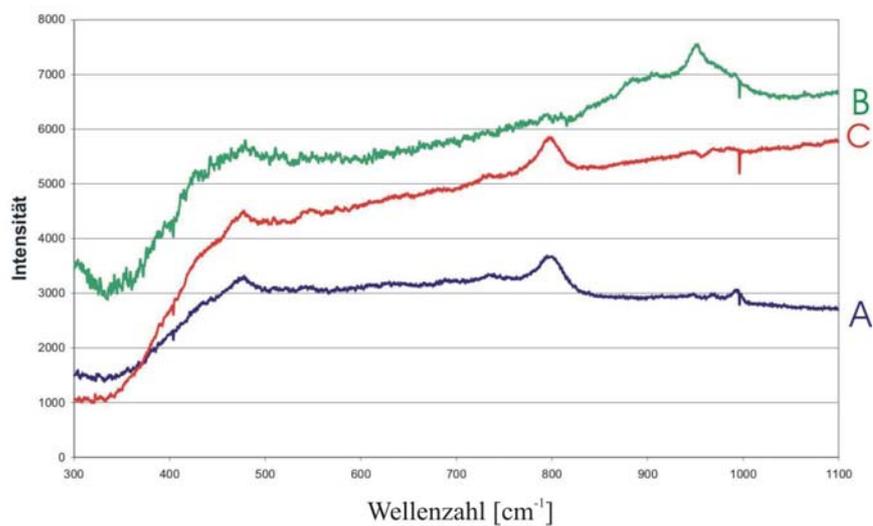


Abbildung 9.6: Laser-Raman-Spektren des Katalysators 20V₂O₅/Zeolith Y, A vor der Reaktion, B nach der klassisch thermischen Reaktion, C nach der mikrowellenassistierten Reaktion

EPR Spektren

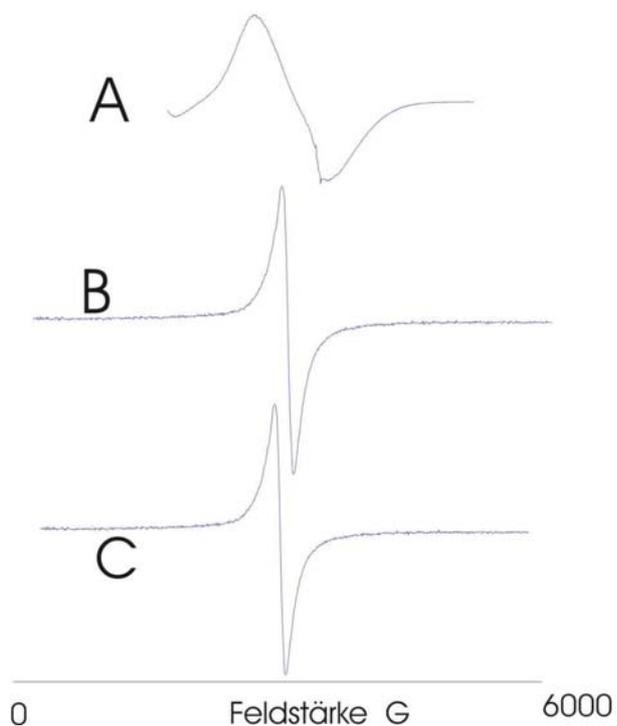


Abbildung 9.7: EPR Spektrum des Katalysators $20V_2O_5/TiO_2$ A vor der Reaktion, B nach der klassisch thermischen Reaktion, C nach der mikrowellenassistierten Reaktion

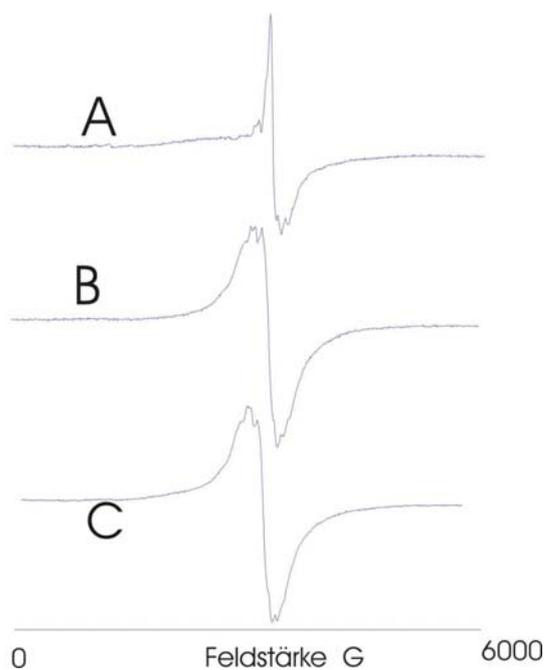


Abbildung 9.8: EPR Spektrum des Katalysators $20V_2O_5/ZrO_2$ A vor der Reaktion, B nach der klassisch thermischen Reaktion, C nach der mikrowellenassistierten Reaktion

10 Literatur

- [1] A. Budzinski, *Chem. Rundschau* **2004**, *11*, 30.
- [2] E. G. Linder, *Phys. Rev.* **1934**, *45*, 656.
- [3] A. F. Harver, *Microwave Engineering*, Academic Press, New York, **1963**.
- [4] W. E. Lamb, *J. Phys. Rev.* **1946**, *70*, 308.
- [5] W. Gordy, M. Kessler, *Phys. Rev.* **1947**, *72*.
- [6] H. Hughes, E. B. Wilson, *J. Phys. Rev.* **1947**, *71*, 562.
- [7] P. L. Spencer, US 2495429, **1950**.
- [8] H. Williams, *J. Microwave Power* **1967**, *2*, 123.
- [9] J. Merritt, *Anal. Chem.* **1962**, *34*, 293.
- [10] J. K. S. Wan, J. F. Kriz, US 4345983, **1985**.
- [11] R. N. Gedye, F. E. Smith, K. Westaway, H. Ali, I. Balderisa, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 279.
- [12] J. K. S. Wan, US 4345983, **1982**.
- [13] K. J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, P. A. Ramakrishnan, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 882.
- [14] K. E. Haque, *Int. J. Miner. Process* **1999**, *57*, 1.
- [15] M. Y. Tse, M. C. Depew, J. S. Wan, *Research on Chemical Intermediates* **1990**, *13*, 221.
- [16] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 279.
- [17] R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4945.
- [18] M. Bacci, M. Bini, A. Checcucci, A. Ignesti, L. Millanya, N. Rubino, R. Vanni, *Soc. Faraday Trans.* **1981**, *77*, 1503.
- [19] R. Abramovitch, *Org. Prep. Proced. Int.* **1991**, *23*, 685.
- [20] D. M. P. Mingos, D. R. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 1.
- [21] S. Thoma, *Chem. Listy* **1993**, *87*, 627.
- [22] J. Jacob, L. H. L. Chia, F. Y. C. Boey, *J. Materials Sci.* **1995**, *30*, 5321.
- [23] C. R. Strauss, R. W. Trainor, *Aust. J. Chem.* **1995**, *48*, 1665.
- [24] S. Caddick, *Tetrahedron* **1995**, *51*.
- [25] A. Zlotorzynski, *Critical Rev. Anal. Chem.* **1995**, *25*.
- [26] D. A. C. Stuerge, P. J. Gaillard, *J. Microwave Power & Electromagnetic Energy* **1996**, *31*, 87.
- [27] B. Perio, M. J. Dozias, P. Jacquault, J. Hamelin, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7867.
- [28] R. S. Varma, R. Dahiya, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2043.

- [29] R. S. Varma, R. Dahiya, S. Kumar, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 2039.
- [30] D. Michaud, S. A. Ayoubi, M. J. Dozias, L. Toupet, F. TexierBoullet, J. Hamelin, *Chem. Commun.* **1997**, 17, 1613.
- [31] D. Michaud, F. TexierBoullet, J. Hamelin, *tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 7563.
- [32] Y. Wada, H. Yin, S. Yanagida, *Cat. Surveys from Japan* **2002**, 5, 127.
- [33] T. R. J. Dinesen, M. Tse, M. C. Depew, J. K. S. Wan, *Res. Chem. Intermed.* **1991**, 15, 113.
- [34] J. K. S. Wan, M. Tse, M. C. Depew, *Res. Chem. Intermed.* **1990**, 13, 221.
- [35] K. Wolf, H. K. Choi, J. K. S. Wan, *Aostra. J. Res* **1986**, 3, 53.
- [36] J. K. S. Wan, M. Tse, H. Husby, *J. Microwave PowerElectromagn. EE* **1990**, 25, 241.
- [37] G. Bamwenda, M. C. Depew, J. K. S. Wan, *Res. Chem. Intermed.* **1991**, 16, 241.
- [38] K. L. Cameron, M. C. Depew, J. K. S. Wan, *Res. Chem. Intermed.* **1991**, 16, 57.
- [39] G. Bamwenda, E. Moore, J. K. S. Wan, *Res. Chem. Intermed.* **1992**, 17, 243.
- [40] G. Bamwenda, M. C. Depew, J. K. S. Wan, *Res. Chem. Intermed.* **1993**, 19, 553.
- [41] M. S. Ioffe, S. D. Pollington, J. K. S. Wan, *J. Catal.* **1995**, 151, 349.
- [42] J. K. S. Wan, M. Y. Tse, M. C. Depew, US 5215634, **1993**.
- [43] G. Bond, R. B. Moyes, D. A. Whan, *Cat. Tod.* **1993**, 17, 427.
- [44] L. D. Conde, S. L. Suib, *J. Phys. Chem.* **2003**, 107, 3663.
- [45] G. Roussy, J. A. Pearce, *Foundations and Industrial Application of Microwave and RadioFrequency Fields*, Wiley & Sons, New York, **1995**.
- [46] J. M. Thiebaut, G. Roussy, M. S. Medjraqm, F. Garin, L. Seyfried, M. G, *Cat. Lett.* **1993**, 21, 133.
- [47] C. Y. Cha, US 5269892, **1993**.
- [48] C. Y. Cha, B. I. Kim, *Fuel. Sci. Techn. Int.* **1993**, 11, 1175.
- [49] M. D. Turner, R. L. Laurence, K. S. Yngvesson, W. C. Conner, *Cat. Lett.* **2001**, 71, 133.
- [50] X. Xu, J. Zhang, Y. Yang, Z. Xu, Z. Yang, *Chin. J. Cat.* **2000**, 21, 515.
- [51] S. Leskovsek, A. Smidovnik, T. Koloini, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 7433.
- [52] C. Shibata, T. Kashima, K. Ohuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, 35, 316.
- [53] H. Will, P. Scholz, B. Ondruschka, *Chem. Ing. Tech.* **2002**, 74, 1057.
- [54] Y. Liu, Y. Lu, P. Liu, R. Gao, *Appl. Catal. A: General* **1998**, 170, 207.
- [55] Y. Liu, Y. Lu, P. Liu, Y. Yin, *Catal. Today* **1999**, 51, 147.
- [56] J. R. Carrilo-Munoz, D. Bouvet, E. Guibe-Jampel, A. Loupy, A. Petit, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7746.
- [57] M. Gelo-Pujic, E. Guibe-Jampel, A. Loupy, S. A. Gelema, D. Mathe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1996**, 1, 2777.
- [58] M. Parker, T. Besson, S. Lamare, M. Legoy, *tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8383.
- [59] K. G. Kabza, J. E. Gestwicki, J. L. McGrath, H. M. Petrassi, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 9599.

- [60] A. C. Metaxas, R. J. Meredith, in *Industrial Microwave Heating*, Peter Peregrinus Ltd, London, **1983**, p. 73.
- [61] Y. Ikuma, T. Shigemura, T. Hirose, *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 2533.
- [62] D. Stuerger, P. Gaillard, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5505.
- [63] Y. Alpert, E. Jerby, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **1999**, *27*, 555.
- [64] J. Braunstein, K. Connor, S. Salon, L. Libelo, *IEEE Trans. Magnet.* **1999**, *35*, 1813.
- [65] K. A. Lurie, V. V. Yakovlev, *IEEE Trans. Magnet.* **1999**, *35*, 1777.
- [66] B. Liu, T. R. Marchant, *IMA J. Appl. Math.* **1999**, *62*, 137.
- [67] W. C. Sun, P. M. Guy, J. H. Rossomando, E. G. E. Jahngen, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4414.
- [68] E. G. E. Jahngen, R. R. Lentz, P. S. Pesheck, P. H. Sackett, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3406.
- [69] M. Majdoub, A. Loupy, A. Petit, S. Roudesli, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 617.
- [70] K. C. Westaway, R. N. Gedye, *J. Microwave Power & Electromag. Energy* **1995**, *30*, 219.
- [71] D. A. C. Stuerger, P. J. Gaillard, *J. Microwave Power & Electromagnetic Energy*, **1996**, *31*, 101.
- [72] M. Hajek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1997**, *62*, 347.
- [73] L. Seyfried, F. Garin, G. Maire, J. M. Thiebaut, G. Roussy, *J. Catal.* **1994**, *148*, 281.
- [74] D. R. Baghurst, D. M. P. Mingos, *Chem. Commun.* **1988**, 829.
- [75] J. R. T. Jr., *Cat. Lett.* **1997**, *49*, 137.
- [76] G. Bond, R. B. Moyes, S. D. Pollington, D. A. Whan, *Stud. Surf. Sci. Cat.* **1993**, *17*, 1805.
- [77] C. Chen, P. Hong, S. Dai, J. Kan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 1179.
- [78] X. Zhang, D. O. Hayward, D. M. P. Mingos, *Cat. Lett.* **2002**, *84*, 225.
- [79] X. Zhang, D. O. Hayward, D. M. Mingos, *Cat. Lett.* **2003**, *88*, 33.
- [80] Y. Zhang-Steenwinkel, H. L. Castricum, J. Beckers, E. Eisler, A. Blik, *J. Catal.* **2004**, *221*, 523.
- [81] W. L. Perry, D. W. Cooke, J. D. Katz, *Cat. Lett.* **1997**, *47*, 1.
- [82] X. F. Yu, N. Z. Wu, Y. C. Xie, X. Q. Tang, *J. Mat. Sci. Lett.* **2001**, *20*, 319.
- [83] G. Catana, R. R. Rao, B. M. Weckhuysen, P. v. d. Voort, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8005.
- [84] Z. Luan, L. Kevan, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2020.
- [85] Z. Luan, J. Xu, H. He, J. Klinowski, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19595.
- [86] J. Woodworth, M. K. Bowman, S. C. Larsen, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16128.
- [87] Y. Joseph, G. Ketteler, C. Kuhrs, W. Ranke, W. Weiss, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 4141.
- [88] Y. Joseph, M. A. Niklewski, W. Ranke, W. Weiss, W. Christof, R. W. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 5314.
- [89] W. Liu, W. P. Addiego, C. M. Sorensen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 3131.

-
- [90] H. E. L. Bomfim, A. C. Oliveira, M. d. C. Rangel, *React.Kinet.Catal.Lett.* **2003**, *80*, 359.
- [91] V. Zhyznevskiy, R. Tsybukh, V. Gumenetskiy, *React.Kinet.Catal.Lett.* **2000**, *71*, 209.
- [92] G. Urretavizcaya, A. L. Cavalieri, J. M. P. Lopez, I. Sobrados, J. Sanz, *J. Nat. Syn. Proc.* **1998**, *6*, 1.
- [93] R. Campostrini, M. Ischia, L. Palmisano, *J. Ther. Anal. Cal.* **2004**, *75*, 13.
- [94] M. Sedlar, V. Matejec, T. Grygar, *Ceram. Int.* **2000**, *26*, 507.
- [95] Z. Yue, J. Zhou, L. Li, *J. Magn. Mater.*, **2001**, *233*, 224.
- [96] W. C. Kim, S. J. Kim, *IEE Transactions on Magnetism* **2001**, *37*, 2362.
- [97] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- [98] D. Dollimore, G. R. Heal, *J. Appl. Chem.* **1964**, *14*, 109.
- [99] R. Ackman, *J. Gaschromat.* **1964**, *6*, 1964.

11 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Volumetrisches mikrowellenassistiertes Heizen und Erwärmen über Wärmeleitung.....	2
Abbildung 4.1: Ausschnitt aus dem elektromagnetischen Spektrum, Frequenzen, Wellenlängen, Anwendungen.....	7
Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau eines Magnetrons und Ablenkung der Elektronen durch die Lorenzkraft.	9
Abbildung 4.3: Mikrowellenapplikatorarten: A - Monomode-Applikator, B - Wanderwellenapplikator, C - Multimode-Applikator.....	10
Abbildung 4.4: Dipolausrichtung und das Zusammenspiel von elektrischem Feld, dielektrischer Verschiebung und Polarisation im Plattenkondensator	13
Abbildung 4.5: Frequenzabhängigkeit der Polarisation	15
Abbildung 4.6: Abfolge der Orientierungspolarisation	17
Abbildung 4.7: Theoretische Temperaturverläufe im Katalysatorbett und auf dem Katalysatorkorn bei der mikrowellenassistierten Reaktionsführung	25
Abbildung 5.1: Zubehör für die Temperaturmessung im Mikrowellenreaktor, A - IR- Pyrometer, B - Loch in der Reaktorisolierung für das Anvisieren mit dem Pyrometer, C - Reaktorkopf mit Quarzkapillare zur Temperaturmessung mit dem Thermoelement nach abschalten des Mikrowellenfeldes	28
Abbildung 5.2: Abkühlkurven des IR -Pyrometers und des Thermoelementes.....	28
Abbildung 5.3: Genauigkeit der Abkühlkurven des IR- Pyrometers und des Thermoelementes nach mehrmaligem Aufheizen und Umfüllen des Katalysators.....	29
Abbildung 5.4: Reziproke molare Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur für LaCuNiO_4	30
Abbildung 5.5: Reziproke molare Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur für $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$	30
Abbildung 5.6: Impedanzspektrum von $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$	32
Abbildung 5.7: Impedanzspektrum von V_2O_5	33
Abbildung 5.8: Impedanzspektrum von $20\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	33
Abbildung 5.9: Impedanzspektrum von Al_2O_3	33
Abbildung 5.10: Impedanzspektrum von $20\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$	34
Abbildung 5.11: Aufwärmverhalten von KF, KCl, KBr und KI / Al_2O_3 Katalysatoren bei 1800 Watt, ohne Stoffstrom.....	35
Abbildung 5.12: Aufwärmkurve eines $20\text{KF}/\text{UZ8}$ Katalysators.....	36
Abbildung 5.13: XRD-Aufnahme der hergestellten Aluminiumoxide	38
Abbildung 5.14: Gruppen mit Mikrowellenaktivität bei der Polykondensation und in Gelporen beim Sol-Gel-Prozess	39
Abbildung 5.15: XRD-Aufnahmen des verschieden hergestellten TiO_2	40

Abbildung 5.16: Glühen eines Perowskits im Mikrowellenfeld bei 800 Watt	41
Abbildung 5.17: XRD Aufnahme von CuNiMnO ₄ A klassisch hergestellt B mikrowellenassistent hergestellt.....	42
Abbildung 5.18: Aufheizverhalten der V ₂ O ₅ Trägerkatalysatoren bei 1800 Watt im Mikrowellenfeld, vor der Reaktion.	44
Abbildung 5.19: Aufheizverhalten der V ₂ O ₅ Trägerkatalysatoren bei 1800 Watt im Mikrowellenfeld, nach 6 Stunden Reaktionszeit	44
Abbildung 5.20: XRD - Aufnahme von 20V ₂ O ₅ /TiO ₂ , A: vor der Reaktion, B: nach der klassisch thermischen Reaktion, C: nach der mikrowellenassistierten Reaktion	48
Abbildung 5.21: XRD - Aufnahme von 20V ₂ O ₅ /SiO ₂ , A: vor der Reaktion, B: nach der klassisch thermischen Reaktion, C: nach der mikrowellenassistierten Reaktion	49
Abbildung 5.22: Laser-Raman-Spektren des Katalysators 20V ₂ O ₅ /TiO ₂ , A vor der Reaktion, B nach der klassisch thermischen Reaktion, C nach der mikrowellenassistierten Reaktion.....	50
Abbildung 5.23: Laser-Raman-Spektren des Katalysators 20V ₂ O ₅ /ZrO ₂ , A vor der Reaktion, B nach der klassisch thermischen Reaktion, C nach der mikrowellenassistierten Reaktion.....	51
Abbildung 5.24: EPR-Spektrum des Katalysators 20V ₂ O ₅ /SiO ₂ A vor der Reaktion, B nach der klassisch thermischen Reaktion, C nach der mikrowellenassistierten Reaktion.	52
Abbildung 5.25: EPR Spektrum des Katalysators 20V ₂ O ₅ /Zeolith Y, A vor der Reaktion, B nach der klassisch thermischen Reaktion, C nach der mikrowellenassistierten Reaktion.....	53
Abbildung 5.26: XRD-Aufnahme von 20V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ -A kalziniert bei 500 °C im Muffelofen. A vor der Reaktion, B nach der klassisch thermischen Reaktion, C nach der mikrowellenassistierten Reaktion.....	57
Abbildung 5.27: XRD-Aufnahme von 20V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ -B kalziniert bei 500 °C im Mikrowellenmuffelofen. A vor der Reaktion, B nach der klassisch thermischen Reaktion, C nach der mikrowellenassistierten Reaktion	57
Abbildung 5.28: XRD-Aufnahme von 20V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ -C kalziniert bei 700 °C im Muffelofen. A vor der Reaktion, B nach der klassisch thermischen Reaktion, C nach der mikrowellenassistierten Reaktion.....	58
Abbildung 5.29: XRD-Aufnahme von 20V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ - D kalziniert bei 700 °C im Mikrowellenmuffelofen. A vor der Reaktion, B nach der klassisch thermischen Reaktion, C nach der mikrowellenassistierten Reaktion	58
Abbildung 5.30: Theoretischer Verlauf beim Erwärmen eines Katalysators mit mikrowellenaktiven Komponenten auf einem mikrowellentransparenten Träger. (Rote Zentren bezeichnen Zonen mit einer höheren Temperatur).....	60
Abbildung 5.31: Aufwärmkurve des Katalysators 20V ₂ O ₅ / Al ₂ O ₃ - A vor und nach der Oxidation von n - Pentan in Luft bei 350 °C.....	60
Abbildung 5.32: Aufwärmkurve des Katalysator 20V ₂ O ₅ / Al ₂ O ₃ - A und 20V ₂ O ₅ / Al ₂ O ₃ - C vor und nach der Oxidation von n-Pentan in Luft bei 350 °C.....	61
Abbildung 5.33: XRD- Aufnahme von reinem Al ₂ O ₃ , mikrowellenassistent und klassisch thermisch bei 500 °C kalziniert	62

Abbildung 5.34:	XRD- Aufnahme von einem KF/Fe ₂ O ₃ Katalysator A vor und B nach der oxidativen Dehydrierung von Styrol.	63
Abbildung 5.35:	Umsatz an Ethylbenzol und die Selektivität zu Styrol bei der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol an einem 20 KF/Al ₂ O ₃ Katalysator bei klassisch thermischer Reaktionsführung.....	66
Abbildung 5.36:	Umsatz an Ethylbenzol und Selektivität zu Styrol bei der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol an einem 20 KF/Al ₂ O ₃ Katalysator bei mikrowellenassistierter Reaktionsführung.....	67
Abbildung 7.1:	Verfahrensweg für die Herstellung von Katalysatorträgern über die Sol - Gel - Methode	72
Abbildung 7.2:	Apparatur für die mikrowellenassistierte Oxidation.....	75
Abbildung 7.3:	Skizze der Apparatur für die mikrowellenassistierte partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen; Druckgasflaschen: PI 1, PI 2; Massendurchflussregler: FIC 1-4; Druckmessgerät: P; Reaktoren: R1, R2; Mikrowellengerät: MW; Pyrometer: PY, Ventilblock: VB; Ventile: V1,V2,V3; Kühlfallen: K1, K2.....	77
Abbildung 9.1:	XRD - Aufnahme von 20V ₂ O ₅ /ZrO ₂ , A: vor der Reaktion, B: nach der klassisch thermischen Reaktion, C: nach der mikrowellenassistierten Reaktion	86
Abbildung 9.2:	XRD - Aufnahme von 20V ₂ O ₅ /Zeolith 3A, A: vor der Reaktion, B: nach der klassisch thermischen Reaktion, C: nach der mikrowellenassistierten Reaktion	86
Abbildung 9.3:	XRD - Aufnahme von 20V ₂ O ₅ /Zeolith Y, A: vor der Reaktion, B: nach der klassisch thermischen Reaktion, C: nach der mikrowellenassistierten Reaktion	87
Abbildung 9.4:	Laser-Raman-Spektren des Katalysators 20V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , A vor der Reaktion, B nach der klassisch thermischen Reaktion, C nach der mikrowellenassistierten Reaktion.....	87
Abbildung 9.5:	Laser-Raman-Spektren des Katalysators 20V ₂ O ₅ /SiO ₂ , A vor der Reaktion, B nach der klassisch thermischen Reaktion, C nach der mikrowellenassistierten Reaktion.....	88
Abbildung 9.6:	Laser-Raman-Spektren des Katalysators 20V ₂ O ₅ /Zeolith Y, A vor der Reaktion, B nach der klassisch thermischen Reaktion, C nach der mikrowellenassistierten Reaktion.....	88
Abbildung 9.7:	EPR Spektrum des Katalysators 20V ₂ O ₅ /TiO ₂ A vor der Reaktion, B nach der klassisch thermischen Reaktion, C nach der mikrowellenassistierten Reaktion.	89
Abbildung 9.8:	EPR Spektrum des Katalysators 20V ₂ O ₅ /ZrO ₂ A vor der Reaktion, B nach der klassisch thermischen Reaktion, C nach der mikrowellenassistierten Reaktion.	89

12 Tabellenverzeichnis

Tabelle 5.1: Aufheizverhalten im Mikrowellenfeld und Magnetismus bei verschiedenen Oxiden .	31
Tabelle 5.2: Elektronegativitätsdifferenzen der zur Mikrowellenaktivierung eingesetzten Salze .	35
Tabelle 5.3: BET-Oberflächen der unterschiedlich hergestellten Aluminiumoxide	39
Tabelle 5.4: BET – Oberflächen des TiO ₂ nach verschiedenen Herstellungsarten.	40
Tabelle 5.5: Reaktionsbedingungen für die Oxidation von n - Pentan mit Luft.....	43
Tabelle 5.6: Aufheizzeiten der V ₂ O ₅ Trägerkatalysatoren vor und nach der Reaktion mit n-Pentan.	45
Tabelle 5.7: Umsätze der mikrowellenassistierten und klassisch geheizten Oxidation von n-Pentan mit Luft	46
Tabelle 5.8: Selektivitäten bei der Oxidation von n-Pentan mit Luft (AA - Acetaldehyd, Meth - Methanol, PA - Propionaldehyd, FA - Formaldehyd, MTHF - 2- Methyltetrahydrofuran, DOM - 2 Dimethyloxetan), Mikrowelle – mikrowellenassistierte Reaktion, klassisch – konventionell durchgeführte Reaktion.	47
Tabelle 5.9: Kalzinationsbedingungen der 20V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ Katalysatoren	54
Tabelle 5.10: Umsatz an n-Pentan bei 350 °C mit Luft bei verschieden kalzinierten 20V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ Katalysatoren.....	54
Tabelle 5.11: Selektivitäten bei der mikrowellenassistierten und klassischen Oxidation von n-Pentan bei 350 °C in Luft mit verschieden kalzinierten Katalysatoren.....	55
Tabelle 5.12: Spezifische Oberflächen der verschieden hergestellten 20V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ Katalysatoren.	56
Tabelle 5.13: Reaktionsbedingungen bei der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol.	64
Tabelle 5.14: Umsatz an Styrol und Selektivität zu Ethylbenzol bei verschiedenen Katalysatoren, klassisch thermisch (TH) und mikrowellenassistiert (MW)	65
Tabelle 7.1: Bezeichnung und Zusammensetzung der V ₂ O ₅ Trägerkatalysatoren	74
Tabelle 7.2: Spezifikationen der verwendeten Gase.....	76
Tabelle 7.3: Charakteristische Daten der GC-Analyse.....	81
Tabelle 7.4: Korrekturfaktoren für die GC - Analyse	83

Veröffentlichungen

Fälsch, S., Scholz, P., Ondruschka, B., Effects of microwave dielectric heating on V_2O_5/Al_2O_3 catalysts in a multimode microwave applicator, *Catalysis Letters*, eingereicht.

Fälsch, S., Scholz, P., Ondruschka, B., Zum Einfluss eines Multimode-Mikrowellenfeldes auf V_2O_5 -Trägerkatalysatoren bei heterogenen Gasphasenoxidationen, *Chemie Ingenieur Technik*, 76(2004), S. 1675.

Fälsch, S., Scholz, P., Ondruschka, B., Microwave-assisted oxidation of n - pentane in air, *DGMK Tagungsbericht 2004-3 Proceedings of the DGMK Conference „C4/C5 Hydrocarbons: Routes to higher value-added products“*, (2004) S. 249.

Hönicke D., Fälsch S., Dietzsch E., Verfahren zur Herstellung von langzeit- und temperaturstabilen Absorberschichten zur Konversion solarer Strahlung, *DE 10121812* (2001).

Fälsch, S., Scholz, P., Ondruschka, B., A Multimode Microwave Applicator for Heterogeneous Gas - Phase Catalysis, *10th NICE Workshop on Non-Thermal Induction of Catalysis*, Frankfurt (2003), Book of Abstracts, S. 20.

Fälsch, S., Scholz, P., Ondruschka B., Materialien für die mikrowellenassistierte Katalyse 4. AK-Tagung "Ressourcen- und umweltschonende Synthesen und Prozesse", Jena (2002).

Fälsch, S., Scholz, P., Ondruschka, B., Mikrowellenassistierte Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase, *36. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar (2003), Proceedings S. 398.

Fälsch, S., Scholz, P., Ondruschka, B., Partial Gas Phase Oxidation of Hydrocarbons in a Microwave Heated Reactor, *6th International Conference on Catalysis Applied to Fine Chemicals*, Delft (2003), Proceedings S. 66.

Fälsch, S., Scholz, P., Ondruschka, B., V_2O_5 Catalysts in a Multimode Microwave-heated Reactor, *10th NICE Workshop on Non-Thermal Induction of Catalysis*, Frankfurt (2003), Book of Abstracts, S. 27.

Fälsch, S., Scholz, P., Ondruschka, B., Mikrowellenassistierte Oxidation von pentan an vanadiumhaltigen Katalysatoren, *37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar (2004), Proceedings S. 97.

Fälsch, S., Scholz, P., Ondruschka, B., Microwave-assisted oxidation of n - pentane in air", *DGMK Conference „C4/C5 Hydrocarbons: Routes to higher value-added products*, *DGMK Tagungsbericht 2004-3 Proceedings of the DGMK Conference „C4/C5 Hydrocarbons: Routes to higher value-added products“*, München (2004), S. 249.

Selbständigkeitserklärung

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

Jena, 07. Januar 2005



Sascha Fährh

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name, Vorname : Fälsch, Sascha
Geburtsdatum : 05.09.1976
Geburtsort : Karl-Marx-Stadt
Familienstand : verheiratet
Staatsangehörigkeit : deutsch

Ausbildungsdaten

09/1983 - 08/1991 Politechnische Oberschule Hanns-Eisler, Karl-Marx-Stadt
09/1991 - 07/1995 Carl-Friedrich-Gauß-Gymnasium, Chemnitz
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
08/1995 - 08/1996 Wehersatzdienst im Sozialtherapeutischen Wohnheim für chronisch
psychisch kranke Menschen, Chemnitz.
10/1996 - 07/2001 Chemiestudium an der Technischen Universität Chemnitz
Schwerpunkt Technische Chemie
Abschluss: Dipl. - Chem.
Thema der Diplomarbeit: Herstellung von Katalysatorschichten auf metallischen
Trägern für Mikrostrukturreaktoren und Untersuchungen zur
Gasphasenepoxidation von Propen mit Wasserstoffperoxid an
Schüttgutkatalysatoren.
Betreuer: Prof. Dr. D. Hönicke
01/2002 - 02/2005 Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena,
Thema der Dissertation: Beitrag zur mikrowellenassistierten heterogenen
Gasphasen Katalyse
Betreuer: Prof. Dr. B. Ondruschka

Sascha Fälsch

