Oxidative Entschwefelung von Mineralölfraktionen mit vanadiumhaltigen Polyoxometallat-Katalysatoren

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften der Universität Bayreuth zur Erlangung der Würde **Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)** genehmigte Dissertation

> von M.Sc. Johannes Claußnitzer aus Dresden

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Jakob Albert

Tag der mündlichen Prüfung: 22.04.2021

Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik Universität Bayreuth

2022

Ich denke immer noch, irgendwann einmal sitzen wir alle in Bayreuth zusammen und begreifen gar nicht mehr, wie man es anderswo aushalten konnte. Friedrich Nitsche

> Meiner wunderbaren Frau Pia und meinen Kindern Oskar und Emmy.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich beim Entstehungsprozess der vorliegenden Dissertation unterstützt haben.

An erster Stelle gilt mein Dank meinem geschätzten Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess, der es mir durch die Aufnahme an seinen Lehrstuhl ermöglichte, die Arbeit anzufertigen. Er hatte für mich immer ein offenes Ohr bei fachlichen Fragen. Vor allem für sein Vertrauen in meine Arbeit, die Freiheiten bei der Ausführung meines Promotionsthemas und die Möglichkeit, auf zahlreichen Konferenzen den fachlichen Austausch mit Kolleginnen und Kollegen zu suchen, bin ich sehr dankbar.

Meinem Zweitgutachter Prof. Dr.-Ing. Jakob Albert danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats und die vielen anregenden Projektbesprechungen in Erlangen, Bayreuth oder auf Konferenzen, die insbesondere aufgrund seiner Expertise im Bereich der Katalyse mit Polyoxometallaten sehr gewinnbringend waren.

Herrn Dr. rer. nat. Wolfgang Korth danke ich herzlich für die ausgezeichnete Zusammenarbeit. Er war mir in fachlicher wie auch in privater Umgebung ein willkommener Gesprächspartner, der mich wiederholt ermutigte, meinen eingeschlagenen Weg weiter zu verfolgen und nicht zuletzt durch beständiges Nachfragen die Schreibphase begleitete. Für die überaus wertvollen Korrekturhinweise ("Durchkorthen") bin ich ihm sehr dankbar.

Ein besonderer Dank gilt unseren beiden technischen Mitarbeiten am Institut, Herrn Jörg Gerchau und Frau Birgit Brunner. Ohne ihre tatkräftige Unterstützung u. a. beim Betrieb meines Laborreaktors oder im Bereich der instrumentellen Analytik sowie bei allen fachlichen Fragen, wäre die Zeit am Lehrstuhl sicherlich weit weniger produktiv gewesen. Über ihre aufmunternden Worte in schwierigen Zeiten sowie die rege Anteilnahme nicht nur an meiner Arbeit, sondern auch an unserer Hochzeit und der Geburt unserer beiden Kinder, freute ich mich sehr.

Für die Zeit am Lehrstuhl möchte ich mich bei allen ehemaligen Kolleginnen und Kollegen bedanken. Die Kaffeerunden waren für mich auch ohne Kaffee immer eine hervorragende Möglichkeit, fachliche Inhalte zu erörtern und Anschluss in Bayreuth zu finden. Den Mitgliedern im "Mausbüro", Theresa Barth, Kevin Glowienka und Johannes Schäffer, danke ich besonders für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Familie Schäffer ist für mich und meine Familie auch über die Lehrstuhlzeit hinaus zu einem wichtigen Teil in meinem und unserem Leben geworden. Dominik Schröder danke ich für die vielen "Päuschen" und die gemeinsame Zeit in Pruggern. Er hatte immer ein offenes Ohr, ein Eis oder an feinen "Kougn" für mich.

Den Studierenden Franziska Auer, Magdalena Wandinger, Vincent Vorderwülbecke, Sabrina Hirmer, Sebastian Müllner und Tilo Held danke ich für ihre Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten im Rahmen ihrer studentischen Arbeiten. Darüber hinaus danke ich den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern in den Werkstätten der Universität (mechanische Werkstatt, Glasbläserei), in den Bibliotheken, in der Chemikalienausgabe und der zentralen Analytik für die zuverlässige Unterstützung. Unseren Kollegen vom Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik der FAU Erlangen-Nürnberg danke ich in besonderem Maße für die produktive Zusammenarbeit: Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Wasserscheid danke ich für viele Anregungen auf Konferenzen oder unseren Seminaren in Pruggern und die angenehmen Unterhaltungen abseits des fachlichen Umfelds. Meinem Pendant auf Erlanger-Seite, Benjamin Bertleff, danke ich für den regen Austausch im Rahmen unserer gemeinsamen Projektbesprechungen sowie die zahlreichen IC-Messungen.

Herrn Eliot Tovell danke ich für die Korrektur der englischen Zusammenfassung. Meiner Familie danke ich für die Unterstützung während meiner langen Ausbildungszeit.

Meinen Schwiegereltern Ute und Kurt Selbitschka danke ich für ihre Liebe, Hilfsbereitschaft und Unterstützung. Die Aufnahme meiner Familie während der Schreibphase ("Papa Arbeit") ermöglichte mir ungestörte und unzählige Stunden am Schreibtisch.

Meinem Schwager Thilo Selbitschka danke ich für die Anfertigung der Reaktionsmechanismen und die aufmunternden Worte. Auch "Ti-ti" war immer sofort zur Stelle und half bei der Betreuung unseres Sohnes.

Den Paten meiner Frau, Irmgard und Dr. Werner Selbitschka, danke ich sehr für ihr großes Interesse an meiner Arbeit und die mentale Unterstützung durch viele ermunternde Worte und das fortwährende Versenden von Carepaketen, um die notwendige Schreibbereitschaft aufrechtzuerhalten. Ihre Lebenserfahrung schätze ich sehr. Sie hat mich die Dinge oft aus anderen mir sonst womöglich verborgen gebliebenen Perspektiven sehen lassen.

Meiner geliebten Frau Pia danke ich für ihre großartige Unterstützung während der gesamten Promotionszeit. Du bist mein Ruhepol und meine schärfste Kritikerin. Deine Fürsorglichkeit durch das Vorkochen von Essen und Unmengen Süßigkeiten half mir, die Schreibphase zu überstehen. Deine Konferenz-Carepakete kamen nicht nur mir zu Gute, sondern waren auch bei anderen Kollegen sehr beliebt. Deine Liebe war und ist mein größter Antrieb. Ohne dich hätte ich es nicht geschafft!

Abschließend möchte ich mich bei meinen beiden Kindern Oskar und Emmy bedanken. Ihr seid unser größtes Glück. Teile dieser Arbeit wurden bereits in Fachzeitschriften oder als Tagungsbeiträge veröffentlicht:

Beiträge in Fachzeitschriften

Bertleff, B.; Claußnitzer, J.; Korth, W.; Wasserscheid, P.; Jess, A.; Albert, J., "Extraction Coupled Oxidative Desulfurization of Fuels to Sulfate and Water-Soluble Sulfur Compounds Using Polyoxometalate Catalysts and Molecular Oxygen", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Jg. 5, Nr. 5, S. 4100–4118, 2017, DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b00087

Bertleff, B.; Claußnitzer, J.; Korth, W.; Wasserscheid, P.; Jess, A.; Albert, J., "Catalyst Activation and Influence of the Oil Matrix on Extractive Oxidative Desulfurization Using Aqueous Polyoxometalate Solutions and Molecular Oxygen", *Energy & Fuels*, Jg. 32, Nr. 8, S. 8683–8688, 2018, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b01514

Bertleff, B.; Goebel, R.; Claußnitzer, J.; Korth, W.; Skiborowski, M.; Wasserscheid, P.; Jess, A.; Albert, J., "Investigations on Catalyst Stability and Product Isolation in the Extractive Oxidative Desulfurization of Fuels Using Polyoxometalates and Molecular Oxygen", *ChemCatChem*, Jg. 10, Nr. 20, S. 4602–4609, 2018, DOI: 10.1002/cctc.201801081

Claußnitzer, J.; Bertleff, B.; Korth, W.; Albert, J.; Wasserscheid, P.; Jess, A., "Kinetics of Triphase Extractive Oxidative Desulfurization of Benzothiophene with Molecular Oxygen Catalyzed by HPA-5", *Chemical Engineering Technology*, Jg. 43, Nr. 3, S. 465–475, 2020, DOI: 10.1002/ceat.201900448

Beiträge auf Tagungen – Posterbeiträge

Claußnitzer, J.; Korth, W.; Jess, A.; Bertleff, B.; Albert, J.; Wasserscheid, P., "Oxidative Entschwefelung flüssiger Kraftstoffe mit homogenen Polyoxometallat-Katalysatoren", ProcessNet Jahrestagung, Würzburg, 02.05.-04.05.2016

Claußnitzer, J.; Korth, W.; Jess, A.; Bertleff, B.; Albert, J.; Wasserscheid, P., "Oxidative Desulphurization with Polyoxometalate (POM)-Catalysts", DGMK Conference: Catalysis – Novel Aspects in Petrochemistry and Refining, Berlin, 26.09.-28.09.2016, Tagungsbericht 2016-3: *Catalysis – Novel Aspects in Petrochemistry and Refining*, Ernst, S. et al., Hrsg., Hamburg, S. 175–182, ISBN: 978-3-941721-66-1

Claußnitzer, J.; Auer, F.; Korth, W.; Jess, A.; Bertleff, B.; Albert, J.; Wasserscheid, P., "Oxidative Desulphurization with Polyoxometalate (POM)-Catalysts", Dechema Conference: Green Solvents, Kiel, 16.10.-19.10.2016 Claußnitzer, J.; Müllner, S.; Auer, F.; Korth, W.; Jess, A.; Bertleff, B.; Albert, J.; Wasserscheid, P., "Molybdovanadophosphoric heteropolyacid as catalyst for the oxidation of benzothiophene to sulphate in oxidative desulphurization", Dechema Conference: Jahrestagung deutscher Katalytiker, Weimar, 15.03.-17.03.2017

Bertleff, B.; Albert, J.; Wasserscheid, P.; Claußnitzer, J.; Korth, W.; Jess, A., "Use of polyoxometalate catalysts in extraction coupled oxidative desulfurization", Dechema Conference: Jahrestagung deutscher Katalytiker, Weimar, 15.03.-17.03.2017

Claußnitzer, J.; Auer, F.; Korth, W.; Jess, A.; Bertleff, B.; Albert, J.; Wasserscheid, P., $,VO_2^+$ and $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$ as catalytic system for oxidative desulphurisation of benzo-thiophene", International Symposium on Green Chemistry (ISGC), La Rochelle (Frankreich), 16.05.-19.05.2017

Claußnitzer, J.; Wandinger, M.; Korth, W.; Jess, A.; Bertleff, B.; Albert, J.; Wasserscheid, P., "Kinetik der Oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen mit Polyoxometallat Katalysatoren", ProcessNet Jahrestagung, Würzburg, 22.05.-24.05.2017

Claußnitzer, J.; Korth, W.; Jess, A.; Bertleff, B.; Albert, J.; Wasserscheid, P., VO_2^+ and $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$ as catalytic system for oxidative desulphurisation of benzothiophene", DGMK Conference: Petrochemistry and Refining in a Changing Raw Materials Landscape, Dresden, 09.10.-11.10.2017

Claußnitzer, J.; Korth, W.; Jess, A.; Bertleff, B.; Albert, J.; Wasserscheid, P., "Kinetics of the oxidation of benzothiophene to H_2SO_4 with aqueous P-Mo-V-heteropolyacids and VO_2^+ as catalyst and molecular oxygen in biphasic extractive oxidative desulphurization", International Symposium on Chemical Reaction Engineering 2018, Florenz (Italien), 20.05.-23.05.2018

Beiträge auf Tagungen – Vorträge

Bertleff, B.; Albert, J.; Wasserscheid, P.; Claußnitzer, J.; Korth, W.; Jess, A., "Extraction coupled oxidative desulfurization", Dechema Conference: Green Solvents, Kiel, 16.10.-19.10.2016

Claußnitzer, J.; Auer, F.; Müllner, S.; Korth, W.; Jess, A.; Bertleff, B.; Albert, J.; Wasserscheid, P., "Extractive Oxidative Desulphurisation with Polyoxometalate (POM)-Catalysts using Water as Extracting Agent", International Symposium on Green Chemistry (ISGC), La Rochelle (Frankreich), 16.05.-19.05.2017

Inhaltsverzeichnis

In	halts	verzeic	nis		ix
A۱	bkürz	zungen,	Indizes und Syn	nbole	xiii
Sı	ımma	ary			xxi
1	Einl	leitung			1
2	Stand der Forschung			3	
	2.1	Entsch	wefelung fossiler	Energieträger	3
		2.1.1	Folgen von Schv	vefeldioxid für die Umwelt	3
		2.1.2	Schwefelverbind	lungen im Rohöl	12
		2.1.3	Hydrierende En	tschwefelung	13
		2.1.4	Bedeutung von S	Schwefel im industriellen Kontext	19
		2.1.5	Alternative Ents	chwefelungstechnologien	20
			2.1.5.1 Entsch	wefelung mit biologischen Verfahren	20
			2.1.5.2 Entsch	wefelung mit physikalischen Verfahren	21
			2.1.5.3 Entsch	wefelung mit chemischen Verfahren	23
			2.1.5.4 Extrakt	ive oxidative Entschwefelung	27
	2.2	Polyo	ometallate		30
		2.2.1	Definition und A	Aufbau von Polyoxometallaten	30
		2.2.2	Anwendungsgel	piete von Polyoxometallaten	33
		2.2.3	Polyoxometallat	e als Oxidationskatalysatoren	35
		2.2.4	Polyoxometallat	e als Katalysatoren in der oxidativen Entschwe-	
			felung		41
3	Ziel	und U	nfang der Arbeit		47
4	Exp	eriment	elle Methoden u	nd Versuchsauswertung	51
	4.1	Kataly	ische Experimen	te im diskontinuierlichen Reaktor	51
		4.1.1	Versuchsaufbau	für die diskontinuierliche Entschwefelung	51
		4.1.2	Versuchsdurchfi	ihrung (diskontinuierliche Entschwefelung)	53

		4.1.3	Versuch	sauswertung (diskontinuierliche Entschwefelung)	56
			4.1.3.1	Berechnung von Umsatz, Selektivität und Ausbeute	57
			4.1.3.2	Bilanzgüte für Schwefel und Kohlenstoff	58
			4.1.3.3	Experimentell bestimmte Reaktionsrate und Einlaufzeit	60
			4.1.3.4	Modellierung der Reaktionsrate und des Umsatzes	62
	4.2	Ermitt	lung des	Verteilungskoeffizienten K_n	63
	4.3	Bestin	nmung de	es VO ²⁺ -Gehalts in wässrigen Proben	65
5	Vers	suchser	gebnisse	und Diskussion	67
	5.1	Kataly	satorcha	rakterisierung	67
	5.2	Masse	nbilanzei	n für die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen	
		und T	hiophen i	in Isooktan	79
		5.2.1	Massenl	bilanz für die oxidative Entschwefelung von Benzothio-	
			phen .		80
		5.2.2	Massenl	bilanz für die oxidative Entschwefelung von Thiophen .	89
	5.3	Bildur	ng der ak	tiven Katalysatorspezies durch Reduktion und Dissozia-	
		tion vo	on H ₈ [PM	$10_7 V_5^V O_{40}$]	97
		5.3.1	Der Einf	fluss des pH-Werts auf die oxidative Entschwefelung von	
			Benzoth	niophen	98
		5.3.2	Redukti	on von $H_8[PMo_7V_5^vO_{40}]$ – Vanadium (IV) als aktive Ka-	
			talysato	rspezies	102
		5.3.3	Dissozia	ation von $H_8[PMo_7V_5^VO_{40}]$ in wässriger Lösung	108
		5.3.4	Freisetz	ung von Vanadylionen in wässrigen HPA-Lösungen	
			währen	d der ODS	112
		5.3.5	Katalyti	sche Aktivität von Vanadylionen in der ODS	117
		5.3.6	Einfluss	des pH-Werts auf den Anteil von Vanadylionen in wäss-	
			riger Lö	sung	122
		5.3.7	Der Ein	fluss des Oxidationsgrades auf die oxidative Entschwe-	
			felung		128
		5.3.8	Tiefener	ntschwefelung mit teilreduziertem Katalysator	132
	5.4	Kineti	sche Besc	hreibung der oxidativen Entschwefelung von Benzothio-	
		phen i	n Isookta	m	135
		5.4.1	Wässrig	e Phase als Reaktionsphase	136
		5.4.2	Untersu	chungen zum Einfluss des Stofftransports	140
		5.4.3	Beschrei	ibung über einen formalkinetischen Potenzansatz	144
	5.5	Einflu	ss der Pro	odukte auf die oxidative Entschwefelung von Benzothio-	
		phen i	n Isookta	m	153
		5.5.1	Einfluss	von Essigsäure	154
		5.5.2	Einfluss	von Ameisensäure	158

		5.5.3	Einfluss von Sulfoessig- und 2-Sulfobenzoesäure	163			
		5.5.4	Wiederverwendung der Katalysatorphase	167			
		5.5.5	Abschließende Bemerkungen zum Einfluss der Produkte	171			
	5.6	Einflu	ss des organischen Lösemittels auf die oxidative Entschwefelung				
		von B	enzothiophen	172			
		5.6.1	Variation des organischen Lösemittels	172			
		5.6.2	Schwefel- und Kohlenstoffmassenbilanz für die oxidative Ent-				
			schwefelung von Benzothiophen in Tetradekan	175			
		5.6.3	Wässrige Phase als Reaktionsphase für die oxidative Entschwe-				
			felung von Benzothiophen in Tetradekan	180			
		5.6.4	Der Einfluss von Toluol auf die oxidative Entschwefelung von				
			Benzothiophen	181			
	5.7	Entsch	nwefelung von Kraftstoffen und Heizöl	183			
6	Zus	ammen	afassung und Ausblick	190			
Li	teratı	ırverze	ichnis	198			
A	Ergä	inzung	en zum Stand der Forschung (Kapitel 2)	224			
В	Erga	Ergänzungen zu den experimentellen Methoden und zur Versuchsauswer-					
	tung	g (Kapi	tel 4)	227			
	B.1	Besch	reibung der Analysengeräte, Mess- und Auswertemethodik	227			
		B.1.1	Analyse und Auswertung der Gasphase	227			
		B.1.2	Analyse und Auswertung der organischen Phase	230			
		B.1.3	Analyse und Auswertung der wässrigen Phase	234			
		B.1.4	Ermittlung der molaren Massen der Katalysatoren	240			
	B.2	Ergän	zungen zu den experimentellen Methoden	240			
		B.2.1	Bestimmung des Reaktorvolumens	240			
		B.2.2	Dichte und Viskosität organischer Lösemittel und Wasser	241			
		B.2.3	Dampfdruck organischer Lösemittel und Wasser	242			
		B.2.4	Bestimmung der Dichte von Benzin und Dieselöl	243			
		B.2.5	Berechnung der Reynoldszahl <i>Re</i>	243			
	B.3	Verwe	endete Chemikalien	244			
	B.4	Reakt	orsicherheit	245			
C	Ergä	inzung	en zu den Versuchsergebnissen und zur Diskussion (Kapitel 5)	247			
	C.1	Ergän	zungen zur Katalysatorcharakterisierung	247			
		C.1.1	UV/VIS-Spektroskopie von HPA-n	247			
		C.1.2	³¹ P-NMR-Spektroskopie von HPA-n \ldots	251			
		C12	Thermogravimetrische Analyse von HPA-n	254			

C.2	Ergänzungen zur Massenbilanz für die oxidative Entschwefelung von			
	Benzothiophen und Thiophen			
	C.2.1	Ergänzungen zur Massenbilanz für die oxidative Entschwefe-		
		lung von Benzothiophen	258	
	C.2.2	Ergänzungen zur Massenbilanz für die oxidative Entschwefe-		
		lung von Thiophen	263	
C.3	Ergän	zungen zur Bildung der aktiven Katalysatorspezies	267	
C.4	Ergänzungen zum Einfluss der Produkte auf die oxidative Entschwefe-			
	lung von Benzothiophen			
C.5	Ergänzungen zum Einfluss des organischen Lösemittels auf die oxidati-			
	ve Entschwefelung			
C.6	Ergän	zungen zur Entschwefelung von Kraftstoffen und Heizöl	280	
Lebens	Lebenslauf			

Abkürzungen, Indizes und Symbole

Abkürzung	Bedeutung		
4,6-DMDBT	4,6-Dimethyldibenzothiophen		
4,6-DMDBTO ₂	4,6-Dimethyldibenzothiophensulfon		
A ⁻	deprotonierte Säure		
AC	aktivierter Kohlenstoff (activated carbon)		
ADS	adsorptive Entschwefelung (adsorptive desulphurisation)		
AODS	aerobe oxidative Entschwefelung (<i>aerobic oxidative desulphurisation</i>)		
AS	Ameisensäure		
BDS	biologische Entschwefelung (biodesulphurisation)		
[BMIM][BF ₄]	Butylmethylimidazolium Tetrafluoroborat		
BT	Benzothiophen		
BTO	Benzothiophensulfoxid		
BTO ₂	Benzothiophensulfon		
DBT	Dibenzothiophen		
DDS	direkte Entschwefelungsroute (direct desulphurisation)		
DeNO _x	Abscheidung von Stickoxiden, z.B. aus Abgasen		
DF	Filmdicke $d_{\rm f}$ in m		
DTA	differenzielle Thermoanalyse (engl. differential thermal analysis)		
ED	Elektronendichte		
EDRS	energiedispersive Röntgenspektroskopie		
EDS	extraktive Entschwefelung (extractive desulphurisation)		
E-Faktor	Umweltfaktor (environmental factor)		
EODS	extraktive oxidative Entschwefelung (extractive oxidative desul-		
	phurisation)		
EPR	Elektronenspinresonanz (electron paramagnetic resonance)		
ES	Essigsäure		
ET	Elektronentransfer (electron transfer)		
ET-OT	Elektronentransfer-Sauerstofftransfer (electron transfer-oxygen		
	transfer)		
FCC	fluid catalytic cracking		
GC-PFPD	Gaschromatografie mit schwefelsensitivem Detektor (gas chroma-		
	tography with pulsed flame photometric detector)		
GC-WLD	Gaschromatografie mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor		
HA	Säure		
[HBIM][HSO ₄]	Butylimidazoliumhydrogensulfat		
HDN	hydrierende Entstickung (hydrodenitrogenation)		

 Tabelle 1: In dieser Arbeit verwendete Abkürzungen.

Abkürzung	Bedeutung
HDS	hydrierende Entschwefelung (hydrodesulphurisation)
HMIM	1-Hexyl-3-methylimidazolium
HPA	Heteropolyanion (<i>heteropolyanion</i>)
HPA	Heteropolysäure (<i>heteropolyacid</i>)
HYD	indirekte Entschwefelungsroute (hydrogenation desulphurisation)
IC	Ionenchromatografie
ICP-OES	optische Emissionsspektroskopie mit induktiv-gekoppeltem Plas-
	ma (inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
ID	Innendurchmesser (<i>inner diameter</i>) in m
IL	ionische Flüssigkeit (<i>ionic liquid</i>)
IPA	Isopolyanion (isopolyanion)
KW	Kohlenwasserstoff
Μ	Addenda-Atom innerhalb eines Polyoxometallats
MFC	Massendurchflussregler (mass flow controller)
MOF	metallorganisches Gerüst (metal-organic framework)
NO _x	Stickoxide (z. B. NO oder NO ₂)
NTP	Referenzbedingungen (normal temperature and pressure)
OAT	Übertragung von Sauerstoffatomen (oxygen atom transfer)
OD	Außendurchmesser (outer diameter) in m
ODA	Octadecyltrimethylammonium
ODS	oxidative Entschwefelung (oxidative desulphurisation)
OM	Oxidationsmittel
OS	Oxalsäure
PEEK	Polyetheretherketon
PKW	Personenkraftwagen
[PMIM][Cl]	1-Methyl-3-(trimethoxysilylpropyl)-imidazoliumchlorid
POM	Polyoxometallat (<i>polyoxometalate</i>)
Q-Faktor	Gefahrenfaktor
RDS	geschwindigkeitsbestimmender Schritt (rate determining step)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
ROS	reaktive Sauerstoffspezies (<i>reactive oxygen species</i>)
SBS	2-Sulfobenzoesäure
SES	Sulfoessigsäure
SHE	Standard-Wasserstoffelektrode (standard hydrogen electrode)
SILP	supported ionic liquid phase)
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle (solid oxide fuel cell)
TA-Luft	technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft

Abkürzung	Bedeutung
TBA	Tertbutylammonium
VOC	flüchtige organische Verbindung (volatile organic compound)
Х	Heteroatom innerhalb eines Polyoxometallats

 Tabelle 2: In dieser Arbeit verwendete Indizes.

Index	Bedeutung
0	Startzeitpunkt
А	Aktivierung
abs.	absolut
Antek	S-Elementaranalyse (Antekt Elemental Analyzer 9000 NS)
as	asymmetrische Streckschwingung
aq	bezogen auf die wässrige Phase
BT	Benzothiophen
С	Kohlenstoff
Ε	Einlaufphase
EM	Extraktionsmittel
g	Gasphase
gem.	experimentell ermittelt (gemessen)
ges.	gesamt
HPA-5	$H_8[PMo_7V_5O_{40}]$
HPA-n	$H_{3+n}[PMo_{12-n}V_nO_{40}]$
i	Innen
i	Komponente
i	Laufvariable
IC	Ionenchromatografie
ICP-OES	optische Emissionsspektroskopie mit induktiv-gekoppeltem Plas-
	ma
II	Bereich II der Reaktion
III	Bereich III der Reaktion
j	Phase
k	Laufvariable
1	Flüssigphase
LM	Lösemittel
m	Masse
mod.	modelliert
n	normiert

Tabelle 2: (Fortsetzung.)

Index	Bedeutung
n	Nernst
org	bezogen auf die organische Phase
Pore	bezogen auf die Pore
Pyk.	Pyknometer
R	Reaktor
R	Retention
Rührer	Rührerwelle
S	Schwefel
t	Zeit
STP	Standardbedingungen (standard temperature and pressure)
V	Vanadium
VO ²⁺	Vanadylionen

 Tabelle 3: In dieser Arbeit verwendete lateinische Symbole.

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
а	Kalibrationsfaktor für die Ionenchromatografie	-
a _i	Kalibrationsfaktor für Komponente i für die GC-	Vol% $V^{-1} s^{-1}$
	WLD	
Α	Antoine-Parameter	-
Α	Austauschfläche	m ²
Α	Korrelationskoeffizient für die Bestimmung der	$kg m^{-3} K^{-2}$
	Dichte	
A_{i}	Fläche des Peaks von Komponente i im Chromato-	Vs
	gramm	
$A_{\rm m}$	auf die Masse bezogene Oberfläche	$m^2 kg^{-1}$
Ь	Kalibrationsfaktor für die Ionenchromatografie	-
В	Antoine-Parameter	Κ
В	Korrelationskoeffizient für die Bestimmung der	$kg m^{-3} K^{-1}$
	Dichte	
$B_{\rm C}$	Bilanzgüte hinsichtlich Kohlenstoff	-
$B_{\rm S}$	Bilanzgüte hinsichtlich Schwefel	-
c_{i}	(molare) Konzentration von Komponente i	$mol m^{-3}$
c_{i}	Wärmekapazität von Komponente i	$J kg^{-1} K^{-1}$
$c_{i,0}$	(molare) Konzentration von Komponente i zum	$mol m^{-3}$
	Startzeitpunkt	

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
C _{i,aq}	(molare) Konzentration von Komponente i in der wässrigen Phase	mol m ⁻³
Ciorg	(molare) Konzentration von Komponente i in der	$mol m^{-3}$
1,016	organischen Phase	
С	Antoine-Parameter	K
С	Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten	Κ
С	Korrelationskoeffizient für die Bestimmung der	kg m ⁻³
	Dichte	0
d	Durchmesser	m
d_{i}	Innendurchmesser	m
$d_{\rm Pore}$	Porendurchmesser	m
$d_{\rm R\"uhrer}$	Rührerdurchmesser	m
Ε	Energie	J
Ε	Extinktion	-
E_0	Standardpotential gegen die Standard-	V
	Wasserstoffelektrode	
E_{A}	Aktivierungsenergie	J mol ⁻¹
En	normierte Extinktion	-
H_{i}^{cp}	Henry-Konstante für Komponente i bei Temperatur	$\mathrm{mol}\mathrm{m}^{-3}\mathrm{Pa}^{-1}$
$H_{i}^{cp,\vartheta}$	¹ Henry-Konstante für Komponente i bei Referenz-	$mol m^{-3} Pa^{-1}$
1	temperatur T_{t}	
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	(mol m ⁻³) ^{-0,5} Pa ^{-0,5} s ⁻¹
k'	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für eine Reak-	s ⁻¹
	tion (pseudo-) erster Ordnung	
k'_0	Stoßfaktor für eine Reaktion (pseudo-) erster Ord-	s^{-1}
0	nung	
k_0	Stoßfaktor für die ODS von BT	$(\text{mol m}^{-3})^{-0.5} \text{ Pa}^{-0.5} \text{ s}^{-1}$
K _n	Nernstscher Verteilungskoeffizient	-
1	Reaktionsordnung bezüglich Benzothiophen	-
$L_{\mathbf{i}}$	Löslichkeit von Komponente i	kg m ⁻³
т	Reaktionsordnung bezüglich HPA-5	-
m	Reduktionsgrad	-
т	Steigung einer Geraden	-
<i>m</i> _{C,BT,0}	Masse an Kohlenstoff in Benzothiophen zum Start-	kg
	zeitpunkt	
m _{C,i,j}	Masse an Kohlenstoff in Komponente i und Phase j	kg

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
m _i	Masse von Komponente i	kg
$m_{\rm LM}$	Masse an Lösemittel	kg
<i>m</i> _{Probe}	Probenmasse	kg
<i>m</i> _{S,BT,0}	Masse an Schwefel in Benzothiophen zum Startzeit-	kg
	punkt	
m _{S,IC}	Masse an Schwefel, ermittelt über die Ionenchroma-	kg
	tografie	
m _{S,ICP-OES}	Masse an Schwefel, ermittelt über die optische	kg
	Emissionsspektroskopie mit induktiv-gekoppeltem	
	Plasma	
m _{S,i,j}	Masse an Schwefel in Komponente i und Phase j	kg
$M_{ m i}$	Molare Masse von Komponente i	kg mol ⁻¹
п	Rührerdrehzahl	s^{-1}
n	Vanadium Subsitutionsgrad	-
n _i	Stoffmenge von Komponente i	mol
$n_{i,0}$	Stoffmenge von Komponente i zum Startzeitpunkt	mol
р	Druck	Pa
$p_{\rm abs.}$	Absolutdruck	Pa
$p_{\rm ges.}$	Gesamtdruck	Pa
$p_{\rm ges.}$	Gesamtdruck	Pa
p_{i}	Partialdruck von Komponente i	Pa
$p_{\rm STP}$	Referenzdruck	Pa
Р	Leistung	W
pН	pH-Wert	-
9	Reaktionsordnung bezüglich Sauerstoff	-
<u> </u>	Volumenstrom bei Referenzbedingungen	$m^3 s^{-1}$
r _{gem.}	experimentell ermittelte Reaktionsrate	$mol m^{-3} s^{-1}$
r _{ges.}	gesamte Reaktionsrate	$mol m^{-3} s^{-1}$
r _{II,aq}	Anfangsreaktionsrate in Bereich II der Reaktion, be-	$mol m^{-3} s^{-1}$
	zogen auf das Volumen der wässrigen Phase	
r _{II,aq,HPA-5}	Anfangsreaktionsrate in Bereich II der Reaktion, be-	$mol m^{-3} s^{-1} mol^{-1}$
	zogen auf das Volumen der wässrigen Phase sowie	
	die Stoffmenge an Katalysator	
r _{III,aq} ,HPA-5	Anfangsreaktionsrate in Bereich III der Reaktion,	$mol m^{-3} s^{-1} mol^{-1}$
	bezogen auf das Volumen der wässrigen Phase so-	
	wie die Stoffmenge an Katalysator	

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
	Anfangsreaktionsrate in Bereich II der Reaktion be-	$mol m^{-3} s^{-1} mol^{-1}$
[,] п,огд,пРА-5	zogen auf das Volumen der organischen Phase so-	
	wie die Stoffmenge an Katalysator	
l'II ora V	Anfangsreaktionsrate in Bereich II der Reaktion, be-	$mol m^{-3} s^{-1} mol^{-1}$
, 11,01g, v	zogen auf das Volumen der organischen Phase so-	
	wie die Stoffmenge an Vanadium	
ľd	modellierte Reaktionsrate	$mol m^{-3} s^{-1}$
r mod. Porg V	Reaktionsrate, bezogen auf das Volumen der orga-	$mol m^{-3} s^{-1} mol^{-1}$
· 01g, v	nischen Phase sowie die Stoffmenge an Vanadium	
R	allgemeine Gaskonstante	$8.314 \mathrm{Imol}^{-1} \mathrm{K}^{-1}$
Re	Revnoldszahl	-
S _i t	Selektivität bezüglich Komponente i zum Zeitpunkt	-
- 1,1	t	
Sm	spezifische Oberfläche	$m^2 kg^{-1}$
t	y-Achsenabschnitt einer Geraden	-
t	Zeit	S
$t_{\rm E}$	Einlaufzeit	S
t _R	Retentionszeit	S
Т	Temperatur	Κ
Τ̈́	Temperaturrampe, Aufheizrate	$K s^{-1}$
Т	Transmission	-
$T_{\rm R}$	Reaktionstemperatur	Κ
$T_{\rm STP}$	Referenztemperatur	Κ
U	Spannung	V
V	Volumen	m ³
V _{aq}	Volumen der wässrigen Phase	m ³
$V_{\rm g}$	Volumen der Gasphase	m ³
V_{i}	Volumen von Komponente i	m ³
\dot{V}_{i}	Volumenstrom von Komponente i	$m^{3} s^{-1}$
$V_{\rm l}$	Volumen der Flüssigphase	m ³
$V_{\rm LM}$	Lösemittelvolumen	m ³
Vorg	Volumen der organischen Phase	m ³
$V_{\rm R}$	Reaktorvolumen	m ³
w _{C,i,ges.}	Massenanteil von Schwefel einer Komponente i, be-	$kg kg^{-1}$
	zogen auf die Gesamtmasse an Schwefel im Reaktor	1
w_{i}	Massenanteil von Komponente i	kg kg ⁻¹

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
w _{S,Antek}	Massenanteil von Schwefel, ermittelt über die S-	kg kg ⁻¹
	Elementaranalyse (Antek)	
w _{S,aq}	Massenanteil von Schwefel in der wässrigen Phase	kg kg ⁻¹
w _{S,i,ges.}	Massenanteil von Schwefel einer Komponente i, be-	kg kg ⁻¹
	zogen auf die Gesamtmasse an Schwefel im Reaktor	
w _{S,org}	Massenanteil von Schwefel in der organischen Pha-	kg kg ⁻¹
	se	
$x_{\rm VO^{2+}}$	Molenbruch von Vanadium (in Vanadylionen) bezo-	mol mol ⁻¹
	gen auf die Gesamtstoffmenge an Vanadium in der	
	wässrigen Phase	
$X_{i,t}$	Umsatz bezüglich Komponente i zum Zeitpunkt t	-
$Y_{i,t}$	Ausbeute bezüglich Komponente i zum Zeitpunkt t	-

 Tabelle 4: In dieser Arbeit verwendete griechische Symbole.

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
α_{i}	Dissoziationsgrad von Säure i	-
$eta_{ m i}$	Massenkonzentration von Komponente i	$kg m^{-3}$
δ	chemische Verschiebung	ppm
Δ	Differenz	-
ΔH_{298}^{0}	Standardreaktionsenthalpie	J mol ⁻¹
$\Delta_{\rm B} H_{\rm m,i}^0$	Standardbildungsenthalpie von Komponente i	J mol ⁻¹
E	Parameter (kleinstes Fehlerquadrat der Reaktions-	$mol^2 m^{-6} s^{-2}$
	rate)	
η	dynamische Viskosität	$kg m^{-1} s^{-1}$
θ	Temperatur in Grad Celsius	
λ	Wellenlänge	m
$\dot{\lambda}$	Geschwindigkeit (UV/VIS-Messung)	$\mathrm{ms^{-1}}$
ν	Wellenzahl	m^{-1}
$\nu_{\rm as}$	asymmetrische Streckschwingung (Wellenzahl)	m^{-1}
$ ho_{ m i}$	Dichte von Komponente i	$\mathrm{kg}\mathrm{m}^{-3}$
$\phi_{ m i}$	Volumenanteil von Komponente i	$m^{3} m^{-3}$

Summary

Comparison of hydro- and oxidative desulphurisation

In hydrodesulphurisation (HDS), the reaction of alkylated (di)benzothiophenes to hydrogen sulphide (H₂S) takes only place at high reaction temperatures of up to 400 °C and partial pressures of hydrogen up to 200 bar. As a consequence, both the operating and the investment costs of this process increase; thus, fuel prices would be rising. This means that the HDS process is only suitable to a limited extent for the politically required sulphur limits in fuels, which are already very low at 10 ppmw and will probably be further reduced in the future. In addition, sulphur acts as a catalyst poison for modern exhaust gas cleaning catalytic converters such as the DeNO_x storage catalytic converter or for fuel cells. Therefore, the sulphur content in liquid fuels has to be low. Current research has particularly focused on oxidative desulphurisation (ODS). During the ODS, the sulphur compounds are usually oxidised to the corresponding sulphones under mild reaction conditions ($T < 70 \,^{\circ}\text{C}$, $p < 30 \,\text{bar}$). A large number of compounds could be used as oxidising agents. However, hydrogen peroxide (H_2O_2) is the most common used oxidant: H_2O_2 can be stored easily and is environmentally friendly with water as the only by-product. Though, the sulphones obtained usually have to be separated from the reaction medium using organic solvents such as acetonitrile.

Even in times of the energy transition, our society is dependent on fossil primary energy sources and will remain so for the foreseeable future. Although the total gross production of refinery products, such as petrol and diesel, and the energy demand have stagnated in Germany for several years, energy consumption continues to increase worldwide. The petrochemical industry in particular struggles with its image and is regarded as harmful to the environment by the general public. For this reason, it is also important for petrochemical processes, within the context of sustainable chemistry, to reduce waste and to design processes in such a manner that environmental protection requirements are met and emissions are kept low.

Although good results can be achieved with H_2O_2 in the ODS, dioxygen is a cheaper and ubiquitously available oxidising agent. O_2 can be provided either directly via compressed air or as a pure gas by air liquefaction. Hence, keeping the above-mentioned aspects of sustainable chemistry in mind, the use of organic solvents should be avoided as far as possible. In addition, when recovering the extractant with a fractionating column, another thermal separation process with a high energy demand is used. Moreover, an economic use of sulphones is still not in sight.

For this reason, further research into process improvements for oxidative desulphurisation techniques are carried out. The research efforts focus on the economic use of sulphones, the use of various oxidising agents and catalysts as well as new reaction and reactor concepts.

Polyoxometalates as oxidation catalyst in the oxidative desulphurisation

In this thesis, the phosphovanadomolybdo heteropoly acid HPA-5 ($H_8[PMo_7V_5O_{40}]$), a polyoxometalate (POM) catalyst, is used. With such POM-catalysts research is performed at the Chair of Chemical Reaction Engineering (Prof. Dr. Peter Wasserscheid) at the University of Erlangen-Nuremberg (in the group of Jakob Albert, now: Technical University of Hamburg) for oxidative biomass conversion with promising results. Since the catalyst is soluble in H₂O due to its ionic structure, an environmentally friendly, non-toxic and non-flammable solvent is used. With isooctane (2,2,4trimethylpentane), a model oil of the petrol fraction and with benzothiophene (BT) as a sulphur compound, which is chemically inert in the HDS process, a standard experiment ($w_{S,0} = 12\,000$ ppmw, T = 120 °C, $p_{O_2} = 17,5$ bar) was defined. Oxygen was used as the oxidant, so that the reaction system is a three-phase catalysis. Since O₂ was actively transported into the liquid phase via a hollow shaft gas inlet stirrer and the reaction rate of the oxidation of BT is slow, only the mass transfer of BT between the two liquid phases was taken into account in the further course of the work. With temperatures of 120 °C and O₂ partial pressures of 17,5 bar, however, higher reaction temperatures and pressures compared to ODS processes with H₂O₂ as oxidant are necessary for the activation of oxygen.

In addition to HPA-5, Keggin POMs with a lower vanadium content and the general molecular formula $H_{3+n}[PMo_{12-n}V_nO_{40}]$ were synthesised (HPA-n, with n = 1...5) and examined spectroscopically together with the commercially available HPA-0. ³¹P-NMR-spectroscopy measurements have shown that a solution of HPA-5 also contains HPAs with a lower vanadium content. The typical interactions for P–O and Mo–O bonds appear in the IR spectrum, which, however, overlay with the interaction of the V–O bond. Albeit, with UV/VIS spectroscopy, the absorption of the Mo–O bonds in the UV range can be distinguished from the V–O bonds in the UV/VIS range. This allows a qualitative statement about the composition of a HPA solution, since the proportion of the V–O bonds decrease and the proportion of the Mo–O bonds increase with increasing vanadium content. Organic sulphur compounds are converted into hydrogen sulphide by HDS. In the Claus process, H_2S reacts to elemental sulphur. In the double contact process, sulphur is oxidised to sulphuric acid, one of the most important inorganic industrial chemicals. The sulphones formed in the ODS with conventional catalytic systems can also be reduced to H_2S . However, in this case, cost-intensive thermal separation processes such as rectification are necessary to separate the sulphones from the ODS solvent, followed by the reduction of the sulphones to H_2S in a subsequent process step. The biggest advantage of the ODS with HPA-5 as catalyst and oxygen as oxidant is that sulphur-containing compounds like benzothiophene are converted directly into sulphuric acid. As a result, the above-mentioned cost-intensive process steps and therefore investment and operating costs can be saved and waste is reduced.

In order to determine the yield and selectivity with regard to sulphuric acid, a detailed mass balance for the conversion of BT in isooctane was performed; for this purpose all products in the aqueous, organic and gas phase were considered. In the standard experiment sulphuric acid could be obtained with a yield of 50% (based on sulphur in BT at the beginning of the reaction) and a selectivity of 70%. Other sulphur-containing by-products were sulfoacetic acid (SAA) and 2-sulfobenzoic acid (SBA). In addition, it was found that BT was oxidatively polymerised during the reaction. However, the polymer slowly degraded in the course of the reaction. The sulphur mass balance quality was about 90 % based on the sulphur in the beginning of the reaction. The total mass of sulphur in the organic phase was determined by S-elemental analysis, the total mass of sulphur in the aqueous phase was determined with ICP-OES and the mass of sulphuric acid, sulfoacetic acid and 2-sulfobenzoic acid in the aqueous phase was determined with ionchromatography. Formic acid (FA) was the sulphur-free main product of the reaction, which was obtained in concentrations comparable to those of sulphuric acid. Acetic acid (AA) and oxalic acid (OA) could be identified as sulphur-free by-products. No sulphur-containing products were detected in the organic phase; CO₂ was the main product in the gas phase.

In the ODS the reactivity of thiophenic sulphur compounds is usually reversed to that of the HDS process: dibenzothiophene > benzothiophene > thiophene. Therefore, in this thesis the mass balance was also determined for thiophene in order to compare the reactivity of benzothiophene and thiophene. The sulphur mass balance quality for thiophene was nearly as good as for benzothiophene, with comparable product distribution. However, thiophene was found to be more reactive compared to benzothiophene. The higher reactivity of thiophene can be explained with the higher distribution coefficient of thiophene in water/isooctane: the concentration and therefore the reaction rate of thiophene in water was higher than the concentration of benzothiophene in water.

Formation of the active catalyst species by reduction and dissociation of HPA-5

The discontinuous experiments showed that the reaction can be divided into three parts: range I is the induction period (time t_E) which, depending on the catalyst batch and conditions chosen, is characterised by a small reaction rate and can take up to 80 min. After the induction period t_E , range II follows with the highest reaction rate, before the reaction rate drops again in range III, because the catalyst is deactivated. Even though t_E is not relevant for a continuous operation in technical reactors, important findings about the active catalyst species, summarised in the following, could be obtained from t_E .

The catalytically active catalyst species forms during the induction period. The time required for this formation process depends on the pH-value of the aqueous solution. The pH changed during the investigated reaction time due to the accumulation of the above mentioned acidic products from 2 to 1. By varying the initial pH values it could be shown that in the pH value range 1.25 < pH < 2 the induction period was constant within and increasing outside of this interval. However, only a pH-value less than 1.25 had a negative effect on the reaction rate. The induction period of the catalyst could be reduced drastically by adding oxalic acid. This allows the conclusion that partially reduced HPA-5 (V^{IV}) is the active catalyst species of the reaction. In the beginning, this active species is only formed by reaction with benzothiophene; in turn the catalyst is reduced. This reaction is the rate-determining step. The reduced catalyst ultimately binds oxygen from the gas phase. The resulting peroxo species can subsequently transfer O₂ to a further substrate and the catalytic cycle starts again. In the initial phase (range I) of the reaction, the continuous formation of water-soluble intermediates and products steadily increased the proportion of reduced catalyst. Oxalic acid is oxidatively degraded and acts auto-catalytically. In addition, it turned out that molybdenum does not catalyse the reaction. Furthermore, at least two vanadium atoms are required within the POM structure in order to form the peroxo species and therefore, HPA-1 is inactive in the ODS reaction.

Studies show that HPA-5 dissociates in diluted aqueous solutions into HPA-n with a lower vanadium content and pervanadyl ions (VO_2^+) . The dissociation could be confirmed by means of UV/VIS spectroscopy. Moreover, it was shown that BT is oxidised and VO_2^+ ions are reduced to vanadyl ions (VO^{2+}) when using sulphuric or nitric acid solutions and pervanadyl ions as catalytic system. However, even after 65 h the conversion was only about 20%. Vanadyl ions show characteristic absorption the UV/VIS spectrum. The concentration of vanadyl ions in solution could be determined in the presence of the POMs by UV/VIS-differential spectrometry. Under standard conditions in the range II (maximum reaction rate), the proportion of VO^{2+} -ions was approximately 30% based on the total amount of vanadium. Therefore, the redox pair

(vanadyl/pervanadyl) also contributes to the overall reaction rate of the standard experiment. Vanadyl ions are reoxidised only by HPA, since the reoxidation of VO²⁺ by oxygen is slow. This could be confirmed experimentally: In an experiment with a low concentration of HPA-1, reduced by a factor of 100 compared to the standard experiment, and a vanadyl ion concentration that corresponds to the vanadium content of HPA-4 under standard conditions, a conversion of 16 % could be measured after 22,5 h. Although HPAs with a higher vanadium content also form from vanadyl ions and HPA-1, this cannot be the reason for the achieved conversion. Assuming that the HPA-1/vanadyl mixture forms an average of HPA-3, the experiment was repeated with a HPA-3 concentration also reduced by a factor of 100 compared to the standard experiment and no conversion was achieved, proving that the catalytic activity indeed comes from the interaction of HPA-1 and vanadyl ions.

It was found that the proportion of vanadyl ions in solution increases with decreasing initial pH value of the aqueous phase. Hence, the oxidation of vanadyl ions at pH values < 1.25 is significantly slower than in the range from 1.25 to 2. In addition to the accumulation of the products in the aqueous phase, this is responsible for the loss of activity of the catalyst.

Experiments in a nitrogen atmosphere show that oxygen is necessary for the oxidation of benzothiophene. Oxygen from the HPA structure is not used for the oxidation reaction. However, excessive oxygen partial pressures can lead to overoxidation of the catalyst with a corresponding loss of activity and significantly longer induction periods. In the standard experiment ($p_{O_2} = 17,5$ bar), this effect is negligible, because of the high concentration of benzothiophen, products and intermediates in the aqueous phase, which partly reduce HPA-5. Therefore, in deep desulphurisation with $w_{BT} = 100$ ppmw, a surplus of oxalic acid is necessary to reduce the catalyst. The low sulfur concentration means that there is not enough educt and consequently oxalic acid formed in the course of the reaction to partially reduce HPA-5. The proportion of free vanadyl ions in that experiment is correspondingly lower compared to the standard experiment. It was shown, however, that a deep desulphurisation is possible.

The results lead to the conclusion that the proportion of vanadyl ions in solution is dependent on the concentration of oxalic acid, the pH value, the oxygen partial pressure, the BT and HPA-5 concentration:

$$x_{VO^{2+}} = f(c_{OA}, pH, p_{O_2}, c_{BT}, c_{HPA-5})$$

Kinetic modelling and influence of the reaction products and organic solvent

The kinetics of the oxidative desulphurisation of benzothiophene in isooctane, HPA-5 as a catalyst and oxygen as an oxidant has also been studied in detail. The aqueous phase was determined as the reaction phase by a volume variation (variation of the ra-

tio $V_{\text{org}} / V_{\text{aq}}$). By varying the reaction temperature and the stirring speed, mass transport limitations could be excluded under the selected conditions. The activation energy was determined to be 90 kJ mol⁻¹. The experimental data were modeled using a simple power law approach; for range II, the maximum reaction rate is in good agreement with the experimental data. However, at conversions higher than 50 % the model deviates noticeably. The low pH value and the overoxidation of the catalyst by oxygen from the gas phase are responsible for these findings. Furthermore, formic acid and, to a lesser extent, acetic acid reduce the reaction rate and extend the induction period. This can be explained with the interaction of the catalyst is no longer able to activate oxygen by forming a peroxy species. However, the negative effect can be weakened by adding oxalic acid, showing that this deactivation is reversible. In order to implement the developed reaction system successfully in a technical process, a separation of the reaction products is necessary.

The recycling of the catalyst solution is associated with a rather strong reduction of the catalyst activity, which is shown by a decrease in the reaction rate in range II. The conversion decreases from 80 % to 30 % after the third usage of the catalyst solution. Since the reaction products, with exception of oxalic acid, have an inhibiting effect on the catalyst, their total concentration in the catalyst solution, when used the second and third time, was so high that even the addition of oxalic acid could no longer restore the activity of the catalyst. As a result, separation of the products is essential for continuous desulphurisation.

Tetradecane was used to simulate the desulphurisation of diesel oil. The reaction rates were significantly higher compared to the reaction in isooctane. After 22 h, BT-conversions > 95 % could be achieved. Product analysis showed the same product distribution as for the reaction in isooctane. Hence, the mechanism of the reaction is independent of the organic matrix. In addition, after a volume variation (V_{org} / V_{aq}), the aqueous phase could be identified again as the reaction phase for range II. The reaction rates for the variation of the solvents correlate with the increasing partition coefficient of BT in water/solvent: hexadecane > tetradecane > dodecane > isooctane. The increased reaction rate for tetradecane compared to isooctane can be attributed to an increased concentration of benzothiophene in the aqueous phase. However, small amounts of HPA-5 could also be detected in tetradecane. Therefore, the conversion, especially in range III, has to be explained by a reaction in the aqueous and organic phase.

Since petrol contains up to 30 % of aromatic compounds, the desulphurisation in toluene as a solvent was examined. After 6 h no conversion could be measured. However, the catalyst was not deactivated permanently, but rather inhibited by toluene. After changing the organic solvent, conversions comparable to the results of the standard experiment were measured during the subsequent desulphurisation of benzothiophene in isooctane. However, the loss of activity cannot be explained by the distribution coefficient alone. Aromatic compounds seem to interact with the catalyst HPA-5, but the influence of aromatics still needs to be analysed further.

Finally, commercially available fuels (diesel oil and petrol with an ethanol content of 10 Vol.-%, E10) were sulphurised with benzothiophene and then the ODS was carried out with HPA-5 as the catalyst and oxygen as the oxidant. After 22 h a conversion of only 7% was achieved in case of petrol. This is mainly due to the high content of aromatic compounds in petrol. In addition, ethanol in E10 was oxidatively degraded to formic acid, acetic acid and CO₂. For diesel oil, however, good desulphurisation results could be achieved (60% after 22 h). Furthermore, pre-desulphurised fuel oil ($w_{S,0} = 1200 \text{ ppmw}$) was desulphurised with a conversion of 45% ($w_{S,22h} = 680 \text{ ppmw}$) after 22 h and a fuel oil to water ratio of 1:5. An analysis of the fuel oil before and during the reaction revealed that especially alkylated benzothiophenes were oxidised, whereas the alkylated dibenzothiophenes showed only a low reactivity under the chosen conditions.

Since thiophenic sulfur compounds mainly accumulate in petroleum fractions with a higher boiling point, i.e. the diesel oil or fuel oil fraction, the ODS with HPA-5 as the catalyst and oxygen as the oxidant is suitable also for desulphurising diesel oil fractions.

Outlook

In this thesis it was shown that oxidative desulphurisation with phosphovanadomolybdate heteropolyacids as catalysts and oxygen as the oxidant is a promising alternative to conventional ODS systems. There is still a long way to go before a technical process can be implemented into a refinery plant. Therefore, advantages of the presented system have to be utilised and disadvantages have to be compensated through intensive research efforts.

The reduced catalyst, which also dissociates in aqueous solution, was identified as the active species. Some influencing factors on the dissociation have already been investigated in this thesis. However, a systematic investigation of the individual contributions (see $x_{VO^{2+}} = f(...)$ above) to the proportion of free vanadyl ions is still pending. With the generated data, the kinetic model could possibly be extended to include the induction period and the loss of activity due to interactions between the active catalyst species and the reaction products. In addition, the desulphurisation of dibenzothiophene and dibenzothiophene derivatives should be another target. Since the partition coefficient for DBT in water/organic solvent is much smaller than that of BT, a modification of the catalyst by increasing the hydrophobicity would be useful. It would

be conceivable to introduce imidazolium-based POM-ILs, which enclose the organic phase, including DBT, in micelles and thereby increase the reaction rate. In order to improve the desulphurisation of petrol, the influence of aromatic compounds on the catalyst needs to be investigated further. To set up and operate a continuous system, it is also necessary to separate the products using membrane processes. Preliminary tests with nanomembranes showed promising results. Moreover, tracking the proportion of VO²⁺ in the aqueous phase by using online UV/VIS spectroscopy is advisable. This allows a permanent monitoring of the optimal working range of the catalyst. Since the use of oxygen in refineries at 20 bar and 120 °C raises safety concerns, the aqueous phase should be pre-saturated with oxygen so that no oxygen gas is present at any point in the oxidation reactor.

Kapitel 1

Einleitung

Die moderne Industriegesellschaft ist nach wie vor in hohem Maße von der Nutzung fossiler Primärenergieträger wie Erdöl, Erdgas und Kohle abhängig, wenngleich der Anteil aus regenerativen Quellen in den letzten zehn Jahren stetig zugenommen hat [1, S. 10]. Der Primärenergiebedarf in Deutschland stagniert mit 14 EJ seit den 1990er Jahren auf hohem Niveau und wird Schätzungen zur Folge bis zum Jahr 2050 sogar sinken [2, S. 52]. Da jedoch der Energiebedarf weltweit nach wie vor ungebrochen steigt [1, S. 10], bedingt dies entsprechend eine Erhöhung der jährlichen Fördermenge von Erdöl [1, S. 23], Erdgas [1, S. 38] und Kohle [1, S. 48]. Da fossile Primärenergieträger aufgrund ihres Entstehungsprozesses organisch gebundenen Schwefel enthalten, ist deren Nutzung z.B. in Verbrennungsmotoren mit einer beträchtlichen Schwefeldioxid-Emission und daher mit gravierenden Folgen für die Umwelt verbunden [3, S. 455 ff.]. Aus diesem Grund wurde in den vergangenen Jahrzehnten der zulässige Schwefelgehalt in flüssigen Kraftstoffen innerhalb der Europäischen Union sukzessive auf 10 ppmw reduziert [4]. Zudem muss damit gerechnet werden, dass die Grenzwerte in Zukunft weiter sinken, da Schwefel beispielsweise die Leistungsfähigkeit von DeNO_x-Speicherkatalysatoren, die zur Reduktion der NO_x-Emissionen eingesetzt werden, beeinträchtigt.

Um die geforderten Schwefelgrenzwerte für Kraftstoffe einhalten zu können, hat sich für Erdöl die hydrierende Entschwefelung in der Raffinerietechnik etabliert. Allerdings werden aromatische Schwefelverbindungen wie Thiophen, Benzothiophene und Dibenzothiophene nur bei hohen Wasserstoffdrücken und Temperaturen umgesetzt, was die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens beeinträchtigt sowie zur unerwünschten Hydrierung von Olefinen und damit einer Verringerung der Oktanzahl führt. Das Reaktionsprodukt Schwefelwasserstoff wird anschließend in weiteren Prozessschritten in Schwefel und schließlich Schwefelsäure, einem der wichtigsten anorganischen Massenprodukte, umgesetzt. Zudem konkurriert dieses Verfahren mit der Nutzung von Wasserstoff als Energieträger, beispielsweise in Brennstoffzellen [2, S. 384 ff.]. Aus diesem Grund wird seit vielen Jahren nach Alternativen zur hydrierenden Entschwefelung gesucht. Neben rein physikalischen Verfahren wie der Extraktion haben sich die weltweiten Forschungsbemühungen vor allem auf die oxidative Entschwefelung konzentriert. Hierbei werden Schwefelverbindungen zu den entsprechenden Sulfonen oxidiert und anschließend mit organischen Lösemitteln, wie beispielsweise Acetonitril, abgetrennt. Eine wirtschaftliche Nutzung der Sulfone ist jedoch nicht in Sicht oder bei deren Umwandlung in andere Produkte mit weiteren Verfahren verbunden.

Bei der Entwicklung neuer und moderner technischer Verfahren ist das Thema Nachhaltigkeit zu einem festen Bestandteil geworden. Nach den zwölf Prinzipien der grünen Chemie von Anastas und Warner [5, S. 30] ist dabei die Vermeidung von Abfällen ein wichtiger Bestandteil, wobei zur Beurteilung hinsichtlich der Abfallproduktion der E-Faktor herangezogen wird [6]. Dieser ist als Verhältnis aus der Masse der Abfallprodukte zur Masse des gewünschten Produkts definiert. Ein anderer Punkt ist die Verwendung sicherer und umweltverträglicher Lösemittel. Sheldon führte aus diesem Grund den Gefahrenfaktor Q ein, der neben der Menge auch die Toxizität des Abfalls bewertet. In der oxidativen Entschwefelung wird durch die Reextraktion mit organischen Lösemitteln jedoch der E- und Q-Faktor erheblich verschlechtert.

Nach Sheldon stellt Wasser ein ideales Lösemittel dar: Es ist ungiftig, nicht brennbar und birgt keine Umweltrisiken. Darüber hinaus ist die Aufbereitung von Wasser gut untersucht [7, S. 1]. Aus diesem Grund sind bereits zahlreiche Konzepte zur Verwendung von Wasser als Lösemittel für organische Synthesen veröffentlicht worden [8, S. 27 ff.]. Das Konzept der Zweiphasenkatalyse vereint mit hohen Selektivitäten und Aktivitäten bei niedrigen Reaktionstemperaturen und einer guten Abtrennung des Katalysators bzw. Produktes die Vorteile der homogenen und heterogenen Katalyse, jedoch ist die Löslichkeit von organischen Verbindungen in der wässrigen Phase häufig gering. Hierdurch können sich geringe Reaktionsraten ergeben [9, S. 737 ff.].

Polyoxometallate sind wichtige Oxidationskatalysatoren, deren katalytische Eigenschaften beispielsweise durch Wahl der sie aufbauenden Elemente verändert werden können. Es stellte sich in Voruntersuchungen heraus, dass die Heteropolysäure $H_8[PMo_7V_5O_{40}]$ Benzothiophen hauptsächlich zu Schwefelsäure oxidiert. Bei der Entschwefelung von Kraftstoffen ist das eigentliche Produkt die entschwefelte Ölphase. Durch Verwendung von Wasser als Lösemittel ergibt sich ein zweiphasiges System. Das Produkt Schwefelsäure findet sich nach der Reaktion in der wässrigen Phase wieder, sodass die bisher genannten Vorteile verbunden bzw. die Nachteile der anderen Verfahren umgangen werden können. Mit Sauerstoff wird zudem ein nachhaltiges und vor allem billiges Oxidationsmittel verwendet, dass bei der richtigen Wahl der Reaktionsbedingungen auch in Verbindung mit der Ölphase unbedenklich ist.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, das neuartige Katalysatorkonzept zur oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen in 2,2,4-Trimethylpentan (Isooktan) als Modellöl reaktionstechnisch zu charakterisieren und abschließend an Realölen zu testen.

Kapitel 2

Stand der Forschung

2.1 Entschwefelung fossiler Energieträger

In den 1980er-Jahren konnten WissenschaftlerInnen einen Zusammenhang zwischen saurem Regen und Schwefeldioxid-Emissionen, die bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen wie Kohle oder Benzin- und Dieselkraftstoffen entstehen, herstellen. Die Politik reagierte hierauf mit der Einführung von entsprechenden Grenzwerten, um eben diese Emissionen zu vermindern und die negativen Folgen für Mensch und Natur zumindest abzumildern (Abschnitt 2.1.1). Der Benchmark-Prozess für Entschwefelungstechnologien ist die hydrierende Entschwefelung (Abschnitt 2.1.3). Bei diesem Verfahren werden die im Erdöl vorkommenden organischen Schwefelverbindungen (Abschnitt 2.1.2) zu Schwefelwasserstoff unter Verbrauch von Wasserstoff reduziert und i.d.R. in einem nachgeschalteten Claus-Prozess zu elementarem Schwefel oxidiert. Da Schwefel ein für die chemische Industrie wichtiger Rohstoff ist, wird seine Bedeutung in Abschnitt 2.1.4 näher beleuchtet. Der Großteil des elementaren Schwefels wird im Doppelkontaktverfahren zu Schwefelsäure, einem der wichtigsten anorganischen Massenprodukte, oxidiert. Die immer strenger werdenden Grenzwerte bzw. neue Abgastechnologien zur Vermeidung von Stickoxiden führten und führen zur Entwicklung neuer Entschwefelungstechnologien (Abschnitt 2.1.5), deren kommerzieller Einsatz jedoch nach wie vor auf sich warten lässt.

2.1.1 Folgen von Schwefeldioxid für die Umwelt

In den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts trat vor allem in europäischen und nordamerikanischen Wäldern ein beträchtliches Waldsterben auf. Dabei handelte es sich jedoch nicht um ein neuartiges Phänomen. In den letzten 180 Jahren berichteten WissenschaftlerInnen und FörsterInnen immer wieder, dass bestimmte Baumarten, teils in nur regional begrenzten Gebieten, aber auch bis hin zu ganzen Wäldern, Schaden nahmen oder abstarben. Hier konnten die Ursachen nicht immer eindeutig geklärt werden: Ursachen können trockene Jahre, kalte Winter, ungewöhnliche Temperaturschwankungen oder Kalamitäten durch Insektenbefall sein. Die komplexe ökologische Struktur eines Waldes in Kombination mit der Vielzahl an Schadfaktoren, die in Verbindung auftreten oder gar ursächlich verknüpft sein können, machten eine Vorhersage und Bekämpfung und damit eine Eindämmung des Waldsterbens schwierig. Allerdings unterscheidet sich das Baumsterben der 1980er Jahre in entscheidenden Punkten von kulturhistorisch erwähnten Ereignissen: Es trat großräumiger auf, mehrere Baumarten waren betroffen und die Schadensverteilung war in erheblichem Maße ungeordnet. Dies äußerte sich beispielsweise in ungewöhnlichen, individuellen Erkrankungszuständen mit gesunden und todkranken bis völlig abgestorben Bäumen innerhalb des gleichen Baumbestandes [10, S. 14].

Die Folge war eine kontroverse, oft emotional geführte Debatte über die Ursachen und vor allen Dingen über zu treffende Gegenmaßnahmen, der sich die Regierungen von Helmut Schmidt (SPD) und später von Helmut Kohl (CDU) gegenüber sahen.

In den großangelegten Studien zu diesem Thema stellten WissenschaftlerInnen einen Zusammenhang zwischen dem Waldsterben und den bei Verbrennungsprozessen freiwerdenden Abgasen wie Schwefeldioxid (SO₂) oder Stickoxiden (NO_x) fest. SO₂ entsteht dabei bei der Nutzung von schwefelhaltigen Brennstoffen (z. B. Erdgas, Erdöl, Kohle, aber auch Holz) als Primärenergieträger. Ist die Verbrennung vollständig, entstehen als Reaktionsprodukte Kohlenstoffdioxid (CO₂), Schwefeldioxid (SO₂) und Wasser [11, S. 444]. Da Verbrennungsprozesse i. d. R. unvollständig ablaufen, entstehen zusätzlich noch Kohlenmonoxid (CO) sowie andere flüchtige organische Verbindungen (engl. *volatile organic compounds*, kurz VOC).

 SO_2 tritt durch die Stomata in die Pflanzenzelle ein, schädigt dort den Aminosäurestoffwechsel und damit die Eiweißsynthese der Pflanze. Die Folge ist eine verminderte photosynthetische Leistung und ein reduzierter Chlorophyllgehalt der Blätter. Eine sichtbare Folge war daher, dass sowohl Nadel- als auch Laubbäume vergilbten.

Schwefeldioxid reagiert mit atmosphärischem oder zellulärem Wasser zu schwefliger Säure (H₂SO₃, vgl. Reaktionsgl. (R 2.1)). Durch eine vorherige Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid (SO₃) entsteht mithilfe von atmosphärischem Ozon (O₃, Reaktionsgl. (R 2.2)) als Oxidationsmittel Schwefelsäure (H₂SO₄, Reaktionsgl. (R 2.3)). Schweflige Säure kann aber auch direkt mithilfe von atmosphärischem Sauerstoff in wässriger Phase zu Schwefelsäure oxidiert werden. H₂SO₄ ist zwar im Vergleich zu schwefliger Säure physiologisch weniger bedenklich, weist dafür jedoch die größere Säurestärke auf. Die schweflige Säure und Schwefelsäure gelangen als Niederschlag in den Erdboden und sorgen dort für eine Versauerung des Bodens. Stickstoffdioxid (NO₂, Reaktionsgl. (R 2.4)) wird in analoger Weise in salpetrige Säure bzw. Salpetersäure umgewandelt und gelangt in die Pflanze, respektive den Erdboden [12, S. 87–89].

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$$
 (R2.1)

$$SO_2 + O_3 \longrightarrow SO_3 + O_2$$
 (R 2.2)

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$
 (R 2.3)

$$2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$$
 (R2.4)

Materna zeigte, dass der physiologische Einfluss von Schwefeldioxid unweit größer ist als derjenige von Stickoxiden. Allerdings lassen sich synergetische Effekte zwischen SO_2 und NO_x , sowohl positiver als auch negativer Natur, nicht ausschließen [13]. Dies erschwerte zusätzlich die Forschungsarbeit, da sich Beiträge einzelner Klimagase schwer identifizieren lassen.

Natürlicher Boden kann die Versauerung für eine gewisse Zeit, beispielsweise über im Boden enthaltenes Calciumcarbonat (CaCO₃, Kalk), abpuffern. Das entstehende Calciumsulfat (vgl. Reaktionsgl. (R 2.5)) ist mit $L_{CaSO_4} = 2,4 \text{ g L}^{-1}$ [14] im Vergleich zu CaCO₃ mit $L_{CaCO_3} = 14 \text{ mg L}^{-1}$ [15] wesentlich besser in Wasser löslich. Die Sulfat-Ionen werden somit letztlich über das Grundwasser ausgetragen.

$$H_2SO_4 + CaCO_3 \longrightarrow CaSO_4 + H_2CO_3$$
 (R2.5)

Die mittelstarke Kohlensäure (H_2CO_3) zerfällt anschließend in CO_2 und Wasser und kann damit den Boden nicht versauern. Zudem wirkt das System (Reaktionsgl. (R 2.6)) als sog. Carbonatpuffer [16, S. 906].

$$CO_2 + H_2O \Longrightarrow H_2CO_3 \Longrightarrow HCO_3^- + H^+$$
 (R2.6)

Ist die Pufferwirkung des Bodens erschöpft, kommt es zunehmend zu einer Versauerung mit der Folge, dass auch der pH-Wert von umliegenden Gewässern sinkt [12, S. 90].

Neben den dramatischen Folgen für die Flora gibt es jedoch auch schwerwiegende Folgen für die Fauna und damit auch den Menschen selbst. Zahlreiche Studien haben mittlerweile belegt, dass die Exposition gegenüber Schwefeldioxid zu kardiovaskulären Krankheiten führt [17] und sowohl die Morbidität als auch die Mortalität kardiorespiratorischer Krankheiten erhöht [18, 19]. Bei SO₂-Massenanteilen größer 20 ppmw kommt es bereits zu Irritationen von Augen, Nase, Rachen und Luftröhre, die wiederum zu tränenden Augen, Würgereizen, Keuchhusten sowie Schnupfen führen können [20, S. 83]. Luftverunreinigungen haben darüber hinaus einen negativen Einfluss auf ungeborene Kinder. Guo et al. untersuchten den Zusammenhang zwischen Luftverunreinigungen (CO₂, NO_x und CO) und der Anzahl an Frühgeburten im Perlflussdelta (China) und konnten einen statistisch signifikanten Zusammenhang nachweisen [21]. Die Bundesregierung begegnete dem Waldsterben mit einer Reihe von Maßnahmen [22]. So wurde die technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft) im Jahre 1983 grundlegend geändert bzw. erweitert und Grenzwerte für Luftschadstoffe eingeführt [23]. Gleichzeitig war man sich der Tatsache bewusst, dass vor allem veraltete Feuerungsanlagen in beträchtlichem Umfang an den Emissionen beteiligt waren. Daher wurden Regelungen für die Stilllegung bzw. Nachrüstung solcher Anlagen getroffen. Überdies setzte die Bundesregierung auf den europäischen Dialog, da der Großteil der in Deutschland nachweisbaren Menge an SO₂ aus dem benachbarten Ausland stammte [22]. Entstanden ist die TA-Luft bereits in den 1960er-Jahren, da man schon in den Nachkriegsjahren damit begann, sich mit umweltpolitischen Fragen auseinanderzusetzen. Luftverunreinigungen wie Schwefeldioxid und Stickoxide waren zudem bekannt. Es wurde jedoch die Auffassung vertreten, dass die emittierten Stoffe nur gut genug in der Luft verteilt werden müssten, um einen ausreichenden Schutz zu gewährleisten. Dies mündete in immer höheren Schornsteinen [12, S. 123] und brachte selbstverständlich nicht den gewünschten Erfolg, da sich die Schadstoffe hierdurch zwar gut verteilten, jedoch letztlich weiterhin in der Luft akkumulierten.

In einer kritischen Auseinandersetzung mit den aus der Zerstörung der Umwelt resultierenden umweltpolitischen Maßnahmen der Bundesregierung im Jahr 1983 bemerkte der Volkswirt und ehemaliger Präsident der Technischen Universität Berlin, Hans-Jürgen Ewers, dass eben diese scheitern müssen [24]. Die Annahme der Existenz von Unschädlichkeitsschwellen, also der Glaube an Grenzwerte, deren Einhaltung der Natur keinen Schaden zuführen würden, hielt er für falsch. Weiterhin bejahte er die Vereinbarkeit von volkswirtschaftlichem Wachstum und Umweltschutz. Eine Thematik, die auch heute noch Aktualität genießt: Im Sondergutachten des Sachverständigenrats für Umweltfragen von 2015 [25, S. 24] wird nach wie vor bemängelt, dass der Umwelt- und Naturschutz zu häufig den wirtschaftlichen Interessen der Verursacher untergeordnet wird. Ewers [24] ging hier noch einen Schritt weiter, indem er das ganze System des Verursacherprinzips, einem Grundpfeiler der deutschen Umweltpolitik, in diesem Zusammenhang in Frage stellte. Schon der statistische Schädigungsnachweis zum Thema Waldsterben bereitet Schwierigkeiten (s. o.), sodass der Anteil einzelner Verursacher nur schwerlich ermittelbar ist. Dies ist mit der kumulativen Natur der Schadstoffproblematik zu erklären, da Schadbilder in Ökosystemen i. d. R. erst Jahre bis Jahrzehnte später auftreten können.

Die Experten waren und sind sich jedoch einig: Die SO₂-Emissionen müssen soweit wie möglich reduziert werden. Da unsere Gesellschaft auf fossile Energieträger angewiesen ist und dies auch in den nächsten Jahrzehnten sein wird, müssen die Schwefeldioxid-Emissionen aus Verbrennungsprozessen vermindert werden. Abbildung 2.1 zeigt die Bruttoraffinerieerzeugung der Bundesrepublik Deutschland für die Jahre 1995 bis 2019, aufgeteilt nach Kraftstoff- bzw. Heizölart.



Abbildung 2.1: Bruttoraffinerieerzeugung der Bundesrepublik Deutschland für die Jahre 1995 bis 2019 mit entsprechendem Massenanteil w_i von Otto- und Dieselkraftstoff sowie leichtem und schwerem Heizöl [26].

Die Bruttoraffinerieerzeugung war mit etwa 115 Mio. t jährlicher Produktion bis etwa 2008 konstant. Im Jahr 2008 sank die Bruttoraffinerieerzeugung über mehrere Jahre hinweg auf etwa 100 Mio. t und ist seitdem erneut nahezu konstant. Der Grund für den Rückgang ist zum Teil auf die Schließung von Raffinerien, wie der Raffinerie in Wilhelmshaven im Jahre 2010, zurückzuführen [27]. Dieselkraftstoff hat hierbei in den letzten Jahren weiter an Bedeutung gewonnen. Die Anmeldezahlen für Diesel-PKW wachsen seit 1970 stetig an, sodass mittlerweile jeder dritte PKW von einem Dieselmotor angetrieben wird (vgl. Anhang A, Abb. A.1). Erst der Dieselskandal wird den Bedarf an Dieselöl vermindern, da Neuzulassungen von Fahrzeugen mit dieser Antriebsart stagnieren bzw. in den kommenden Jahren vermutlich abnehmen werden, wie aktuelle Anmeldezahlen belegen (vgl. Abb. A.1). Der Bedarf an Ottokraftstoff stagniert auf hohem Niveau, während der an leichtem und schwerem Heizöl aufgrund der Energiewende und den damit einhergehenden alternativen Energiequellen, die all-

mählich fossile Energieträger ersetzen, in den vergangenen Jahren kontinuierlich abgenommen hat (vgl. Abb. 2.1). Der Massenanteil w_i an Dieselöl, Benzin und Heizöl (leicht und schwer) an der gesamten Raffinerieerzeugung betrug im Jahr 2019 dennoch 65 %, sodass gegenüber 1995 nur ein Rückgang von 4 % zu verzeichnen ist. Wenngleich die Elektromobilität massiv durch von der Politik geförderte Maßnahmen an Bedeutung gewinnt, bleiben die Anmeldezahlen für Elektrofahrzeuge aktuell weit hinter denen für PKW mit Verbrennungsmotoren zurück (vgl. Abb. A.1). Daher büßen Entschwefelungstechnologien zum jetzigen Zeitpunkt an Aktualität nichts ein.

Mitte der 90er-Jahre und damit erst 15 Jahre nach Bekanntwerden des Zusammenhangs von Schwefelemissionen und deren ökologischen Folgen konnte sich das Europäische Parlament dazu durchringen, Schwefelgrenzwerte für Brennstoffe (zunächst für Dieselöl und Benzin) drastisch zu senken [28, S. 624].



Abbildung 2.2: (A) Schwefeldioxid-Emission des (Straßen-)Verkehrs von 1990 bis 2018 [29]. Die Emissionen aus Verbrennungsprozessen von Brennstoffen aus dem Bereich Verkehr umschließen dabei inländische Flüge, Straßen- und Schienenverkehr, nationalen Schiffsverkehr sowie Erdgaskompressoren. (B) Zulässige Schwefelgrenzwerte der Europäischen Union (EU) für den entsprechenden Zeitraum [4, 30, 31].

Abbildung 2.2 (B) zeigt die fortwährende Verschärfung des zulässigen Schwefelgehalts in Dieselöl und Benzin. Seit der letzten Anpassung im Jahr 2009 gelten EU-weit 10 ppmw als Höchstgrenze sowohl für Dieselöl als auch für Benzin. Diese stringente Verschärfung der Grenzwerte zeigte ihre erhoffte Wirkung. Von 1990 bis 2018 konnten die durch den Verkehr¹ verursachten SO₂-Emissionen von 105,2 kt auf 2,2 kt und damit

¹ Emissionen aus dem Brennstoffeinsatz in inländischem Flug-, Straßen- und Schienenverkehr sowie nationalem Schiffsverkehr und Erdgaskompressoren.
um 98 % gesenkt werden. Der Verkehr ist damit 2018 nurmehr für 0,8 % des emittierten Schwefeldioxids verantwortlich (gegenüber 1,9 % im Jahr 1990, vgl. Abb. A.2).

Abbildung 2.2 (A) zeigt bei Vergleich mit Abbildung 2.2 (B) deutlich den Zusammenhang zwischen der emittierten SO_2 -Menge und dem Schwefelgrenzwert. Bei der Reduktion von 2000 ppmw auf 500 ppmw im Jahr 1996 nahm auch die emittierte SO_2 -Menge sprunghaft ab. Gleiches wiederholte sich, wenn auch in abgeschwächter Form, in den Jahren 2000 und 2005.

Die Energiewirtschaft² war und ist nach wie vor der Hauptemittent von Schwefeldioxid: Im Jahr 1990 konnten 57 % der Schwefelemissionen diesem Bereich zugeordnet werden, im Jahr 2018 waren dies 55 %. Heutzutage sind weitere Hauptemittenten die Industrie (hauptsächlich mineralische und chemische Industrie sowie die Herstellung von Metallen) mit 24 %, das verarbeitende Gewerbe mit 12 %, übrige Feuerungsanlagen (Gewerbe und Haushalte) mit 5 % sowie der internationale Flug- und Seeverkehr (4 %). Da die Schwefelemission im betrachteten Zeitraum insgesamt stark zurückging, konnte auch in diesem Bereich die ausgestoßene SO₂-Menge um 95 % gesenkt werden. Eine verstärkte Abgasnachbehandlung, beispielsweise durch Rauchgasentschwefelung, konnte daher auch in diesem Bereich die emittierte SO₂-Menge massiv reduzieren.

Wie bereits erwähnt, reagiert gasförmiges SO₂ mit Wasser zu schwefliger Säure bzw. Schwefelsäure (Reaktionsgl. (R 2.1) und (R 2.3)). Dies hat eine direkte Auswirkung auf den pH-Wert des Regenwassers, wie in Abbildung 2.3 gezeigt wird.

Unbelastetes Regenwasser weist im Jahresmittel einen pH-Wert von etwa 5,7 (bei 25 °C) auf [34, S. 327]. Dies ist eine Folge des Gleichgewichts von CO₂ mit H₂O (vgl. Reaktionsgl. (R 2.6)), welches temperaturabhängig ist und damit gewissen jahreszeitlichen Schwankungen unterliegt. Der pH-Wert, gemessen am Messstandort Waldhof (Niedersachsen), betrug 1982 im Jahresmittel 4,1 und lag damit weit unter dem natürlichen Wert von 5,7. Ab 1990 erhöhte sich der pH-Wert linear und erreichte 2017 mit 5,3 beinahe wieder seinen natürlichen Wert. Die Massenkonzentration $\beta_{SO_4^{2-}}$ an Sulfat im Regenwasser, ebenfalls gemessen am Standort Waldhof, stieg sogar leicht im Zeitraum von 1982 bis 1990, bevor auch hier eine nahezu lineare Abnahme bis 2017 erfolgte. Dies steht im Einklang mit dem Trend der SO₂-Emissionen im gleichen Zeitraum (vgl. Abb. 2.2 (A)).

Die Reduktion der SO₂-Emissionen - vor allem im Verkehrssektor - kann als Erfolg bezeichnet werden. Dennoch wird weiterhin an Entschwefelungskonzepten geforscht. Dies hat mehrere Gründe:

Stickoxide werden besonders auch im Straßenverkehr nach wie vor in großer Menge

² Emissionen aus dem Brennstoffeinsatz in Kraftwerken der öffentlichen Versorgung, Fernheizwerken, Raffinerien, Gruben und Zechenkraftwerken, Kokereien sowie dem übrigen Umwandlungsbereich.



Abbildung 2.3: pH-Wert sowie Massenkonzentration β_i an Sulfat und Nitrat des Regenwassers für den Standort Waldhof (Niedersachsen) für die Jahre 1982 bis 2016. Die gestrichelte Linie zeigt den pH-Wert von unbelastetem Regenwasser [32, 33].

emittiert. Der Anteil des Straßenverkehrs an den Stickoxidemissionen betrug 35 % im Jahr 2017 (vgl. Abb. A.2). Aufgabe und Fokus der Politik ist es daher, insbesondere für Dieselfahrzeuge die NO_x-Emissionen zu reduzieren. Der Sachverständigenrat für Umweltfragen empfahl der Bundesregierung im Jahr 2015, eine nationale Stickstoffstrategie zu erarbeiten [25, S. 24]. Der Eintrag von reaktiven Stickstoffverbindungen in die Umwelt, hauptsächlich durch Düngemittel, Tierhaltung und Verbrennungsprozesse, ist nach wie vor hoch. Die Bundesregierung bzw. die Europäische Union haben sich daher dazu verpflichtet, den NO_x-Ausstoß ab dem Jahr 2020 um 39 % bzw. ab dem Jahr 2030 um 65 % gegenüber 2005 zu reduzieren. Der SO₂-Ausstoß soll im gleichen Zeitraum um 21 % bzw. 58 % sinken [35, 36]. Während Schwefel aus Treibstoffen vor bzw. durch wirksame Rauchgasentschwefelungsanlagen nach dem Verbrennungsprozess entfernt werden kann, ist dies für Stickstoff so einfach nicht möglich. Da Verbrennungsmotoren mit Umgebungsluft betrieben werden, ist bei den vorherrschenden hohen Temperaturen im Brennraum eine Reaktion von Luftstickstoff mit Sauerstoff zu Stickoxiden thermodynamisch unvermeidbar. Weiterhin laufen Verbrennungsreaktionen nicht vollständig ab, sodass das Abgas unverbrannte Kohlenwasserstoffe (KW) sowie CO enthält (s. o.).

Durch die Einführung des Drei-Wege-Katalysators kann bei modernen Benzinmotoren die Emission von CO, NO_x und VOCs allerdings stark vermindert werden. Um jedoch auch den Ausstoß an CO₂ zu vermindern, setzt die Autoindustrie auf Magermotoren. Diese verbrennen das Kraftstoff/Luftgemisch überstöchiometrisch. Der

Überschuss an Sauerstoff führt allerdings zu einer verminderten Leistung des Drei-Wege-Katalysators, sodass weitere Katalysatoren zum Einsatz kommen müssen. Diese DeNO_x-Speicherkatalysatoren sind jedoch empfindlich gegenüber Schwefel [37, S. 82]. Die Abgasnachbehandlung bei Dieselmotoren wurde früher rein über innermotorische Maßnahmen, beispielsweise durch eine effiziente Verbrennung, bewirkt. Um die zukünftigen Emissionsstandards (s. o.) zu erreichen, müssen diese mit nachmotorischen Maßnahmen kombiniert werden. Während sich die Beseitigung der KWs und von CO verhältnismäßig einfach bewerkstelligen lässt, ist die Entfernung von Stickoxiden schwieriger. Die Gegenwart von SO₂ bewirkt zudem einen erhöhten CO-Ausstoß. Forschungen deuten jedoch darauf hin, dass dieser Effekt durch Anwesenheit von NO im Abgasstrom teilweise wieder ausgeglichen wird [38, S. 272]. Zur Reduktion der Stickoxidemissionen kommt daher ein DeNO_x-Speicherkatalysator zum Einsatz, der wiederum empfindlich auf Schwefel reagiert [39, S. 150]. Ein großer Nachteil dieser Katalysatoren ist, dass sie erst wirksam werden, wenn sie eine bestimmte Betriebstemperatur erreicht haben. Dies ist besonders in der Kaltstartphase des Motors während der ersten Minuten problematisch. Ein weiteres Problem speziell von Dieselfahrzeugen ist der Ausstoß von Rußpartikeln. Diese können über Rußpartikelfilter aus der Abgasluft entfernt werden, wobei diese durch Sulfat-Ablagerungen langsam deaktiviert werden [40]. Neuere Forschungen deuten darauf hin, dass sich die Schwefeltoleranz von Speichermaterialien durch basischen Support verbessern lässt, da Schwefeloxide sauer sind [41]. Für genauere Informationen sei an dieser Stelle jedoch auf die angegebene Literatur verwiesen.

Zusätzlich müssen bei der Herstellung hochoktaniger Produkte für Ottokraftstoffe durch katalytisches Reforming schwefelfreie Eduktströme eingesetzt werden. Grund hierfür ist, dass die Katalysatoren neben einer thermisch induzierten Deaktivierung und Verkokung auch durch Schwefel deaktiviert werden [42].

Brennstoffzellen gelten als Hoffnungsträger, um den Energiebedarf der Zukunft nachhaltig zu sichern. Hierbei wird durch die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff chemische Energie in elektrische umgewandelt. Sauerstoff ist in der Luft in ausreichendem Maße kostengünstig vorhanden. Wasserstoff hingegen sollte idealerweise durch Überschussstrom aus regenerativen Energiequellen, wie beispielsweise Windkraft oder Solarenergie, gewonnen werden. Da jedoch die Stromproduktion mit regenerativen Energiequellen durch Fluktuationen im Wetter - Beispiel Sonnen- und Windenergie - aktuell nicht beherrschbar ist und die flächendeckende Wasserstoffspeicherung nach wie vor ein ungelöstes Problem darstellt, wird weitgehend auf die direkte Produktion von Wasserstoff durch Reforming aus fossilen Energieträgern - vor allem Erdgas und Kohle - zurückgegriffen. Als Produkt entsteht neben H₂ auch CO, das Gemisch aus beiden Gasen wird Synthesegas genannt. Dabei ist jedoch sowohl der Katalysator des Reformingprozesses als auch der Katalysator der Brennstoffzelle schwefelsensitiv, was eine Entschwefelung unbedingt erforderlich macht [43]. Für Festoxidbrennstoffzellen (engl. *solid oxide fuel cell*, kurz SOFC) muss der Schwefelmassenanteil beispielsweise unter 10 ppmw betragen [44, S. 219–221], wobei hier Uneinigkeit über die tolerierbare Schwefelkonzentration herrscht. Rasmussen und Hagen geben den maximal tolerierbaren Volumenanteil von Schwefelwasserstoff der SOFC mit 0 bis 40 ppmv an [45]. Die Einbußen an Leistung werden durch Adsorption von Schwefel auf der Nickel-Anode erklärt. Bei längerer Exposition ist dieser Verlust nicht reversibel [46, S. 1037].

Während für Gasöle als Treibstoff in der Binnenschifffahrt innerhalb der Europäischen Union bereits seit 2011 ein Schwefelgrenzwert von 10 ppmw gilt [47], setzt sich dies erst langsam in der internationalen Schifffahrt durch, da sich die Reedereien lange gegen Schwefelgrenzwerte gewährt haben. Seit dem 1. Januar 2020 gilt jedoch auch für Schiffskraftstoffe für den Einsatz in internationalen Gewässern bzw. außerhalb von SO_x -Überwachungsgebieten ein Schwefelgrenzwert von 0,5 Gew.-%. Das entspricht immer noch einem Schwefelgehalt von 5000 ppmw, ist jedoch ein erster Schritt in die richtige Richtung [48, 49].

2.1.2 Schwefelverbindungen im Rohöl

Erdöl, Erdgas und Kohle entstehen während der Diagenese, also der Überführung lockerer Sedimente in Sedimentgestein. Organisches Material enthält gebundenen Schwefel in Aminosäuren (Cystein und Methionin), aber auch in Vitaminen (Thiamin, Biotin usw.) sowie in Koenzym A und ist damit ein wichtiges Spurenelement [50, S. 114]. Abgestorbene Lebewesen werden feinverteilt in maritime und kontinentale Sedimente eingelagert und durch mikrobiellen Abbau in Aminosäuren und einfache Zucker umgewandelt. Diese werden im weiteren Verlauf der Diagenese in Kerogen überführt, aus welchen sich bei weiterer Absenkung im Erdreich, einer damit einhergehenden Druckerhöhung und fortdauernder Erwärmung, komplexe organische Moleküle bilden. Diese Vorgänge benötigen lange Zeiträume und verlaufen unter Ausschluss von Sauerstoff sowie bei Temperaturen von ca. 65 °C bis 150 °C [51, S. 175–177]. Bei der Diagenese bildet sich eine Vielzahl organischer Verbindungen, die neben Kohlenstoff noch Schwefel, Stickstoff, Sauerstoff sowie weitere Elemente (z. B. Vanadium) enthalten. Die Bestimmung einzelner Verbindungen gestaltet sich dabei schwierig und ist nur mit großem analytischen Aufwand zu bewältigen. So existieren über ein Dutzend Nachweismethoden für Schwefel im Rohöl; von der Spurenanalytik bis zum Nachweis größerer Mengen [52, S. 310-312]. Der Schwefelgehalt bietet neben weiteren Größen wie z. B. der Dichte eine Möglichkeit, Erdöl hinsichtlich seiner Qualität zu bewerten [53]. Für eine Analyse der Erdölzusammensetzung siehe auch [54].

Schwefelverbindungen stellen mit die wichtigsten heteroaromatischen Verbindungen von Erdöl dar [55, S. 248]. Dabei gilt allgemein, dass der Schwefelgehalt mit der Dich-

te des Erdöls steigt [56, S. 93]. Der Gehalt an Schwefel variiert je nach Herkunft des Öles zwischen 0,04 Gew.-% und 5 Gew.-%. Dabei gilt allgemein die Regel, dass die höher siedenden Fraktionen des Erdöls mehr Schwefel enthalten als die Leichtsieder [57]. Typische Schwefelverbindungen sind: Thiole, Sulfide sowie polycyclische Sulfide. Außerdem findet sich eine breite Varietät an Thiophenen wie Thiophen, Benzothiophen (BT), Dibenzothiophen (DBT) sowie eine große Zahl an alkylierten Thiophenen, z. B. 4,6-Dibenzothiophen (4,6-DMDBT) (vgl. Abb. 2.4).



4,6-Dimethyldibenzothiophen Dibenzothiophen Benzothiophen Thiophen Abbildung 2.4: Typische Schwefelverbindungen in Erdölfraktionen [58, S. 2]

Gerade die Gruppe der Thiophene findet dabei Verwendung bei der Bewertung von neuen Entschwefelungstechnologien, da diese Gruppe sich nur mit großem Aufwand durch die hydrierende Entschwefelung (engl. *hydrodesulphurisation*, kurz HDS) entfernen lässt. Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich BT als Modellschwefelverbindung verwendet. Allgemein beträgt der Anteil von thiophenisch gebundenem Schwefel um die 67 Gew.-%, der von sulfidisch gebundenem Schwefel um die 33 Gew.-% [54, S. 43]. Jedoch kann sich auch hier je nach Fundstelle des Erdöls eine erhebliche Bandbreite ergeben.

2.1.3 Hydrierende Entschwefelung

Stand der Technik bei der Entschwefelung von Brennstoffen wie Benzin oder Dieselöl ist die hydrierende Entschwefelung. Dabei reagiert die schwefelhaltige Verbindung in einer exothermen Reaktion gemäß Reaktionsgleichung (R 2.7) mit Wasserstoff [59, S. 3]:

$$R-S + H_2 \longrightarrow R + H_2S \tag{R2.7}$$

Für die Umsetzung von Thiophen mit Wasserstoff zu 2-Buten und Schwefelwasserstoff ergibt sich eine Reaktionsenthalpie ΔH_{298}^0 von -147 kJ mol^{-1} , für die Umsetzung von Dibenzothiophen mit Wasserstoff zu Biphenyl und Schwefelwasserstoff eine Reaktionsenthalpie von -169 kJ mol^{-1} [28, S. 627].

Reaktionstechnik

Großtechnisch wird die Reaktion bei Temperaturen von 260 °C bis 480 °C und Wasserstoff-Partialdrücken von 10 bar bis 200 bar durchgeführt [58, S. 346]. Die Reaktionsbedingungen ändern sich dabei in Abhängigkeit des Feedstroms sowie der geforderten Produktspezifikation. Bei einem hohen Anteil von thiophenischem Schwefel (siehe Abschnitt 2.1.2) oder einem hohen Anteil an Schwersiedern (z. B. Entschwefelung von Dieselöl, s. u.) werden hohe Temperaturen sowie hohe H₂-Partialdrücke benötigt. Die Aktivierungsenergien liegen üblicherweise im Bereich von 60 kJ mol⁻¹ bis 100 kJ mol⁻¹. Je nach Feedstrom findet die Reaktion entweder in einem Gasphasenoder einem Rieselbettreaktor statt [28, S. 629].

Abbildung 2.5 zeigt die schematische Darstellung eines typischen heterogen-katalysierten Reaktorkonzeptes mit einem Festbettreaktor; zusätzlich ist der Reaktionsmechanismus³ für die hydrierende Entschwefelung von Benzothiophen gezeigt.



äußerer Stofftransport innerer Stofftransport

Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Porensystem bei der hydrierenden Entschwefelung. Für die intrinsische Kinetik wird beispielhaft der Reaktionsmechanismus für die HDS von Benzothiophen [60, S. 390] dargestellt, Erläuterung siehe Text.

Für die hydrierende Entschwefelung von Benzothiophen werden, vergleichbar der Reaktion mit Dibenzothiophen [61], zwei Pfade vorgeschlagen [58, S. 34 f.]: Beim ersten Pfad wird BT zunächst hydriert und dann Schwefelwasserstoff abgespalten. Als Pro-

³ Die Erstellung des Reaktionsmechanismus in Abbildung 2.5 erfolgte unter der Mithilfe von Herrn Thilo Selbitschka und der Software ChemDraw (Version 18.2).

dukt dieser als indirekten Entschwefelung (engl. *hydrogenation desulphurisation,* kurz HYD) bezeichneten Route entsteht zunächst Dihydrobenzothiophen (Verbindung 2a in Abb. 2.5), welches anschließend zu Ethylbenzol (Verbindung 3 in Abb. 2.5) hydriert wird. In der zweiten, direkten Entschwefelungsroute (engl. *direct desulphurisation route,* kurz DDS) wird zuerst die C–S Bindung gespalten und anschließend hydriert. Als Produkt entsteht über das Zwischenprodukt Styrol (Verbindung 2b in Abb. 2.5) ebenfalls Ethylbenzol [58, S. 34–36].

Ist der Partialdruck des Eduktstroms bei Reaktionsbedingungen größer als der Anlagendruck, liegen die Edukte gasförmig vor [28, S. 629–633]. Die gasförmigen schwefelhaltigen Verbindungen treten in das Porensystem des Katalysatorpellets (= innerer Stofftransport, vgl. Abb. 2.5) ein, adsorbieren an der Katalysatoroberfläche und reagieren wiederum zu gasförmigem Schwefelwasserstoff, der das Porensystem wieder verlassen kann.

Reicht der Dampfdruck wie bei Dieselöl und allen schwereren Fraktionen nicht aus, liegen drei Phasen im Reaktor vor: Eine Gasphase (H₂ und teilweise gasförmige Edukte), eine Flüssigphase (hauptsächlich Edukte und gelöster Wasserstoff) sowie der Katalysator als Feststoff. In diesem Fall muss vor allen Dingen der innere Stofftransport bei der Modellierung beachtet werden (vgl. Abb. 2.5). Die flüssigen Bestandteile des Eduktstroms bilden einen Flüssigkeitsfilm auf dem Katalysator. Wasserstoff muss sich nun zunächst darin lösen und zu den aktiven Zentren des Katalysators diffundieren. In Kombination mit der Reaktionsträgheit von (alkylierten) (Di-)Benzothiophenen führt dieser erhöhte Transportwiderstand deshalb insbesondere bei der Tiefenentschwefelung (< 10 ppmw) von Dieselöl zu hohen Temperaturen und H₂-Partialdrücken in den HDS-Anlagen. Eine weitere Möglichkeit besteht daher darin, einen bereits vorentschwefelten Feedstrom einer zweiten Entschwefelungsanlage zuzuführen. Dies ist jedoch mit erhöhten Invest- und Betriebskosten verbunden, sodass insbesondere zur Tiefenentschwefelung neue Verfahren erforscht werden (siehe hierzu Abschnitt 2.1.5). Wie dies bei heterogenen Reaktionen häufig der Fall ist, sind mechanistische Aufklärungen schwierig, selbst wenn diese unter Laborbedingungen und mit nur einer Verbindung durchgeführt werden. Sowohl für Thiophen als auch Benzothiophen und Dibenzothiophen existieren seit den 60er Jahren jedoch mechanistische Modellvorstellungen. Eine ausführliche Darstellung würde jedoch den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Daher sei z. B. auf Girgis und Gates [62] und die dort zitierte Literatur verwiesen. Um die Verfahrenstechnik der hydrierenden Entschwefelung zu erläutern, zeigt Abbildung 2.6 ein stark vereinfachtes Verfahrensfließbild einer typischen HDS-Anlage mit anschließendem Claus-Prozess.

Der zu entschwefelnde Feedstrom wird erhitzt und anschließend mit dem H₂-Strom vermischt. Dieser setzt sich aus einem recycelten Gasstrom und frischem Wasserstoff



Abbildung 2.6: Verfahrensfließbild der hydrierenden Entschwefelung mit anschließendem Claus-Prozess zur Gewinnung von elementarem Schwefel (nach [63, S. 524]).

zusammen⁴. Das Verhältnis von frischem zu recyceltem Wasserstoff beträgt etwa 3:1. Bei typischen H₂-Drücken von ca. 60 bar wird der Druckverlust (etwa 10 bar) durch große Kompressoren mit einer Leistung von 1 MW ausgeglichen [64]. Im Festbettreaktor reagiert das H₂-/Feedgemisch an der Katalysatoroberfläche (vgl. Abb. 2.5). Als Katalysatoren werden auf Aluminiumoxid geträgertes Molybdän oder Wolfram eingesetzt, die mit Promotoren - vor allem Nickel und Cobalt - versehen werden [58, S. 133–221]. Das Reaktionsprodukt wird anschließend abgekühlt, der überschüssige Wasserstoff abgetrennt und dem Feed wieder zugeführt. In einer Stripperkolonne wird H₂S aus dem Öl ausgetrieben, das entschwefelte Produkt kann dem Kolonnensumpf entnommen werden. Schwefelwasserstoff wird in einer nachgeschalteten Claus-Anlage (siehe Seite 18) zu elementarem Schwefel oxidiert.

Aktuelle Entwicklungen in der Forschung

Wenngleich sich die Erforschung neuer Entschwefelungstechnologien (siehe Abschnitt 2.1.5) großer Beliebtheit erfreut, gibt es auch im Bereich der hydrierenden Entschwefelung großes Optimierungspotential. Hierbei bieten sich den ForscherIn-

⁴ Reaktoren für die hydrierende Tiefenentschwefelung haben ein Volumen von bis zu 500 m³ und verarbeiten 400 m³ pro Stunde. Dabei werden 40 m³ (NTP) Wasserstoff pro m³ Öl verbraucht [64]. Zur Kalkulation der Energie- und Kosteneffizienz, siehe auch [65, S. 99–116].

nen mehrere Angriffspunkte: Die Entwicklung neuer, aktiver und selektiver Katalysatoren, verbesserte Promotoren oder Trägermaterialien sowie die Reaktionstechnik. Einige dieser neueren Entwicklungen werden nachfolgend kurz vorgestellt. Da eine ausführliche Diskussion den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, sei auf die angegebenen *Review*-Artikel und die dort zitierte Literatur verwiesen. [66–70].

Neben Cobalt und Molybdän werden auch Edelmetalle wie Palladium oder Platin in der HDS-Forschung eingesetzt. Obwohl Edelmetallkatalysatoren im Vergleich zu konventionellen Katalysatoren auch bei sterisch anspruchsvollen Schwefelverbindungen wie 4,6-DMDBT hohe Aktivitäten aufweisen, hat sich deren Einsatz bisher nicht durchgesetzt. Die hohen Kosten für diese Katalysatoren und die Deaktivierung der Pd- und Pt-Katalysatoren durch schwefelhaltige Verbindungen im Feed sind hierfür die Hauptursachen [71]. Bimetallische haben dabei monometallische Katalysatoren weitgehend abgelöst, da unedle Metalle wie Nickel oder Cobalt einen positiven Effekt auf die Katalysatoraktivität ausüben. Wivel *et al.* [72] schließen aus ihren katalytischen Experimenten, dass der Promotoreffekt durch Adsorption von Cobalt auf MoS₂ zustande kommt und daher zumindest nicht allein auf die Bildung von Cobalt-Kristalliten zurückzuführen ist.

Durch Trägern von Palladium auf Eisenoxid-Nanopartikeln zeigten Mansouri et al. [73], dass sich durch Wahl eines geeigneten Trägermaterials (Eisenoxid) nicht nur die Aktivität bei der HDS von 4,6-DMDBT steigern, sondern auch der Verlust von wertvollem Edelmetall deutlich mindern lässt. Tanimu et al. [74] verwendeten einen CeO_x-Si-CoMo-Katalysator in einem Batch-Prozess zur Entschwefelung von DBT in Dodekan und veränderten damit das Trägermaterial. Nach einer Stunde Reaktionszeit bei einer Temperatur von 325 °C und einem H₂-Partialdruck von 50 bar erreichten sie einen Umsatz von über 99 %. Das Einbringen von Cer in das Trägermaterial verbessert demnach die Entschwefelungsleistung des CoMo-Katalysators erheblich. Die Autoren führen dies auf die erleichterte Reduktion von Molybdänoxid (MoO₃) bzw. die Unterdrückung der Bildung einer inaktiven CoMoO₄-Phase zurück. Yu et al. [75] weisen darauf hin, dass Cer überdies die Dispersion der Metallatome auf dem Trägermaterial sowie durch Bildung einer gemeinsamen Phase mit Aluminiumoxid (CeAlO₃-Phase) die Stabilität des Katalysators durch Verminderung einer Verkokung verbessert wird. Da die C-S-Bindungsspaltung bei kommerziell erhältlichen Katalysatoren den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (engl. rate determining step, kurz RDS) bei der HDS darstellt [76], verwendeten Zhou et al. einen sulfidischen NiMo-Katalysator, geträgert auf einem mikro-mesoporösem Y-Zeolithen [77]. Y-Zeolithe vermögen mit ihrer sauren Oberfläche und der damit einhergehenden Crack-Aktivität die C-S-Bindungsspaltung positiv zu beeinflussen.

Aber auch Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis (Kohlenstoff-Nanotubes, Graphene, Fullerene) eigenen sich als Katalysatoren für die HDS [78]. Dies ist im Wesentlichen auf die

17

schwächeren Wechselwirkungen zwischen den aktiven Metallzentren und der Kohlenstoffoberfläche sowie ihrer hohen spezifischen Oberfläche zurückzuführen.

Neben der Verbesserung des katalytischen Systems können auch Verbesserungen der Reaktionstechnik, beispielsweise des Reaktorkonzeptes oder auch der Stoffführung, vorgenommen werden. Die hydrierende Entschwefelung und Entstickung (engl. *hydrodenitrogenation*, kurz HDN) sind Großabnehmer von Wasserstoff in Raffinerien. Durch Optimierung des Wasserstoffverbrauchs von HDS- und HDN-Einheiten konnten Wu *et al.* [79] den H₂-Verbrauch einer Raffinerie mit einer Jahresproduktion von 8 Mio. t um knapp 30 % reduzieren. Schmitz *et al.* [80] verfolgten einen anderen Ansatz: Durch Vorsättigung eines Eduktstroms mit Wasserstoff wird die HDS lediglich in einem Zweiphasenprozess (fester Katalysator und flüssige Ölphase) durchgeführt. Da die gelöste Menge an Wasserstoff gering ist, eignet sich dieses Verfahren insbesondere für die Tiefenentschwefelung von vorentschwefeltem Öl.

Claus-Prozess

Der Claus-Prozess ist das wichtigste Verfahren zur Weiterverarbeitung von H₂Shaltigem Einsatzgas. Dabei wird eine Claus-Anlage (vgl. Abb. 2.6) besonders dann wirtschaftlich betrieben, wenn der Gehalt an Schwefelwasserstoff mindestens 40 % beträgt⁵ oder große Mengen an Gas, die H₂S enthalten, gereinigt werden müssen. Dies betrifft vor allem die Entschwefelung von Erdgas und Erdöl, sodass der Claus-Prozess hier in den Raffinerieprozess integriert ist [81]. Moderne Claus-Anlagen laufen heute in mehreren Teilschritten ab: Zunächst reagiert H₂S in einer thermischen Stufe mit O₂ aus der Luft bei Temperaturen von 950 °C bis 1200 °C. Hierbei wird etwa ein Drittel des im Sauergas enthaltenen Schwefelwasserstoffs zu Schwefeldioxid oxidiert:

$$H_2S + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow SO_2 + H_2O \qquad (R2.8)$$

Schwefeldioxid reagiert bei den angegebenen Reaktionsbedingungen mit Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel. Der Umsatz der thermischen Stufe beträgt zwischen 60 % und 70 % [16, S. 542].

$$2H_2S + SO_2 \longrightarrow \frac{3}{2}S_2 + 2H_2O \qquad (R2.9)$$

Nach der thermischen Stufe wird das Prozessgas gequencht. Dabei kondensiert Schwe-

⁵ Dieser Gehalt an Schwefelwasserstoff wird benötigt, um eine stabile Verbrennung im Claus-Ofen zu ermöglichen [81].

fel aus der Gasphase aus und kann abgeführt werden. Das im Schwefelgehalt bereits deutlich reduzierte Sauergas wird nun in zwei bis drei nachfolgenden katalytischen Stufen weiter verarbeitet. Die Temperaturen fallen hierbei von ca. 350 °C im ersten auf 180 °C im letzten Prozessschritt. Als Katalysatoren dienen spezielle CoMo-Katalysatoren auf Aluminiumoxid in der ersten Stufe bzw. oberflächenreiches Al₂O₃ in der letzten. Da innerhalb der Kaskade die Reaktionstemperatur sinkt, bilden sich neben S₂ auch andere Schwefelmodifikationen (S₃ bis S₈). Daher lässt sich die allgemeine Umsatzgleichung für die katalytischen Stufen folgendermaßen schreiben:

$$2 H_2 S + SO_2 \longrightarrow \frac{3}{x} S_x + 2 H_2 O$$
 (R2.10)

In der Claus-Anlage können Entschwefelungsgrade von 95 % bis 98 % erreicht werden. Um die Schwefelemissionen - hauptsächlich in Form von Schwefel-Nebel (elementarer Schwefel), Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid - solcher Anlagen zu minimieren, müssen der Claus-Anlage weitere Prozessschritte zur Tiefenentschwefelung folgen. Hierzu werden zunächst alle Schwefelverbindungen unter Einsatz von Wasserstoff in H₂S überführt. Dieses kann dann in einer Sauergaswäsche ausgewaschen und dem Claus-Prozess erneut zugeführt werden, sodass letztendlich Entschwefelungsgrade von über 99,8 % erreicht werden [81].

2.1.4 Bedeutung von Schwefel im industriellen Kontext

Schwefel ist ein wichtiges Element für die chemische Industrie. Im Jahr 2009 wurden weltweit 70,3 Mio. t elementarer Schwefel produziert⁶ [83, S. 80], was einem Wachstum von über 100 % gegenüber 1993 (34,2 Mio. t) entspricht [84, S. 110]. Der Großteil wurden hiervon aus Erdöl und Erdgas gewonnen (siehe vorherige Abschnitte zur HDS bzw. dem Claus-Prozess) [28, S. 449]. 1993 stammten nur etwa 80 % aus Erdöl und Erdgas, 15 % wurden aus dem bergmännischen Abbau erhalten [84, S. 110]. Bei der Kohlevergasung und Verkokung wird der überwiegende Anteil an Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff frei, der im Claus-Prozess (siehe Abschnitt 2.1.3) ebenfalls zu elementarem Schwefel oxidiert wird [82, S. 4566]. Auf die Entschwefelung von Kohle wird im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen, siehe hierzu z. B. Cheng *et al.* [85]. Der Anteil von Schwefel an der weltweiten Produktion durch bergmännische Erschließung von Elementarschwefelvorkommen, z. B. nach dem Frasch-Verfahren, der 1993 immerhin noch 15 % ausmachte, wird im Jahr 2009 mit unter 3 % angegeben und hat

⁶ Die weltweiten Schwefelreserven werden auf 25 · 10⁹ t geschätzt: Hiervon liegen 4,0 % als elementarer Schwefel, 4,1 % in sulfidischen Erzen, 83,6 % in Kohle, 3,0 % in Erdöl sowie 5,3 % in Erdgas vor [82, S. 4565]

damit nur mehr historische Bedeutung.

Elementarer Schwefel wird zu über 80 % zu Schwefelsäure im sog. Doppelkontaktverfahren umgesetzt. H₂SO₄ ist mit einer jährlichen Produktion von ca. 200 Mio. t (2010) eine der wichtigsten anorganischen Chemikalien [83, S.85]. Der überwiegende Anteil (> 50 %) findet hierbei Verwendung bei der Herstellung von Dünger wie Ammoniumsulfat [28, S. 565]. Elementarer Schwefel findet weiterhin Anwendung bei der Herstellung von Schwarzpulver und Feuerwerkskörpern, Phosphorpentasulfid, Thiosulfaten sowie Kohlenstoffdisulfid CS₂ [82, S. 4639]. Letzteres wird im Megatonnen-Maßstab hergestellt und dient u. a. als Lösungs- und Extraktionsmittel sowie zum Vulkanisieren von Kautschuk [16, S. 901]. Die Gewinnung von (elementarem) Schwefel ist damit ein Schlüsselbaustein im komplexen Netzwerk der chemischen bzw. petrochemischen Industrie, da hiervon viele nachgeschaltete Prozesse abhängig sind.

2.1.5 Alternative Entschwefelungstechnologien

Bei einer Reduktion des Schwefelgehalts von 500 ppmw auf 15 ppmw bzw. 0,1 ppmw steigt die Größe des Katalysatorbetts bei der HDS um den Faktor 3,2 bzw. 7 [86]. Die erheblichen Probleme der hydrierenden Entschwefelung (vgl. Abschnitt 2.1.3) bei der Tiefenentschwefelung von Kraftstoffen führte in den vergangenen Jahrzehnten zu einer immensen Forschungsaktivität im Bereich alternativer Entschwefelungsverfahren. Dabei stand vor allem die Vermeidung von Wasserstoff als Edukt sowie die Entschwefelung von aromatischen Schwefelverbindungen im Vordergrund. Neue Verfahren werden an der Entschwefelungsleistung von (Di-)Benzothiophen sowie dessen alkylierten Derivaten (vgl. Abbildung 2.4) bewertet, da diese Verbindungen nur schwer mithilfe der HDS zu entfernen sind. Nachfolgend werden die wichtigsten Ansätze alternativer Verfahren kurz vorgestellt. Hierzu gehören neben biologischen Entschwefelungskonzepten (Abschnitt 2.1.5.1) die Entschwefelung mit physikalischen Verfahren (Abschnitt 2.1.5.3) gute Ergebnisse, die sich durch die Kombination mit einer Extraktion noch verbessern lassen (Abschnitt 2.1.5.4).

2.1.5.1 Entschwefelung mit biologischen Verfahren

Der Entschwefelung durch biologische Verfahren (engl. *biodesulphurisation*, kurz BDS) wird seit einigen Jahren als Alternative zur klassischen HDS großes Interesse zuteil. Allerdings sollte die BDS eher als Ergänzung zur HDS mit dem Ziel der Tiefenentschwefelung betrachtet werden. Gerade alkylierte (Di-)Benzothiophene gelten als die bevorzugten Substrate in der BDS [87]. Eine Reihe von in der Natur vorkommenden Bakterien können Schwefel - meist organisch gebunden in Form von Sulfonaten und Organosulfaten [87] - verstoffwechseln [88, S. 36 ff.]. Neben aeroben und anaeroben Prozessen mit Bakterien, wobei sowohl Wildtypen als auch genetisch modifizierte Spezies Verwendung finden, sind auch Prozesse auf nicht zellulärer Ebene denkbar. Als Biokatalysatoren kommen hierfür beispielsweise Monooxygenasen, Oxidasen und Peroxidasen zum Einsatz [89].

Niedrige Temperaturen (i. d. R. Temperaturen kleiner 40 °C) und atmosphärische Drücke sowie gute Selektivitäten hin zur Umsetzung von Schwefelverbindungen ohne nennenswerten Abbau der Ölmatrix sind zweifelsohne Vorteile von biologischen Verfahren. Eine wichtige Größe bei der Auslegung biotechnologischer Verfahren ist jedoch der Stofftransport in Bioreaktoren. Aufgrund der Scheranfälligkeit von Mikroorganismen kann nicht beliebig stark gerührt werden [90, S. 183–184]. Durch stabilisierte Emulsionen und eine gute Verteilung der organischen innerhalb der wässrigen Phase können diese Nachteile durch moderne Technik jedoch weitgehend ausgeglichen werden. Problematischer erscheint indes die Aktivität gängiger Mikroorganismen bzw. Biokatalysatoren. Bei dem in Raffinerien geforderten Durchsatz würde dies hohe Verweilzeiten und damit sehr große Reaktoren erfordern [91].

2.1.5.2 Entschwefelung mit physikalischen Verfahren

Aus dem Bereich der physikalischen Trennverfahren sind vor allen Dingen die Adsorption sowie die Extraktion schwefelhaltiger Verbindungen aus Kraftstoffen Gegenstand der Forschung.

Adsorption

Bei dieser als adsorptive Entschwefelung (engl. *adsorptive desulphurisation*, kurz ADS) bezeichneten Technologie werden schwefelhaltige Verbindungen (Adsorptiv) an Materialien (Adsorbens) physikalisch gebunden, d. h. adsorbiert. Das Adsorbens sollte dabei nach Möglichkeit nur schwefelhaltige Verbindungen adsorbieren und alle weiteren Kohlenwasserstoffe passieren lassen. Es wird zwischen nichtreaktiver und reaktiver adsorptive Entschwefelung unterschieden [92]. Gegenüber der hydrierenden zeigt die adsorptive Entschwefelung folgende Vorteile: [93]:

- Es werden niedrigere Temperaturen im Vergleich zur HDS benötigt.
- Es wird weniger bzw. gar kein Wasserstoff bei der reaktiven bzw. nichtreaktiven Adsorption verbraucht.
- Die Entfernung von alkylierten (Di-)Benzothiophenen ist möglich.
- Die Selektivität ist durch Wahl geeigneter Adsorbenzien beeinflussbar.
- Adsorptionskolonnen lassen sich einfach in bestehende Anlagen integrieren.
- Es entsteht kein Schwefelwasserstoff bei der nichtreaktiven Adsorption.

Zu den Nachteilen zählen neben der geringen Kapazität der Adsorbenzien die geringe Schwefel-Selektivität in Gegenwart hoher Aromaten-Konzentrationen, beispielsweise also bei Entschwefelung der Benzinfraktion. Da sich jedoch gerade die (alkylierten) (Di-)Benzothiophene in der Dieselfraktion sammeln, fällt dieser Nachteil weniger ins Gewicht. Zudem bereitet sowohl die Regeneration der Adsorbens als auch die Abfallbehandlung Schwierigkeiten [94]. Als Adsorbenzien finden beispielsweise metallorganische Gerüste (engl. *metal-organic framework,* kurz MOF) [95] oder aktivierter Kohlenstoff (engl. *activated carbon,* kurz AC) [94, 96] Anwendung. Duan *et al.* verwendeten aktivierten Kohlenstoff, um vorbehandelte Biomasse (Wasserlinsen) in superkritischem Wasser bei 400 °C und 60 bar Wasserstoffdruck in Biotreibstoff zu verwandeln. Neben den enthaltenen Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen wurden dabei auch die Schwefelverbindungen erfolgreich entfernt [97].

Zwei Verfahren konnten bisher zur Marktreife geführt werden:

Der IRVAD-Prozess (benannt nach seinem Erfinder Robert Irvine) ist ein Adsorptionsverfahren der Firmen Black & Veatch Irritchard Inc. sowie der Alcoa Industrial Chemicals [70]. Das Adsorbens auf Aluminiumoxid-Basis adsorbiert polare Heteroatome. Das beladene Adsorptionsmittel wird im kontinuierlichen Kreuzstrom mit Heißgas regeneriert. Der mit Schwefel- und Stickstoffverbindungen angereicherte Teilstrom kann dann einer HDS-Einheit zugeführt werden [98].

Die Firma Phillips Petroleum (inzwischen aufgespalten in ConocoPhillips und Phillips 66) entwickelte das Verfahren S-Zorb [70]. Als Adsorbens kommt vielfach Ni / ZnO zum Einsatz [99]; schwefelhaltige Verbindungen adsorbieren am aktiven Nickel-Atom. Es bildet sich eine Ni–S-Bindung aus. Nach der Hydrogenolyse (Spaltung der Schwefel-Kohlenstoff Bindung) bildet sich NiS_x und die entsprechenden schwefelfreien Kohlenwasserstoffe. In H₂-Atmosphäre bildet sich aus NiS_x metallisches Nickel, ZnO dient dabei als Schwefelakzeptor (Bildung von ZnS) [100]. Durch Ausbrennen mit Luft kann das Adsorbens schließlich (teilweise) regeneriert werden; es entsteht SO₂. Problematisch bei diesem Verfahren ist jedoch, dass ein hochvolumiger Abgasstrom mit relativ geringen Mengen an Schwefeldioxid anfällt. Dieser muss im laufenden Raffineriebetrieb kostenintensiv gereinigt werden [101].

Extraktion

Bei der extraktiven Entschwefelung (engl. *extractive desulphurisation*, kurz EDS) werden schwefelhaltige Verbindungen (Extrakt) aus dem Kraftstoff (Extraktionsgut) selektiv entfernt. Als flüssige Extraktionsmittel wurden zunächst Lösungsmittel wie Polyalky-lenglykole oder Sulfoxide verwendet [102]. Im Jahr 2001 nutzten Bösmann *et al.* erstmals ionische Flüssigkeiten (engl. *ionic liquid*, kurz IL) als Extraktionsmittel [42, 103]. Die extraktive Entschwefelung mithilfe von ILs erfreut sich seitdem großer Beliebtheit in der Forschung [104]. Die Vorteile der EDS sind [105]:

- milde Reaktionsbedingungen (Temperatur und Druck),
- kein Wasserstoff als Edukt und
- kein Katalysator notwendig.

Gao *et al.* zeigten, dass 3-Methylpyridinium-basierte ILs effektive Extraktionsmittel zur selektiven Abtrennung von aromatischen schwefelhaltigen Heterocyclen wie DBT, BT und Thiophen aus Dieselöl bei milden Reaktionsbedingungen sind [106]. Dabei ist die Selektivität der meisten ILs für DBT größer als für BT und Thiophen, da es zu π - π -Wechselwirkungen zwischen dem Pyridinium-Ring der IL und der aromatischen Schwefelverbindung kommt. Diese Wechselwirkungen sind für DBT (3 Ringe) größer als für BT (2 Ringe) bzw. Thiophen (1 Ring). Aufgrund ihrer variablen Eigenschaften konnten mit ionischen Flüssigkeiten gute Ergebnisse bei der Tiefenentschwefelung erzielt werden [107, S. 132 ff.]; es sei jedoch an dieser Stelle auf weiterführende Literatur verwiesen [105, 108].

Trotz großer Bemühungen im Bereich der extraktiven Entschwefelung mit ILs konnte bisher kein Verfahren in den technischen Maßstab überführt werden [109]. Die Gründe hierfür sind vielfältig: Neben zu hohen Verweilzeiten ist die Selektivität von aromatischen Schwefelverbindungen in Gegenwart von Aromaten, beispielsweise bei der Entschwefelung der Benzinfraktion, zu gering. Die hohe Viskosität von ILs, die eine höhere Pumpenleistung erfordern und dadurch die laufenden Kosten erhöhen sowie Stofftransportprobleme verursachen, stellen neben den immensen Kosten für ILs eine große Hürde bei der Implementierung dieses Entschwefelungskonzeptes dar.

Sonstige Verfahren

Neben adsorptiven und extraktiven Verfahren gibt es eine Reihe weiterer Möglichkeiten [110]. Grace Davison und CB&I brachten einen Membranprozess namens S-Brane auf den Markt, der jedoch nicht als kommerzieller Erfolg bezeichnet werden kann. GTC stellten eine extraktive Destillation vor, die mithilfe eines für Aromaten selektiven Lösemittels entschwefeln können. Der Prozess ist jedoch limitiert auf Produkte aus dem Fluid Catalytic Cracking (FCC) bis 180 °C Siedetemperatur, da höher siedende Fraktionen einen höheren Aromatenanteil aufweisen [110].

2.1.5.3 Entschwefelung mit chemischen Verfahren

Neben Entschwefelungsverfahren durch physikalische (siehe vorheriger Abschnitt), kommen auch chemische Verfahren zum Einsatz. Es handelt sich dabei um Prozesse, bei denen die organische Schwefelverbindung durch eine Reaktion chemisch verändert wird und im Anschluss abgetrennt werden kann. Mit der HDS wurde bereits das wichtigste chemische Verfahren in Abschnitt 2.1.3 vorgestellt. Um Wasserstoff einzusparen sowie die Hydrierung von Olefinen während der HDS zu vermeiden, wird nach Alternativen gesucht, die ohne H₂ auskommen (vgl. Abschnitt 2.1.5). Mit der oxidativen Entschwefelung (engl. *oxidative desulphurisation*, kurz ODS) steht hierfür eine vielversprechende Möglichkeit zur Verfügung.

Die Funktionalisierung von organischen Substraten mit molekularem Sauerstoff (O_2) (engl. *oxygen atom transfer*, kurz OAT), stellt seit Jahren ein wichtiges Forschungsfeld der Chemie dar. Diese als Oxygenierung bezeichnete Reaktion findet z. B. Anwendung bei der Sauerstofffunktionalisierung von Kohlenwasserstoffen. Jedoch ist die Umsetzung von C–H- in C–O-Bindungen, obwohl thermodynamisch begünstigt, nach wie vor mit großen Schwierigkeiten verbunden [111], da die C–H-Bindung verhältnismäßig reaktionsträge ist. Um ausreichend hohe Aktivitäten zu erhalten und damit die geringe Reaktivität auszugleichen, werden deshalb starke Oxidationsmittel sowie Katalysatoren aus der 7. und 8. Nebengruppe (Mangan- und Eisengruppe) eingesetzt. Dies beeinträchtigt jedoch in zum Teil erheblichem Maße die Regio- und Chemoselektivität [112].

Bei der ODS werden die Schwefelverbindungen mit Hilfe von homogenen wie heterogenen Katalysatoren i. d. R. zu den korrespondieren Sulfoxiden und Sulfonen oxidiert. Abbildung 2.7 zeigt die Oxidation von Benzothiophen zu Benzothiophensulfoxid (BTO) und Benzothiophensulfon (BTO₂).



Abbildung 2.7: Oxidation von Benzothiophen (BT) zum Benzothiophensulfoxid (BTO) bzw. Benzothiophensulfon (BTO₂). Der Sauerstoff kann z. B. aus Wasserstoffperoxid oder elementarem Sauerstoff stammen.

Der ODS-Prozess besteht dabei immer aus (mindestens) zwei Prozessschritten: Zunächst wird das schwefelhaltige Substrat an einem Katalysator oxidiert (vgl. Abb. 2.7); es sind jedoch auch zahlreiche nichtkatalytische Verfahren bekannt [109]. Die Polarität der dabei entstehenden Sulfoxide/Sulfone ist im Vergleich zu den thiophenischen Ausgangsverbindungen erhöht, sodass diese in einem zweiten Prozessschritt leichter aus der Ölmatrix entfernt werden können. Hierzu stehen verschiedene thermische Trennverfahren zur Verfügung (vgl. Abb. 2.8), z. B. die Destillation, Adsorption oder Extraktion (siehe Abschnitt 2.1.5.2). Für letztere werden häufig Methanol [113] und Acetonitril [114] als Lösemittel eingesetzt. Ein Vorteil ist folglich, dass ODS-Reaktoren leicht in bestehende Anlagen integriert werden können [70].

Der zur Oxidation notwendige Sauerstoff muss dabei von einem Oxidationsmittel



Abbildung 2.8: Grundfließbild der oxidativen Entschwefelung (nach [109]).

(OM) zur Verfügung gestellt werden. In der Literatur sind viele OM bekannt. Finden organische Hydroperoxide Verwendung, läuft die Reaktion je nach organischem Seitenrest des Oxidationsmittels einphasig ab. Ein bekannter Vertreter ist tert-Butylhydroperoxid, das in einem von Lyondell Chemicals patentierten Verfahren aus dem Jahr 2004 eingesetzt wird [115]. Da das Oxidationsmittel sich im Öl löst, tritt keine Stofftransportlimitierung, hervorgerufen durch einen Phasenübergang, auf. Außerdem geht keine Ölphase durch Auswaschen in eine zweite (z. B. wässrige) Phase verloren [116]. Als Reaktoren kommen Festbettreaktoren zum Einsatz. Als Nachteil ist hingegeben die Überoxidation der Substrate bzw. der Ölmatrix [109], die Kosten von *tert*-Butylhydroperoxid sowie die Abwassernachbehandlung anzusehen. Da (Hydro-) Peroxide nicht stabil sind und daher nicht gelagert werden können, müssen diese in situ produziert und direkt eingesetzt werden. Als Katalysatoren kommen hauptsächlich Oxide der Metalle Mo^{IV}, Ti^{IV}, V^V, W^{IV}, geträgert auf Aluminiumoxid, zum Einsatz. Hierbei neigen vor allem Mo-basierte Katalysatoren dazu, in die organische Phase überzugehen, wodurch sich Katalysatorverluste ergeben und die Katalysatoren aus der Ölmatrix entfernt werden müssen [117].

Neben Hydroperoxiden kommen auch Percarbonsäuren zum Einsatz. Petro Star Inc. patentierte einen Prozess mit Peroxyessigsäure als OM [118]. Da Persäuren ebenfalls sehr instabil und zudem korrosiv sind, werden diese *in situ* produziert, im Fall der Peroxyessigsäure durch Reaktion von Essigsäure mit Wasserstoffperoxid [119]:

$$CH_3COOH + H_2O_2 \implies CH_3COOOH + H_2O$$
 (R2.11)

Da Persäuren wasserlöslich sind, handelt es sich bei derartigen Reaktionen um Zweiphasenprozesse. Um Stofftransportprobleme zu vermindern, können daher Phasentransferagenzien zum Einsatz kommen [117].

Am häufigsten kommt Wasserstoffperoxid als OM zum Einsatz [117]. Es zeichnet sich durch ein hohes Oxidationspotential (1,78 V vs. SHE, engl. *standard hydrogen electro-de*) aus, ist umweltfreundlich und leicht verfügbar; einziges Zersetzungsprodukt ist zudem H₂O. Von Nachteil ist die Korrosivität gegenüber vielen Metallen und Metalllegierungen, sodass hier besondere Anforderungen an die Werkstoffe gestellt werden müssen. Die Flüssigphasenoxidation erfolgt in einem zweiphasigen Prozess: Das Oxidationsmittel H₂O₂ befindet sich in der wässrigen Phase, die Schwefelverbindungen in der organische Phase. Folglich sind Reaktionsrate und Umsatz vom Stofftransport bzw. der Vermischung der beiden Phasen abhängig. Die Reaktionsbedingungen sind, verglichen mit denen der HDS, moderat. Die Reaktionen finden bei Raumtemperaturen bzw. Temperaturen unter 100 °C und bei Umgebungsdrücken statt. Um eine Stofftransportlimitierung zu minimieren, kommen als Phasentransferagenzien beispielsweise quaternäre Ammoniumsalze zum Einsatz [120]. Als Katalysatoren werden homogene und geträgerte heterogene Katalysatoren mit den aktiven Metallen Ti, V, W, Mo, Co/Mn, Ag, Au und Re eingesetzt [117].

Vorteil der ODS ist weiterhin, dass gerade schwer zu entschwefelnde Verbindungen (z. B. BT, DBT und 4,6-DMDBT) reaktiver sind als beispielsweise Thiophen. Begründet wird dies mit der Elektronendichte (ED) am Schwefel-Atom: Diese beträgt für BT 5,739, für DBT 5,758 und für 4,6-DMDBT 5,760. Die Reaktionsraten bei der zweiphasigen Oxidation von Benzothiophen, Dibenzothiophen und 4,6-Dibenzothiophen zum entsprechenden Sulfon ohne Katalysator nehmen von BT < DBT < 4,6-DMDBT zu. Die Reaktivität steigt demnach mit zunehmender Elektronendichte am Schwefel-Atom, wobei die Autoren keine mechanistische Erläuterung für diesen experimentellen Befund geben [121]. Erwähnenswert ist außerdem, dass die Reaktivität für einphasige Systeme mit einem heterogenen Mo-Katalysator hiervon abweicht. Die Reihenfolge ergibt sich zu: DBT > 4,6-DMDBT \gg BT [116]. Neben der Elektronendichte ist demnach die sterische Hinderung bei der Adsorption auf der heterogenen Katalysatoroberfläche, ähnlich wie bei der HDS, entscheidend.

Obwohl deutlich billiger als Peroxide, werden Luft bzw. Sauerstoff oder auch Ozon (O_3) in der aeroben oxidativen Entschwefelung (engl. *aerobic oxidative desulphurization*, kurz: AODS) deutlich seltener als Oxidationsmittel eingesetzt als H₂O₂ [119]. Dies

liegt daran, dass Sauerstoff verhältnismäßig reaktionsträge ist und ein geringeres Oxidationspotential (1,23 V vs. SHE) aufweist als H_2O_2 (s. o.). Pysh'yev untersuchte die nicht-katalytische ODS mit Luft als Oxidationsmittel bei Temperaturen im Bereich von 200 °C und einem Sauerstoff-Partialdruck von 20 bar und reduzierte damit den Schwefelmassenanteil von vorentschwefeltem Dieselöl von 500 ppmw auf 40 ppmw. Als schwefelhaltige Produkte wurden ebenfalls Sulfoxide und Sulfone angegeben [122].

Um molekularen Sauerstoff einzusetzen, muss dieser also z. B. durch einen Katalysator aktiviert werden (vgl. Abschnitt 2.2.4). Zhang *et al.* verwendeten einen heterogenen bimetallischen CoMoO-Katalysator zur AODS von BT, DBT und 4,6-DMDBT bei 80 °C bis 120 °C und Umgebungsdruck [123]. Luft, die als OM diente, wurde in die Reaktionslösung eingebracht. Als Produkte erhielten sie ausschließlich die entsprechenden Sulfone, die nach Abkühlen der Reaktionslösung gemeinsam mit dem Katalysator abfiltriert wurden. Auch hier zeigt sich für die Reaktivität der genannten Verbindungen die Reihenfolge: 4,6-DMDBT > DBT \gg BT. Co und Mo waren alleine jeweils inaktiv, sodass die Autoren von einem synergetischen Effekt ausgehen: Co^{II} aktiviert O₂, es bildet sich eine Co^{III}O₂⁻Spezies. Im nächsten Schritt wird der Sauerstoff auf Molybdän unter Bildung eines Hyperoxids übertragen, welches die Schwefelverbindung oxidieren kann.

Die Aktivierung von Sauerstoff kann zudem photochemisch durch Einstrahlen von sichtbarem Licht [124], aber auch durch Ultraschall [125] erfolgen. Es entstehen in wässriger Lösung sog. reaktive Sauerstoff Spezies (engl. *reactive oxygen species*, kurz ROS), die in der Folge Schwefelverbindungen oxidieren können. Bisher konnten vier ROS identifiziert werden: (I) das Superoxid Radikalanion O_2^- , (II) Wasserstoffperoxid H_2O_2 , (III) Singulett Sauerstoff 1O_2 sowie (IV) das Hydroxyl-Radikal ·OH [126] (siehe auch Abschnitt 2.1.5.4).

2.1.5.4 Extraktive oxidative Entschwefelung

Zur Entfernung der Sulfoxide/Sulfone aus der Reaktionslösung kann eine Extraktion nachgeschaltet werden (s. o.). Das Lösemittel wird in einem weiteren Prozessschritt regeneriert und im Kreis geführt, was zu zusätzlichen Kosten führt. Bei der Adsorption muss ebenfalls das Adsorbens regeneriert werden (vgl. Abb. 2.8). Daher wurde nach Katalysatoren gesucht, welche die Schwefelverbindungen in wasserlösliche Schwefelverbindungen überführen, womit die Oxidation und Extraktion in einem Prozessschritt stattfinden können; man spricht dann von extraktiver oxidativer Entschwefelung (engl. *extractive oxidative desulphurisation*, kurz EODS). Abbildung 2.9 zeigt das Grundfließbild eines solchen Prozesses.

Es gibt zahlreiche Literaturstellen, die sich mit diesem Reaktionskonzept auseinandersetzen. Zhao und Baker fassen in einem *Review*-Artikel die (E)ODS mithilfe von ILs



Abbildung 2.9: Grundfließbild der extraktiven oxidativen Entschwefelung (nach [109]).

zusammen [127].

Ionische Flüssigkeiten können rein als Lösemittel fungieren und die oxidierten Schwefelverbindungen (Sulfoxide/Sulfone) extrahieren (vgl. Abschnitt 2.1.5.2). Die Autoren um Zhao *et al.* [128] testeten 71 verschiedene ILs mit verschiedenen Kationen und Anionen und stellten dabei fest, dass die Extraktion hauptsächlich aufgrund der hydrophoben Wechselwirkung zwischen dem IL-Kation und der aromatischen Schwefelverbindung (Kation- π -Wechselwirkung) beeinflusst wird. Dadurch wird der Verteilungskoeffizient der Schwefelverbindung von Öl- und IL-Phase positiv beeinflusst. Neben der Wahl eines möglichst hydrophoben Kations lässt sich der Verteilungskoeffizient zudem durch Anionen verbessern, deren Ladung möglichst gleichmäßig verteilt ist. In Kombination mit geeigneten Katalysatoren, beispielsweise Peroxomolybdat und Peroxowolframat, lassen sich so mit dem Katalysator/IL-Konzept gute Ergebnisse erzielen [129].

Nach Trennung der Öl- und der IL-Phase muss nur die IL-Phase regeneriert, d. h. die Schwefelverbindung entfernt werden (vgl. Abb. 2.9). Seeberger *et al.* [130] zeigten, dass die Regeneration von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumdiethylphosphat ([EMIM][DEP]) einfach durch Zugabe von Wasser erreicht werden kann, da dann die Schwefelverbindung in der IL/Wasser-Phase unlöslich wird und letztlich ausfällt. Ferner zeigten die Autoren, dass DBTO₂ im Vergleich zu DBT aufgrund des deutlich höheren Verteilungskoeffizienten besser in der IL-Phase löslich ist und durch eine vorgeschaltete Oxidation die Extraktionsleistung erheblich verbessert werden kann. Damit ist die EODS der EDS in der Entschwefelungsleistung überlegen. ILs können außerdem sowohl als Katalysator als auch als Extraktionsmittel fungieren (s. o.). Dies kann durch Tausch des IL-Anions durch katalytisch aktive Anionen wie beispielsweise Polyoxometallate (siehe Abschnitt 2.2.4) erreicht werden [127].

Hirai *et al.* untersuchten die vollständige Oxidation des Schwefels in (alkylierten) DBTs mit Tetradekan als Modellöl in einer photochemisch katalysierten Flüssig-Flüssig-Reaktion zum Sulfat. Als Oxidationsmittel wurde Luft und als Extraktionsmittel Was-

ser eingesetzt [131]. Zur Aktivierung von Sauerstoff setzten die Autoren eine 300W Hochdruck-Quecksilber-Lampe ein. Nach 10 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck war Schwefel zu 80% zu Sulfat umgesetzt. Die Entschwefelung von kommerziell erhältlichem Leichtöl, hauptsächlich verunreinigt mit DBT, BT und deren alkylierten Derivaten mit einer Gesamtschwefelkonzentration von 1050 ppmw, zeigte nach 30h Bestrahlung lediglich einen Umsatz von 22%. Die Autoren führen dies auf die Anwesenheit von Aromaten, die Strahlung im UV/VIS-Bereich absorbieren, zurück. Durch Zugabe von 30% iger H₂O₂-Lösung konnte die Entschwefelungsleistung jedoch erheblich gesteigert werden: Nach 24 h Bestrahlung betrug der Umsatz 75% [132]. Ein Vorteil besteht darin, dass Sulfate bzw. Schwefelsäure über Membranen abgetrennt werden können und H2SO4 als Produkt direkt nutzbar ist (vgl. Abschnitt 2.1.4), wohingegen bei allen anderen bisher vorgestellten Verfahren Sulfone gebildet wurden, die einer weiteren Reinigung (z. B. Extraktion) zugeführt werden müssen und nur bedingt als Zwischenprodukt, beispielsweise in der Pharmaindustrie [133], weiterverarbeitet werden können. Neuere Forschungen zeigen, dass die sulfonhaltigen Abfälle beispielsweise Bitumen als Weichmacher zugegeben werden können [134].

Die Entschwefelung kann auch auf elektrochemischem Weg durchgeführt werden [135]. Hierbei kann die Schwefelverbindung je nach Potential an der Pt-Elektrode sowohl zu H₂S reduziert [136] als auch oxidiert werden. Hourani *et al.* zeigten, dass Thiophen an einer Pt-Elektrode zwischen -0,2 V und 1,3 V vollständig zu Sulfaten und Kohlenstoffdioxid oxidiert wurde [137].

Kuhlmann *et al.* [138] verglichen die Extraktion von Schwefelverbindungen mithilfe von ILs mit der Absorption/Extraktion von auf hoch porösen Materialien immobilisierten ionischen Flüssigkeiten (SILP-Konzept, engl. *supported ionic liquid phase*) und stellten dabei fest, dass für die Absorption/Extraktion mit dem SILP-Konzept ein deutlich besserer Entschwefelungsgrad verglichen mit dem der konventionellen Extraktion erreicht werden kann. Sie führen dies auf die extrem vergrößerte Oberfläche des SILP-Materials zurück. Aufgrund der geringen Schichtdicke bei großer Austauschfläche lassen sich Stofftransportlimitierungen überdies minimieren; zugleich sehen die Autoren eine einfache Möglichkeit, das SILP-Konzept zur Absorption/Extraktion in Festbettreaktoren zu implementieren. Die Wahl geeigneter ILs ist dabei nicht nur für die optimale Extraktion der Schwefelverbindung entscheidend, sondern auch, um ein unerwünschtes Auswaschen der IL zu vermeiden.

2.2 Polyoxometallate

Metalloxide von Elementen wie Molybdän und Vanadium bilden in wässrigen Lösungen durch Selbstorganisation Polyoxoanionen. Da eine Vielzahl der Elemente des Periodensystems bei deren Bildung einsetzbar sind, können ihre chemischen Eigenschaften an vielfältige Einsatzgebiete angepasst und damit eine interessante Verbindungsklasse zum Einsatz in der Katalyse werden. In Abschnitt 2.2.1 wird zunächst der Aufbau der Polyoxometallate erläutert. Abschnitt 2.2.2 gibt einen Überblick über deren Einsatzmöglichkeiten z. B. in der Säurekatalyse oder in der Elektrochemie. Ihr wohl wichtigstes Anwendungsgebiet ist die Katalyse von Oxidationsreaktionen (Abschnitt 2.2.3). Hierbei wird neben einem kurzen Einblick in heterogene Reaktionssysteme vor allem ihr Einsatz in der homogenen Katalyse behandelt, wobei besonders auf die Dissoziation von Keggin-POMs in verdünnten wässrigen Lösungen, die Mechanismen der Übertragung von Elektronen und Sauerstoff sowie die Reoxidation eingegangen wird. Seit einigen Jahren werden Keggin-POMs auch in der oxidativen Entschwefelung eingesetzt (Abschnitt 2.2.4), wobei auch hier neben der heterogenen vor allem die homogen katalysierte ODS im Fokus steht.

2.2.1 Definition und Aufbau von Polyoxometallaten

Sauerstoff ist mit 49 % das am häufigsten vorkommende Element in der Erdkruste. Er findet sich in organischen Verbindungen, als molekularer Sauerstoff in der Luft sowie in anorganischen Verbindungen und ist damit am Aufbau von Erdrinde, Meer, Biosphäre und Luft beteiligt [16, S. 498]. Daher nimmt die Chemie des Sauerstoffs eine wichtige Rolle in der weltweiten Forschungslandschaft und Gesellschaft ein. Der Großteil der anorganischen Chemie des Sauerstoffs ist entweder Flüssigphasenchemie von Oxoanionen der Nichtmetalle oder Festphasen- und Oberflächenchemie unlöslicher Metalloxide. Mit der Chemie der Polyoxometallate (engl. *polyoxometalate*, kurz POM) existiert in der Natur jedoch eine dritte, wenn auch kleine Fraktion der Sauerstoffchemie [139, S. 1]. Polyoxometallate sind bereits seit dem 19. Jahrhundert bekannt. Forschungsaktivitäten in diesem Bereich erfahren aber erst seit den 1970er Jahren an Aufschwung [140].

Die Chemie von Molybdän (Mo^{VI}), Wolfram (W^{VI}) und Vanadium (V^V) in wässrigen Lösungen ist geprägt von der Bildung von Polyoxoanionen [141]. So bilden Metalloxide von Wolfram und Molybdän in saurer Umgebung durch Selbstorganisation Isopolyund Heteropolyanionen (engl. *isopoly anion*, kurz IPA und *heteropoly anion*, kurz HPA):

$$8 H^{+} + 7 [WO_4]^{2-} \longrightarrow [W_7O_{24}]^{6-} + 4 H_2O$$
 (R2.12)

$$23 H^{+} + [HPO_4]^{2-} + 12 [MoO_4]^{2-} \longrightarrow [PMo_{12}O_{40}]^{3-} + 12 H_2O$$
 (R 2.13)

Dabei können beide Typen von POMs aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung unterschieden und durch folgende allgemeine Formeln dargestellt werden.

$$[M_mO_y]^{p-}$$

Isopolyanion
 $[X_xM_mO_y]^{q-}$, mit $x \le m$
Heteropolyanion

Hierbei steht M für Addenda-Atome und X für das Heteroatom, welches, sofern es sich im Zentrum befindet, auch als Zentralatom bezeichnet wird. Die Einteilung von Polyoxoanionen in die beiden Gruppen erscheint dabei besonders bei Vorhandensein von verschiedenen Addenda-Atomen innerhalb der POM-Struktur bisweilen künstlich und die Benennung dieser Verbindungen gestaltet sich ebenfalls schwierig [142]. Als Gegenion der Polyoxoanionen fungieren vor allem Protonen, Alkalimetall- und Ammoniumionen [143, S. 1]. Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich mit Heteropolysäuren und damit Protonen als Gegenion (engl. *heteropolyacid*, kurz HPA) gearbeitet und nachfolgend nur mehr diese betrachtet.

Als Heteroatom kommt eine große Bandbreite von Atomen des Periodensystems aus verschiedenen Gruppen und Perioden zum Einsatz (zum Beispiel Silizium, Phosphor, Germanium). Im Gegensatz dazu sind mit Vanadium, Niob, Molybdän, Tantal und Wolfram nur fünf Übergangsmetalle als strukturgebende Elemente bekannt. Der Grund, warum nur so wenige Elemente als Addenda-Atome geeignet sind, ist, dass der Kationenradius in Verbindung mit der Fähigkeit, π -Elektronen vom Sauerstoff in leere d-Orbitale aufzunehmen, im richtigen Verhältnis stehen muss [144, S. 128].

Addenda-Atome besetzen zusammen mit Sauerstoff zunächst Polyeder in der Form MO_x , wobei hauptsächlich oktaedrische Strukturen mit MO_6 -Einheiten auftreten. Diese als Metalloxid bezeichneten Einheiten bilden das Grundgerüst von Polyoxometallaten. Obwohl POMs mit Molekülmassen von über 9000 Da, über 50 Addenda-Atomen und Dutzenden Heteroatomen existieren [145], kondensieren üblicherweise zwei bis sechs Polyeder bzw. Addenda-Atome zu einer Polyoxometallatstruktur. Es wurden insgesamt drei verschiedene POMs identifiziert, aus welchen man alle anderen ableiten kann und die deshalb als parentale Polyoxometallate bezeichnet werden. Die Grundstruktur dieser drei Typen wird dabei jeweils von der zentralen Metalloxideinheit bestimmt, wobei hier Tetraeder (MO_4), Oktaeder (MO_6) und Ikosaeder (MO_{12}) strukturgebend sind [143, S. 10].

POMs mit Ikosaeder als zentraler Metalloxideinheit sind selten. Sie besitzen die allgemeine Zusammensetzung der Form $[XM_{12}O_{42}]^{x-12}$ und werden auch als Dexter-Silverton-Struktur bezeichnet [146]. Um das zentrale Metalloxid lagern sich MO₆-Oktaeder an, die paarweise über eine gemeinsame Fläche verknüpft sind.

Polyoxometallate mit dem hypothetischen Anion $\{XM_{12}O_{38}\}$ und einem Oktaeder

als zentraler Metalloxideinheit konnten bisher nicht beobachtet werden. Allerdings zählt die Anderson-Evans-Struktur zu den bekanntesten Derivaten dieser Klasse. In $[\text{Te}^{VI}\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ teilen sich sechs koplanare MoO₆-Einheiten Ecken und bilden damit einen geschlossenen Ring [147]. Das Heteroatom ist Teil des Oktaeders und besetzt das Zentrum des Rings.

James Fargher Keggin [148] charakterisierte als erster Polyoxometallate mit der später nach im benannten Keggin-Struktur. Unter der großen Zahl von Polyoxometallaten gehören die Keggin-HPAs zu den stabilsten, am leichtesten verfügbaren und, zusammen mit den von dieser Struktur abgeleiteten HPAs, zu den für die Katalyse wichtigsten Polyoxometallaten. Sie können üblicherweise durch die allgemeine Strukturformel $[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$ dargestellt werden. Hierbei steht X für das Heteroatom, x für die Oxidationszahl des Heteroatoms und M für das bzw. die Addenda-Atom(e). Abbildung 2.10 zeigt die Struktur des Keggin-Heteropolyanions $[PMo_7V_5O_{40}]^{8-}$.



Abbildung 2.10: Struktur des Keggin-Heteropolyanions $[PMo_7V_5O_{40}]^{8-}$ [149, S. 352], Software: Avogadro, Version 1.2.0 [150].

Das in dieser Arbeit verwendete Polyoxometallat weist eine Keggin-Struktur auf: Hierbei ist Phosphor das Zentralatom und Molybdän und Vanadium sind die Addenda-Atome. Da Phosphor in seiner höchsten Oxidationsstufe vorliegt (P^V), nimmt x den Wert +5 an. Bei Substitution von fünf Molybdän-Atomen durch Vanadium (n = 5) ergibt sich als Summenformel: $[PMo_7V_5O_{40}]^{8-}$ bzw. in der protonierten Form $H_8[PMo_7V_5O_{40}]$. In dieser Arbeit wird diese HPA als HPA-5 bezeichnet; allgemein steht HPA-n für $H_{3+n}[PMo_{12-n}V_nO_{40}]$ und n damit für die Anzahl an Vanadium-Atomen innerhalb der POM-Struktur. Keggin-Anionen haben einen Durchmesser von etwa 1,2 nm und bestehen, wie oben bereits erwähnt, aus einem zentralen Tetraeder XO₄ (hier: (PO₄)), der von 12 Oktaedern MO₆ (hier: MoO₆ bzw. VO₆) umgeben wird. Die Oktaeder sind dabei entweder über ihre Kante (zwei gemeinsame Atome) oder über eine Ecke (ein gemeinsames Atom) miteinander verbunden. Drei Oktaeder bilden dabei eine Gruppe der Form M_3O_{13} , bei der jeweils zwei Oktaeder über eine Seite verbunden sind. Alle drei Oktaeder haben ein Sauerstoff-Atom gemeinsam, welches sie mit dem zentralen Tetraeder teilen (vgl. Abb. 2.10) [143, S. 10–12].

Insgesamt können in der Keggin-Struktur vier unterschiedliche Sauerstoff-Atome unterschieden werden [143, S. 11]:

- 12 terminale M=O_t Sauerstoff-Atome, die von jedem Oktaeder nach außen zeigen.
- 12 gewinkelte Eckverbindungen M–O_b–M, die zwei Oktaeder einer M₃O₁₃-Einheit miteinander verbinden.
- 12 quasi-lineare Eckverbindungen M–O_c–M, die zwei M₃O₁₃-Einheiten miteinander verbinden.

2.2.2 Anwendungsgebiete von Polyoxometallaten

Polyoxometallate sind aufgrund ihrer chemischen Struktur äußerst variabel. Wenige andere Substanzklassen - hierzu zählen beispielsweise ionische Flüssigkeiten [151] - lassen sich so umfangreich in ihren molekularen Eigenschaften verändern, wie es bei Polyoxometallaten der Fall ist. Zu diesen Eigenschaften zählen beispielsweise die leicht anpassbare molekulare Zusammensetzung (Hetero- und Addenda-Atome, vgl. oben), Größe, Form, Ladungsdichte, Redoxpotentiale, Säurestärke und Löslichkeit. Heteropolysäuren sind stärkere Säuren als die Oxosäuren der sie aufbauenden Elemente. Die Keggin-Heteropolysäuren von Molybdän (H₃[PMo₁₂O₄₀], HPA-0) und Wolfram (H₃[PW₁₂O₄₀]) sind in verdünnten wässrigen Lösungen fast vollständig dissoziiert. Die große Säurestärke wird erklärt durch eine gute Verteilung der negativen Ladung der entstehenden Heteropolyanionen über viele Atome der POM-Struktur. Zusätzlich wird aufgrund des Doppelbindungscharakters der M=O_t-Bindung und der damit einhergehenden negativen Polarisierung der terminalen Sauerstoff-Atome die negative Ladung weniger über die äußere Hülle der POM-Struktur, sondern vielmehr über das gesamte Molekül verteilt [152]. POMs sind bei Auswahl des richtigen Gegenkations sowohl löslich in Wasser als auch in organischen Lösemitteln. Dies macht Polyoxometallate zu einer wichtigen Stoffklasse für den Einsatz in der Katalyse [153], der Medizin [154] oder den Werkstoffwissenschaften [155]. Sie finden praktische Anwendung u.a. in Membranen, Farbstoffen oder dem Korrosionsschutz [156]. Nachfolgend werden einige Anwendungsgebiete von Polyoxometallaten vorgestellt.

Säurekatalyse mit Polyoxometallaten

Aufgrund ihrer leicht veränderbaren Säurestärke sind POMs wichtige Katalysatoren sowohl bei heterogen als auch bei homogen säurekatalysierten Reaktionen. Hierbei können POMs sowohl für Reaktionen, die eine hohe Säurestärke des Katalysators verlangen wie die Isomerisierung von Alkanen, als auch für Reaktionen, die eine niedrige Säurestärke voraussetzen wie die Diels-Alder Reaktion, zum Einsatz kommen [143, S. 1–2]. Tokuyama Soda kommerzialisierte einen katalytischen Prozess für die Propylen-Hydratisierung mit wässrigen $H_3[PW_{12}O_{40}]$ -Lösungen. Der POM ist dabei zwei- bis dreimal aktiver als H_2SO_4 oder H_3PO_4 . Grund für die höhere Aktivität ist die Stabilisierung des Propylkations durch Koordinierung an das Polyoxometallatanion [157]. Im Allgemeinen erfolgt die säurekatalysierte Reaktion mit HPA-Katalysatoren nach dem konventionellen Mechanismus der Brønsted-sauren Katalyse:

$$S_1 + H^+ \Longrightarrow S_1 H^+ \xrightarrow{S_2} P + H^+$$
 (R2.14)

Hierbei sind S₁ und S₂ die Substrate und P das Produkt. Die katalytische Aktivität korrespondiert dabei mit der Säurestärke der entsprechenden HPAs, d. h. H₃[PW₁₂O₄₀] > H₄[SiW₁₂O₄₀] > H₃[PMo₁₂O₄₀] > H₄[SiMo₁₂O₄₀] [143, S. 63].

Organische und metallorganische Derivate von Polyoxometallaten

Organische und organometallische Derivate von POMs sind aus mehreren Gründen Gegenstand aktueller Forschungen. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von Polyoxometallaten und Metalloxidoberflächen können POMs als lösliche Metalloxidanaloga gesehen werden und sind daher von besonderem Interesse als Modellverbindungen für Reaktionen von Metalloxiden, die katalytische Eigenschaften besitzen. Eingedenk der vielseitigen Einsatzmöglichkeiten dieser Verbindungen bei der Umsetzung organischer Edukte in der Katalyse und den Schwierigkeiten bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen heterogener Reaktionen stellen Untersuchungen von POMs mit wohldefinierter Oberfläche eine Möglichkeit dar, Elementarschritte heterogen katalysierter Reaktionen - besonders mit Augenmerk auf oberflächengebundene Intermediate - zu untersuchen. Daher sind die Analyse und die Reaktivität organischer Derivate von POMs relevant für die Modellierung katalytischer Reaktionen an Metalloxidoberflächen. Darüber hinaus liefern polyoxometallatgeträgerte Übergangsmetallkatalysatoren interessante neue Materialien, die auf molekularer Ebene analysiert werden können [158].

Polyoxometallate in der Elektrochemie

Ein Tausch der Hetero- und Addenda-Atome, die leicht ohne Veränderungen der Molekülstruktur möglich sind, die große Zahl an möglichen Übergangsmetallen als Addenda-Atome und die Möglichkeit der Mehrfachelektronenübertragung machen POMs zu wichtigen Elektrokatalysatoren. Dabei wird bei der indirekten Elektrokatalyse zur Vermeidung einer Überspannung das Substrat nicht direkt an der Elektrode umgesetzt, sondern die Elektronen werden zunächst in einem heterogenen Schritt an einen Katalysator, z. B. ein Polyoxometallat, und anschließend von diesem in einer homogenen Reaktion auf das Substrat übertragen. Außerdem lässt sich durch geschickte Wahl der Elektrokatalysatoren nicht nur die Reaktivität, sondern auch die Selektivität steigern. Eine Filmbildung an den Elektroden und eine damit einhergehende Deaktivierung lässt sich so ebenfalls vermeiden. Hier zeichnen sich POMs besonders durch ihre Langzeitstabilität und hohe Selektivität aus und erweitern somit das Spektrum der Elektrokatalysatoren erheblich [159].

Neben der Anwendung in säurekatalysierten Reaktionen ist der Einsatz von Polyoxometallaten als Oxidationskatalysatoren das größte Anwendungsfeld.

2.2.3 Polyoxometallate als Oxidationskatalysatoren

Polyoxometallate habe ein großes Anwendungsfeld als Oxidationskatalysatoren, wobei sowohl heterogen als auch homogen katalysierte Reaktionen durchführbar sind.

Heterogene Katalyse

Bei der heterogenen Katalyse mit festen Polyoxometallaten sind grundsätzlich drei verschiedene Katalysetypen denkbar. Typ I ist die klassische heterogene Oberflächenkatalyse, welche an der Katalysatoroberfläche mit zweidimensionalem Reaktionsfeld stattfindet (vgl. Abb. 2.5). Typ II und III repräsentieren hingegen Bulk-Reaktionen mit dreidimensionalem Reaktionsfeld. Bei Typ II diffundieren die Reaktanden in den Feststoff ein, wobei hierbei nicht Diffusion in das Porensystem gemeint ist, was einer Reaktion vom Typ I gleichkäme, sondern Diffusion in das Gitternetz des Katalysators. Dies ist dann der Fall, wenn die Reaktion sehr viel langsamer als die Diffusion ist. Hierbei kommt es zu einer Vergrößerung der Abstände zwischen den POM-Anionen und den Kationen. Die Produkte verlassen nach Diffusion durch die Feststoffpartikel den Reaktionsort in die Gas- oder Flüssigphase. Bei diesem als Pseudoflüssigphase bezeichneten Typ liegt der Katalysator zwar als Feststoff vor, zeigt jedoch durch Aufnahme der Edukte in die feste Bulk-Phase Eigenschaften von Flüssigkeiten bzw. Lösemitteln. Da aktive Zentren im Bulk an der Reaktion teilnehmen können, werden häufig hohe Aktivitäten beobachtet. Aufgrund von Phasenübergängen kann es zudem zu einer plötzlichen Änderung der katalytischen Aktivität kommen.

HPAs mit Kationen mit kleinem Ionenradius-zu-Ladungsverhältnis wie H⁺, Na⁺, Cu²⁺ sind meist gut wasserlöslich und absorbieren einfach kleine polare Moleküle. Diese tendieren daher zu Reaktionen vom Typ II, während HPAs mit Kationen wie Cs⁺ oder NH_4^+ zu Typ I tendieren [160].

Rausch *et al.* [161] verwendeten einen Cäsium-POM, um Fischer-Tropsch-Wachse bzw. Modellverbindungen (*n*-Hexadekan und *n*-Hexatriacontan) unter Wasserstoffatmosphäre zu cracken. Ausgangsstoff waren Wolframsäuren $H_{3+n}[PW_{12-n}V_nO_{40}]$ mit n = 0, 1, 2. Diese wurden anschließend mithilfe von Cäsiumcarbonat in die Form $Cs_yH_{3+n-y}[PW_{12-n}V_nO_{40}]$ mit n = 0, 1, 2 und y = 0...3,7 in Katalysatoren des Typs I überführt. Durch Variation des Cäsium- sowie des Vanadiumgehalts konnte die Säurestärke auf der Oberfläche der HPA variiert werden. Diese ist eine wichtige Stellschraube und der Grund, warum der genannte Katalysator eine mindestens vergleichbare Aktivität wie für diese Reaktion geeignete Zeolithe aufwies. Als Katalysator wurde 1% Platin bezogen auf die Gesamtmasse zugegeben, HPA ist der Promotor. Pt/H_{2,3}Cs_{2,7}[PW₁₀V₂O₄₀] zeigte bei Temperaturen bis 300 °C und Wasserstoffdrücken von 60 bar im Gegensatz zu Pt/H_{0,5}Cs_{2,5}[PW₁₂O₄₀] aufgrund seiner geringeren Säurestärke weniger sog. sekundäres Cracken. Dies erhöht den Anteil an Mitteldestillaten und ist damit dem zum Vergleich herangezogenen Y-Zeolithen vergleichbar.

Typ III findet sich häufig bei Oxidationsreaktionen bei hoher Temperatur, wenn die Diffusion von Protonen und Elektronen in der Bulk-Phase schnell erfolgt und folglich der gesamte Bulk am Oxidations-Reduktions-Zyklus teilnimmt.

Die spezifische Oberfläche von Heteropolysäuren ist mit weniger als $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ verhältnismäßig klein. Obwohl polare Moleküle in die Bulk-Phase des Katalysators eintreten können (Typ II und III), sind solche Reaktionen unweigerlich diffusionslimitiert. Aus diesem Grund muss die den Reaktanden zur Verfügung stehende Oberfläche entsprechend durch die Wahl geeigneter Trägermaterialien mit großer Oberfläche oder durch Entwicklung von Polyoxometallaten mit größerer Oberfläche vergrößert werden [162, S. 71].

Obwohl POMs hohe katalytische Aktivitäten in der Katalyse zeigen, ist deren kommerzieller Einsatz aufgrund der geringen Oberfläche daher nach wie vor beschränkt. Zudem neigen POMs dazu, sich unter katalytischen Bedingungen aufzulösen.

Romanenko *et al.* [163] funktionalisierten Blockcopolymere mit Polyoxometallaten. Bei diesen von den Autoren als POMbranes bezeichneten Membranen wird das Anion von HPA-2 ($[PMo_{10}V_2O_{40}]^{5-}$) durch elektrostatische Wechselwirkung an der kationischen Oberfläche des Polymers (Poly(amino-methacrylat)-Einheit) gebunden. Durch die Funktionalisierung auf Matrizen mit hoher Oberfläche lassen sich die hohe katalytische Aktivität von POMs mit einfacher und schneller Katalysatorabtrennung kombinieren. Die gleichmäßige Verteilung von Vanadium und Molybdän und damit der Erfolg der zerstörungsfreien Immobilisierung von HPA-2 auf der Oberfläche wurde mit

Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDRS) ermittelt. Die Struktur der POMs nach der Synthese bzw. während der Katalyse kann über IR-Spektroskopie und den für POMs spezifischen Banden verfolgt werden. Als Modellsystem oxidierte Romanenko Anthracen mithilfe von H_2O bei 40 °C und Umgebungsdruck zu Anthrachinon und erzielte nach 18 h Vollumsatz. Allerdings zeigte sich, dass die Reaktionslösung die Membran angriff und sich als Folge deaktivierter POM in der Lösung wiederfand. Daher ist das gewählte Trägermaterial für diese Reaktion nur bedingt geeignet. Die Oxidation von Tetrahydrothiophen zum korrespondierenden Sulfoxid bzw. Sulfon hingegen erzielte bei 20 °C Reaktionstemperatur ebenfalls nahezu Vollumsatz. Zudem kam es während dieses Versuchs diesmal nicht zum Auswaschen des POMs. Die dennoch eintretende Deaktivierung der POMbrane (beim dritten Durchgang betrug der Umsatz im gleichen Zeitraum nur noch 60 %) führen die Autoren auf die starke Adsorption von Reaktionsprodukten auf der Oberfläche zurück. Durch Trocknung der Membran im Vakuum ließ sich der Umsatz jedoch teilweise wieder steigern.

Homogene Katalyse

Neben dem Einsatz als heterogene Katalysatoren können POMs auch als homogene Oxidationskatalysatoren eingesetzt werden. Aufgrund ihrer ionischen Struktur sind diese in Wasser und nach entsprechender Modifizierung in organischen Lösemitteln (z. B. Acetonitril) löslich und damit für die Zweiphasenkatalyse gut geeignet.

Man geht davon aus, dass pro Person und Tag etwa 70 kg Biomasse von Pflanzen durch Photosynthese produziert werden [164]. Diese enorme Masse von etwa $2 \cdot 10^{14}$ kg pro Jahr⁷ führt zu massiven Forschungsbemühungen mit dem Bestreben, Cellulose hydrolytisch in Kohlenhydrate zu spalten, die in Fermentationsprozessen anschließend z. B. in Energie, Ethanol oder organische Säuren wie Ameisensäure (AS) umgewandelt werden können. Biomasse aus Lignocellulose besteht dabei hauptsächlich aus Cellulose, Lignin und Hemicellulose, wobei die exakte Zusammensetzung vom geographischen Ursprung, der Pflanzenart oder der Wachstumssaison abhängt. Lignocellulose ist damit eine erneuerbare Quelle für Materialien und Chemikalien, Lignin eine für aromatische Verbindungen [165]. Um Lignocellulose stofflich verwerten zu können, muss diese zunächst in ihre Bestandteile aufgetrennt werden. In der Zellstoffindustrie kommt häufig der sog. Kraftaufschluss zum Einsatz; darüber hinaus sind jedoch noch viele andere Aufschlüsse bekannt [166, S. 23 ff.]. Beim Kraftaufschluss wird bei Temperaturen von 155 °C bis 175 °C Lignocellulose in einer wässrigen Lösung aus Natriumhydroxid und Natriumsulfid aufgeschlossen [166, S. 26 ff.]. Bei diesen Bedingungen werden beispielsweise etwa 16% der Cellulose, 75% der Hemicellulosen und bis zu 97% des in Nadelholz enthaltenen Lignins aufgeschlossen [167]. Aufgrund des Ein-

⁷ Im Jahr 2020 leben auf der Erde etwa 7,8 Milliarden Menschen, damit folgt: $m_{\text{Biomasse}} = 365 \text{ d} \cdot 70 \text{ kg d}^{-1} \cdot 7, 8 \cdot 10^9 = 2 \cdot 10^{14} \text{ kg}.$

satzes von Schwefelverbindungen ist als Nachteil des Kraftprozesses die Bildung von leicht flüchtigen schwefelhaltigen Verbindungen wie Schwefelwasserstoff zu nennen, deren Freisetzung in die Umwelt unbedingt zu verhindern ist und damit eine kostenintensive Abgasnachbehandlung erforderlich macht. Zudem löst der Kraftauschluss Cellulose nicht vollständig auf. Der Prozess wurde dahingehend ausgelegt, so viel Lignin wie möglich aus der Lignocellulose zu entfernen [168]. Eine stoffliche Verwertung von Lignin war zunächst nicht vorgesehen.

Seit einigen Jahren werden deshalb alternative Möglichkeiten zum Aufschluss bzw. der Delignifizierung von lignocellulosehaltiger Biomasse sowie oxidativer Depolymerisation von Lignin erforscht. Cheng *et al.* [169] untersuchten den POM-basierten katalytischen Aufschluss respektive die Delignifizierung von hölzerner Biomasse mit ILs. Sie erreichten einen vollständigen Aufschluss mit einem Delignifizierungsgrad von über 90 % nach 6 h Reaktionszeit. Als Biomasse verwendeten sie die Gelbkiefer, als Lösemittel die IL 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat. Die Reaktionstemperatur betrug 110 °C, als Oxidationsmittel diente elementarer Sauerstoff bei Umgebungsdruck.

Für die oxidative Depolymerisation von Lignin mit $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ (HPA-2) als Katalysator und O_2 oder H_2O_2 als OM bei Reaktionstemperaturen um 120 °C konnte eine Vielzahl von Phenolen bzw. funktionalisierten Aromaten, Vanillin und Syringaldehyd identifiziert werden [165, 170]. Als Lösemittel wurde Butylimidazoliumhydrogensulfat ([HBIM][HSO₄]) verwendet.

Wölfel et al. [171] verwendeten den Keggin-POM H₅[PMo₁₀V₂O₄₀] (HPA-2) für die Oxidation von Biomasse mit O2 als Oxidationsmittel zu Ameisensäure (AS) und CO2. Dabei erreichten sie bei der Oxidation von Glukose mit den von ihnen gewählten Bedingungen ($c_{\text{HPA-2}} = 7,5 \,\text{mmol}\,\text{L}_{\text{aq}}^{-1}$, $p_{\text{O}_2} = 30 \,\text{bar}$ und $T = 353 \,\text{K}$) nach 24 h einen Umsatz > 98 % und Ausbeuten bezüglich Ameisensäure von ca. 50 %. Zudem konnten sie zeigen, dass CO₂ nicht aus der Zersetzung von Ameisensäure entsteht, sondern offenbar über einen anderen Mechanismus als Nebenprodukt der Reaktion gebildet wird. In einer weiteren Arbeit erreichten Albert et al. [172] durch Zugabe von Additiven wie p-Toluolsulfonsäure bei der Oxidation von Cellulose mit HPA-2 zu AS und CO₂ bei 363 K und sonst gleichen Reaktionsbedingungen (s. o.) Ausbeuten (AS und CO₂) von 39 % nach 24 h. Sie geben jedoch keine Begründung für die gesteigerte Aktivität durch die Additive an. Die Selektivität zu Ameisensäure bzw. Kohlenstoffdioxid betrug dabei 48 % bzw. 52 %. Bei der Untersuchung der Reoxidationskinetik dieses Reaktionsystems mithilfe eines Mikroreaktors konnten die Autoren um Ponce et al. [173] zwei katalytische Spezies identifizieren: Zum einen die Heteropolysäure selbst, zum anderen die durch Dissoziation der HPAs freigesetzten Pervanadylionen (VO_2^+ , s. u.). Alle untersuchten HPAs (HPA-0, -1, -2 und -5) lassen sich mithilfe von Sauerstoff bzw. Luft oxidieren. Da die reduzierte Spezies für HPA-0 und HPA-1 die Heteropolysäure selbst, für HPA-2 und HPA-5 jedoch das Vanadylion (VO²⁺) ist, liegt eine andere Reoxidationskinetik zugrunde. Die Oxidation von HPA-0 und HPA-1 ist thermodynamisch ungünstiger [174]. Dies führt letztlich zu wesentlich höheren Reoxidationstemperaturen (Raumtemperatur für HPA-n, n > 2 und ϑ > 100 °C für HPA-n, n < 2) und erklärt die geringe Aktivität dieser beiden HPAs in der Biomasseoxidation [173]. Die Arbeitsgruppe um Albert konnte kürzlich zeigen, dass auch Heteropolysäuren ohne Vanadium Biomasse oxidieren können [175]. Hierzu dotierten sie HPA-0 (H₃[PMo₁₂O₄₀]) mit Tantal bzw. Niob und erreichten, wenngleich bei deutlich höheren Temperaturen von 120 °C bis 160 °C, vergleichbare Umsätze bei niedrigeren Ausbeuten bezüglich Ameisensäure (30 %). Zudem entstanden neben CO₂ noch Essigsäure (ES) und Glykolaldehyd. Der Aldehyd wird jedoch bei Temperaturen um 160 °C wieder abgebaut.

Evtuguin *et al.* [176] untersuchten die oxidative Delignifizierung von Sägespänen des Eukalyptusbaumes mit HPA-5 ($c_{\text{HPA-5}} = 2 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$) in Ethanol/Wasser (Volumenverhältnis 50 / 50) bei 100 °C sowie einem Sauerstoff-Partialdruck von 7 bar und stellten fest, dass der Grad der Delignifizierung mit teilweise reduziertem HPA-5 gegenüber voll oxidiertem HPA-5 ansteigt (76,5 % gegenüber 67,2 %), wobei keine genauere Aussage über den oxidierten bzw. reduzierten HPA-5 getroffen wird. Da die Autoren in ihrer Veröffentlichung keinen Verlauf der Delignifizierung als Funktion der Zeit angeben, ist nicht ersichtlich, ob die Autoren beim Einsatz des vollständig oxidierten HPA-5 eine Einlaufphase beobachteten bzw. ob diese im Vergleich zum Versuch mit reduziertem Katalysator verlängert war. Darüber hinaus können den Daten keine Reaktionsraten entnommen werden. Evtuguin stellte jedoch fest, dass im Gegenzug die Zellstoffausbeute von 73,3 % (oxidierter Katalysator) auf 68,5 % sank. Ziel der meisten Verfahren zur Lignocellulosefraktionierung ist es jedoch, dass sowohl der Delignifizierungsgrad als auch die Zellstoffausbeute maximiert wird [166, S. 84].

Nach Kozhevnikov und Metveev [177] unterliegen HPAs in verdünnten wässrigen Lösungen aufgrund ihrer Größe, ihrer ausgeprägten Symmetrie und ihrer niedrigen Ladungsdichte destruktiver Dissoziation. Dies ist u. a. abhängig vom pH-Wert, dem eingesetzten Lösemittel, der Zusammensetzung der HPAs sowie deren Konzentration. Die Zeit, die zur Einstellung des Gleichgewichts notwendig ist, schwankt dabei von Sekunden bis Monaten.

Evtuguin *et al.* machten in einer weiteren Veröffentlichung zur Delignifizierung [178] die Dissoziation des Katalysators (s. o.) als einen weiteren Grund für die erhöhte Aktivität reduzierter HPAs aus. HPA-n, mit n = 1...6 dissoziieren in saurer Lösung in HPAs mit kleinerem bzw. größerem Vanadiumgehalt:

$$2 \text{HPA-n} \iff \text{HPA-(n-1)} + \text{HPA-(n+1)}$$
(R2.15)

Diese Dissoziation kommt durch die Bildung sogenannter lakunärer HPAs, also HPAs mit Fehlstellen durch Entfernen eines Vanadium-Atoms, zustande (vgl. Abschnitt 2.2.1).

$$HPA-n \leftrightarrow HPA-(n-x) + xVO_2^+ \qquad (R2.16)$$

Daraus folgt, dass in verdünnten sauren Lösungen sowohl HPA-(n-x) als auch Pervanadylionen (VO₂⁺) koexistieren. Die Stabilität von HPA-n gegenüber destruktiver Dissoziation nimmt in verdünnten Lösungen mit $c_{\text{HPA-n}} < 10 \text{ mmol } \text{L}_{\text{aq}}^{-1}$ ab [178]. Der reduzierte HPA weist dabei eine höhere Basizität als die oxidierte Form auf [179]: Durch Aufnahme von einem Elektron erhöht sich die Ladung um -1, sodass grundsätzlich von der reduzierten Form ein Proton mehr aufgenommen werden kann:

$$[PMo_7V_5^VO_{40}]^{8-} + e^- \longleftrightarrow [PMo_7V_4^VV_4^VO_{40}]^{9-}$$
(R2.17)

Reduzierte HPA sind in sauren Lösungen weniger stabil als die entsprechende oxidierte Form [180]. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Heteropolysäure unter Freisetzung von Vanadylionen dissoziiert (Reaktionsgl. (R 2.16)), wird dadurch entsprechend erhöht. In der Folge müssen bei der Reoxidation von reduzierten HPA-n in verdünnten Lösungen andere HPA-n mit einer Zusammensetzung entstehen, die sich von der Ausgangszusammensetzung unterscheiden. Evtuguin *et al.* [178] fanden in Lösungen von reduziertem HPA-5 im ⁵¹V-NMR-Spektrum die für VO₂⁺ typischen Resonanzen und zeigten zudem, dass der Anteil von HPA-n für n \geq 3 abnahm, während derjenige für n < 3 zunahm. Mit den gewonnen Daten postulierten sie einen Mechanismus für die oxidative Delignifizierung mit O₂ als Oxidationsmittel und HPA-5 als Katalysator in wässriger Lösung. Das durch Dissoziation von reduziertem HPA-5.

Nach Weinstock *et al.* [181] können reduzierte Phosphovanadomolybdate molekularen Sauerstoff aktivieren, wie dies für Eisen oder auch Kupfer ebenfalls beobachtet werden kann. Als Folge entstehen Vanadium (IV)-oxo-Spezies. Im Gegensatz zu Eisen und Kupfer ist daher nicht das Metall in seiner höchsten Oxidationsstufe Sauerstoffdonator, sondern die reduzierte Spezies, also Vanadium (IV) statt Vanadium (V). Dabei wurden sowohl *electron transfer* (ET) als auch *electron transfer-oxygen transfer* (ET-OT) Mechanismen in der Literatur beschrieben. Reaktionsgleichung (R 2.18) zeigt den ET-Mechanismus für die Dehydrierung von Schwefelwasserstoff, wobei der erste Schritt die Übertragung eine Elektrons von H₂S auf H₅[PMo₁₀V₂O₄₀] ist.

$$\stackrel{\text{ET}}{\underset{\text{H}_2\text{S} + \text{H}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_{40}]} \longrightarrow \text{H}_2\text{S}^{\text{+}} + \text{H}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}^{\text{V}}\text{V}^{\text{V}}\text{O}_{40}]^{-} \longrightarrow}$$

$$\longrightarrow S + H_7[PMo_{10}V^{V}_2O_{40}] \tag{R2.18}$$

Im Fall des in Reaktionsgleichung (R 2.18) gezeigten ET-Mechanismus entsteht ein H_2S -Radikal. Neumann und Levin [182] konnten diese Zwischenprodukte beispielsweise bei der Dehydrierung von α -Terpinen nachweisen. Im zweiten Schritt wird ein weiteres Elektron auf das POM übertragen, beide V^V werden zu V^{IV} reduziert. Da die negative Ladung des POMs um 2 zunimmt, werden formal die Protonen von H_2S auf den POM übertragen.

Der ET-OT-Mechanismus verläuft bis zum Übergangszustand zunächst wie der ET-Mechanismus. Im ersten Schritt bildet sich aus dem Substrat S ein Radikal. Anschließend kommt es jedoch zur Übertragung von Sauerstoff auf das Substrat. Beide Vanadium-Atome im HPA sind anschließend reduziert.

$$ET$$

$$S + H_5[PMo_{10}V_2^VO_{40}] \longrightarrow S^{*+} + H_5[PMo_{10}V_1^VV_2^VO_{40}]^- \xrightarrow{OT}{H_2O}$$

$$\xrightarrow{\text{OT}}_{\text{H}_2\text{O}} \text{S-O} + \text{H}_7[\text{PMo}_{10}\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_{40}]$$
(R2.19)

Nach Weinstock *et al.* [181] sind dabei in Gegenwart von molekularem Sauerstoff zwei Wege möglich: I Das Produkt wird, wie in Reaktionsgleichung (R 2.19) gezeigt, oxidiert, der POM anschließend von O_2 reoxidiert; oder II der Sauerstoff wird direkt vom POM auf das Substrat übertragen. Neumann [183] konnte durch Versuche mit ¹⁸Omarkiertem H₅[PMo₁₀V₂O₄₀] zeigen, dass bei der Oxidation von Anthracen der Sauerstoff direkt aus der POM-Struktur stammt. In beiden Fällen wird der POM in Gegenwart von Sauerstoff und unter Bildung von Wasser reoxidiert.

2.2.4 Polyoxometallate als Katalysatoren in der oxidativen Entschwefelung

Heterogene Katalyse

Die Vorteile oxidativer Entschwefelungsverfahren (vgl. Abschnitt 2.1.5.3) sind vielfältig. Als Katalysatoren kommen beispielsweise Molybdänoxide zum Einsatz [184], die gute Ergebnisse erzielen können. Allerdings geht dabei Molybdän zum Teil in die Flüssigphase verloren. Daher wurden Katalysatoren entwickelt, die Molybdän innerhalb einer POM-Struktur binden und damit das Auswaschen verhindern sollen. Diese können anschließend beispielsweise in MOFs, die selbst bereits als Adsorptionsmittel in der Entschwefelung eingesetzt werden (vgl. Abschnitt 2.1.5.2), immobilisiert werden. Rafiee und Nobakht [185] synthetisierten aus H₃[PMo₁₂O₄₀], Cu^{II} (aus Kupfernitrat) und 1,3,5-Benzoltricarbonsäure einen MOF-POM (PMo@HKUST-1) [186]. Bei Reaktionstemperaturen von 70 °C, Umgebungsdruck (Luft) und H₂O₂ als OM erreichten sie mit Ethanol als Lösemittel ($V_{EtOH} / V_{Modellöl} = 1 zu 1$) nach 60 min einen Umsatz von 80 %. Als Modellöl nutzten sie eine Mischung aus DBT, BT und Thiophen in n-Heptan mit einem Gesamtschwefelgehalt von 1000 ppmw. Die für die oxidative Entschwefelung übliche Reaktivität (DBT ist reaktiver als BT und Thiophen, vgl. Abschnitt 2.1.5.3) konnte dabei bestätigt werden.

Die Autoren um Rafiee *et al.* [187] nutzten zudem Kohlenstoff als Trägermaterial (C@POM). Neben H₃[PMo₁₂O₄₀] (HPA-0) kam auch HPA-n mit n = 2, 3 und 4 sowie H₃[PW₁₂O₄₀] zum Einsatz. Als Modellöl verwendeten sie erneut eine Mischung von DBT, BT und Thiophen in Ethanol/Heptan, mit $w_{S,ges.} = 250$ ppmw (Verhältnis DBT : BT : Thiophen ist 2 : 1 : 1). Hierbei zeigte HPA-2 die besten Resultate: Nach 12 min lag der Umsatz bereits bei 81 %. Ohne genauere Angaben zu machen, berichten die Autoren für die anderen Katalysatoren von Einlaufzeiten und Umsätzen, die weit hinter dem für HPA-2 zurückbleiben und führen dies auf die Reduktion von H₂O₂ durch den Kohlenstoffträger und eine schwächere Wechselwirkung zwischen den Katalysatoren und dem Trägermaterial zurück.

Mesoporöse Träger wie Siliziumdioxid (SBA-15) eignen sich hervorragend, um die spezifische Oberfläche von Katalysatoren zu vergrößern und ein Porennetzwerk für POMs bereitzustellen (s.o.). Allerdings wird häufig beobachtet, dass die Reaktionsraten für Reaktionen in hydrophoben Medien sinken, da SBA-15 selbst hydrophil ist [188]. Aus diesem Grund designten Xiong et al. [189] einen heterogenen Katalysator durch Immobilisierung von HPA-0 auf mit Imidazol-funktionalisiertem SBA-15. Hierdurch lässt sich die Hydrophobizität deutlich steigern. Dieser Katalysator zeigte bei der ODS einer Mischung aus DBT ($w_S = 500 \text{ ppmw}$), BT ($w_S = 500 \text{ ppmw}$) und 4,6-DMDBT ($w_{\rm S} = 185 \, \rm ppmw$) in n-Oktan bei optimierten Bedingungen mit 1-Methyl-3-(trimethoxysilylpropyl)-imidazoliumchlorid ([PMIM][Cl]) und $w_{\text{HPA-0}} = 0,05$ sowie H₂O₂ als Oxidationsmittel bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C einen Umsatz von knapp 90% nach 90 min. (D)BT wurde dabei zum entsprechenden Sulfon oxidiert. Für kleinere Katalysatorbeladungen beobachteten die Autoren entsprechend kleinere Umsätze, für größere Beladungen jedoch ebenfalls. Dies ist im Wesentlichen auf das sinkende Porenvolumen zurückzuführen. Bei der Immobilisierung von POMs in porösen Trägermaterialien ist zu beachten, dass diese verhältnismäßig große Durchmesser ($d_{\text{POM}} \approx 1,2$ nm) aufweisen (vgl. Abschnitt 2.2.1) und dadurch Mikroporen ($d_{\text{Pore}} < 2$ nm) verstopfen können. Hierdurch sinkt das Porenvolumen und in der Folge die Oberfläche beträchtlich. Darüber hinaus berichteten Xiong *et al.* davon, dass nach fünfmaliger Rezyklierung die Aktivität des Katalysator auf 89 % sank. Bei der anschließenden Analyse konnten sie feststellen, dass sich das Oxidationsprodukt (DBTO₂) im Porensystem akkumulierte. Wenngleich sie diesen Befund im Sinne einer gekoppelten adsorptiven Entfernung des Produktes als positiv beschreiben, so muss doch festgehalten werden, dass dies nach längeren Laufzeiten zu einer weiteren Deaktivierung des Katalysators führen würde.

Homogene Katalyse

Neben den vielfältigen Einsatzmöglichkeiten als heterogene Katalysatoren sind Polyoxometallate vor allem auch als homogene Katalysatoren sowie in der Zweiphasenkatalyse einsetzbar. Hierdurch können sowohl die Nachteile der heterogenen Katalyse als auch der homogenen Katalyse teilweise ausgeglichen werden.

Ribeiro et al. [190] entschwefelten ein Modellöl (BT, DBT und 4,6-DMDBT, je 500 ppmw in n-Octan) sowie Dieselöl ($w_{S,0} = 2300 \text{ ppmw}$) mit heterogenen zinkhaltigen Polyoxometallaten als Katalysatoren, z. B. ODA₅[PW₁₁Zn(H₂O)O₃₉] (ODA = Octadecyltrimethylammonium, $C_{18}H_{37}N(CH_3)_3$) sowie H_2O_2 ($w_{H_2O_2} = 30\%$) als Oxidations- und Acetonitril als Extraktionsmittel. Durch Austauschen von ODA mit TBA (TBA = Tertbutylammonium, $(C_4H_9)_4N$) erhielten die Autoren mit TBA₄H[PW₁₁Zn(H₂O)O₃₉] einen homogenen Katalysator, der aufgrund des quaternären Ammoniumkations in der Extraktionsphase immobilisiert werden konnte und geben mithin ein Beispiel, wie man durch geschickte Wahl des Kations die Löslichkeit von POM-Katalysatoren beeinflussen kann. Mit beiden Katalysatoren konnte das Modellöl innerhalb von 4h vollständig entschwefelt werden, für das Realöl konnte nach 8h und optimierten Bedingungen (50 °C, Umgebungsdruck) ein Entschwefelungsgrad von 72 % erreicht werden. Das Realöl enthielt dabei hauptsächlich Benzothiophen und Dibenzothiophenderivate. Die Autoren geben jedoch keine detaillierte Analyse der Reaktionsprodukte. Aufgrund des verwendeten Oxidations- und Extraktionsmittels ist jedoch davon auszugehen, dass die Schwefelverbindungen zu den entsprechenden Sulfonen oxidiert wurden, wie dies bereits von anderen Autoren berichtet wurde, z. B. [191].

Auch Phosphomolybdat- oder Phosphowolframat-Heteropolysäuren eigenen sich als homogene Katalysatoren. Li *et al.* [192] oxidierten in einem Zweiphasenprozess DBT in n-Octan mit H₃[PW₁₂O₄₀] als homogenem Katalysator sowie H₂O₂ als Oxidationsund [BMIM][BF₄] als Extraktionsmittel innerhalb von 1 h bei 30 °C zu DBTO₂. Fehlt auch nur eine der drei Verbindungen (H₂O₂, IL oder Katalysator) ist der Entschwefelungsgrad mit unter 20 % deutlich niedriger. Die Autoren führen die hohe Aktivität des katalytischen Systems auf die *in situ* Bildung von [BMIM]₃[PW₁₂O₄₀] zurück. Li *et al.* [193] kombinierten das POM-Anion $PW_{12}O_{40}^{3-}$ mit dem quaternären Ammoniumsalz [$(C_{18}H_{37})_2N^+(CH_3)_2$] für die Oxidation von 4,6-DMDBT. Diese POM-IL ist aufgrund ihrer Struktur als Tensid wirksam. Durch intensives Mischen bilden sich Mizellen, in denen H₂O₂ von der POM-IL umschlossen wird. Somit wird dem Katalysator permanent Sauerstoff zur Oxidation zum 4,6-DMDBTO₂ bereitgestellt, wobei bei 30 °C nach 80 min Vollumsatz erreicht wird.

Wie im vorangegangen Kapitel bereits dargestellt wurde, kann Phosphovanadomolybdat in reduzierter Form Sauerstoff aktivieren. Daher liegt es nahe, in die POM-Struktur Vanadium einzuführen und diese Klasse in der ODS einzusetzen. Khenkin et al. [194] oxidierten organische Sulfide bei 70 °C und 1 bar O2 mit HPA-2 zu den korrespondierenden Sulfoxiden und konnten mittels EPR- sowie UV/VIS-Spektroskopie zeigen, dass der Reaktion ein ET-OT-Mechanismus zugrunde liegt (vgl. Reaktionsgl. (R2.19)) und der Sauerstoff aus HPA-2 stammt. Für heteroaromatische Verbindungen wie Thiophen oder BT konnten sie jedoch keine Umsätze verzeichnen. Stattdessen entdeckten Khenkin und Neumann [195], dass HPA-2 in einer heterogenen Reaktion Benzothiophen oxidativ polymerisiert. Bei 70 °C wurde BT nach 1h Reaktionszeit vollständig in einen bräunlich-schwarzen und unlöslichen Feststoff umgesetzt. Durch Mischen von BT und HPA-2 wurde bei Raumtemperatur ein grünlicher Feststoff erhalten, der mittels UV/VIS-Spektroskopie als teilreduzierter HPA-2 (H₅[PMo₁₀V^{IV}V^VO₄₀]) identifiziert werden konnte. Die Autoren folgern daraus, dass HPA-2 Elektronen auf Benzothiophen überträgt (vgl. Reaktionsgl. (R2.18)). Das dabei entstehende BT-Radikal reagiert anschließend mit einem weiteren BT-Molekül zum BT-Polymer. Weder Sauerstoff aus der HPA-2 Struktur noch aus der Luft kann auf diese Weise jedoch übertragen werden.

Als Oxidationsmittel kommt in der ODS mit POMs weitestgehend H_2O_2 zum Einsatz. Wie oben bereits für einige Beispiele gezeigt, erfreut sich jedoch auch elementarer Sauerstoff zunehmender Beliebtheit (vgl. Abschnitt 2.1.5.3). Ein Nachteil von O_2 gegenüber Wasserstoffperoxid ist, dass die Reaktionstemperaturen in der Regel > 60 °C gewählt werden müssen. Dem stehen jedoch Vorteile wie die Verwendung von Luft als billigem und umweltfreundlichem OM gegenüber. Lü *et al.* [197] verwendeten ODA₅[PMo₁₀V₂O₄₀] als Katalysator für die ODS von DBT bei 60 °C und Umgebungsdruck. Hierbei bildete sich aus Acetonitril und dem in Decalin gelösten DBT unter Rühren eine Emulsion. Der Katalysator fungiert gleichzeitig als Tensid und stabilisiert die dispergierte wässrige Phase. Nach 4h Reaktionszeit wurde Vollumsatz erreicht, das Reaktionsprodukt DBTO₂ sammelte sich in der wässrigen Phase an und konnte anschließend abgetrennt werden. Für weitere Beispiele zur (E)ODS mit POMs und O₂ als Oxidationsmittel sei auf die Literatur verwiesen [198–200].

Aus ihren Experimenten zur EODS mit POM-ILs, H₂O₂ als OM, Acetonitril als Extraktionsmittel bei Temperaturen kleiner 70 °C postulierten Zhuang *et al.* [196] einen


Abbildung 2.11: Mechanismus der extraktiven oxidativen Entschwefelung von DBT mit [1-Hexyl-3-methylimidazolium][PMo₁₀V₂O₄₀] [HMIM][HPA-2], Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel und Acetonitril als Extraktionsmittel [196].

Mechanismus, der in Abbildung 2.11⁸ abgebildet ist. Hierzu oxidierten sie DBT mit der POM-IL $[C_3H_3N_2(CH_3)(C_6H_{12})]_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ zum Dibenzothiophensulfon und erreichten nach 60 min Vollumsatz.

Das vanadiumhaltige Heteropolyanion wird durch H_2O_2 in Schritt 1 oxidiert. In Schritt 2 bildet sich unter Wasserabspaltung eine Peroxo-Spezies. Diese kann anschließend Dibenzothiophen zum DBTO₂ oxidieren (Schritt 3 und 4) und der Zyklus beginnt von Neuem. Zhuang *et al.* verweisen in ihrer Arbeit auf Arichi *et al.* [201], die zur Oxidation von Benzol zu Phenol u. a. $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$ (HPA-3) als Katalysator verwenden. In Flüssigphase, H_2O_2 als Oxidationsmittel und moderaten Temperaturen (60 °C) erreichten sie eine Selektivität hinsichtlich Phenol von > 99 % innerhalb von 2 h. Arichi *et al.* postulierten dabei einen mit Abbildung 2.11 vergleichbaren Mechanismus:

⁸ Die Erstellung von Abbildung 2.11 erfolgte unter der Mithilfe von Herrn Thilo Selbitschka und der Software ChemDraw (Version 18.2).

Die in Schritt 2 gebildete Peroxo-Spezies oxidiert Benzol zu Phenol. Sie verweisen auf Mimoun *et al.* [202], die in ihrer Publikation biomimetische Vanadium-Peroxo-Spezies als Katalysatoren untersuchten. Allerdings ist die in Abbildung 2.11 dargestellte Polyoxometallat-Struktur nicht korrekt, da Vanadium (und auch Molybdän) innerhalb der Struktur jeweils sechs Bindungspartner aufweisen (vgl. Abb. 2.10). Es ist daher davon auszugehen, dass die Autoren um Zhuang *et al.* sowie Arichi *et al.* der Übersichtlichkeit halber eine vereinfachte Darstellung der POM-Struktur gewählt haben und mit den beiden Bindungspartner die POM-Struktur lediglich andeuten.

Kapitel 3

Ziel und Umfang der Arbeit

Zur Entfernung (alkylierter) (Di)Benzothiophene in der hydrierenden Entschwefelung sind hohe Temperaturen und Wasserstoffdrücke erforderlich, was die Invest- und Betriebskosten zur Tiefenentschwefelung mit diesem Verfahren stark erhöht. Die oxidative Entschwefelung hingegen zeigt für diese Verbindungen bei mäßigen Reaktionstemperaturen gute Reaktionsraten; die Schwefelverbindungen werden zu den entsprechenden Sulfonen oxidiert und können anschließend mithilfe von organischen Lösemitteln abgetrennt werden. Im Sinne einer nachhaltigen Chemie ist die Verwendung solcher Lösemittel einzuschränken oder besser gänzlich zu vermeiden. Darüber hinaus ist die Aufbereitung der Extraktionslösung mit weiteren thermischen Trennoperationen wie der Destillation verbunden. Wenngleich einige Vorschläge zur Verwendung der Sulfone gemacht wurden, ist deren wirtschaftlicher Nutzen jedoch stark eingeschränkt.

Am Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik (Prof. Dr. Peter Wasserscheid) der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (in der Arbeitsgruppe von Jakob Albert, jetzt: Universität Hamburg) wird seit einigen Jahren mit Phosphovanadomolybdat-Heteropolysäuren als leistungsfähige Katalysatoren die Oxidation von Biomasse zu Ameisensäure im sog. OxFA-Prozess erforscht. Im Zuge ihrer Arbeiten entdeckten sie, dass Schwefelverunreinigungen der verwendeten Biomasse von Sauerstoff oxidiert wurden und sich der Schwefel in der wässrigen Katalysatorphase in Form von Schwefelsäure wiederfand. Am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik (Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess) an der Universität Bayreuth wird seit einigen Jahren ebenfalls an alternativen Entschwefelungskonzepten geforscht. Daher wurden die Kompetenzen auf dem jeweiligen Gebiet gebündelt und aus Vorversuchen ein gemeinsamer DFG-Antrag zur Entschwefelung von Modellverbindungen mithilfe von homogenen Polyoxometallaten eingereicht und bewilligt (JE 257/20-1 und WA 1615/14-1). Die vorliegende Arbeit fasst die Bayreuther Ergebnisse dieser Kooperation zusammen. Benjamin Bertleff [203] fasst in seiner Dissertation die Erlanger Ergebnisse zusammen.

Das Polyoxometallat H₈[PMo₇V₅O₄₀] (HPA-5), das in wässriger Lösung als Oxidati-

onskatalysator für die Schwefelverbindungen dient, ist Ausgangspunkt für die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit. Aufgrund der ionischen Struktur ist HPA-5 sehr gut in Wasser löslich. Damit kann eine Zweiphasenkatalyse - wässrige Katalysatorphase und organische Olphase - durchgeführt werden, bei der die wässrige Phase gleichzeitig der Aufnahme der Oxidationsprodukte dient. Mit Benzothiophen wurde eine in der HDS reaktionsträge Schwefelverbindung und mit 2,2,4-Trimethylpentan (Isooktan) als Modellöl ein typischer Vertreter der Benzinfraktion gewählt. In dem aus der wässrigen Katalysatorphase, der organischen Phase sowie der Gasphase (O₂) bestehenden Reaktionssystem lässt sich das entschwefelte Modellöl als Produkt anschließend durch eine einfache Phasentrennung leicht entfernen. Benzothiophen wird hauptsächlich zu Schwefelsäure umgesetzt und sammelt sich neben weiteren Produkten in der wässrigen Phase. Darüber hinaus entstehen Produkte in der Gasphase. Daher können Extraktionen und damit weitere Extraktionsmittel sowie eine zu dessen Rückgewinnung notwendige Destillation oder weitere Extraktionsschritte vermieden werden. Vorversuche zur Nachbehandlung der wässrigen Produkt- bzw. Katalysatorphase des hier betrachteten Reaktionssystems zeigten, dass eine Reinigung mithilfe eines Membranprozesses ausreichend ist. Gl. (R 3.1) zeigt die allgemeine Reaktionsgleichung.

$$H_8[PMo_7V_5O_{40}]_{(aq)} \rightarrow H_2SO_{4(aq)} + Produkte_{(aq)} + Produkte_{(g)}$$
(R 3.1)

Folgende Zielsetzungen wurden als Leitfaden für die vorliegende Arbeit definiert:

- Produktanalyse und Massenbilanz der oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen und Thiophen in Isooktan mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel für alle drei Phasen,
- Spektroskopische Untersuchung des Katalysators während der Reaktion (*ex situ*) zur Ermittlung der aktiven Katalysatorspezies,
- Entwicklung eines kinetischen Modells zur Beschreibung der ODS von Benzothiophen in Isooktan, HPA-5 als Katalysator und O₂ als Oxidationsmittel,
- Ermittlung des Einflusses der Reaktionsprodukte in der wässrigen Phase auf den Katalysator bzw. die aktive Katalysatorspezies,
- Untersuchungen zum Einfluss des Modellöls und
- Entschwefelung von Realölen.

Die Methodik zur Durchführung der diskontinuierlichen Experimente im Druckreaktor und zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten für BT in Wasser/Kohlenwasserstoff (KW) sowie die anschließende Versuchsauswertung werden in Kapitel 4 zusammengefasst. Die Methodik zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten wurde von Vincent Vorderwülbecke, M.Sc. im Rahmen einer Bachelorarbeit (Abgabe im Sommersemester 2016) entwickelt. Sabrina Hirmer, M.Sc. erhob im Rahmen einer Teamprojektarbeit (Abgabe im Wintersemester 2016/2017) einen Großteil der Daten für den Verteilungskoeffizienten von Benzothiophen in Wasser/Isooktan. Anhang B enthält darüber hinaus Stoffdaten, Informationen zur Auswertung der Zusammensetzung der einzelnen Phasen, Messparameter der Analysengeräte sowie Anmerkungen zur Reaktorsicherheit beim Umgang mit O₂.

Im ersten Teil von Kapitel 5 werden die Ergebnisse zur Charakterisierung des Katalysators mithilfe spektroskopischer Methoden vorgestellt.

In Abschnitt 5.2 werden die Produkte und die Produktverteilung der ODS vorgestellt, wobei zur besseren Vergleichbarkeit für die gesamte Arbeit ein Standardexperiment definiert wurde.

In Abschnitt 5.3 wird der Einfluss des pH-Werts (Abschnitt 5.3.1) auf die Reaktion aufgezeigt. Anschließend wird die aktive Katalysatorspezies identifiziert (Abschnitt 5.3.2). Darüber hinaus kommt es in der wässrigen Reaktionsphase zur Dissoziation des Katalysators (Abschnitte 5.3.3 und 5.3.4), wobei auch die katalytische Aktivität der Dissoziationsprodukte (Abschnitt 5.3.5) sowie die pH-Wert-Abhängigkeit des Dissoziationsgrads (Abschnitt 5.3.6) untersucht wird. Sebastian Müllner, M.Sc. untersuchte im Rahmen seiner Teamprojektarbeit (Abgabe im Wintersemester 2016/2017) die Dissoziation von HPA-5 in wässriger Phase mittels UV/VIS-Spektroskopie; ein Teil der Rohdaten in diesem Abschnitt wurden von ihm erhoben. Der Einfluss von Sauerstoff auf die Reaktion wird in Abschnitt 5.3.7 untersucht und in Abschnitt 5.3.8 wird schließlich gezeigt, dass das Katalysatorsystem zur Tiefenentschwefelung geeignet ist. In Abschnitt 5.4 wird durch systematische Variation der Eduktkonzentrationen sowie der Reaktionstemperatur die Reaktionskinetik ermittelt. Ein Teil der Versuchsdaten wurden von Magdalena Wandinger, M.Sc. während ihrer Masterarbeit (Abgabe im Sommersemester 2017) sowie von Dr.-Ing. Franziska Auer während ihrer Diplomarbeit (Abgabe im Sommersemester 2016) erhoben.

Der Einfluss der Reaktionsprodukte wird in Abschnitt 5.5 durch Variation der Anfangskonzentrationen der einzelnen Edukte untersucht (Abschnitte 5.5.1 bis 5.5.3). Die Wiederverwendung der wässrigen Katalysatorphase wird in Abschnitt 5.5.4 beschrieben. Abschnitt 5.6 widmet sich schließlich dem Einfluss des Modellöls.

In Abschnitt 5.7 wird die ODS mit realen Ölen (mit BT verschwefeltes Benzin und Dieselöl sowie vorentschwefeltes Heizöl) beschrieben.

Mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit wurde zusammen mit dem Projekt-

partner der FAU Erlangen-Nürnberg ein erfolgreicher DFG-Folgeantrag mit dem Titel *Einfluss von N- und O-haltigen Heteroatomen auf die kontinuierliche Entschwefelung von Schwerölen und flüssigen Kraftstoffen durch katalytische Oxidation organischer Verbindungen mit Hilfe wässriger Polyoxometallat-Lösungen* gestellt. Im aktuell laufenden Projekt soll eine Laboranlage zur kontinuierlichen Entschwefelung geplant und in Betrieb genommen werden. Darüber hinaus wird das vereinfachte Katalysatorsystem HPA-1/VOSO₄ untersucht.

Kapitel 4

Experimentelle Methoden und Versuchsauswertung

4.1 Katalytische Experimente im diskontinuierlichen Reaktor

4.1.1 Versuchsaufbau für die diskontinuierliche Entschwefelung

Für die katalytischen Experimente zur Entschwefelung im absatzweise betriebenen Rührkessel wurde ein 600 mL-Reaktor der Firma Parr Instruments verwendet. Folgende Anforderungen wurden bei der Wahl des Reaktors berücksichtigt:

- Korrosionsbeständigkeit,
- Sicherheitsaspekt beim Umgang mit Sauerstoff,
- operando Zugabe von Flüssigkeit,
- Probenahme aus der Gas- sowie den beiden Flüssigphasen und
- Durchmischung der Reaktionslösung (Dispersion) mit intensivem Gaseintrag.

Der Reaktortopf und -kopf des kommerziell erhältlichen Parr-Reaktors ist jeweils aus Edelstahl T316 gefertigt. Da als Katalysatoren Heteropolysäuren (vgl. Abschnitt 2.2.1) zum Einsatz kamen und im Verlauf der Reaktion anorganische sowie organische Säuren entstehen (siehe Abschnitt 5.2), sinkt während der Reaktion der pH-Wert der wässrigen Reaktionsphase auf Werte zwischen 1 und 2. Aus diesem Grund sind besondere Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit des Reaktors zu stellen. Für sämtliche Bauteile, die mit dem flüssigen Reaktionsmedium direkt in Kontakt kamen, wurde daher Hastelloy C276 als Werkstoff verwendet, da dieser sich durch eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit gegenüber den angesprochenen Chemikalien auszeichnet [204]. Reaktortopf und -kopf wurden dabei von der Metallwerkstatt der Universität Bayreuth gefertigt. Rohrleitungen und Ventile waren kommerziell erhältlich. Auch nach über 300 Versuchen konnte keinerlei Korrosion im Reaktor festgestellt werden. Lediglich das Probenahmeventil für die wässrige Phase, für welches aus Kostengründen kein Hastelloy gewählt wurde, musste einmal ausgetauscht werden.

Der Reaktorkopf verfügt insgesamt über sechs Anschlüsse; Abbildung 4.1 zeigt hierzu eine schematische Darstellung.



Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Reaktors zur diskontinuierlichen Entschwefelung: Kühlschlange (Anschlüsse 1 und 2) mit Thermoelement (Anschluss 3) zur Kühlung des Reaktors; Gaseinlass mit Flüssigkeitsreservoir (Anschluss 4), um *operando* Flüssigkeiten in den Reaktor zu drücken; Probenahme der Gasphase (Anschluss 5) sowie Probenahmeventil für die beiden Flüssigphasen (Anschluss 6).

Um den Reaktor bei Bedarf schnell kühlen zu können, wurden zwei Anschlüsse mit einer Kühlschlange im Inneren des Reaktors verbunden und mit dem Kühlwasseranschluss des Labors verbunden (Anschluss 1 und 2, Abb. 4.1). Zur Temperaturmessung wurde ein Pt-100 Temperaturfühler verwendet, der sich in einem Temperaturführungsrohr befand (Anschluss 3). Ein Computerprogramm (Rechner) zeichnete die Temperatur auf. Mittels des Programms öffnete bei einer Temperaturerhöhung von mehr als 10 °C über der Reaktionstemperatur automatisch ein Magnetventil (V-1 in Abb. 4.1), welches in den Kühlkreislauf eingebaut war. Auf diese Weise konnte der Reaktor schnell gekühlt werden. Da zu Beginn der Reaktion der Reaktor mit reinem Sauerstoff beaufschlagt wurde (vgl. Abschnitt 4.1.2), durften die Ventile der Anlage zudem nicht mit Fett geschmiert werden. Diese für Sauerstoff-Anwendungen zugelassenen Ventile sind ebenfalls kommerziell erhältlich. Der Reaktor war außerdem mit einer Berstscheibe ausgestattet, die bei Drücken über 150 bar berstet.

Als Vorsichtsmaßnahme war die Gaszufuhr während eines laufenden Versuchs zudem unterbrochen. Aus diesem Grund konnte bei einer unkontrollierten Reaktion lediglich die im Reaktor befindliche Menge an Sauerstoff reagieren, welche mit $n_{O_2} = 0,18$ mol $(m_{O_2} = 5,76 \text{ g})$ sehr gering war. Hierdurch würde sich eine Temperatur- und Druckerhöhung von 85 °C bzw. 5 bar ergeben (vgl. Anhang B.4).

Um *operando* Oxalsäurelösung (OS) zur Reduktion des Katalysators hinzugeben zu können, wurde ein Flüssigkeitsreservoir mit einem Fassungsvermögen von 3 mL an Anschluss 4 angebracht. Hierbei handelte es sich um ein Rohr mit $d_i = 25$ mm, welches über einen Adapter auf die Rohrgröße von 3 mm verkleinert wurde. Die Vorgehensweise zur *operando*-Zugabe von Oxalsäurelösung wird in Abschnitt 4.1.2 erläutert. Über Anschluss 4 erfolgte zudem die Gaszufuhr (Ar, O₂ und N₂). Argon (Reinheit 4.6) und Sauerstoff (Reinheit 3.5) wurden über Gasflaschen in einem Gassicherheitsschrank im Labor bereitgestellt. Stickstoff (Reinheit 5.0) war über das Hausnetz ($p_{N_2} = 12$ bar) verfügbar. An Anschluss 5 wurde die Berstscheibe angeschlossen (in Abb. 4.1 nicht dargestellt). Zudem erfolgte an diesem Anschluss die Entnahme der Gasproben (siehe Abschnitt 4.1.2). Da nur mehr ein Anschluss übrig war, wurde die Probenahme der organischen und wässrigen Phase (siehe Abschnitt 4.1.2) über eine Rohr-in-Rohr-Beprobung realisiert. Abbildung 4.2 zeigt ein vereinfachtes Fließbild der Anlage.

Zur Minimierung des Stoffübergangs ist es bei Zweiphasenreaktionen unerlässlich, die Reaktionslösungen im Reaktionsraum gut zu durchmischen, um eine homogene Durchmischung sowie eine möglichst kleine Tropfengrößenverteilung zu erreichen und damit eine große Austauschfläche *A* zu garantieren. Zusätzlich sollte der Rührer Sauerstoff aktiv in die wässrige Phase transportieren und dort für eine optimale Reoxidation des Katalysators sorgen. Aus diesem Grund wurde ein Hohlwellengaseintragsrührer verwendet, der aus Polyetheretherketon (PEEK) von der Werkstatt der Universität Bayreuth gefertigt wurde.

4.1.2 Versuchsdurchführung (diskontinuierliche Entschwefelung)

Vor Beginn der Reaktion wurde die benötigte Menge an Katalysator in einen 200 mL Messkolben eingewogen und dieser anschließend mit deionisiertem Wasser bis zur Ringmarkierung aufgefüllt und geschüttelt, bis der Katalysator sich komplett löste. Die benötigte Menge an der Schwefelverbindung wurde in einen 100 mL Messkolben eingewogen und dieser mit organischem Lösemittel bis zur Ringmarkierung aufgefüllt und gleichsam kräftig geschüttelt, bis kein Feststoffrückstand mehr erkennbar war.



Abbildung 4.2: Fließbild der Laboranlage zur diskontinuierlichen Entschwefelung.

Als organische Schwefelverbindungen wurden Thiophen, Benzothiophen (BT) oder Dibenzothiophen (DBT), als organische Lösemittel 2,2,4-Trimethylpentan (Isooktan), n-Dodekan, n-Tetradekan, n-Hexadekan oder Toluol verwendet (Chemikalienliste siehe Anhang B.3). Anschließend wurden beide Messkolben vorsichtig in den Reaktor eingefüllt; die genaue Einwaage wurde durch Differenzwägung bestimmt. Nach Verschließen des Reaktors wurde dieser mit Sauerstoff dreimal gespült und danach ein Sauerstoffdruck von etwa 10 bar eingestellt. Die Heizmanschette wurde angelegt und die gewünschte Temperatur an der Steuerungseinheit eingestellt. Um eine optimale Wärmeverteilung während des Aufheizvorgangs zu gewährleisten, wurde die Reaktionslösung mit einer Rührerdrehzahl von $n = 50 \text{ min}^{-1}$ gerührt. Da es bei dieser Rührerdrehzahl zu keiner Dispersion der beiden Phasen und keinem Gaseintrag kommt und damit die Querschnittsfläche des Reaktors der Stoffaustauschfläche der beiden Phasen entspricht, war während des Aufheizvorgangs (Dauer ca. 30 min) kein nennenswerter Umsatz zu verzeichnen. Nachdem die Reaktionstemperatur erreicht worden war, konnte mithilfe von zwei Einmalspritzen je eine Probe (Zeitpunkt $t = 0 \min$) sowohl der wässrigen als auch der organische Phase entnommen werden. Um ein Verdampfen vor allem der organischen Probe zu verhindern, wurden die Einwegspritzen über einen Silikonschlauch jeweils mit dem jeweiligen Probenahmerohr des Reaktors verbunden. Nach der Probenahme wurde der gewünschte Gesamtdruck über ein Manometer eingestellt und die Reaktion durch Erhöhung der Rührerdrehzahl auf $n = 1000 \text{ min}^{-1}$ gestartet.

Tabelle 4.1:	Standardbedingungen für die oxidative Entschwefelung von Benzo-
	thiophen in Isooktan mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxi-
	dationsmittel.

physikalische Größe	Wert mit Einheit
Temperatur ϑ	120 °C
Gesamtdruck $p_{\text{ges.}}$	21 bar
Sauerstoff-Partialdruck p_{O_2}	17,5 bar
Rührerdrehzahl <i>n</i>	$1000 {\rm min}^{-1}$
Masse von HPA-5 $m_{\rm HPA-5}$	0,95 g
Stoffmenge von HPA-5 n _{HPA-5}	0,5 mmol
Volumen der wässrigen Phase <i>V</i> aq	200 mL
molare Konzentration von HPA-5 c _{HPA-5}	$2,5 \mathrm{mmol}\mathrm{L}_{\mathrm{aq}}^{-1}$
Masse von Benzothiophen $m_{\rm BT}$	3,35 g
Stoffmenge von Benzothiophen $n_{\rm BT}$	23 mmol
Volumen der organischen Phase V _{org}	100 mL
molare Konzentration von BT $c_{BT,0}$	$230\mathrm{mmol}\mathrm{L_{org}^{-1}}$
molares Substrat- zu Katalysatorverhältnis S / C	50

Um eine gewisse Übersichtlichkeit bei der Beschriftung von Abbildungen zu bewahren, wird im weiteren Verlauf auf diese Standardbedingungen und nur mehr auf Abweichungen zu diesen verwiesen. Bei der Versuchsauswertung wurden jedoch die korrekten Einwaagen des jeweiligen Versuchs verwendet, wodurch sich für jeden Versuch geringfügige Abweichung zu den in Tabelle 4.1 gezeigten Werten ergaben.

Probenahme und Vorbereitung der Proben für die Analyse

Während des Reaktionsverlaufs wurden in regelmäßigen Abständen (typischerweise in Intervallen von 30 min bis 60 min bei einer Reaktionsdauer von 8 h) Proben der beiden Flüssigphasen sowie der Gasphase gezogen. Hierzu wurde die Rührerdrehzahl auf $n = 50 \text{ min}^{-1}$ reduziert, sodass sich die beiden Phasen trennen konnten. Um die Rohrleitungen der Probenahme zu spülen, wurde zunächst mit einer Einwegspritze ein Volumen von ca. $V_{aq,Spül} = 2 \text{ mL}$ für die wässrige Phase bzw. von ca. $V_{org,Spül} = 5 \text{ mL}$ für die organische Phase entnommen, gewogen und verworfen. Danach erfolgte die eigentliche Probenahme mit einem Volumen von ca. $V_{aq,Probe} = 5 \text{ mL}$ für die wässrige Phase bzw. von ca. Die Proben wurden daraufhin jeweils in Schnappdeckelgläser gefüllt, verschlossen und

mit Parafilm abgedichtet, um ein Verdunsten der Probe zu verhindern. Aus der Differenzwägung der Einwegspritzen konnte ermittelt werden, wie viel Probe insgesamt gezogen wurde.

Nach dem Abkühlen der Proben wurde die organische Probe etwa eins zu zehn verdünnt, in ein GC-Vial gefüllt und mit dem Antek Elemental Analyzer 9000 NS auf den Gesamtschwefelgehalt hin untersucht (Details zur Analytik der organischen Phase siehe Anhang B.1.2).

Von der wässrigen Probe wurde zunächst der pH-Wert bestimmt. Dabei wurde der pH-Wert notiert, bei welchem sich die pH-Anzeige für 1 min nicht mehr änderte. Zur Bestimmung des Schwefelgehalts der wässrigen Phase mittels ICP-OES wurden etwa 500 mg der Probe in ein tariertes Probengefäß überführt, gewogen und mit 50 g wässriger HNO₃-Lösung ($w(HNO_3 = 3\%)$) verdünnt. Zur Bestimmung der Reaktionsprodukte Schwefelsäure, Sulfoessigsäure und 2-Sulfobenzoesäure mittels Ionenchromatografie (IC) (durchgeführt von Dr.-Ing. Benjamin Bertleff am Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik, FAU Erlangen-Nürnberg) wurden etwa 200 mg der Probe in ein tariertes Probengefäß gefüllt, gewogen und mit 50 g Reinstwasser verdünnt. (Details zur Analytik der wässrigen Phase siehe auch Anhang B.1.3).

Die Gasbeprobung erfolgte nach folgendem Schema: Die Ventile V-4 und V-5 (vgl. Abb. 4.1 und 4.2) wurden geöffnet und zum Spülen der Rohrleitung Gas langsam abgelassen, bis sich der Druck im Reaktor um 1 bar reduziert hatte. Nach dem Schließen von V-5 konnte mit einer 500 µL-Gasspritze über ein Septum (zwischen V-4 und V-5) eine Probe entnommen werden. Diese konnte anschließend manuell in den Gaschromatografen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (GC-WLD) injiziert werden. (Details zur Analytik der Gasphase siehe auch Anhang B.1.1).

Operando-Zugabe von Oxalsäurelösung

Während der Reaktion wurde zur Aktivierung des Katalysators Oxalsäure als Opfersubstrat zugegeben. Hierzu wurde Ventil V-3 (vgl. Abb. 4.1) abgeschraubt und mithilfe einer Einwegspritze $V_{OS} = 2 \text{ mL}$ Oxalsäure ($c_{OS} = 0.8 \text{ mol L}^{-1}$) vorsichtig in das Flüssigkeitsreservoir gefüllt. Anschließend wurde das Flüssigkeitsreservoir mit einem O₂-Druck beaufschlagt, der höher als der Reaktorinnendruck war (für den Standardversuch typischerweise 25 bar). Anschließend wurde das Ventil V-3 verschlossen. Beim Öffnen von Ventil V-2 wurde die Lösung aufgrund des Überdrucks in den Reaktor gepresst. Aufgrund des geringen Volumens des Flüssigkeitsreservoirs änderte sich hierdurch der Druck im Reaktor nicht.

4.1.3 Versuchsauswertung (diskontinuierliche Entschwefelung)

Neben der Charakterisierung verschiedener Katalysatoren hinsichtlich ihrer Aktivität sowie der Ermittlung der Einflussparameter auf die Reaktion wurde für das System HPA-5 in Wasser mit Benzothiophen in Isooktan auf Grundlage der Versuchsdaten ein kinetisches Modell erstellt. Die Annahmen und Berechnungsgrundlagen werden im Folgenden erläutert.

4.1.3.1 Berechnung von Umsatz, Selektivität und Ausbeute

In der technischen Chemie bzw. chemischen Verfahrenstechnik werden zur Charakterisierung und Bewertung von Reaktionen meist Umsatz, Selektivität und Ausbeute als Kennzahlen herangezogen. Da im Rahmen dieser Arbeit katalytische Systeme zur Entschwefelung organischer Matrizes bewertet wurden, wurden diese Größen aus dem Massenanteil der Schwefelverbindung im organischen Lösemittel w_S berechnet.

Zum Vergleich verschiedener Versuche wurde die auf die Anfangskonzentration $c_{S,0}$ normierte Konzentration c_S zum Zeitpunkt t der entsprechenden Schwefelverbindung in der organischen Phase herangezogen. Diese wurde mithilfe einer Schwefel-Elementaranalyse im Antek Elemental Analyzer 9000 NS (kurz: Antek) als Massenkonzentration (in ppmw) bestimmt. Da mit diesem Messgerät nicht zwischen verschiedenen Schwefelverbindungen in der organischen Phase unterschieden werden kann (Gesamtschwefelgehalt), musste sichergestellt werden, dass sich keine schwefelhaltigen Produkte in der organischen Phase befanden. Vorversuche bzw. die fortwährende Kontrolle durch Analyse der organischen Phase mittels Gaschromatografie mit schwefelsensitivem Detektor (GC-PFPD, siehe Anhang B.1.2) zeigten, dass diese Annahme für Versuche mit Benzothiophen gerechtfertigt ist und die Abnahme der Schwefelkonzentration der Abnahme der Benzothiophenkonzentration entspricht.

Um den Umsatz zu bestimmen, wurde der mittels S-Elementaranalyse (Antek) bestimmte Massenanteil an Schwefel w_S in $[g g^{-1}]$ (vgl. Anhang B.1.2) in die Stoffmenge n_S mithilfe von Gl. (4.1) umgerechnet.

$$n_{\rm S} = w_{\rm S} \cdot \frac{m_{\rm Probe} + m_{\rm LM}}{M_{\rm S}} \tag{4.1}$$

Hierbei steht M_S für die molare Masse von Schwefel ($M_S = 32,065 \text{ g mol}^{-1}$). Über die Stoffmenge n_S an Schwefel und das Volumen $V_{LM}(T)$ des Lösemittels bei Reaktionsbedingungen (vgl. Gl. (B.20) und (B.21)) konnte die Stoffmengenkonzentration c_S von Schwefel zum Zeitpunkt *t* mithilfe von Gl. (4.2) berechnet werden.

$$c_{\rm S} = \frac{n_{\rm S}}{V_{\rm S}} \tag{4.2}$$

Hierzu muss mit $\rho(T)$ die Dichte des Lösemittels als Funktion der Temperatur bekannt sein, da als Messgröße lediglich die Masse m_{LM} des Lösemittels bekannt war. Da die Dichte für Wasser und organische Lösemittel in unterschiedlichem Maße von der Temperatur abhängt, wurde stets die Dichte bei Reaktionstemperatur verwendet. Somit sind auch Versuche bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen und unter Verwendung verschiedener Lösemittel vergleichbar. Korrelationen für die Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur für Wasser und die verwendeten organischen Lösemittel sind in der Literatur zu finden und dem Anhang zu entnehmen (Anhang B.2.2). Mit der Stoffmenge von Benzothiophen zu Beginn der Reaktion ($n_{BT,0}$) und der Stoffmenge $n_{BT,t}$ zum Zeitpunkt t der Reaktion kann der Umsatz $X_{BT,t}$ hinsichtlich Benzothiophen nach Gl. (4.3) berechnet werden. Da pro Mol Benzothiophen ein Mol Schwefel vorhanden ist, gilt: $n_{BT} = n_S$.

$$X_{\text{BT},t} = \frac{n_{\text{BT},0} - n_{\text{BT},t} - \sum_{k}^{t} n_{\text{BT},\text{Probenahme},k}}{n_{\text{BT},0} - \sum_{k}^{t} n_{\text{BT},\text{Probenahme},k}}$$
(4.3)

Durch die experimentell bedingte Probenahme wurde ein beträchtlicher Teil an Edukt aus dem Reaktor entnommen und konnte entsprechend nicht mehr reagieren. Dies musste daher bei der Berechnung des Umsatzes berücksichtigt werden. Der Summenterm in Gl. (4.3) addiert daher die bis zu einem Zeitpunkt *t* aus dem Reaktor durch vorherige Probenahme entfernte Stoffmenge an Benzothiophen auf.

Da bei der Reaktion drei schwefelhaltige Produkte entstehen, ist die Angabe der Selektivität zu den einzelnen Produkten eine wichtige Größe. Die Selektivität einer Verbindung i zum Zeitpunkt t ($S_{i,t}$) wurde für Schwefelsäure, Sulfoessigsäure (SES) und 2-Sulfobenzoesäure (SBS) mithilfe von Gl. (4.4) berechnet. Die Stoffmengen der wässrigen Produkte wurden dabei mittels IC bestimmt (vgl. Anhang B.1.3).

$$S_{i,t} = \frac{n_{i,t}}{n_{BT,0} - n_{BT,t} - \sum_{k}^{t} n_{BT,Probenahme,k}}$$
(4.4)

Als zweite wichtige Größe wurde die Ausbeute herangezogen. Die Berechnung der Ausbeute einer Probe i zum Zeitpunkt $t(Y_{i,t})$ erfolgte mithilfe von Gl. (4.5).

$$Y_{i,t} = \frac{n_{i,t}}{n_{BT,0} - \sum_{k}^{t} n_{BT,Probenahme,k}}$$
(4.5)

4.1.3.2 Bilanzgüte für Schwefel und Kohlenstoff

In Abschnitt 5.2 werden die Produkte in der wässrigen und organischen Phase sowie in der Gasphase analysiert. Um beurteilen zu können, ob hierbei möglichst alle Produkte in allen Phasen mithilfe der Analytik (siehe Anhänge B.1.1 bis B.1.3) erfasst wurden, wird die Bilanzgüte *B* eingeführt. Die in der instrumentellen Analytik gebräuchliche Wiederfindungsrate wird nicht verwendet, um eine Verwechslung mit der Reaktions-

rate zu vermeiden. Es wird zwischen der Bilanzgüte für Schwefel, B_S , und der für Kohlenstoff, B_C , unterschieden:

$$B_{\rm S} = \frac{\sum m_{\rm S,i,j}}{m_{\rm S,BT,0}} \tag{4.6}$$

$$B_{\rm C} = \frac{\sum m_{\rm C,i,j}}{m_{\rm C,BT,0}}$$
(4.7)

In den Gl. (4.6) und (4.7) steht $\sum m_{S,i,j}$ für die Summe der Masse an Schwefel bzw. $\sum m_{C,i,j}$ für die Summe der Masse an Kohlenstoff in allen detektierten Verbindungen i in allen Phasen j und $m_{S,BT,0}$ für die Masse an Schwefel bzw. $m_{C,BT,0}$ für die Masse an Kohlenstoff in Benzothiophen zum Startzeitpunkt.

Die allgemeine Definition des Massenanteils w_i einer Verbindung i in einem binären Gemisch aus Verbindung i und j kann mit Gl. (4.8) folgendermaßen berechnet werden:

$$w_{\rm i} = \frac{m_{\rm i}}{m_{\rm i} + m_{\rm j}} \tag{4.8}$$

Zu beachten ist, dass in der Raffinerietechnik häufig die Einheit ppmw (engl. *parts per million*) bezogen auf das Gewicht (w, engl. *weight*) für den Massenanteil Verwendung findet, sodass diese Einheit auch in dieser Arbeit verwendet wird. Darüber hinaus ist die Einheit Gewichtsprozent (Gew.-%) geläufig. Aus dem Schwefelmassenanteil w_S kann bei bekanntem Volumen der Flüssigphase die Schwefelkonzentration c_S berechnet werden (vgl. Gl. (4.1) und (4.2)).

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Schwefel- und Kohlenstoffbilanz über mehrere Phasen hinweg ermittelt. Die Masse an Schwefel bzw. Kohlenstoff einer Verbindung i in einer Phase j kann dann auf die Masse an Schwefel in Benzothiophen (in der organischen Phase) bezogen werden:

$$w_{\rm S,i,ges.} = \frac{m_{\rm S,i,j}}{m_{\rm S,BT,0}} \tag{4.9}$$

$$w_{\rm C,i,ges.} = \frac{m_{\rm C,i,j}}{m_{\rm C,BT,0}}$$
 (4.10)

Bei Vergleich von Gl. (4.6) und (4.9) sowie Gl. (4.7) und (4.10) folgt damit, dass die Bilanzgüte B_S für Schwefel und B_C für Kohlenstoff die Summe der Massenanteile $w_{S,i,ges.}$ bzw. $w_{C,i,ges.}$ für jede Verbindung i in jeder Phase j sind.

Der Volumenanteil ϕ einer Verbindung i in einem Gemisch mit j Komponenten wird folgendermaßen definiert:

$$\phi_{i} = \frac{V_{i}}{\sum\limits_{k}^{j} V_{k}}$$
(4.11)

Hierbei ist zu beachten, dass $\sum_{k}^{l} V_{k}$ die Summe der Volumina vor dem Mischungsvorgang darstellt. Allerdings wird ϕ_{i} im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich für den Volumenanteil von Gasen in einem Gasgemisch verwendet. Hierbei sind Volumenkontraktionen und -dilatationen vernachlässigbar klein und die Angabe des Volumenanteils gerechtfertigt. Als Einheiten werden ppmv (bezogen auf das Volumen) sowie Vol.-% verwendet.

4.1.3.3 Experimentell bestimmte Reaktionsrate und Einlaufzeit

Die Reaktionsrate r wird im Rahmen dieser Arbeit als eine Funktion der jeweiligen Konzentration des schwefelhaltigen Edukts c_S und des Katalysators c_{HPA-5} , des Partialdrucks von Sauerstoff p_{O_2} sowie der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k dargestellt. Dabei lässt sich die Reaktionsrate grundsätzlich auf das Volumen der wässrigen Phase, r_{aq} , oder das Volumen der organischen Phase, r_{org} , beziehen. Die Reaktionsrate ist ferner als Eduktabbaurate definiert und wird daher über die umgesetzte Menge an Benzothiophen bzw. Schwefel über Gl. (4.12) berechnet:

$$r_{\rm aq} = -\frac{1}{V_{\rm aq}} \cdot \frac{{\rm d}n_{\rm S}}{{\rm d}t} = f(k, c_{\rm S}, p_{\rm O_2}, c_{\rm HPA-5})$$
(4.12)

Hierbei steht r_{aq} für die auf das Volumen der wässrigen Phase bezogene Reaktionsrate. Zur Berechnung von r_{aq} muss nach Gl. (4.12) das Volumen der wässrigen Phase V_{aq} sowie die zeitliche Änderungsrate der Stoffmenge an Benzothiophen bekannt sein. Das Volumen von Wasser kann mithilfe von Gl. (B.21) berechnet werden, wobei dieses sich entsprechend für jede Probenahme verringert. Zudem wird angenommen, dass durch den Lösevorgang des Katalysators in Wasser keine signifikante Volumenänderung eintritt.

Um den Einfluss der Produkte zu untersuchen, wurden bei den entsprechenden Versuchsreihen (vgl. Abschnitt 5.5) Säuren (Ameisensäure, Essigsäure, Sulfoessigsäure, 2-Sulfobenzoesäure) zu Beginn der Reaktion zur Reaktionslösung hinzugegeben. Da die Zugabe im Vergleich zum Gesamtvolumen der wässrigen Phase gering ist¹, wird diese bei der Berechnung des Volumens vernachlässigt. Gleiches gilt für die *operando*-Zugabe von Oxalsäurelösung: In regelmäßigen Abständen werden bis zu fünfmal je $V_{OS} = 2 \text{ mL}$ hinzugegeben, die Volumenänderung durch Zugabe der Lösung wird jedoch vernachlässigt².

Um die Reaktionsrate experimentell bestimmen zu können, muss die differentiell definierte Änderungsrate der Stoffmenge an Benzothiophen (vgl. Gl. (4.12)) zunächst in

¹ Die Volumenzugabe beträgt maximal 1 mL bei einem Volumen der wässrigen Phase von $V_{aq} = 200 \text{ mL}$ und ist damit < 1 %.

² Die Volumenzugabe beträgt maximal fünf mal 2 mL bei einem Volumen der wässrigen Phase (zu Beginn) von $V_{aq} = 200$ mL und liegt damit bei etwa 5 %.

einen Differenzenquotienten umgeschrieben werden. Somit kann aus den Messdaten zu zwei beliebigen Zeitpunkten t_i und t_{i+1} die Reaktionsrate $r_{gem.}$ ermittelt werden. Es ergibt sich Gl. (4.13):

$$\frac{dn_{\rm BT}}{dt}(t_{\rm i}) \approx \frac{\Delta n_{\rm BT}}{\Delta t}(t_{\rm i}) = r_{\rm gem.} = \frac{n_{\rm BT}(t_{\rm i+1}) - n_{\rm BT}(t_{\rm i})}{t_{\rm i+1} - t_{\rm i}}$$
(4.13)

Für jeden Versuch wird überprüft, in welchem Zeitintervall die Anfangsreaktionsrate linear als Funktion der Zeit *t* verläuft. Darüber hinaus kann die Anfangsreaktionsrate für Bereich II, $r_{II,aq}$ bzw. $r_{II,org}$, und Bereich III der Reaktion, $r_{III,aq}$ bzw. $r_{III,org}$, angegeben werden. Über Gl. (4.13) kann dann die experimentelle Reaktionsrate r_{gem} ermittelt werden. Abbildung 4.3 zeigt dies beispielhaft für den Standardversuch.



Abbildung 4.3: Bestimmung der experimentellen Reaktionsrate $r_{\text{gem.}}$ (Gl. (4.13)) sowie der Einlaufzeit t_{E} (Gl. (4.17)).

Da die Einwaagen für jeden Versuch geringfügig unterschiedlich waren, ist eine Normierung auf die Stoffmenge des Katalysator sinnvoll. Es ergibt sich mit Gl. (4.14) die Reaktionsrate bezogen auf die organische Phase und die Stoffmenge an Katalysator $r_{\text{org,HPA-5}}$ zu:

$$r_{\text{org,HPA-5}} = \frac{r_{\text{org}}}{n_{\text{HPA-5}}} = \frac{n\left(t\right) - n\left(t + \Delta t\right)}{V_{\text{org}} \cdot \Delta t} \cdot \frac{1}{n_{\text{HPA-5}}}$$
(4.14)

Da die Reaktion in der wässrigen Phase stattfindet, wird zudem die auf das Volumen der wässrigen Phase sowie die Stoffmenge an Katalysator bezogene Reaktionsrate $r_{aq,HPA-5}$ (Gl. (4.15)) verwendet:

$$r_{\rm aq, HPA-5} = \frac{r_{\rm aq}}{n_{\rm HPA-5}} = \frac{n(t) - n(t + \Delta t)}{V_{\rm aq} \cdot \Delta t} \cdot \frac{1}{n_{\rm HPA-5}}$$
(4.15)

Da die Aktivität von HPA-n (n = 0...5) im Wesentlichen auf Vanadium zurückzuführen ist, wird zum besseren Vergleich der Versuche mit unterschiedlichem Vanadium-Substitutionsgrad (entspricht n) die Reaktionsrate zusätzlich auf die Stoffmenge an Vanadium bezogen. Mit Gl. (4.16) folgt für $r_{\text{org},V}$:

$$r_{\rm org,V} = \frac{r_{\rm org}}{n \cdot n_{\rm HPA-n}} \tag{4.16}$$

Die Einlaufzeit t_E ist eine wichtige Größe zur Beurteilung des Katalysators. Sie wurde mit Gl. (4.17) aus experimentellen Daten berechnet. Dabei werden für t_i und t_{i+1} die gleichen Zeiten verwendet wie für die Bestimmung der Reaktionsrate $r_{gem.}$ (vgl. Gl. (4.13)).

$$t_{\rm E} = \frac{c_{\rm S,0} - \left(c_{\rm S,t_i} - \left(\frac{c_{\rm S,t_{i+1}} - c_{\rm S,t_i}}{t_{i+1} - t_i} \cdot t_i\right)\right)}{\frac{c_{\rm S,t_{i+1}} - c_{\rm S,t_i}}{t_{i+1} - t_i}}$$
(4.17)

4.1.3.4 Modellierung der Reaktionsrate und des Umsatzes

Zur Anpassung der modellierten Reaktionsraten $r_{mod.}$ an die gemessenen Daten wird als Kriterium die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet. Bei dieser wird der Parameter ϵ mithilfe von Gl. (4.18) minimiert. Mit den so ermittelten Parametern kann anschließend die Reaktionsrate sowie der Umsatz berechnet werden.

$$\epsilon = \sum_{k=1}^{i} \left(\left(r_{\exp,k} - r_{\text{mod},k} \right)^2 \right)$$
(4.18)

Um den Umsatz X(t + dt) nach der Reaktionszeit t + dt berechnen zu können, wird zunächst mithilfe von Gl. (5.7) (siehe Seite 144) die Reaktionsrate $r_{aq}(t)$ zum Zeitpunkt t berechnet. Hierbei wird angenommen, dass die Konzentration des Katalysators c_{HPA-5} sowie der Sauerstoff-Partialdruck p_{O_2} über die komplette Versuchsdauer konstant sind. Mit Gl. (4.19) kann die im Zeitintervall dt umgesetzte Stoffmenge an Benzothiophen (dn(t + dt)) bei bekanntem Volumen der wässrigen Phase (V_{aq}) berechnet werden:

$$dn(dt) = \frac{r(t)}{V_{aq}} \cdot dt$$
(4.19)

Daraus wird anschließend die Stoffmenge von Benzothiophen zum Zeitpunkt t + dt mithilfe von Gl. (4.20) berechnet:

$$n_{\mathrm{BT}}\left(t+\mathrm{d}t\right) = n_{\mathrm{BT}}\left(t\right) - n_{\mathrm{BT}}\left(\mathrm{d}t\right) \tag{4.20}$$

Bei bekanntem $n_{\text{BT}}(t + dt)$ und $n_{\text{BT}}(t)$ kann schließlich mit Gl. (4.21) der Umsatz zum

Zeitpunkt t + dt, wie folgt, ermittelt werden:

$$X_{\rm BT}(t+{\rm d}t) = \frac{n_{\rm BT}(t=0) - n_{\rm BT}(t+{\rm d}t)}{n_{\rm BT}(t=0)} \tag{4.21}$$

4.2 Ermittlung des Verteilungskoeffizienten K_n

Da die oxidative Entschwefelung mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel in der wässrigen Phase stattfindet, wurde zur Bestimmung der Schwefelkonzentration in der wässrigen Phase der Nernstsche Verteilungskoeffizient K_n verwendet. Dieser setzt die Schwefelkonzentration in der organischen mit derjenigen in der wässrigen Phase in Beziehung. Der Verteilungskoeffizient ist dabei u. a. abhängig von der Temperatur ϑ , der Schwefelkonzentration c_S sowie der Querlöslichkeit, also der Löslichkeit von Wasser im organischen Lösemittel und umgekehrt [28, S. 119]. Mit Gl. (4.22) folgt damit:

$$K_{n}\left(\vartheta\right) = \frac{w_{S,aq}}{w_{S,org}} \tag{4.22}$$

Die Methodik zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von Benzothiophen in einem organischen Lösemittel wurde von Vincent Vorderwülbecke, M.Sc. im Rahmen einer Bachelorarbeit entwickelt und validiert. Die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten bei Raumtemperatur wurde folgendermaßen durchgeführt: 0,29 g Benzothiophen wurden jeweils in 7 g Lösemittel (Isooktan, Tetradekan) gelöst. Dazu wurden 21 g Wasser gegeben und die Mischungen mithilfe einer 15-fach Magnetrührplatte für 24 h in einem mit Parafilm verschlossenen Schnappdeckelgläschen intensiv gerührt. Auf diese Weise konnte in kurzer Zeit eine große Menge an Daten gewonnen werden. Der Massenanteil an Schwefel betrug zu Beginn etwa $w_{S,0,LM} \approx 10\,000$ ppmw. Da aufgrund der geringen Löslichkeit von BT in Wasser nur sehr wenig dieser Verbindung in die wässrige Phase übergeht, konnte über die Differenz zum Massenanteil nach dem Versuch ($w_{S,0,LM} \approx w_{S,t,LM}$) kein Verteilungskoeffizient ermittelt werden. Die Bestimmung des Schwefelgehaltes der wässrigen Phase konnte zudem über die ICP-OES nicht reproduzierbar ermittelt werden. Aus diesem Grund wurde nach der Versuchszeit die wässrige Phase von der organischen Phase abgetrennt, in ein tariertes Schnappdeckelgläschen gegeben und etwa 4g Dodekan als Extraktionsmittel (EM) zur Reextraktion der Schwefelverbindung zugegeben. Anschließend wurde mithilfe der Gesamtschwefelanalyse (Antek) der Schwefelgehalt des unverdünnten *n*-Dodekans gemessen.

Im Fall der Reextraktion gilt mit Gl. (4.8): $w = w_{S,EM}$, $m_1 = m_{S,EM}$ und $m_2 = m_{EM}$. Zur Berechnung der Masse an Schwefel im Extraktionsmittels wird Gl. (4.8) nach m_1 umgestellt. Mit Gl. (4.23) kann $m_{S,EM}$ berechnet werden:

$$m_{\rm S,EM} = \frac{w_{\rm S,EM} \cdot m_{\rm EM}}{1 - w_{\rm S,EM}} \tag{4.23}$$

Mit der Masse an Schwefel im Extraktionsmittel kann anschließend aus Gl. (4.8) der Massenanteil an Schwefel in Wasser w_{S,H_2O} berechnet werden. Hierbei wird angenommen, dass im Reextraktionsschritt die gesamte Masse an Benzothiophen in Dodekan übergeht ($m_{S,EM} \approx m_{S,H_2O}$), auch wenn diesem System ein weiterer Verteilungskoeffizient (BT in Wasser/Dodekan) zugrunde liegt. Diese Annahme erscheint gerechtfertigt, da dieser mit 0,0025 bei $\vartheta = 120$ °C sehr klein ist. Das heißt, dass nur 0,25 % des Benzothiophens dabei verloren gehen. Für w_{S,H_2O} folgt mit Gl. (4.24).

$$w_{\rm S,H_2O} = \frac{m_{\rm S,EM}}{m_{\rm H_2O} + \frac{M_{\rm BT}}{M_{\rm S}} \cdot m_{\rm S,EM}}$$
(4.24)

Versuche mit unterschiedlichen Massenanteilen an Schwefel im Bereich von 500 ppmw bis 20000 ppmw zeigten, dass der Verteilungskoeffizient für BT in Wasser/Isooktan unabhängig vom Schwefelmassenanteil ist. K_n ist für Volumenverhältnisse (Wasser zu Isooktan) von 1:1 bis 1:10 konstant, der Verteilungskoeffizient stellte sich bereits nach wenigen Minuten ein, was durch entsprechende Versuche gezeigt werden konnte. Um die Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten für BT in Wasser/Lösemittel und damit Verteilungskoeffizienten bei höheren Temperaturen ermitteln zu können, wurde ein Stahlreaktor (Eigenanfertigung der Metallwerkstätten der Universität Bayreuth), der mithilfe einer Heizmanschette beheizbar war, verwendet. Der Reaktor hat ein Volumen von $V_{\rm R} = 220 \,\rm mL$ und verfügt über zwei Probenahmeventile zur Probenahme der wässrigen und organischen Phase sowie über ein Thermoelement zur Regelung der Temperatur. Zudem konnte über ein Manometer der Druck des Reaktors abgelesen werden. Bei der Bestimmung des Verteilungskoeffizienten bis $\vartheta = 130 \,^{\circ}$ C wurde der Druck auf $p = 12 \,\text{bar}$ (N₂) eingestellt. Die Dispergierung der beiden flüssigen Phasen wurde über einen Magnetrührfisch und eine Magnetrührplatte sichergestellt. Bei Erreichen der Temperatur wurde das System für mindestens 2h gerührt. Das Volumen der wässrigen Phase betrug $V_{aq} = 100 \text{ mL}$, das der organischen Phase $V_{\rm org} = 35 \,\mathrm{mL}$ mit einem Schwefelmassenanteil von $w_{\rm S,0,LM} \approx 10\,000 \,\mathrm{ppmw}$. Zur Probenahme wurde der Rührer gestoppt und über die Probenahmeventile eine Probe der organischen ($V_{\text{Probe,org}} \approx 1 \,\text{mL}$) und drei Proben der wässrigen Phase (je $V_{\text{Probe,aq}} \approx 20 \,\text{mL}$) gezogen. Um ein Verdampfen beider Phasen zu vermeiden, wurde die Einwegspritze mit einem Silikonschlauch mit dem Probenahmerohr verbunden (siehe Abschnitt 4.1.2). Die beiden Proben wurden anschließend in gleicher Weise behandelt wie bei der Bestimmung des Verteilungskoeffizienten bei Raumtemperatur, die Berechnung erfolgte ebenfalls analog mithilfe der Gl. (4.23) und (4.24).

4.3 Bestimmung des VO²⁺-Gehalts in wässrigen Proben

Um den Anteil an freiem Vanadium (IV) in Lösung zu ermitteln, wurde ein UV/VIS-Spektrum der unverdünnten wässrigen Reaktorprobe im Bereich von 500 nm bis 1000 nm gemessen (vgl. Abb. 4.4 (A)). Bei HPA-n, n=1...5, überlagert die VO²⁺-Bande bei 750 nm mit der breiten Mo–O–Mo-Bande bei 860 nm. Durch Bildung der ersten Ableitung der Extinktion nach der Wellenlänge kann daher der Anteil beider Banden ermittelt werden. Da die Einstellung der Auflösung des UV/VIS-Spektrometers 1 nm betrug, gilt in Gl. (4.25) immer $\lambda_2 - \lambda_1 = \Delta \lambda = 1$ nm.

$$\frac{dE}{d\lambda} \approx \frac{\Delta E}{\Delta \lambda} = \frac{E(\lambda_2) - E(\lambda_1)}{\lambda_2 - \lambda_1} = \frac{E(\lambda_2) - E(\lambda_1)}{1 \,\mathrm{nm}} \tag{4.25}$$

Die erhaltenen Spektren wurden anschließend mittels des Programms Origin (Version 2019sr0h) geglättet. Zur besseren Veranschaulichung sind die gemessenen und differentiellen Spektren für t = 0 min und t = 150 min des Standardversuchs in Abbildung 4.4 (A) bzw. (B) dargestellt.



Abbildung 4.4: UV/VIS-Spektren (A) und deren Ableitungen nach der Zeit (B) für den Standardversuch (vgl. Abschnitt 4.1.2) zu Beginn der Reaktion (t = 0 min) und während der maximalen Reaktionsrate (t = 150 min). Im Bereich von 760 nm (E_1) absorbiert das Vanadylion, im Bereich von 860 nm liegt die Mo–O–Mo-Bande.

Nach Aberasturi *et al.* [205] können sich überlagernde Peaks durch differentielle UV/VIS-Spektren leicht voneinander getrennt werden. An einem Peakmaximum des Originalspektrums weist das differentielle Spektrum eine Nullstelle auf, daher kann aus der Abweichung an dieser Stelle zur x-Achse auf die Konzentration der ande-

ren Komponente, die bei dieser Wellenlänge selbst kein Maximum aufweisen darf, geschlossen werden. Daher wurde eine Kalibration für Vanadylionen durchgeführt und $\frac{\Delta E}{\Delta \lambda}$ bei 860 nm über der VO²⁺-Konzentration aufgetragen (vgl. Abb. B.1, Seite 239). In einer HPA-5 Lösung kann damit anschließend die Konzentration an in Lösung befindlichem, reduziertem Vanadium (IV) ermittelt werden.

Aus der Konzentration an Vanadium (IV) bezogen auf die Gesamtkonzentration von Vanadium in der Ausgangslösung, gebunden im HPA-n oder als freies Vanadium in Lösung, ergibt sich der Anteil von $x_{VO^{2+}}$. Unter der Annahme, dass sowohl Vanadium (IV) als auch HPA-5 lediglich in der wässrigen Phase löslich sind, kann dies zum Molenbruch von VO²⁺ bezogen auf die gesamte Stoffmenge an Vanadium vereinfacht werden:

$$x_{\rm VO^{2+}} = \frac{{}^{\mathcal{C}} {\rm V}^{\rm IV}}{{\rm n} \cdot c_{\rm HPA-n}} \approx \frac{{}^{n} {\rm V}^{\rm IV}}{{\rm n} \cdot n_{\rm HPA-n}}$$
(4.26)

Hierbei ist n der Substitutionsgrad von Vanadium in HPA-n und $n_{\text{HPA-n}}$ die Stoffmenge von HPA-n.

Die Wellenlänge der Absorptionsbande ist unabhängig von der Konzentration der untersuchten Substanz. Im Gegensatz dazu ist die Extinktion in UV/VIS-Spektren jedoch konzentrationsabhängig. Um daher UV/VIS-Spektren verschiedener Konzentrationen vergleichen zu können, wurden die Spektren auf die Wellenlänge bei 190 nm normiert, da bei dieser Wellenlänge ein weiteres Maximum auftritt. Die normierte Extinktion E_n wird mithilfe von Gl. (4.27) berechnet:

$$E_{\rm n}(\lambda) = \frac{E(\lambda)}{E(190\,{\rm nm})} \tag{4.27}$$

Kapitel 5

Versuchsergebnisse und Diskussion

Der Hauptteil der vorliegenden Arbeit wird zum besseren Verständnis in mehrere Unterkapitel gegliedert. In Abschnitt 5.1 werden die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen und der anderen analytischen Methoden beschrieben. Diese erlauben es, die Synthese der Katalysatoren zu kontrollieren sowie das Verhalten der HPA-n-Katalysatoren in wässriger Lösung zu verfolgen. In Abschnitt 5.2 werden die Produkte der ODS von Benzothiophen und Thiophen in 2,2,4-Trimethylpentan (Isooktan) beschrieben und die Schwefel- und Kohlenstoffmassenbilanzen aufgestellt. Abschnitt 5.3 befasst sich mit der Bildung der aktiven Katalysatorspezies und zeigt auf, dass der pH-Wert sowie der Oxidationsgrad des Katalysators wichtige Größe der Reaktion sind. Anschließend werden in Abschnitt 5.5 der Einfluss der reaktionskinetischen Untersuchungen dargestellt, bevor in Abschnitt 5.5 der Einfluss der Reaktionsprodukte vorgestellt wird. Dabei wird sich zeigen, dass hauptsächlich Ameisensäure die Aktivität des Katalysatorsystems negativ beeinflusst. Mit den Ergebnissen aus Abschnitt 5.6 folgt, dass bei Verwendung von n-Tetradekan als Lösemittel bei vergleichbaren Bedingungen ein besserer Entschwefelungsgrad erzielt werden kann als in Isooktan. Im letzten Kapitel werden schließlich die Ergebnisse für verschwefeltes Benzin und Dieselöl sowie reales Heizöl vorgestellt.

5.1 Katalysatorcharakterisierung

Heteropolysäuren werden seit vielen Jahren erfolgreich als Oxidationskatalysatoren eingesetzt (vgl. Abschnitt 2.2.3). Dabei werden in der Literatur oft Heteropolysäuren mit der Keggin-Struktur und Phosphor als Zentralatom und Molybdän und Vanadium als Addenda-Atome beschrieben. Während Keggin-POMs, bei denen bis zu drei Molybdän- durch Vanadium-Atome ersetzt wurden (Summenformel: $H_{3+n}[PMo_{12-n}V_nO_{40}]$ mit n = 0...3), sehr gut untersucht sind (vgl. z. B. [206–211]), ist die Literatur zu Substitutionsgraden größer drei überschaubar (vgl. [212, 213]).

Im Rahmen dieser Arbeit kommt hauptsächlich $H_8[PMo_7V_5O_{40}]$ (HPA-5) zum Einsatz, es wurden jedoch auch mit weniger als fünf Vanadium-Atomen substituierte HPAs verwendet. Da die-

se Keggin-Polyoxometallate kommerziell nicht erhältlich sind, mussten diese mittels Vorschriften aus der Literatur [214] synthetisiert und auf ihre Zusammensetzung untersucht werden. Die Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt und diskutiert.

Stöchiometrische Katalysatorzusammensetzung

Im ersten Schritt wurde überprüft, ob die hergestellten Verbindungen das richtige molare Stoffmengenverhältnis an P: Mo: V aufweisen. Hierzu wurde eine Stoffportion der Verbindung in 2 %iger HNO₃-Lösung gelöst und mittels ICP-OES analysiert (zu den Versuchsparametern siehe Anhang B.1.3). Tabelle 5.1 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 5.1: Atomare Zusammensetzung der in dieser Arbeit verwendeten Polyoxometallat-Katalysatoren. Die molaren Verhältnisse von Mo:P bzw. V:P wurden mittels ICP-OES bestimmt und jeweils auf Phosphor normiert.

	molares Verhältnis			
	theoretisch		gemessen	
Katalysator	Mo:P	V: P	Mo:P	V: P
HPA-1	11	1	11,4	1,0
HPA-2	10	2	10,5	2,2
HPA-3	9	3	9,0	2,9
HPA-4	8	4	9,3	4,7
HPA-5 (1. Charge)	7	5	7,9	5,9
HPA-5 (2. Charge)	7	5	7,3	5,3
HPA-5 (3. Charge)	7	5	7,2	5,2

Es zeigt sich, dass die in der Literatur angegebene Vorschrift zum gewünschten Produkt führte. Die mittels ICP-OES gemessenen Verhältnisse der Elemente Phosphor, Molybdän und Vanadium stimmen mit den Verhältnissen, die theoretisch zu erwarten sind, sehr gut überein. Die Katalysatorsynthese ist darüber hinaus reproduzierbar, was sich an den drei verschiedenen Chargen für HPA-5 erkennen lässt (letzte drei Einträge in Tabelle 5.1). Sofern nicht anders angegeben, wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit für HPA-5 die 2. Charge verwendet.

Zhang *et al.* [207] berichteten davon, dass die Differenz zwischen dem theoretischen und dem experimentellen Wert des V : P-Verhältnisses mit steigendem Vanadiumsubstitutionsgrad zunimmt. Dies kann für die in Tabelle 5.1 ermittelten Daten nicht bestätigt werden. Der Grund für diese Abweichung ist darin zu suchen, dass die Synthese für HPA-5 mit einem geringen Überschuss an Vanadiumpentoxid (V₂O₅) durchgeführt wurde, was zusammen mit dem nach Versuchsanleitung vorgesehenen überstöchiometrischen Einsatz an Phosphorsäure zum beobachteten Phänomen führen würde. Die Autoren verweisen ferner in ihrer Publikation auf Okuhara *et al.* [157], die davon ausgehen, dass die Stabilität der HPAs mit steigendem Vanadiumgehalt abnimmt (vgl. auch [174] bzw. Abschnitt 2.2.3). Allerdings liegt nicht im POM gebundenes Vanadium in dem für diese Arbeit relevanten Konzentrationsbereich und bei pH-Werten kleiner 2 als in wässriger Phase lösliches Pervanadylion (VO₂⁺) vor [215]. Da die ICP-OES nicht zwischen Vanadium innerhalb der POM Struktur und freiem VO₂⁺ in Lösung unterscheiden kann, kann dies nicht der Grund für die von Zhang berichteten Unterschiede im Vanadiumgehalt sein. Die Instabilität von HPA-n, n = 3...5, in wässrigen Lösungen wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit allerdings noch eine wichtige Rolle spielen.

Charakterisierung mittels UV/VIS-Spektroskopie

HPA-n Lösungen zeichnen sich durch eine ausgeprägte Farbigkeit aus. Selbst in stark verdünnten Lösungen mit Konzentrationen von $c_{\text{HPA-n}} \ll 1 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ zeigt sich eine tieforange Farbe für HPA-5, die für einen kleiner werdenden Substitutionsgrad immer heller wird; HPA-0 hingegen ist hellgelb. Das bedeutet, dass HPA-5 im VIS-Spektralbereich bei Wellenlängen von 480 nm bis 490 nm, HPA-0 hingegen bei 435 nm bis 480 nm absorbiert und ein Maximum aufzeigt [216]. Abbildung 5.1 zeigt die UV/VIS-Spektren von den in Wasser gelösten Heteropolysäuren HPA-n (n = 0...5) im Bereich von 190 nm bis 550 nm (Abb. 5.1 (A)), die auf die Extinktion bei 190 nm normiert wurden sowie die auf 190 nm normierte Extinktion bei 214 nm und 310 nm (Abb. 5.1 (B)).

Es zeigen sich die für HPA-n typischen Absorptionsbanden nahe 214 nm und 308 nm (vgl. Abb. 5.1 (A)). Nach Salavati *et al.* [217] können diese beiden Absorptionsmaxima der Mo–O- bzw. der V–O-Absorption zugeordnet werden, wobei Salavati die Mo–O-Bande mit 246 nm angibt. HPA-0 zeigt bei 308 nm keine Absorption, da hier kein Mo-lybdän durch Vanadium substituiert wird.

Bei den Banden handelt es sich um eine Charge-Transfer-Absorption. Das d-Orbital des Molybdäns bzw. Vanadiums fungiert hierbei als Elektronenakzeptor, Sauerstoff als Elektronendonator. Absorbiert diese Atombindung Strahlung einer charakteristischen Wellenlänge λ , dann wird ein Elektron vom Donator in ein gemeinsames Orbital, welches weitestgehend vom Akzeptor bereitgestellt wird, überführt. Es handelt sich dabei letztlich um einen internen Oxidations-/Reduktionsvorgang [218, S. 371]. Da Elektronen vom Sauerstoff auf Molybdän bzw. Vanadium übertragen werden, spricht man von *ligand-to-metal-charge-transfer*-Banden (LMCT-Banden). Diese LMCT-Banden im nahen UV-Bereich sind typisch für unfunktionalisierte voll oxidierte POMs. Die Banden kommen u. a. durch Orbital-Wechselwirkungen der terminalen Sauerstoff/



Abbildung 5.1: (A) UV/VIS-Spektren von HPA-n (n = 0...5), gelöst in Wasser bei Raumtemperatur, $c_{\text{HPA-n}} = 0.01 \text{ mmol } L_{\text{aq}}^{-1}$, normiert auf die Wellenlänge bei 190 nm (vgl. Gl. (4.27)); (B) normierte Extinktion E_n bei 214 nm (Mo–O-Absorption) sowie bei 310 nm (V–O-Absorption) für HPA-n (n = 0...5), Messparameter siehe Tabelle B.12.

Molybdän $(Mo=O_t)$ bzw. Sauerstoff/Vanadium Doppelbindung $(V=O_t)$ zustande [219]. Abbildung 5.1 (B) zeigt, dass sich der Einbau eines weiteren Vanadium-Atoms umso weniger bemerkbar macht, je mehr Molybdän-Atome bereits substituiert wurden. Dies äußert sich in den asymptotisch verlaufenden Trendlinien beider Absorptionsbanden. Bei sukzessive erfolgender Substitution von Molybdän durch Vanadium nimmt dabei die Mo–O-Bande ab, während die V–O-Bande zunimmt. Da die Bande bei 310 nm sehr breit ist, zieht sie sich in den VIS-Bereich hinein und erklärt damit die orange Farbe für HPA-n, n = 1...5, bzw. die gelbe Farbe für HPA-0.

Es zeigt sich ferner in Abbildung 5.2, dass die Bande bei 310 nm eine Schulter in Richtung größerer Wellenlänge aufweist. Kala Raj *et al.* [220] zeigten, dass sich diese Bande in ein Absorptionsmaximum um 310 nm sowie um 355 nm aufspaltet. Aus diesem Grund wurde in Abbildung 5.2 das Spektrum von HPA-5 durch Dekonvolution in seine einzelnen Peaks zerlegt. Die Dekonvolution für HPA-n, n = 0...4, ist in den Abbildungen C.1 bis C.5 im Anhang C.1 zu finden.

Es zeigt sich ein ausgeprägter Peak bei 202 nm für die Mo–O Absorption, dessen Rotverschiebung gegenüber Abbildung 5.1 keine weitere Beachtung geschenkt werden kann, da die Dekonvolution am Rand des Messbereichs mit einem gewissen Fehler behaftet ist. Ferner ist erkennbar, dass sich auch dieses Absorptionsmaximum in zwei unterschiedliche Banden aufspaltet, wobei die Bande mit höherem Energiegehalt bzw. kleinerer Wellenlänge mit steigendem Substitutionsgrad anzusteigen scheint.



Abbildung 5.2: Dekonvolution des UV/VIS-Spektrums von HPA-5 aus Abbildung 5.1 in drei Absorptionsbanden bei 202 nm (Mo–O-Bande), 321 nm (V=O_t-Bande) sowie 369 nm (V–O_b- / V–O_c-Bande).

Diese Aufspaltung ist für HPA-0 (vgl. Abb. C.1) nicht sichtbar und nimmt für einen steigenden Substitutionsgrad zu (vgl. Abb. 5.2 und C.2 bis C.5). In Multi-Kupfer-Molybdovanadat-Clustern wiesen Gao *et al.* [221] diese beiden Banden der Mo=O_t sowie der Mo-O_b- / Mo-O_c-Bande zu. Die verschiedenen Sauerstoff-Atome (vgl. Abschnitt 2.2.1 bzw. Abb. 2.10) sind also in der HPA-Struktur unterscheidbar. In HPA-n, n = 1...5, spaltet sich auch die V-O-Bande auf. Die Vermutung liegt also nahe, dass auch hier die Bande höherer Energie der V=O_t-Bande bzw. das Absorptionsmaximum niedrigerer Energie der V-O_b- / V-O_c-Bande zugeordnet werden kann.

Um zu untersuchen, ob die drei angesprochenen Banden einem Peakshift unterliegen, wurde in Abbildung 5.3 (A) das Peakmaximum $\lambda_{max.}$ aller drei Absorptionsmaxima für HPA-n, n = 0...5, und in Abbildung 5.3 (B) die beim entsprechenden Maximum gemessene Extinktion aufgetragen.

Sowohl $\lambda_{max.}$ für die V=O_t-Bande als auch die V-O_b- / V-O_c-Bande zeigt mit steigendem Substitutionsgrad eine Rotverschiebung, während $\lambda_{max.}$ der Mo-O-Bande eine Blauverschiebung aufweist (Abb. 5.3 (A)). Letztere muss dabei mit Vorsicht betrachtet werden, da die Bande aus der Überlagerung zweier Peaks gebildet wird (s. o.). Diese zwei Banden können aufgrund ihrer Nähe zum Randbereich der durchgeführten Messung nicht aufgetrennt werden. Gao *et al.* [221] untersuchten die pH-Wert-Abhängigkeit von Molybdovanadat-Clustern und publizierten, dass bei sinkendem pH-Wert eine Rotverschiebung der Peakmaxima eintritt. Eingedenk der Tatsache, dass bei gleicher HPA-Konzentration mit steigendem Subsitutionsgrad auch die Anzahl der Protonen im HPA-Molekül steigt (3 Protonen für HPA-0 und 8 Protonen für HPA-5)



Abbildung 5.3: (A) Auftragung der Absorptionsmaxima $\lambda_{max.}$ für HPA-n (n = 0...5) nach der Dekonvolution (vgl. Abb. 5.2 für HPA-5 sowie Abb. C.1 bis C.5 für HPA-n, n = 0...4) sowie (B) Auftragung der zugehörigen Extinktion des Absorptionsmaximums aus (A).

und damit der pH-Wert bei gleicher molarer Konzentration sinkt, mag dies die Ursache für die Rotverschiebung der V= O_t - sowie der V- O_b - / V- O_c -Bande sein.

Die Extinktion bei λ_{max} für die Mo–O-Bande sowie die V–O_b- / V–O_c-Bande verhält sich indes so, wie der V-Substitutionsgrad dies vermuten lässt (vgl. Abb. 5.1 (B)): Bei zunehmendem Substitutionsgrad n sinkt die Extinktion der Mo–O-Bande, während die der V–O_b- / V–O_c-Bande steigt (siehe Abb. 5.3 (B)). Auch hier gilt, dass die Abbzw. Zunahme der jeweiligen Bande umso schwächer ist, je mehr Molybdän-Atome bereits durch Vanadium ersetzt wurden. Die V=O_t-Bande hingegen zeigt einen ungewöhnlich erscheinenden Verlauf: Wie zunächst zu erwarten, steigt auch für die V=O_t-Bande zunächst die Extinktion bis zu einem Substitutionsgrad von 2 an, um für n > 2 jedoch wieder abzufallen. Die terminale V=O_t-Doppelbindung wird durch die Zunahme an Protonen bei steigendem Subsitutionsgrad (s. o.) und den dadurch sinkenden pH-Wert der Lösung zunehmend protoniert. Dadurch sinkt letztlich die Extinktion wieder, da sich die chemische Umgebung ändert [221].

Charakterisierung mittels IR-Spektroskopie

Polyoxometallate zeigen auch im Infrarotbereich des elektromagnetischen Spektrums charakteristische Banden, anhand derer man den Syntheseerfolg überprüfen bzw. die verschiedenen HPA-n unterscheiden kann. Aus diesem Grund wurden Feststoff IR-Messungen mit den Katalysatoren durchgeführt; die Ergebnisse sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Abbildung 5.4 (A) zeigt die IR-Spektren für alle HPA-n, n = 0...5, und (B) die zugehörigen IR-Bandenshifts v^* . Die y-Achse von Abbildung 5.4 (B) gibt dabei lediglich einen Eindruck, wie die einzelnen Banden relativ zueinander wandern. Die Wellenzahlen sind daher randomisiert aufgetragen und entsprechen nicht den tatsächlichen Wellenzahlen aus (A).



Abbildung 5.4: IR-Spektren für pulverförmige HPA-n (n = 0...5) (A) und Auftragung des zugehörigen IR-Bandenshifts v^* , Messparameter siehe Tabelle B.11. Die aufgetragenen Wellenzahlen v^* stellen dabei nicht die tatsächlichen Werte dar, sondern zeigen lediglich an, wie die einzelnen Banden relativ zueinander wandern.

Es zeigen sich die für HPA-5 charakteristischen Banden für die $P-O_a$ - ($\nu = 1047 \text{ cm}^{-1}$), die Mo $-O_d$ - ($\nu = 943 \text{ cm}^{-1}$), die Mo $-O_b$ -Mo- ($\nu = 870 \text{ cm}^{-1}$) sowie die Mo $-O_c$ -Mo-Bande ($\nu = 712 \text{ cm}^{-1}$) (vgl. Tabelle 5.2). Nach Tsigdinos und Hallada [222] werden die V-O-Absorptions- durch die Mo-O-Absorptionsbanden überlagert und bleiben damit im IR-Spektrum verborgen. Löst man den Katalysator in Wasser, so verschieben sich die Peaks um etwa 10 cm⁻¹ in den kurzwelligeren Bereich. Beim Vergleich (Tabelle 5.2) mit Wellenzahlen aus der Literatur [223] zeigt sich, dass die experimentell ermittelten Daten mit den Wellenzahlen, die in der Literatur beschrieben werden, gut übereinstimmen.

In Verbindung mit den Ergebnissen der UV/VIS-Spektroskopie bedeuten diese Ergebnisse, dass die Synthese der Molybdovanadophosphat-Keggin-POMs erfolgreich war. Abbildung 5.4 (B) ist zu entnehmen, dass die Peaks in Abhängigkeit des Substitutionsgrades n nur einer geringfügigen Verschiebung unterliegen. Die P $-O_a$ -Bande und die Mo $-O_d$ -Bande verschieben sich jeweils um ca. 10 cm $^{-1}$ in den längerwelligen Bereich, während die Mo $-O_b$ -Mo-Bande nahezu unverändert bleibt. Die Mo $-O_c$ -Mo-

	Wellenzahl v in cm ⁻¹		
Zuordnung	HPA-5 Feststoff	HPA-5 in Wasser	Boudjema et al. [223]
$\nu_{\rm as}$ (Mo–O _c –Mo)	712	719	752
v _{as} (Mo–O _b –Mo)	870	879	878
$\nu_{\rm as}$ (Mo–O _d)	943	951	954
$\nu_{as} (P-O_a)$	1047	1057	1054

Tabelle 5.2: Infrarot-Absorptionsbanden von HPA-5, gemessen als Feststoff und gelöst in Wasser ($c_{\text{HPA-5}} \approx 1 \mod L_{\text{aq}}^{-1}$) und Vergleich mit Literaturdaten [223]. Zu den Messparametern siehe Anhang B.1.3, Tabelle B.11.

Absorptionsbande weist zunächst mit steigendem V-Substitutionsgrad eine konstante Wellenzahl des Peakmaximums auf und zeigt dann von HPA-3 nach HPA-5 einen (sprunghaften) Shift von ca. 25 cm⁻¹ ebenfalls in den längerwelligen Bereich. Dieses Ergebnis sollte jedoch mit Vorsicht behandelt werden, da die Intensität der Mo-O_c-Mo-Bande mit größer werdendem Substitutionsgrad n immer kleiner wird und bei der breiten Bande die Ermittlung des Peakmaximums erschwert und fehlerbehaftet ist. Insgesamt kann jedoch mit Ausnahme der Mo-O_b-Mo-Bande eine Abnahme der Intensität aller Banden mit steigendem Substitutionsgrad bei sinkendem Molabydän-Anteil beobachtet werden (vgl. Abb. 5.4 (B)). Für die Banden, die einer Mo-O-Wechselwirkung zugeordnet werden können, ist ein Bandenshift zu erwarten, da sich der Anteil von Mo-O-Bindungen mit steigendem V-Substitutionsgrad verringert. Anders sieht dies für die P-O_a-Bande aus, da diese zunächst vom Molybdän- bzw. Vanadiumanteil unabhängig sein sollte. Es muss dabei allerdings beachtet werden, dass es sich bei dieser Absorption um eine P-O_a-Mo-Bande handelt. Bei Veränderung der chemischen Umgebung um die P-O_a-Bande (Verringerung des Anteils der P-O_a-Mo- und Erhöhung des Anteils der P-O_a-V-Bande) ist die Veränderung auch dieser Bande daher plausibel.

Zur *operando*-Überwachung des Katalysatorsystems mit der in Abhängigkeit des Substitutionsgrades nur geringfügigen Veränderung des IR-Spektrums (Peakshift und Peakintensitäten) erscheint die IR-Spektroskopie als ungeeignet. Zudem sind zur Untersuchung von flüssigen Proben Konzentrationen in der Größenordnung 1 mol L_{aq}^{-1} erforderlich; dies übertrifft die in dieser Arbeit verwendeten Konzentrationen für die katalytischen Experimente um den Faktor 1000 (vgl. Abschnitt 4.1.2). Aus diesem Grund wird im weiteren Verlauf der Arbeit die UV/VIS-Spektroskopie zur Analyse des Katalysators in wässriger Phase eingesetzt.

Charakterisierung mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie

Abbildung 5.5 zeigt das ³¹P-NMR-Spektrum von HPA-5; die Spektren der Heteropolysäuren HPA-n, n = 1...4, sowie von H₃PO₄ sind im Anhang zu finden (Abb. C.6 bis C.10). Weil die in dieser Arbeit verwendeten Heteropolysäuren nur ein Phosphor-Atom enthalten, ist eine hohe Konzentration an HPA notwendig ($c_{\text{HPA-n}} \approx$ 50 mmol L⁻¹_{aq}), um eine ausreichende Resonanz im ³¹P-NMR-Spektrum zu erhalten. Zudem kann aus der spezifischen Wechselwirkung des Phosphor-Atoms mit seiner chemischen Umgebung, beispielsweise der Anzahl und Verteilung der Molybdän- und Vanadium-Atome und der daraus resultierenden chemischen Verschiebung, auf unterschiedliche Isomere des jeweiligen Polyoxometallats geschlossen werden [224].



Abbildung 5.5: ³¹P-NMR-Spektrum von HPA-5, $c_{\text{HPA-5}} \approx 50 \text{ mmol } L_{\text{aq}}^{-1}$ in D₂O / H₂O bei Raumtemperatur. Zu den Messparametern siehe Anhang B.1.3.

Durch Substitution von Molybdän durch Vanadium-Atome nimmt die Anzahl an Isomeren deutlich zu: HPA-1 bildet ein, HPA-2 fünf, HPA-3 13 und HPA-4 27 Isomere aus [225]. Im ³¹P-NMR-Spektrum von HPA-5 (Abb. 5.5) sind diese Isomere durch gestrichelte Linien voneinander getrennt. Es zeigt sich, dass in einer HPA-5 Lösung alle anderen HPA-n, n = 0...4, enthalten sind. Dies ist auf die Instabilität von HPAs in wässriger Lösung zurückzuführen (vgl. Abschnitt 2.2.3). Die aus der Synthese unverbrauchte bzw. aus dem Zerfall von HPA entstandene Phosphorsäure, die ebenfalls im Spektrum erkennbar ist, dient gleichzeitig als interner Standard mit einer Verschiebung von $\delta = -0.2$ ppm.

Das Spektrum von HPA-1 (siehe Abb. C.7) zeigt einen scharfen Peak bei $\delta = -4.4$ ppm, da es nur ein HPA-1 Isomer gibt. Außerdem erscheinen drei weitere, weniger intensi-

ve Peaks, die auf HPA-0 zurückgehen. Der mittlere Peak bei $\delta = -1.8$ ppm kann dabei H₃[PMo₁₂O₄₀] (HPA-0) zugeordnet werden, die anderen beiden sind auf die Instabilität von HPA-0 in wässriger Lösung zurückzuführen und entstammen einer lakunaren Struktur (PMo₁₁) [226]. Außerdem lassen sich vier kleine Peaks zwischen $\delta = -4$ ppm und $\delta = -4.3$ ppm HPA-2 zuordnen. Daraus ergibt sich, dass HPA-1 in einer Gleichgewichtsreaktion in HPA-0 und HPA-2 zerfällt, wobei das Gleichgewicht auf der Seite von HPA-1 liegt (vgl. Reaktionsgl. (R 2.15)). Für die Gleichgewichtslage für HPA-2 ergibt sich aus dem ³¹P-NMR-Spektrum von HPA-2 (Abb. C.8) entsprechend: Es liegt hauptsächlich HPA-2 vor (größte Fläche). Daneben finden sich jedoch auch Resonanzen für HPA-1, HPA-3 und zu einem kleinen Teil auch HPA-4. Durch sukzessive Erhöhung des V-Substitutionsgrades lassen sich somit die Peakgruppen den einzelnen HPA-n, n = 0...5, zuordnen. Dabei stimmt die sichtbare Anzahl an Peaks für n > 2 nicht mehr mit der Anzahl an Isomeren überein, da die Isomere ähnliche chemische Verschiebungen zeigen und nicht mehr ohne Weiteres im ³¹P-NMR-Spektrum getrennt werden können. Die Ergebnisse bedeuten, dass auch HPA-5 (Abb. 5.5) in wässriger Lösung einem Gleichgewicht der verschiedenen HPA-n, n = 0...6, unterliegt.

Charakterisierung mittels Thermogravimetrie

Die Ermittlung des Wassergehalts mittels TG-Analytik hat vor allem praktische Bedeutung, da dadurch die genaue molare Masse der Katalysatoren ermittelt und bei den katalytischen Experimenten - beispielsweise bei der Untersuchung der Kinetik (siehe Abschnitt 5.4) - verwendet werden kann. Darüber hinaus wird die Reaktionsrate des BT-Abbaus auf die Stoffmenge an Katalysator bezogen (vgl. z. B. Gl. (4.15)), sodass die molare Masse zur vergleichenden Abschätzung der Aktivität vor allem verschiedener Katalysatoren und Katalysatorchargen möglichst exakt bekannt sein muss. Abbildung 5.6 zeigt das Thermogramm von HPA-5 (2. Charge). Die Thermogramme der anderen HPA-n, n = 0...5, sind dem Anhang zu entnehmen (Abb. C.11 bis C.16). Insgesamt zeigt sich für alle HPA-n ein sehr einheitliches Bild: Bis 195 °C geht für alle HPA-n das Kristallwasser verloren, wobei die Schwankung des Massenverlusts (zwischen 5,9% und 15,6%, siehe Tabelle 5.3) durch den unterschiedlichen Wassergehalt der Proben zustande kommt. Im DTA-Signal entspricht dies einem insgesamt sehr breiten endothermen Peak mit bis zu drei einzelnen Minima. Jerschkewitz et al. [227] trockneten ihre Proben im Vakuum-Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure vor und erhielten nur einen breiten Peak. Die Vortrocknung erhöht nach Aussage der Autoren die TG-Empfindlichkeit. Da die Proben im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgetrocknet wurden, erscheint es daher plausibel, dass dies der Grund für die Peakform in den Thermogrammen ist (Abb. 5.6 und C.11 bis C.16).

Ein weiterer endothermer Effekt ist bei Temperaturen von 190 °C bis 375 °C zu beob-



Abbildung 5.6: Thermogramm mit dem TG- und DTA-Signal von HPA-5 (2. Charge) in N₂, Bedingungen: $\vartheta = 30$ °C bis 50 °C mit einer Aufheizrate von 5 °C min⁻¹, anschließend 60 min halten; $\vartheta = 50$ °C bis 120 °C mit einer Aufheizrate von 5 °C min⁻¹, anschließend 60 min halten; $\vartheta = 120$ °C bis 250 °C mit einer Aufheizrate von 5 °C min⁻¹, anschließend 30 min halten; $\vartheta = 250$ °C bis 900 °C mit einer Aufheizrate von 2 °C min⁻¹.

achten. Die Abnahme bzw. die Menge an Konstitutionswassers (Intensität des endothermen DTA-Peaks) in diesem Bereich nimmt mit steigendem Vanadiumgehalt zu (vgl. Tabelle 5.3). Zudem sinkt die Temperatur, bei der das Peakminimum auftritt: Es liegt für HPA-0 bei etwa 340 °C, für HPA-5 hingegen bei etwa 250 °C. Das Konstitutionswasser ist demnach mit steigendem V-Substitutionsgrad weniger stark an das HPA-Gerüst gebunden. Im weiteren Verlauf des DTA-Signals kommt es zwischen 400 °C und 450 °C zu einem exothermen Peak, mit dem kein weiterer Massenverlust einhergeht. Dieser ist auf die Kristallisation von Zersetzungsprodukten zurückzuführen [228].

Aus den Massenanteilen von Kristall- und Konstitutionswasser kann anschließend die Anzahl an H₂O-Molekülen pro HPA-n Molekül berechnet werden. Es ergibt sich für HPA-5 (2. Charge) dann folgende Summenformel: $H_8[PMo_7V_5O_{40}] \cdot 16 H_2O$. Daraus kann die molare Masse *M* berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Nach Ai *et al.* [229] gibt es keinen Hinweis darauf, dass sich die Anionenstruktur bei Temperaturen bis 400 °C verändert. Damit ist die Keggin-Struktur bis zu dieser Temperatur stabil. Da im Rahmen dieser Arbeit maximal Temperaturen von 140 °C erreicht wurden, wird daher angenommen, dass HPA-n keiner thermischen Zersetzung unterliegt. Sehr wohl muss jedoch beachtet werden, dass Heteropolysäuren in wässri-

Tabelle 5.3: Übersicht über die molaren Massen sowie das pro Katalysatormolekül (HPA-n bzw. Vanadylsulfat) gebundene Kristall- und Konstitutionswasser der in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren. Der Wassergehalt wurde mittels Thermogravimetrie ermittelt, die Anzahl an Wassermolekülen pro HPA-n bzw. Vanadylsulfat sowie die molare Massen M_{Kat.} sind daraus berechnete Größen. Für HPA-5 sind die drei in dieser Arbeit verwendeten Chargen (Ch.) eingetragen.

Katalysator	Massenanteil w_{H_2O}	Massenanteil w_{H_2O}	H ₂ O-Moleküle	$M_{ m Kat.}$
Chargen-Nr.	Kristallwasser	Konstitutionswasser	pro	
	in %	in %	KatMolekül	in g mol ⁻¹
HPA-0	15,6	1,2	20	2187
HPA-1	10,5	1,8	14	2027
HPA-2	5,9	2,4	9	1891
HPA-3	11,5	2,7	15	1967
HPA-4	11,5	2,9	15	1919
HPA-5 (1. Ch.)	19		20	1970
HPA-5 (2. Ch.)	11,8	3,5	16	1885
HPA-5 (3. Ch.)	11,4	5,1	17	1910
Vanadylsulfat	26		3	219

ger Phase einem chemischen Gleichgewicht unterworfen sind, bei dem beispielsweise HPA-5 in HPA mit niedrigerem Substitutionsgrad sowie Vanadyl- bzw. Pervanadylionen dissoziieren (vgl. Abschnitt 2.2.3 und Reaktionsgl. (R 2.15)).

Vergleich der HPA-5 Chargen hinsichtlich der Anfangsreaktionsrate in Bereich II und der Einlaufzeit

Da im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich HPA-5 zum Einsatz kam, wurden insgesamt drei Chargen dieses Katalysators synthetisiert, um alle Versuchsreihen durchführen zu können. Es gab am Institut nicht die apparativen Möglichkeiten, um die im Rahmen dieser Arbeit benötigte HPA-5-Menge in einem Reaktionsansatz herstellen zu können. Um die Reproduzierbarkeit der Synthese einschätzen zu können, wurde mit allen drei Chargen der Standardversuch (vgl. Abschnitt 4.1.2) durchgeführt und die auf das Volumen der organischen Phase und die Stoffmenge an HPA-5 bezogene Anfangsreaktionsrate in Bereich II, $r_{\rm II,org,HPA-5}$ (vgl. Gl. (4.14)), sowie die Einlaufzeit $t_{\rm E}$ (vgl. Gl. (4.17)) ermittelt (vgl. Abschnitt 4.1.3.3). Unter der Einlaufzeit $t_{\rm E}$ wird dabei derjenige Zeitpunkt verstanden, bei dem die Reaktion startet und die Anfangsreaktionsrate gemessen wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 dargestellt.

Die Anfangsreaktionsraten in Bereich II liegen für alle drei Chargen in der gleichen

Tabelle 5.4: Vergleich der Anfangsreaktionsraten in Bereich II bezogen auf die organische Phase sowie die Stoffmenge an HPA-5, $r_{\text{II,org,HPA-5}}$, und der Einlaufzeit t_{E} für die drei in dieser Arbeit verwendeten Katalysatorchargen von HPA-5.

Katalysator	Anfangsreaktionsrate $r_{II,org,HPA-5}$ in mmol $L_{org}^{-1} h^{-1} mmol_{HPA-5}^{-1}$	Einlaufzeit t _E in min	Anzahl Versuche
HPA-5 (1. Charge)	125 ± 28	63 ± 35	5
HPA-5 (2. Charge)	135 ± 24	29 ± 15	10
HPA-5 (3. Charge)	124 ± 11	66 ± 17	5

Größenordnung und weisen einen Mittelwert von 130 mmol $L_{org}^{-1} h^{-1} mmol_{HPA-5}^{-1}$ auf. Die erhaltenen Werte sind im Rahmen der Messgenauigkeit zufriedenstellend. Die Einlaufzeit hingegen ist für die 2. Charge nur halb so groß wie für die 1. und 3. Charge. Allerdings ist die Streuung der 1. Charge mit $t_E = 63 \pm 35$ min sehr groß. Außerdem wurden für die Chargen 1 und 3 nur halb so viele Versuche durchgeführt wie im Vergleich zu Charge 2. Eine Erklärung dieser Abweichung mithilfe obiger Analysemethoden kann nicht gegeben werden, da sich die entsprechenden Spektren (UV/VIS, IR und ³¹P-NMR) für alle drei HPA-5-Chargen nicht wesentlich unterscheiden. Sofern nicht anders angegeben, wird in dieser Arbeit die 2. Charge verwendet.

5.2 Massenbilanzen für die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen und Thiophen in Isooktan mit HPA-5 und Sauerstoff

Zur verfahrenstechnischen Beschreibung eines katalytischen Systems wird häufig zuerst die Massenbilanz aufgestellt. Hierzu ist eine detaillierte Analyse der Produkte erforderlich. Bei der ODS mit HPA-5 ($H_8[PMo_7V_5O_{40}]$) als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel ist das Hauptprodukt der Reaktion Schwefelsäure, während in konventionellen oxidativen Entschwefelungsverfahren die Schwefelverbindungen meist nur bis zu den entsprechenden Sulfonen oxidiert werden. Um die Massenbilanz sowohl für Schwefel als auch für Kohlenstoff schließen zu können, müssen jedoch alle Reaktionsprodukte in allen Phasen quantitativ erfasst werden. Daher wurden in Kooperation mit dem Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik (Prof. Dr. Peter Wasserscheid) der FAU Erlangen-Nürnberg die wässrige, die organische sowie die Gasphase auf Reaktionsprodukte hin untersucht. Um einen Einblick über die Reaktivität thiophenischer Schwefelverbindungen zu erhalten, wurde die Massenbilanz sowohl für die ODS mit Benzothiophen in Isooktan (Abschnitt 5.2.1) als auch für die ODS mit Thiophen in Isooktan (Abschnitt 5.2.2) aufgestellt.

5.2.1 Massenbilanz für die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen

Die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel ist ein dreiphasiger Prozess. HPA-5 ist aufgrund seines ionischen Charakters (vgl. Abschnitt 2.2.1) sehr gut in der wässrigen Phase löslich. Benzothiophen als Modellverbindung für eine schwefelhaltige Komponenten im Erdöl ist hingegen ausschließlich in der organischen Phase gelöst. Zur Reoxidation des Katalysators dient elementarer Sauerstoff aus der Gasphase. Dieser wird über einen Hohlwellengaseintragsrührer aktiv in die Flüssigphase transportiert. Abbildung 5.7 stellt den zeitlichen Verlauf der ODS von BT in 2,2,4-Trimethylpentan (Isooktan) dar. Die Verwendung von Isooktan als Modellmatrix soll dabei die Entschwefelung einer Benzinfraktion simulieren. Da ein Mol Benzothiophen ein Mol Schwefel enthält, gilt darüber hinaus, dass die Konzentration von Benzothiophen gleich der Konzentration von Schwefel ist: $c_{BT} = c_S$.



Abbildung 5.7: pH-Wert der wässrigen Phase und Konzentration von Schwefel in der organischen und wässrigen Phase für den Standardversuch der oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen in Isooktan als Lösemittel mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel, Bedingungen siehe Abschnitt 4.1.2.

Während der Reaktion wurde in Abständen von etwa 30 min alle drei Phasen beprobt. Da sich aufgrund der Probenahme damit die Flüssigkeitsstände im Reaktor verändern (vgl. Abb. C.17), sinkt nach ca. zehn Probenahmen der Flüssigkeitsspiegel der organischen Phase unter das Probenahmerohr (vgl. Abb. 4.1, Anschluss 6), was eine weitere Beprobung der organischen Phase unmöglich machte. Aus diesem Grund wurden für den Versuch zur Bestimmung der Massenbilanz maximal sechs Probenahmen durch-
geführt. Um dennoch über einen Zeitraum von 7,5 h alle 30 min Datenpunkte für jede Phase zu erhalten, wurden insgesamt vier Versuche unter identischen Bedingungen durchgeführt, die sich lediglich im Zeitraum der Beprobung unterschieden: Versuch (1) wurde von t = 0 h bis 2,5 h, Versuch (2) von t = 2,5 h bis 5 h und Versuch (3) von t = 5 h bis 7,5 h halbstündlich beprobt. Bei Versuch (4) hingegen wurde alle 2,5 h von t = 7,5 h bis 17,5 h eine Probe entnommen. Die Probenahme bei zwei verschiedenen zeitlich benachbarten Versuchen zum Ende des einen bzw. zum Anfang des anderen Versuchs stellt zudem sicher, dass die Versuche vergleichbar sind und zeigt zugleich die Reproduzierbarkeit des Standardversuchs: In Abbildung 5.7 ist dies jeweils an zwei Datenpunkten beim Übergang von Versuch (1) nach (2) bei t = 150 min, von (2) nach (3) bei 300 min und (3) nach (4) bei 450 min zu erkennen, die im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu übereinander liegen.

Die wässrige und die organische Phase wurden dabei immer zeitgleich beprobt. Da zu Beginn des Versuchs das Volumen der organischen Phase nur halb so groß war wie das Volumen der wässrigen Phase und auch die Volumenentnahme der organischen im Vergleich zur wässrigen Phase etwa halb so groß war (Abschnitt 4.1.2), war das Verhältnis von organischer zu wässriger Phase über die komplette Versuchsdauer konstant bei $V_{\rm org}$ / $V_{\rm aq} \approx 0,5$ (siehe Abb. C.17).

Die Reaktion kann in drei Bereiche eingeteilt werden (Abb. 5.7). Bereich I ist die Einlaufphase, die durch eine geringe Reaktionsrate gekennzeichnet ist und je nach Reaktionsbedingungen und Katalysatorcharge (vgl. Tabelle 5.4) bis zu 80 min dauerte. In dieser Phase wird die aktive Katalysatorspezies gebildet (siehe Abschnitt 5.3). Nach der Einlaufzeit t_E folgt mit Bereich II die Phase mit der höchsten Reaktionsrate (ausführlich untersucht in Abschnitt 5.4), da in diesem Bereich die Schwefelkonzentration in der organischen Phase am stärksten abnimmt, bevor die Reaktionsrate in Bereich III wieder stark sinkt, da der Katalysator deaktiviert (vgl. Abschnitt 5.5). Die Konzentration an Schwefel in der wässrigen Phase nimmt indes in ähnlicher Form zeitlich ohne Verzögerung zu. Da das Volumen der wässrigen Phase etwa doppelt so groß ist wie das der organischen Phase, ist die Konzentration an Schwefel in der wässrigen Phase zum Ende des Versuchs entsprechend nur halb so hoch.

Um die Massenbilanz für Schwefel und Kohlenstoff aufstellen zu können, müssen zunächst die Reaktionsprodukte in allen drei Phasen identifiziert werden. Während der Reaktion entstehen mit Schwefelsäure, 2-Sulfobenzoesäure (SBS) und Sulfoessigsäure (SES) als schwefelhaltige Produkte und Ameisensäure (AS), Essigsäure (ES) und Oxalsäure (OS) als schwefelfreie Produkte hauptsächlich anorganische und organische Säuren, die den pH-Wert der wässrigen Phase im Verlauf der Reaktion senken (vgl. Abb. 5.7). Dabei korreliert der Verlauf des pH-Wertes mit der Konzentration von Benzothiophen. Das heißt, dass der pH-Wert in dem Maße sinkt, in dem die Schwefelkonzentration in der organischen Phase ab- und damit $c_{S,aq}$ in der wässrigen Phase

durch Akkumulation der Produkte zunimmt.

Abbildung 5.8 sind die Konzentrationen der genannten Produkte für den Standardversuch zu entnehmen. Es wird deutlich, dass Schwefelsäure und Ameisensäure die Hauptprodukte der Reaktion sind, während 2-Sulfobenzoesäure und Oxalsäure nur einen sehr geringen Anteil ausmachen. Oxalsäure ist allerdings mehr als nur ein Produkt in der ODS. Sie spielt, wie im weiteren Verlauf der Arbeit gezeigt wird, noch eine wichtige Rolle bei der Aktivierung des Katalysators (siehe Abschnitt 5.3.2). Auffällig ist, dass Oxalsäure als einziges Produkt ab einem Zeitpunkt von etwa 180 min merklich abgebaut wird. Die Konzentrationen der beiden anderen anorganischen Säuren - Ameisensäure und in vermindertem Umfang auch Essigsäure - nehmen hingegen über die gesamte Reaktionszeit zu. Ameisensäure erreicht dabei zu jedem Zeitpunkt eine Konzentration, die derjenigen von Schwefelsäure ähnlich ist, diese aber immer übersteigt. Dies lässt darauf schließen, dass beide Produkte unter Umständen aus einer oder einer konsekutiven Reaktion heraus entstehen.



 Abbildung 5.8: Konzentration von Ameisensäure, Essigsäure und Schwefelsäure (A) sowie von Oxalsäure, Sulfoessigsäure und 2-Sulfobenzoesäure (B) in der wässrigen Phase für den Standardversuch (vgl. Abb. 5.7), Bedingungen vgl. Abschnitt 4.1.2.

Es sei noch betont, dass sich kein schwefelhaltiges Oxidationsprodukt in der organischen Phase detektieren ließ. Eine Rückführung der S-haltigen Oxidationsprodukte ist in der hier durchgeführten ODS also nicht zu befürchten. Das GC-PFPD-Chromatogramm zeigt über die gesamte Versuchszeit als einzigen Peak Benzothiophen (vgl. Abb. C.18). Dies führt zu der Annahme, dass BT schnell zu schwefelhaltigen wasserlöslichen Verbindungen reagiert, die keine oder nur sehr geringe Löslichkeit in der gewählten organischen Matrix (hier: Isooktan) besitzen. Etwaige wässrige Zwischenprodukte müssen nicht-ionischer Art sein, da diese sonst über die IC detektierbar wären. Die bei der ODS üblicherweise auftretenden Sulfone (vgl. Abschnitt 2.1.5.3) konnten zu keinem Zeitpunkt in der organischen Phase analytisch nachgewiesen werden. Allerdings ist Benzothiophensulfon (BTO₂) in Isooktan nur äußerst schlecht löslich; in mit BTO₂ gesättigtem Isooktan konnten lediglich 22 ppmw an Schwefel detektiert werden. Das entspricht einer Löslichkeit (BTO₂ in Isooktan) von gerade einmal 0,47 mg L_{aq}^{-1} bei Raumtemperatur. In der publizierten Literatur konnte kein Vergleichswert für die Löslichkeit von BTO₂ in Isooktan gefunden werden. Die Löslichkeit von BTO₂ in Wasser beträgt hingegen 540 mg L_{aq}^{-1} bei 24 °C [230]. Sollte Benzothiophen in einem ersten Schritt zum Sulfon reagieren, würde sich dies zu über 99,9 % in der wässrigen Phase wiederfinden. Wenngleich der PFPD-Detektor äußerst schwefelsensitiv ist und problemlos Schwefelkonzentrationen < 1 ppmw nachweisbar sind, so lässt sich daraus folgern, dass, sofern BTO₂ entsteht, dieses in der wässrigen Phase äußerst schnell abgebaut wird und dadurch analytisch nicht erfasst werden konnte.

Um die Reaktivität von BTO₂ zu überprüfen, wurde die Verbindung aufgrund seiner geringen Löslichkeit in Isooktan in der wässrigen Katalysatorphase gelöst bzw. suspendiert. Bei der ODS unter Standardbedingungen (vgl. Abschnitt 4.1.2) mit $n_{\text{BTO}_2} = 25 \text{ mmol}$ wurde nach 3,5 h ein Umsatz von 95 %, berechnet über die Schwefelkonzentration in der wässrigen Phase, ermittelt. Zu diesem Versuch wurde keine Produktanalyse der wässrigen Phase durchgeführt, der pH-Wert betrug jedoch 1,07, sodass angenommen werden kann, dass sich ein ähnliches Produktspektrum wie für die ODS von BT in Isooktan ergab (vgl. Abb. 5.8). Nach 22 h stieg der Umsatz auf über 99 % (pH-Wert = 1,01). Im Vergleichsversuch mit suspendiertem Benzothiophen ($n_{\text{BT}} = 25 \text{ mmol}$) ergab sich nach 4,25 h lediglich ein Umsatz von 76 % (pH-Wert = 1,17) sowie nach 20 h von 91 % (pH-Wert = 1,09). Daraus folgt, dass BTO₂ deutlich reaktiver als BT in der ODS mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel ist. Um den Anteil der einzelnen Produkte in der wässrigen Phase besser einordnen zu

können, stellt Abbildung 5.9 bzw. Tabelle 5.5 die Ausbeute Y_i für die schwefelhaltigen Produkte (Schwefelsäure, SES, SBS) dem Umsatz X_{BT} bezogen auf Benzothiophen (vgl. Abschnitt 4.1.3.1) gegenüber.

Nach einer Einlaufzeit von $t_E = 70$ min startet die Reaktion, was an dem steilen Anstieg der Umsatzkurve ersichtlich ist (vgl. Abb. 5.9 (B)). Mit einer zeitlichen Verzögerung erscheint H₂SO₄ als erstes nachweisbares schwefelhaltiges Produkt. Nach ca. 90 min kann 2-Sulfobenzoesäure (SBS) nachgewiesen werden, wobei SBS zu diesem Zeitpunkt mit der gleichen Selektivität und Ausbeute wie Schwefelsäure ($S_{H_2SO_4} = S_{SBS}$, bzw. $Y_{H_2SO_4} = Y_{SBS}$), auftritt (vgl. Abb. C.19 (B) sowie Abb. 5.9 (B) und Tabelle 5.5). Die Selektivität der beiden Produkte ergibt zusammen lediglich 50 %. Wenngleich der Umsatz zu diesem Zeitpunkt mit 7 % noch sehr gering ist, wurden dennoch keine weiteren Produkte in der wässrigen und organischen Phasen nachgewiesen. Dies ist ein

Tabelle 5.5: Ausbeute Y_i der schwefelhaltigen Produkte in der wässrigen Phase für den Standardversuch der oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel nach 90 min und 210 min, Bedingungen vgl. Abschnitt 4.1.2. Der Umsatz zum Zeitpunkt t = 90 min betrug $X_{BT} = 0,08$ und zum Zeitpunkt $t = 210 \text{ min } X_{BT} = 0,47$.

Produkt	Ausbeute Y _i nach 90 min	Ausbeute Y _i nach 210 min
Schwefelsäure	0,02	0,27
Sulfoessigsäure	0,00	0,05
2-Sulfobenzoesäure	0,02	0,02

Hinweis auf die Bildung eines BT-Polymers, wie es bereits von Khenkin *et al.* berichtet wurde (vgl. Abschnitt 2.2.4) [195]. Die Ausbeute hinsichtlich SBS bleibt im weiteren Verlauf der Reaktion mit 2 % nahezu konstant, SBS ist daher als Nebenprodukt zu betrachten (vgl. Abb. 5.9). Zwischen 100 min und 200 min steigt die Selektivität von Sulfoessigsäure auf Kosten der Selektivität von SBS an (Abb. C.19). Dies legt nahe, dass 2-Sulfobenzoesäure zu Sulfoessigsäure abgebaut wird. Nach einer Reaktionszeit von 200 min bleibt neben der Ausbeute von SBS auch die Ausbeute hinsichtlich SES konstant bei etwa 8 % (vgl. Abb. 5.9 (A)), sodass auch SES als Nebenprodukt betrachtet werden muss.



Abbildung 5.9: (A) Umsatz X_{BT} und Ausbeute Y_i für die schwefelhaltigen Produkte (Schwefelsäure, Sulfoessigsäure und 2-Sulfobenzoesäure) für den Standardversuch (vgl. Abb. 5.7), (B) zeigt einen Ausschnitt mit vergrößerter Ordinate, Bedingungen vgl. Abschnitt 4.1.2.

Die Ausbeute von Schwefelsäure (Abb. 5.9 (A)) hingegen steigt bis zu einer Reaktions-

dauer von 400 min weiter an. Ab diesem Zeitpunkt steigt die Ausbeute von Schwefelsäure zwar weiter an, jedoch jetzt linear und deutlich langsamer. Dieser Verlauf zeigt, dass Sulfoessigsäure zu Schwefelsäure abgebaut wird, da die Ausbeute an Sulfoessigsäure ab diesem Zeitpunkt konstant bleibt. H₂SO₄ ist damit nach 400 min mit einer bis zum Versuchsende konstant bleibenden Selektivität von knapp 70% das Shaltige Hauptprodukt der Reaktion. Zum Zeitpunkt $t = 400 \text{ min beträgt } Y_{\text{H}_2\text{SO}_4} =$ 40% bei einem Umsatz von etwa 60%. Der Verlust der Katalysatoraktivität ist, wie in Abschnitt 5.3 erläutert wird, auf eine Änderung des Reaktionsmechanismus, die durch eine Veränderung der aktiven Katalysatorspezies hervorgerufen wird (vgl. Abschnitt 5.3.3), zurückzuführen, da auch der Umsatz an Benzothiophen zu diesem Zeitpunkt deutlich langsamer und nur mehr linear ansteigt. Die Ausbeute an Schwefelsäure steigt ebenfalls linear an und dies in gleichem Maße wie der BT-Umsatz. Die sich ändernde Reaktivität spiegelt sich auch in der Änderung des pH-Wertes wider (vgl. Abb. 5.7): Ausgehend von einem Startwert von 2,2 fällt der pH-Wert innerhalb von 400 min auf 1,1 und bleibt dann nahezu konstant. Die Bildung der aktiven Katalysatorspezies sowie dessen Aktivitätsänderung wird eingehend in Abschnitt 5.3 besprochen. Nach ausführlicher Analyse der Flüssigprodukte wird im folgenden die Gasphase analysiert. Abbildung 5.10 zeigt, dass während der Reaktion neben Spuren von Kohlenstoffmonoxid im Wesentlichen Kohlenstoffdioxid entsteht. Auffällig hierbei ist, dass die Bildung von CO2 und CO erst nach etwa 150 min einsetzt, während die ersten Produkte nach etwa 70 min nachgewiesen werden können. Vergleicht man jedoch Abbildung 5.9 mit 5.10, fällt auf, dass die Bildung von CO und CO₂ dann beginnt, wenn Oxalsäure wieder abgebaut wird. Dies lässt den Schluss zu, dass CO2 und CO aus dem Zerfall von Oxalsäure entstehen. Wenngleich Oxalsäure hauptsächlich zu CO₂ oxidiert wird [231], wird sie in der Literatur als Vorstufe zur in situ-Bildung von CO, beispielsweise zur Anwendung im Labormaßstab, diskutiert [232]. Unter der Annahme, dass Oxalsäure von HPA-5 und O₂ sowohl zu CO₂ als auch zu CO oxidiert wird, kann die folgende Reaktionsgleichung formuliert werden:

$$HPA-5_{ox} + HOOC-COOH \longrightarrow HPA-5_{red} + CO_2 + CO + H_2O$$
 (R5.1)

Nach Reaktionsgleichung (R 5.1) müsste jedoch der Volumenanteil ϕ_i (i = CO₂, CO) für beide Komponenten den gleichen Verlauf zeigen, was nach Abbildung 5.10 nicht der Fall ist. ϕ_{CO_2} ist mit etwa 25 Vol.-% nach 400 min deutlich größer als ϕ_{CO} mit 1 Vol.-%. Daraus folgt, dass entweder die Reaktion zum CO₂ schneller ist als die Reaktion zum CO und es zwei Zerfallswege für Oxalsäure gibt oder aber, dass CO₂ nicht alleine aus dem Zerfall von Oxalsäure gebildet wird. Der Vergleich von Abbildungen 5.8 und 5.10



Abbildung 5.10: Volumenanteil ϕ_i für Sauerstoff sowie die gasförmigen Produkte Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid für den Standardversuch (vgl. Abb. 5.7), Bedingungen vgl. Abschnitt 4.1.2.

zeigt, dass CO_2 ein Zersetzungsprodukt von Ameisensäure sein kann, wobei davon ausgegangen wird, dass die Zersetzung von Ameisensäure in CO und H₂O aufgrund des hohen Sauerstoff-Partialdrucks vernachlässigbar klein ist. Dies wird jedoch in Abschnitt 5.5.2 noch ausführlicher diskutiert. Da die Konzentration von Ameisensäure ab einer Reaktionszeit von 400 min in geringem Umfang weiter steigt, obwohl der Volumenanteil von CO_2 konstant bleibt, folgt daraus, dass die Oxidation von Ameisensäure zu CO_2 insgesamt nur einen geringen Teil ausmacht bzw. in Bereich III der Reaktion (Deaktivierung des Katalysators) gar nicht mehr stattfindet. Darüber hinaus kann CO_2 auch aus anderen Intermediaten bei der Zersetzung von Benzothiophen entstehen.

Während der Reaktion sinkt aufgrund der Entstehung von CO_2 und CO sowie durch Sauerstoffverbrauch der O_2 -Volumenanteil nach 400 min auf etwa 75 % (vgl. Abb. 5.10). Ein Aktivitätsverlust des Katalysators durch die damit einhergehende Abnahme des Sauerstoff-Partialdrucks wurde untersucht und kann als Grund ausgeschlossen werden. Hierzu wurde nach einer Reaktionszeit von 120 min der Reaktor mit O_2 gespült und damit die Gasphase ausgetauscht. Trotz der Erhöhung des Volumenanteils von Sauerstoff konnte keine Verbesserung der Anfangsreaktionsrate oder eine zeitliche Verlängerung von Bereich II der Reaktion festgestellt werden.

Aus den Konzentrationen aller Produkte kann anschließend bei bekanntem Volumen der wässrigen und organischen Phase die Masse der einzelnen Verbindungen berechnet und daraus eine Massenbilanz sowohl für Schwefel als auch für Kohlenstoff aufgestellt werden. Abbildung 5.11 zeigt die entsprechende Abbildung, wobei nur die Bilanzgüte für Schwefel (B_S) und Kohlenstoff (B_C) dargestellt ist. Für genauere Anga-

ben zum Anteil einzelner Verbindungen siehe Abbildungen C.20 bis C.22. Dabei wird unterschieden, ob die Bilanzgüte neben der Masse an Schwefel der organischen Phase (BT, s. o.) lediglich mithilfe der Gesamtschwefelmasse der wässrigen Phase über die ICP-OES (vgl. Abb. C.22) oder mithilfe der Masse an Schwefel in Schwefelsäure, SES und SBS über die IC-Analyse (vgl. Abb. C.21) ermittelt wurde. In Abbildung 5.11 ist der besseren Übersichtlichkeit wegen nur die Bilanzgüte, die mithilfe der S-Elementar-(Antek) und IC-Analyse ermittelt wurde, dargestellt. Um einen Vergleich beider Bestimmungsarten zu erlauben, ist zudem in Abbildung 5.11 das Verhältnis der Masse an Schwefel in der wässrigen Phase, ermittelt über die Ionenchromatografie sowie die ICP-OES, $m_{S,ICP-OES}$, dargestellt.



Abbildung 5.11: Bilanzgüte B_S für Schwefel (ermittelt über IC + S-Elementaranalyse = Antek) und B_C für Kohlenstoff sowie das Verhältnis der Masse an Schwefel in der wässrigen Phase, ermittelt über die Ionenchromatografie sowie die ICP-OES, $m_{S,IC} / m_{S,ICP-OES}$, für den Standardversuch (vgl. Abb. 5.7), Bedingungen vgl. Abschnitt 4.1.2.

Während der ersten 150 min sinkt die Gesamtmasse an detektiertem Schwefel auf etwa 90 % bezogen auf die Anfangsmasse, um anschließend bis zum Ende der Reaktionszeit wieder geringfügig zu steigen. Aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass offensichtlich im Bereich II eine Schwefelverbindung entsteht, die den analytischen Verfahren entgeht. Nach Versuch (1) befand sich nach dem Öffnen des Reaktors ein bräunlicher Feststoff im Reaktor. Khenkin und Neumann [195] berichteten davon, dass heteroaromatische Thiophene, wie z. B. Benzothiophen, in einer heterogenen Reaktion mit HPA-2 als Katalysator oxidativ polymerisiert werden können (siehe Abschnitt 2.2.4). Hierdurch erreichten die Autoren gute Entschwefelungsergebnisse. Der aufgrund von Produktadsorption deaktivierte Katalysator konnte über eine Pyrolyse anschließend bei 300 °C bis 350 °C regeneriert werden. Wenngleich es sich bei der in dieser Arbeit betrachteten Reaktion um eine homogene Reaktion bei grundlegend anderen Reaktionsbedingungen handelt, spricht einiges dafür, dass bei der Reaktion Benzothiophen-Polymere entstehen: Zum einen ist der Feststoff weder in Wasser noch in Isooktan löslich (bedingt in Ethanol). Zum anderen zeigte die ICP-OES-Analyse des Feststoffrückstands (nach mehrmaligem Waschen und Filtrieren mit Isooktan zur Entfernung von BT-Rückständen), dass die Substanz Schwefel enthielt. Nach Versuch (4) mit einer Reaktionsdauer von 17,5 h (1050 min) war die Menge des Feststoffrückstands im Reaktor deutlich geringer als nach Versuch (1). Dies korreliert mit der Beobachtung, dass die Bilanzgüte B_S während der letzten 600 min wieder linear auf etwa 94 % ansteigt (vgl. Abb. 5.11). Der Verlust von 6 % bis 10 % an Schwefel erscheint zunächst zu viel, da die Gesamtmasse des gewonnen Feststoffs nach einem Versuch hierfür zu gering erschien. Es muss allerdings angemerkt werden, dass sich der Feststoff sowohl an den Reaktorwänden und der Rührerwelle als auch in der wässrigen sowie organischen Phase fein verteilte und daher eine vollständige Rückgewinnung nicht möglich war.

Abbildung 5.11 stellt zudem das Verhältnis der Schwefelmasse der Produkte Schwefelsäure, SES und SBS, berechnet über die Ionenchromatografie, zum Gesamtschwefelgehalt der wässrigen Phase, ermittelt über die ICP-OES, dar. Mit der ICP-OES-Spektroskopie kann die Gesamtschwefelmasse bestimmt werden, mit der IC jedoch nur in Wasser lösliche Verbindungen ionischen Charakters. Das Verhältnis ist zu Beginn der Reaktion sehr klein (d. h. keine ODS während der Einlaufzeit), was zunächst hauptsächlich darauf zurückzuführen ist, dass nur sehr wenig Schwefel während der Einlaufzeit (Bereich I, Abb. 5.7) in die wässrige Phase übergeht und dadurch der Messfehler überwiegt. Nach 90 min und einer Zunahme des Umsatzes (vgl. Abb. 5.9) beträgt das Verhältnis etwa 0,2, nach 120 min bereits 0,7. Es scheint daher, dass zu Beginn der Reaktion nicht-ionische schwefelhaltige Verbindungen (Intermediate) in die wässrige Phase übergehen, die nur über die ICP-OES detektierbar sind. Dies könnte ein Hinweis auf das BT-Sulfon sein, welches mit der IC nicht detektierbar ist. Diese Verbindungen werden jedoch mit fortschreitender Reaktionszeit abgebaut und in die bekannten Produkte (Schwefelsäure, SES, SBS) umgewandelt. Ab einer Reaktionszeit von ca. 210 min bleibt das Verhältnis bei etwa 0,95 unverändert. Die fehlenden 5 % sind erneut ein Hinweis darauf, dass BT polymerisiert bzw. eine wasserunlösliche Verbindung bildet. Da ein Teil des Polymers fein in der wässrigen Phase verteilt ist, wird dieser bei der ICP-OES-Messung mitgemessen, bei der Ionenchromatografie hingegen nicht, da hier die Proben über Spritzenvorsatzfilter von dispers verteilten Partikeln, die zudem keine Ionen sind, befreit werden.

Die Bilanzgüte B_C für Kohlenstoff in Abbildung 5.11 sinkt innerhalb von 200 min auf etwa 80 % und nach weiteren 200 min auf etwa 75 %. Diese enorme Abweichung ist

neben dem Benzothiophen-Polymer außerdem auf die Verluste der gasförmigen Produkte zurückzuführen (vgl. Probenahme der Gasphase, Anhang B.1.1). Sowohl CO als auch CO₂ gehen bei der Probenahme offenbar verloren. Die Abweichung ist damit weniger auf flüssige Produkte zurückzuführen. Dies gilt umso mehr, da die Schwefelbilanz nahezu geschlossen werden kann.

5.2.2 Massenbilanz für die oxidative Entschwefelung von Thiophen

Da Thiophen eine Elektronendichte von 5,696 am Schwefel-Atom aufweist, kann diese Verbindung im Gegensatz zu BT (Elektronendichte 5,739) und dessen alkylierten Derivaten bei der oxidativen Entschwefelung mit Ameisensäure und H₂O₂ als Oxidationsmittel bei 50 °C und Umgebungsdruck nicht oxidiert werden [121] (vgl. auch Abschnitt 2.1.5.3). Allgemein lässt sich aus der veröffentlichten Literatur ableiten, dass die Reaktivität von Thiophen kleiner als die von BT in der ODS ist (vgl. Abschnitt 2.1.5.3). Aus diesem Grund wurde die ODS mit HPA-5 als Katalysator, Isooktan als Modellöl und O₂ als Oxidationsmittel unter Standardbedingungen (vgl. Abschnitt 4.1.2) durchgeführt, um anschließend die Reaktivität von Benzothiophen und Thiophen mit den Literaturangaben vergleichen zu können. Hierfür wurde eine dem Standardversuch mit BT vergleichbare Schwefelkonzentration von 190 mmol L_{org}^{-1} verwendet. Der zeitliche Verlauf dieser Reaktion ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Auch für diese Reaktion gilt, dass Thiophen in Isooktan gelöst vorliegt. Mit O₂ in der Gasphase liegt auch hier ein dreiphasiges Reaktionssystem vor.

Um erneut weniger als zehn Proben über einen einzelnen Versuch zu ziehen (vgl. mit Abb. 5.7), wurden insgesamt drei identische Versuche durchgeführt. Die Beprobung der drei Phasen erfolgte während der ersten Stunde alle 10 min; die Gasbeprobung erfolgte jedoch nur alle 20 min, da die Gasproben nicht gelagert werden konnten und die GC-WLD-Methode 17 min dauerte. Danach erfolgte die Probenahme in Abständen von 30 min. Versuch (1) wurde von t = 0 h bis 1 h alle 10 min, Versuch (2) von t =0 h bis 3 h und Versuch (3) von t = 3 h bis 6 h jeweils halbstündlich beprobt. Auch für diesen Versuch gilt, dass die Übergänge zweier Versuche damit doppelt beprobt wurden, um die Reproduzier- und Vergleichbarkeit sicherzustellen. In Abbildung 5.12 ist dies jeweils an zwei Datenpunkten bei t = 60 min für den Übergang von Versuch (1) nach (2) und bei t = 180 min für den Übergang von (2) nach (3) zu erkennen, die im Rahmen der Messgenauigkeit beinahe übereinander liegen, sodass alle drei Versuche vergleichbar sind und die Reproduzierbarkeit gewährleistet ist.

Da erneut sowohl die wässrige als auch die organische Phase beprobt wurden, blieb das Verhältnis an organischer zu wässriger Phase über die komplette Versuchsdauer nahezu konstant bei V_{org} / $V_{\text{aq}} \approx 0,5$ (siehe Abb. C.23).

Im Gegensatz zur Oxidation von BT lassen sich bei der Reaktion von Thiophen mit O2



Abbildung 5.12: pH-Wert und Konzentration von Schwefel in der organischen und wässrigen Phase für die oxidative Entschwefelung von Thiophen mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel, Bedingungen: Temperatur $\vartheta = 120$ °C, Gesamtdruck $p_{\text{ges.}} = 21$ bar, Sauerstoff-Partialdruck $p_{\text{O}_2} = 17,5$ bar, Rührerdrehzahl $n = 1000 \text{ min}^{-1}$, $c_{\text{Thiophen}} = 190 \text{ mmol } \text{L}_{\text{org}}^{-1}$, $c_{\text{HPA-5}} = 2,3 \text{ mmol } \text{L}_{\text{aq}}^{-1}$, S / C = 50.

nur zwei Bereiche erkennen (vgl. Abb. 5.12). Eine Einlaufphase der Reaktion (Bereich I) fehlt, die Reaktion startet direkt mit Bereich II nach $t_{\rm E} = 0$ min. Die aktive Katalysatorspezies scheint sich also bei der Reaktion mit Thiophen deutlich schneller zu bilden. Bereich II ist die Phase mit der größten Reaktionsrate, in Bereich III (nach etwa 50 min) kommt die Reaktion abrupt zum Erliegen. Während sich in Abbildung 5.7 der Übergang von Bereich II nach III bei BT über 200 min erstreckt und sich die Reaktionsrate über diesen Zeitraum langsam ändert, vollzieht sich der Übergang von Bereich II nach III für Thiophen innerhalb von Minuten. Zudem fällt auf, dass sich die Schwefelkonzentration der organischen Phase anschließend kaum noch ändert und die Reaktionsrate damit gegen Null tendiert, während für BT nach wie vor eine Konzentrationsabnahme beobachtet werden konnte (vgl. Abb. 5.7). Die Konzentration von Schwefel in der wässrigen Phase in Abbildung 5.12 nimmt entsprechend innerhalb der ersten Stunde rapide zu, steigt jedoch danach im Gegensatz zur S-Konzentration der organischen Phase noch langsam weiter. Mit $c_{S,org} = const.$ erscheint dies unvereinbar, da sich dementsprechend auch $c_{S,aq}$ nicht mehr verändern sollte. Eine Deutung dieser Beobachtung wird weiter unten gegeben.

Zur Aufstellung der Massenbilanz für Schwefel und Kohlenstoff wurden mit der Analytik, die bereits im vorigen Kapitel eingesetzt und beschrieben wurde, die Reaktionsprodukte in allen drei Phasen analysiert. Es entstehen neben Schwefelsäure und Sulfoessigsäure als schwefelhaltige noch die schwefelfreien Produkte Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure. Daher kommt es auch für diese Reaktion aufgrund der gebildeten Säuren zu einer Absenkung des pH-Werts mit fortschreitender Reaktion (siehe Abb. 5.12). Da 2-Sulfobenzoesäure einen Benzol-Ring enthält, konnte diese Verbindung entsprechend nicht gebildet werden.

In Abbildung 5.13 sind die Konzentrationen der genannten Produkte als Funktion der Zeit aufgetragen. Ebenso wie bei der Reaktion mit BT gilt auch hier, dass H₂SO₄ und Ameisensäure zu jedem Zeitpunkt der Reaktion die beiden Hauptprodukte darstellen. Der Unterschied liegt jedoch darin, dass die Konzentration von AS nach 30 min ca. 100 mmol L_{aq}⁻¹ beträgt und sich im weiteren Verlauf der Reaktion kaum verändert. Die Konzentration von Schwefelsäure beträgt nach 30 min nur etwa 60 mmol L_{aq}⁻¹ und ist damit erheblich kleiner als die von Ameisensäure. Ab diesem Zeitpunkt steigt die Schwefelsäurekonzentration bis zum Zeitpunkt t = 210 min linear weiter an, bis $c_{AS} \approx c_{H_2SO_4}$ gilt. Die Diskrepanz der Konzentrationsverläufe für Ameisensäure und Schwefelsäure bei den Reaktionen von Benzothiophen und Thiophen legt nahe, dass für Thiophen ein anderer Mechanismus mit unterschiedlichen Intermediaten bei der Bildung dieser beiden Verbindungen als bei BT zugrunde liegt.



Abbildung 5.13: Konzentration von Ameisensäure, Essigsäure und Schwefelsäure (A) sowie Oxalsäure, Sulfoessigsäure und 2-Sulfobenzoesäure (B) in der wässrigen Phase für die Entschwefelung von Thiophen (Bedingungen vgl. Abb. 5.12).

Neben Schwefelsäure und Sulfoessigsäure wurde eine weitere schwefelhaltige Verbindung mittels GC-PFPD-Analyse nachgewiesen. Das Chromatogramm ist in Abbildung 5.14 dargestellt.

Neben dem Thiophen-Peak ($t_{\rm R} = 30 \, {\rm s}$) konnte nach einer Reaktionszeit von 60 min



Abbildung 5.14: Analyse der organischen Phase im Verlauf der oxidativen Entschwefelung von Thiophen mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel (Bedingungen siehe Abb. 5.12). Der Peak nach 30 s konnte Thiophen zugeordnet werden. Im Chromatogramm zeigt sich ein weiterer Peak nach 10,7 min, der sehr wahrscheinlich auf eine Polymerisation von Thiophen zurückgeführt werden kann.

erstmalig eine unbekannte schwefelhaltige Verbindung detektiert werden ($t_{\rm R}$ = 10,7 min). Bei dieser Verbindung handelt es sich um ein Thiophen-Polymer, welches jedoch im weiteren Verlauf der Reaktion wieder abgebaut wird. Zu erkennen ist dies am Peakverhältnis beider Verbindungen: Nach 240 min besitzen beide Peaks fast die gleiche Intensität. Nach 360 min ist der Thiophen-Peak wieder deutlich größer. Mit der S-Elementaranalyse kann nur der Gesamtschwefelgehalt der organischen Phase ermittelt werden. Da eine Kalibrierung des GC-PFPD-Detektors praktisch schwer durchführbar ist, mit großen Unsicherheiten einhergeht und deshalb nicht vorgenommen wurde, kann jedoch der Anteil der beiden schwefelhaltigen Verbindungen nicht ermittelt werden.

Um den Anteil der einzelnen Produkte in der wässrigen Phase besser einordnen zu können, stellt Abbildung 5.15 bzw. Tabelle 5.6 die Ausbeute Y_i für die schwefelhaltigen

Produkte (Schwefelsäure und SES) dem Umsatz X_{Thiophen} an Thiophen gegenüber.

Tabelle 5.6: Schwefelhaltige Produkte in der wässrigen Phase für den Standardversuch der oxidativen Entschwefelung von Thiophen mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel, Bedingungen vgl. Abbildung 5.12. Der Umsatz zum Zeitpunkt t = 20 min betrug $X_{\text{Thiophen}} =$ 0, 18 und zum Zeitpunkt t = 60 min $X_{\text{Thiophen}} = 0,83$.

Produkt	Ausbeute Y_i nach 20 min	Ausbeute Y_i nach 60 min
Schwefelsäure	0,15	0,68
Sulfoessigsäure	0,00	0,01

Da es bei der Oxidation von Thiophen keine Einlaufphase gibt, steigt der Umsatz innerhalb der ersten 60 min bis auf einen Wert von 80 %. Im Gegensatz zur Oxidation von BT entstehen hier Schwefelsäure und Sulfoessigsäure nahezu zeitgleich und ohne zeitliche Verzögerung, was Abbildung 5.15 direkt entnommen werden kann. Die Ausbeuten unterscheiden sich jedoch für beide Produkte erheblich: Nach 20 min erhält man für H₂SO₄ eine Ausbeute von 15 % und nach 60 min von 68 %, während man für Sulfoessigsäure nach den selben Reaktionszeiten Ausbeuten von 0% und 1% findet. Die Intermediate scheinen also für Thiophen deutlich schneller zu Sulfoessigsäure und anschließend zur Schwefelsäure zu reagieren, SES ist damit ein Nebenprodukt der Reaktion. Die Ausbeute von Sulfoessigsäure bleibt nach 60 min konstant niedrig, während diejenige für Schwefelsäure bis etwa 210 min weiter linear ansteigt. Die Selektivität von Schwefelsäure (vgl. Abb. C.24) liegt nach 60 min bei etwa 80 % und steigt bis zum Ende der Reaktionszeit nach 360 min auf ca. 1. Das bedeutet, dass Thiophen zu fast 100% zu Schwefelsäure umgesetzt wird, wobei jedoch nur ein Umsatz von X = 80% erreicht wird. Mit den bisher gewonnen Erkenntnissen folgt, dass Thiophen nach folgendem Mechanismus abgebaut wird: Innerhalb der ersten 60 min reagiert Thiophen zu 80 % zu Schwefelsäure ($S_{H_2SO_4} = 80$ %) und zu etwa 1 % zu SES. Die restlichen knapp 20% werden in ein Thiophen-Polymer umgesetzt, das jedoch innerhalb der folgenden 300 min vollständig zu Schwefelsäure abgebaut wird. Interessant erscheint für diesen Versuch, dass etwa 20 % von Thiophen auch nach einer Reaktionszeit von 360 min nicht reagiert haben.

Der Katalysator zeigt also bei der Oxidation von Thiophen einen deutlichen Aktivitätsverlust. Anders als bei der Oxidation von BT mit einer wenn auch nur kleinen Umsatzsteigerung in Bereich III (vgl. Abb. 5.9 ab 400 min), kommt die ODS von Thiophen nach 60 min vollständig zum Erliegen. Nach den Ergebnissen von Abschnitt 5.3.1 hängt dies mit dem pH-Wert der wässrigen Phase zusammen. Während der pH-Wert für den Abbau von Benzothiophen zum Ende der Reaktion bei etwa 1,1 liegt, unterschreitet er für Thiophen einen Wert von 1,0. Nach 60 min, wenn die Reaktion von Thiophen einbricht,



Abbildung 5.15: Umsatz X_{Thiophen} und Selektivität Y_i für die schwefelhaltigen Produkte (Schwefelsäure und Sulfoessigsäure) für die Entschwefelung von Thiophen (Bedingungen vgl. Abb. 5.12).

liegt auch für diese Reaktion der pH-Wert bei etwa 1,1 (vgl. Abb. 5.12), sinkt aber aufgrund der zunehmenden Schwefelsäurekonzentration weiter (vgl. Abb. 5.13). Der Einfluss des pH-Werts auf die Entschwefelungsreaktion wird ausführlicher im nächsten Abschnitt besprochen.

Im folgenden werden die Produkte der Gasphase diskutiert. In Analogie zu BT wird auch Thiophen hauptsächlich zu CO_2 sowie in Spuren zu CO abgebaut (Abb. 5.16). Die Bildung der beiden Gase korreliert für diesen Versuch erneut mit der Bildung von Oxalsäure, die nach 30 min erfolgte (vgl. Abb. 5.13). Es ist daher davon auszugehen, dass auch in diesem Fall Oxalsäure abgebaut und zu CO_2 und CO oxidiert wird (vgl. Reaktionsgl. (R 5.1)).

Der Volumenanteil ϕ_i für CO₂ und CO müsste nach Reaktionsgleichung (R 5.1) damit gleich sein. Die Volumenanteile unterschieden sich jedoch mit etwa 15 % für CO₂ und etwa 1 % für CO erheblich. Daher folgt, dass CO₂ nicht alleine aus dem Abbau von Oxalsäure heraus entstehen kann (vgl. BT). Aus Abbildung 5.16 wird deutlich, dass der Sauerstoff-Partialdruck nach 60 min auf 85 % des Startwerts sinkt und dann konstant bleibt. Da auch der Volumenanteil von CO₂ konstant bei etwa 15 % verbleibt und gleichzeitig kein BT abgebaut wird, scheint Ameisensäure nicht zu CO₂ abgebaut zu werden. Da keine Ameisensäure mehr gebildet wurde ($X_{Thiophen} = const.$), hätte die AS-Konzentration ansonsten sinken müssen. Obwohl auch hier HPA-5 als Katalysator eingesetzt wurde, lässt sich aus diesem Ergebnis kein Rückschluss auf den Abbau von Ameisensäure bei der Oxidation von BT ziehen, da die Zusammensetzung der wässrigen Phase sich unterscheidet und die aktive Katalysatorspezies maßgeblich von der



Abbildung 5.16: Volumenanteil ϕ_i für Sauerstoff sowie die gasförmigen Produkte Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid für die Entschwefelung von Thiophen (Bedingungen vgl. Abb. 5.12).

Zusammensetzung der wässrigen Phase beeinflusst wird (vgl. Abschnitt 5.3).

Im direkten Vergleich der beiden Substrate fällt zudem auf, dass der Volumenanteil von CO_2 bei der ODS mit Benzothiophen zum Ende der Reaktion mit 25 % gut doppelt so hoch ist wie bei der ODS mit Thiophen. Dies kann mit der Anzahl der in Benzothiophen und Thiophen befindlichen Kohlenstoff-Atome erklärt werden: BT enthält 8 C-Atome und damit doppelt so viele wie Thiophen mit 4. Dies ist zugleich ein Hinweis darauf, dass die organische Matrix (Isooktan) in der Reaktion nicht zu CO_2 oxidiert wird.

Abschließend kann aus den gewonnen Daten sowohl die Bilanzgüte B_S für Schwefel als auch B_C für Kohlenstoff für die ODS von Thiophen im Reaktionssystem (Isooktan, HPA-5, O_2) aufgestellt werden. Abbildung 5.17 fasst die Ergebnisse zusammen. Um den Anteil einzelner Verbindungen in der Bilanz nachzuvollziehen, befinden sich in Anhang C.2.2 die nach den einzelnen Verbindungen i aufgeschlüsselten Massenanteile $w_{i,ges.}$ (Abb. C.25 bis C.27), wobei erneut zwischen dem Gesamtschwefelgehalt, ermittelt über die ICP-OES-Analytik (Abb. C.27) und dem Anteil von Schwefelsäure und SES, ermittelt über die Ionenchromatografie (Abb. C.26), unterschieden wird.

In den ersten 60 min der Reaktion kann die Bilanzgüte für Schwefel nicht vollständig geschlossen werden; es lassen sich nach 60 min Reaktionszeit nur noch 85 % des Schwefels wiederfinden. Über einen Zeitraum von 120 min steigt der Anteil an Schwefel, der analytisch detektiert werden kann, wieder auf 1 an, sodass die Schwefelbilanz zum Ende der Reaktion geschlossen ist. Daraus lässt sich folgern, dass in Bereich II der Reaktion eine Schwefelverbindung entsteht, die mithilfe der eingesetzten Analytik nicht



Abbildung 5.17: Bilanzgüte B_S für Schwefel (ermittelt über IC + S-Elementaranalyse = Antek) und B_C für Kohlenstoff sowie das Verhältnis der Masse an Schwefel in der wässrigen Phase, ermittelt über die Ionenchromatografie sowie die ICP-OES, $m_{S,IC} / m_{S,ICP-OES}$, für die Entschwefelung von Thiophen (Bedingungen vgl. Abb. 5.12).

detektiert werden konnte. Wie im Falle von Benzothiophen entsteht auch bei der ODS mit Thiophen ein hellbrauner Feststoff während der Reaktion. Nach einer Reaktionszeit von 60 min hatte sich im Versuch (1) (t = 0 min bis 60 min) ein gequollener, beinahe gelartiger Feststoff gebildet, der weder in Wasser noch in Isooktan (bedingt in Ethanol) löslich war. Eine ICP-OES-Analyse (nach mehrmaligem Waschen mit Isooktan und Filtrieren zur Entfernung von Thiophenrückständen) bestätigte, dass es sich um einen schwefelhaltigen Feststoff handelte. Nach dem dritten Durchgang mit 360 min Reaktionszeit war dieser Feststoff fast vollständig verschwunden, was mit den Ergebnissen für die Bilanzgüte B_S (siehe Abb. 5.17) im Einklang steht. Bei dem Feststoff handelt es sich sehr wahrscheinlich um Polythiophen, ein elektrisch leitfähiges Polymer [233, S. 703]. Der zusätzliche Peak in der GC-PFPD-Analyse (vgl. Abb. 5.14) ist damit zu erklären, dass das Polythiophen eine gewisse Löslichkeit in Isooktan aufweist und damit, im Gegensatz zum Benzothiophen-Polymer, in der organischen Phase nachgewiesen werden konnte. Das Polythiophen wird während der ersten 30 min der Reaktion gebildet und anschließend langsam abgebaut. Auch in diesem Fall gilt, dass eine vollständige Rückgewinnung des Feststoffs durch die Verteilung im Reaktor erschwert war und daher bei der Ermittlung der Schwefelbilanz vernachlässigt wurde. In Abbildung 5.17 ist außerdem das Verhältnis der über die IC zur über die ICP-OES-Spektroskopie ermittelten Masse an Schwefel in der wässrigen Phase dargestellt. Nach 40 min Reaktionszeit erreicht das Verhältnis einen Wert um 95%, der bis zum Ende des Versuchs nahezu

konstant bleibt. Die Abweichung zu Beginn kann auf die niedrigen Umsätze und in der Folge auf analytische Messfehler sowie die Bildung von Polythiophen zurückgeführt werden. Es ist zudem anzunehmen, dass in den ersten 40 min auch in dieser Reaktion nicht-ionische Verbindungen (Intermediate) in die wässrige Phase übergehen, die anschließend in Schwefelsäure bzw. Sulfoessigsäure umgewandelt werden.

Die Bilanzgüte für Kohlenstoff, $B_{\rm C}$, in Abbildung 5.17 kann nach 60 min nur noch zu 85 % geschlossen werden. Dies ist zum einen Teil auf das Polythiophen zurückzuführen. Aus dem zeitabhängigen Massenverlust folgt daher, dass innerhalb der ersten 60 min ca. 10 % des Thiophens polymerisieren. Das Polymer wird im Vergleich zur schnellen Oxidation von Thiophen (innerhalb von 30 min wird ein Umsatz von 80 % erreicht) langsam über einen Zeitraum von 300 min wieder abgebaut, da im weiteren zeitlichen Verlauf die C-Bilanz ansteigt (0,9 gegen Ende des Versuchs). Neben dem Polythiophen muss darüber hinaus der korrekten Ermittlung der Masse von CO und CO₂ ein beachtlicher Messfehler zugeschrieben werden (s. o.). Da für den Versuch mit Thiophen jedoch weniger Gasproben genommen wurden, fällt entsprechend der Anteil der Gasbeprobung am Gesamtfehler geringer aus, als dies für Benzothiophen der Fall war. In der Folge ist die Bilanzgüte für Kohlenstoff für den Versuch mit Thiophen besser.

5.3 Bildung der aktiven Katalysatorspezies durch Reduktion und Dissoziation von H₈[PMo₇V^V₅O₄₀]

Da Benzothiophen in der ODS mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel überwiegend in anorganische und organische Säuren umgewandelt wird, sinkt in der Folge der pH-Wert der wässrigen Phase. In Abschnitt 5.3.1 wird zunächst gezeigt, dass der pH-Wert eine wichtige Prozessgröße der Reaktion ist. Zudem wird für den Katalysator ein pH-Wert-Bereich ermittelt, in welchem gute Reaktionsraten und kurze Einlaufzeiten erzielt werden können. Es wird ausgeführt, dass durch die Zugabe eines Opfersubstrats der Katalysator (HPA-5) reduziert werden kann, wodurch die Einlaufzeit verkürzt wird. Ein Reaktionsmechanismus, der diese Reduktion berücksichtigt, wird vorgeschlagen und zeigt, dass der reduzierte Katalysator Sauerstoff über zwei V^{IV}-Atome aktivieren kann (Abschnitt 5.3.2). Darüber hinaus muss berücksichtigt werden, dass HPA-5 unter den gewählten Reaktionsbedingungen in niedriger substituierte HPAs und Vanadyl- bzw. Pervanadylionen dissoziiert, wie dies bereits in der Literatur (vgl. Abschnitt 2.2.3) beschrieben wurde (Abschnitte 5.3.3 und 5.3.4). Neben HPA ist auch das Redoxpaar Vanadyl/Pervanadyl katalytisch aktiv (Abschnitt 5.3.5). Abschnitt 5.3.6 legt dar, dass *der* pH-Wert einen immensen Einfluss auf den Anteil des freien Vanadiums (VO_2^+ und VO^{2+}) ausübt und bestätigt damit Ergebnisse aus Abschnitt 5.3.1. Zur Oxidation von Benzothiophen ist neben der reduzierten Katalysatorspezies (HPA-5_{red.} und VO²⁺) Sauerstoff als Oxidationsmittel erforderlich. Der Zusammenhang zwischen einer Überoxidation des HPA-Katalysators

und dem damit einhergehenden Aktivitätsverlust wird in Abschnitt 5.3.7 hergestellt. Da die hydrierende Entschwefelung in der Raffinerietechnik und Petrochemie fest etabliert ist, wird diese durch ein oxidatives Verfahren womöglich nie ersetzt werden. Allerdings können sich beide Verfahren ergänzen, da gerade die Verbindungen, die in der HDS reaktionsträge sind, in der ODS gute Ergebnisse erzielen. Daher beschäftigt sich Abschnitt 5.3.8 mit der Tiefentschwefelung von Benzothiophen in Isooktan als Modellöl.

5.3.1 Der Einfluss des pH-Werts auf die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen

Es wurde bereits gezeigt, dass der Katalysator eine gewisse Einlaufzeit $t_{\rm E}$ benötigt, bis die Reaktion startet (Bereich I, vgl. Abb. 5.7). Diese Zeit ist unter anderem von der Katalysatorcharge und den Reaktionsbedingungen abhängig und beträgt für den Standardversuch zwischen 20 min und 70 min (vgl. Tabelle 5.4). Im vorangegangen Abschnitt hat sich herausgestellt, dass der pH-Wert mit dem Aktivitätsverlust des Katalysators in Bereich III in Zusammenhang gebracht werden muss. Bereich III wird in Abschnitt 5.5 ausführlich behandelt. Es ist daher von Interesse, ob auch die Einlaufphase vom pH-Wert abhängig ist. Aus diesem Grund wurde durch Zugabe von Schwefelsäure, dem Zielprodukt für die Oxidation von Schwefel (vgl. Abb. 5.8), untersucht, ob sich die Anfangsreaktionsrate in Bereich II erhöhen bzw. die Einlaufzeit *t*_E durch eine Absenkung des pH-Wertes reduzieren lässt. Die Zugabe von Natronlauge und einer damit einhergehenden Erhöhung des pH-Wertes soll das Verhalten des Katalysators bei höheren pH-Werten im Vergleich zum Standardversuch beleuchten. Abbildung 5.18 (A) zeigt die Verläufe des auf den Anfangswert normierten Schwefelgehalts $c_{\rm S} / c_{\rm S,0}$. Aus den erhaltenen Kurven lässt sich sowohl die Einlaufzeit $t_{\rm E}$ (vgl. Gl. (4.17)) als auch die auf das Volumen der organischen Phase sowie die Stoffmenge von HPA-5 bezogene Anfangsreaktionsrate in Bereich II, $r_{II,org,HPA-5}$ (vgl. Gl. (4.14)), ermitteln. In Abbildung 5.18 (B) werden die zugehörigen pH-Wert-Verläufe der entsprechenden Versuche aus (A) bei Variation des Start-pH-Werts pH₀ gezeigt. Da vor allen Dingen die Bereiche I und II für diese Versuchsreihe von Interesse sind, wurden die Versuche abgebrochen, sobald sich Bereich II dem Ende neigte. Es zeigt sich, dass sich die relativen Konzentrationsverläufe für Start-pH-Werte, pH₀, von 1,26

bis einschließlich 2,07 nicht unterscheiden (vgl. Abb. 5.18(A)). Die Reaktion startet bei pH_0 -Werten von 1,05, 2,25 und 2,48 hingegen zum Teil deutlich später. Die pH-Verläufe der wässrigen Phase (B) sehen aus, wie es die Ergebnisse, die in Abschnitt 5.2.1 vorgestellt wurden (Abb. 5.7), erwarten lassen: Nach einer entsprechenden Einlaufzeit verringert sich der pH-Wert korrelierend mit dem Reaktionsfortschritt (vgl. mit Abb. 5.18 (A)). Zu beachten ist dabei, dass die jeweiligen Kurven beim entsprechenden pH₀-Wert beginnen und anschließend aufgrund der sauren Reaktionsprodukte, die in der wäss-



Abbildung 5.18: (A) Auf den Anfangswert normierter Schwefelgehalt für die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen mit HPA-5 und Sauerstoff als Oxidationsmittel bei verschiedenen Start-pH-Werten und Standardbedingungen (siehe Abschnitt 4.1.2). pH₀ wurde durch Zugabe von Schwefelsäure bzw. Natronlauge erreicht. Es ergaben sich folgende Anfangskonzentrationen in der wässrigen Phase: pH 1,05: $c_{H_2SO_4} = 80,0 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$, pH 1,26: $c_{H_2SO_4} = 40,0 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$, pH 1,54: $c_{H_2SO_4} = 16,7 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$, pH 1,78: $c_{H_2SO_4} = 5,6 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$, pH 2,07: Standardversuch (vgl. Abb. 5.7), pH 2,25: $c_{NaOH} = 9,5 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$, pH 2,48: $c_{NaOH} = 13,5 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$. (B) Zugehörige pH-Werte als Funktion der Zeit *t* für die entsprechenden Start-pH-Werte aus (A).

rigen Phase akkumulieren (vgl. Abschnitt 5.2.1), sinken. Da es sich bei der pH-Skala um eine logarithmische Auftragung handelt, macht sich die Anreicherung saurer Produkte bei pH₀ = 1,26 weniger bemerkbar als bei pH₀ = 2,07. So verändert sich der pH-Wert nach 180 min Reaktionszeit (bei gleichem Umsatz: $X_{BT} \approx 45$ %) bei einem Startwert von pH₀ = 1,26 auf 1,03 und beträgt 1,31 bei einem pH-Ausgangswert von 2,07. Startet man die Reaktion bei einem pH₀-Wert von 1,05, dann sinkt dieser Wert nach ca. 240 min Reaktionszeit auf einen pH-Wert von 0,95, wobei der Umsatz mit etwa 25 % deutlich unterhalb der anderen Versuche liegt. Ein zu geringer pH-Wert wirkt sich demnach negativ auf die Katalysatoraktivität aus, wobei diese sich ab einem pH-Wert um 1 relativ abrupt zu ändern scheint, vgl. hierzu auch die Entschwefelung mit Thiophen (Abschnitt 5.2.2 bzw. Abb. 5.12).

Auch für die Reaktionen, bei denen ein pH_0 von 2,25 und 2,48 gewählt worden ist, ist ein dem Standardversuch vergleichbarer Verlauf der normierten Schwefelkonzentration, wenn auch zeitlich verschoben, zu beobachten, wobei hier der pH-Wert zum Ende der Reaktion aufgrund der logarithmischen Auftragung des pH-Werts absolut gesehen stärker sinkt: Er beträgt für einen Start-pH-Wert von 2,25 nach 240 min und einem Umsatz an Benzothiophen von 30 % 1,47 sowie bei pH₀ = 2,48 nach 440 min und 35 % Umsatz 1,41. Im Vergleich dazu zeigt der Standardversuch nach 90 min bei einem Umsatz von 35 % einen pH-Wert von 1,40.

Die Zugabe von H₂SO₄ zur Absenkung des pH-Wertes hat mit einer Ausnahme keinen Einfluss auf die Selektivität zum Reaktionsprodukt Schwefelsäure (vgl. Abb. C.28 in Anhang C.3). Diese liegt für den Standardversuch in Bereich II, also dem Zeitpunkt der größten Reaktionsrate, bei ca. 60 % (vgl. Abb. C.19). Für Start-pH-Werte von 1,05 und 1,54 bis 2,07 liegt die Selektivität ebenfalls bei etwa 60 %, obwohl der Umsatz bei pH₀ = 1,05 hinter dem der anderen Versuche deutlich zurückbleibt. Für Start-pH-Werte von 2,25 und 2,48 liegt die Selektivität mit ca. 45 % darunter. Dabei sei jedoch angemerkt, dass diese beiden Versuchen vor Erreichen von Bereich III (Inaktivierung des Katalysators) abgebrochen wurden, und damit möglicherweise eine höhere Selektivität nicht erfasst wurde. Lediglich bei einem Start-pH-Wert von 1,26 liegt die Selektivität zu H₂SO₄ bei ca. 90 %. Um diesen Unterschied erklären zu können, wurden die Schwefelbilanzen für diese Versuchsreihen aufgestellt. Es zeigte sich, dass für alle Versuche - mit Ausnahme des Versuchs bei einem Startwert von $pH_0 = 1,26$ - die Bilanz nur zu 90 % geschlossen werden konnte. Lediglich für $pH_0 = 1,26$ konnte die S-Massenbilanz zu 100 % geschlossen werden. Grund für diese Diskrepanz könnte sein, dass sich das BT-Polymer bei diesem pH-Wert entweder gar nicht erst bildete oder schneller wieder abgebaut wurde. Die Reaktionslösung bzw. der Reaktor wies nach Beendigung dieses Versuchs keinerlei Verunreinigungen mit Feststoff auf. Dies war auch für den Versuch bei $pH_0 = 1,05$ der Fall. Allerdings unterscheidet sich der S-Konzentrationsverlauf bei diesem Start-pH-Wert stark von denen bei höheren pH-Werten und es wird ein deutlich niedrigerer Umsatz verzeichnet (s. o.). Dies unterstreicht die Vermutung, die bereits in Abschnitt 5.2.1 geäußert wurde, dass die Bilanz für Benzothiophen aufgrund des BT-Polymers nicht zu schließen ist.

Um Veränderungen der Anfangsreaktionsrate $r_{II,org,HPA-5}$ sowie der Einlaufzeit t_E besser beurteilen zu können, sind die entsprechenden Daten der pH₀-Variation aus Abbildung 5.18 in Abbildung 5.19 aufgetragen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Anfangsreaktionsraten, die für die organischen Phasen bestimmt wurden, auf die Stoffmenge des Katalysators normiert (vgl. Gl. (4.14)).

Die Ergebnisse bestätigen den aus Abbildung 5.18 (A) bereits erkennbaren Trend, dass sich die Anfangsreaktionsrate $r_{II,org,HPA-5}$ bei einem Start-pH-Wert zwischen 1,25 und 2 nicht verändert. Überraschend scheint indes, dass die Anfangsreaktionsrate bei pH₀-Werten > 2 ebenfalls konstant bleibt. Erst pH₀ < 1,25 bricht die Anfangsreaktionsrate plötzlich ein.

Für die Einlaufzeit t_E zeichnet sich ein ähnliches Bild: Mit pH₀ im Intervall [1, 25; 2]



Abbildung 5.19: Einlaufzeit t_E und die auf das Volumen der organischen Phase sowie die Stoffmenge des Katalysators bezogene Anfangsreaktionsrate $r_{II,org,HPA-5}$ aus Bereich II für die Versuchsreihe aus Abbildung 5.18 mit Katalysatoren der 2. und 3. Charge. Ein Teil der Daten in dieser Abbildung wurden von Dr.-Ing. Franziska Auer im Rahmen ihrer Diplomarbeit erhoben.

liegt sie bei Werten von 12 min (pH₀ = 1,54) bis 25 min (pH₀ = 1,26) und ist damit im Rahmen der Messunsicherheit (vgl. Tabelle 5.4, Seite 79; \pm 15 min für die 2. und \pm 17 min für die 3. Charge) nahezu gleich, wenngleich für pH₀ = 1,54 und 1,78 das niedrigste t_E ermittelt wurde. Für Werte links bzw. rechts dieses Intervalls nimmt die Einlaufzeit teils drastisch zu. So liegt die Einlaufzeit für pH₀ = 2,48 bei ca. 360 min und damit um den Faktor 12 höher als im Standardversuch (2. Charge, vgl. Tabelle 5.4). Der optimale Arbeitsbereich des Katalysators liegt demnach im pH-Intervall [1, 25; 2], wobei der Anteil an BT-Polymer sich reduzieren lässt, wenn sich der pH-Wert der Lösung am unteren Ende des Intervalls befindet.

Wie aus Abschnitt 5.1 bekannt ist, liegen in wässriger HPA-5-Lösung alle anderen HPA-n, n = 0...5, mit einer gewissen statistischen Verteilung vor, wobei diese Verteilung auch vom pH-Wert der Lösung abhängt (vgl. Abschnitt 5.3.3). Da bei der Synthese von HPA-5 die Einwaage der Edukte variiert, unterscheidet sich auch die Zusammensetzung des fertigen Katalysators geringfügig (vgl. Tabelle 5.1). Da sich mit unterschiedlichen Substitutionsgraden auch die Protonenzahl der HPA-Mischung ändert (3 für HPA-0, 8 für HPA-5), kann dies ein Grund für die unterschiedliche Einlaufzeit bei sonst gleicher Anfangsreaktionsrate sein (vgl. Tabelle 5.4, Seite 79). Löst man HPA-5 der 2. und 3. Charge bei gleicher Konzentration ($c_{HPA-5} = 2,3 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$) in Wasser, so erhält man einen pH-Wert von 2,0 bzw. 2,1. Dies reicht offenbar bereits aus, um die Einlaufzeit um den Faktor zwei zu verändern (vgl. Tabelle 5.4). Dies erklärt fer-

ner die schwankenden Einlaufzeiten (z. B. 66 ± 17 min für die 3. Charge von HPA-5, vgl. Tabelle 5.4) zu Beginn der Reaktion, da die abweichende Einwaage und damit die Konzentrationen des Katalysators leicht unterschiedliche Start-pH-Werte hervorrufen. Evtuguin *et al.* [176] untersuchten für die Delignifizierung (vgl. Abschnitt 2.2.3) den Einfluss des pH-Wertes und fanden einen optimalen pH-Bereich von 1,8 bis 2,0, wobei pH-Werte bis 1,25 einen vergleichbaren Delignifizierungsgrad aufwiesen, jedoch bei geringerer Zellstoffausbeute. Wenngleich es sich um eine andere Reaktion handelt, scheint das pH-Fenster, in welchem die HPAs in wässriger Phase oxidativ wirksam sind, sowohl für die Delignifizierung von Holz als auch für die oxidative Entschwefelung vergleichbar zu sein.

5.3.2 Reduktion von $H_8[PMo_7V_5^vO_{40}]$ – Vanadium (IV) als aktive Katalysatorspezies

Die durch die Reaktionsprodukte hervorgerufene pH-Wert-Änderung ist nicht verantwortlich für die Aktivitätssteigerung beim Übergang von der Einlaufphase in die Reaktionsphase der Oxidation (Bereich I nach II, vgl. vorheriger Abschnitt) und muss demnach eine andere Ursache haben. Es erscheint plausibel, dass die Reaktionsprodukte selbst die Reaktionsrate erhöhen und es sich deshalb bei der ODS um ein autokatalytisches System handelt. In Bereich II nimmt zunächst die Konzentration aller Reaktionsprodukte zu, jedoch wird nur Oxalsäure wieder abgebaut (vgl. Abb. 5.8 und 5.13). Es wurde deshalb untersucht, ob die Aktivitätssteigerung von HPA-5 beim Übergang von Bereich I nach II durch den Abbau von Oxalsäure hervorgerufen wird. Dazu wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem der Reaktionslösung zu Beginn Oxalsäure ($n_{OS} = 2,55$ mmol) zugegeben wurde. In Abbildung 5.20 wird dieser Versuch mit dem Standardversuch verglichen.

Es zeigt sich, dass durch Zugabe von Oxalsäure die Einlaufzeit verschwindet, während diese für den Standardversuch bei etwa 50 min liegt (vgl. Abb. 5.20 (B)). Die Anfangsreaktionsraten (in Bereich II, $r_{II,org,HPA-5}$) sind mit 135 mmol L_{org}^{-1} h⁻¹ mmol $_{HPA-5}^{-1}$ (mit OS) und 131 mmol L_{org}^{-1} h⁻¹ mmol $_{HPA-5}^{-1}$ jedoch nahezu identisch (gleiche Steigung in Abb. 5.20 (B)). Die Verläufe der auf die Anfangskonzentration normierten Schwefelkonzentration $c_S / c_{S,0}$ sind ansonsten identisch, nur entsprechend um die Einlaufzeit verschoben. Der Aktivitätsverlust des Katalysators in Bereich III der Reaktion (Deaktivierung, erkennbar an den flacher werdenden Kurven in Abbildung 5.20 (A)) ist für beide Versuche ab etwa 300 min zu beobachten (vgl. Abb. 5.20). $c_S / c_{S,0}$ beträgt nach ca. 1200 min jeweils 0,2.

Die Zugabe von Oxalsäure ist demnach nicht mit einer gesteigerten Aktivität von HPA-5 in Bereich II verknüpft. Bereich II setzt allerdings früher ein oder anders ausgedrückt: Die Einlaufphase verschwindet bei Zugabe von Oxalsäure. Da Oxalsäure ein Redukti-



Abbildung 5.20: Oxidative Entschwefelung von Benzothiophen in Isooktan, HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel (Bedingungen siehe Abschnitt 4.1.2), sowohl mit Zugabe von Oxalsäure $(n_{OS} = 2,55 \text{ mmol})$ zu Beginn der Reaktion als auch ohne (Standardversuch). (B) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der ersten 200 min Reaktionszeit.

onsmittel ist, liegt die Vermutung nahe, dass HPA-5 reduziert wird. Daher ist anzunehmen, dass der Katalysator teilreduziert vorliegen muss, um BT oxidieren zu können. Dies würde erklären, warum es bei Verwendung von vollständig oxidiertem HPA-5 $(H_8[PMo_7V_5^VO_{40}])$ zu einer Einlaufphase kommt: Der Katalysator liegt zu Beginn des Versuchs zunächst nahezu vollständig oxidiert vor, da POMs aus Metallen in ihrer höchsten Oxidationsstufe synthetisiert werden (vgl. Abschnitt 2.2.1). Das heißt, das Vanadium in der Oxidationsstufe +5 und Molybdän in der Oxidationsstufe +6 vorliegt. Die oxidierte Form kann jedoch BT nicht oder nur sehr langsam oxidieren. Bei t = 0 min werden die wässrige und die organische Phase intensiv durchmischt. Durch die Reaktion mit Benzothiophen wird der Katalysator nun langsam reduziert. Dabei muss beachtet werden, dass bei Verwendung von HPA-5 als Katalysator auch die anderen HPA-n, n = 1...4, in der wässrigen Phase vorhanden sind (vgl. Abb. 5.5 und insbesondere Abschnitt 5.3.3). Aufgrund der Komplexität der parallel verlaufenden Oxidationsvorgänge und der Dissoziation von HPA-5 in wässriger Lösung wird in der folgenden Reaktionsgleichung vereinfachend das Substrat Su von HPA-5 ($H_8[PMo_7V_5^VO_{40}]$) oxidiert.

$$\frac{1}{2}Su + H_8[PMo_7V_5^{v}O_{40}] + \frac{1}{2}H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}SuO + H_9[PMo_7V_4^{v}O_{40}]$$
(R 5.2)

In der Folge steigt der Anteil des teilreduzierten Katalysators bis so viel vorliegt, dass ab dem Zeitpunkt t_E die Reaktionsrate bzw. der BT-Umsatz sprunghaft zunimmt (Bereich II wird erreicht). Die bei der Oxidation von BT entstehende Oxalsäure ist autokatalytisch wirksam, da diese vom Katalysator zu CO₂ (vgl. Abschnitt 5.2.1) oxidativ abgebaut wird und der reduzierte Anteil von HPA-5 dadurch weiter steigt. Dabei ist es denkbar, dass sowohl zwei HPA-5 jeweils ein Elektron (Reaktionsgl. (R 5.3)) oder auch ein HPA-5 zwei Elektronen aufnimmt (Reaktionsgl. (R 5.4)). Darüber hinaus sinkt aufgrund der Reduktion von HPA-5 der pH-Wert der Lösung (die Anzahl an Protonen ist rechts größer als links, vgl. Reaktionsgl. (R 5.2) und [234]).

$$HOOC-COOH + 2H_8[PMo_7V_5^VO_{40}] \longrightarrow 2CO_2 + 2H_9[PMo_7V_4^VO_{40}] \quad (R5.3)$$

$$HOOC-COOH + H_8[PMo_7V_5O_{40}] \longrightarrow 2CO_2 + H_{10}[PMo_7V_2V_3O_{40}]$$
 (R5.4)

Um zu untersuchen, ob neben Vanadium auch Molybdän innerhalb der HPA-Struktur katalytische Aktivität besitzt, wurden alle HPA-n, n = 0...5, in der oxidativen Entschwefelung getestet. Abbildung 5.21 stellt zur besseren Vergleichbarkeit die normierte Konzentration $c_S / c_{S,0}$ als Funktion der Zeit *t* für die Versuchsreihe dar.



Abbildung 5.21: Oxidative Entschwefelung von Benzothiophen in Isooktan mit HPA-n, n = 1...5, und Sauerstoff als Oxidationsmittel als Funktion der Zeit *t*, $c_{\text{HPA-n}} = 2,3 \text{ mmol } L_{\text{aq}}^{-1}$ bei ansonsten dem Standardversuch vergleichbaren Bedingungen (siehe Abschnitt 4.1.2).

Mit HPA-0 betrug der Umsatz nach 330 min (5,5 h) 0 %. Da für diesen Versuch nur eine

Probenahme zum Ende der Versuchszeit erfolgte, ist der Versuch in Abbildung 5.21 nicht dargestellt.

HPA-1 wies nach 1320 min einen Umsatz von ca. 4 % auf und ist damit ebenfalls in der oxidativen Entschwefelung von BT inaktiv. Der geringfügige Umsatz ist im Wesentlichen darauf zurückzuführen, dass HPA-1 in Lösung auch HPA-0 und zu einem gewissen Prozentsatz katalytisch aktives HPA-2 enthält (vgl. Abschnitt 5.3.3 sowie Abb. C.7). HPA-1 lässt sich auch durch *operando*-Zugabe von Oxalsäure nicht aktivieren: Nach 360 min Reaktionszeit betrug der Umsatz erneut lediglich 3 %, obwohl im Abstand von 60 min der Reaktionslösung *operando* Oxalsäurelösung ($V_{OS} = 2 \text{ mL}$ mit $c_{OS} = 0.8 \text{ mol } L_{aq}^{-1}$) zugegeben wurde. Aus den drei Versuchen lässt sich daher ableiten, dass weder Molybdän noch HPA mit nur einem Vanadium-Atom katalytisch aktiv sind. Bei der Aktivierung von O₂ scheinen daher mindestens zwei Vanadium-Atome innerhalb der HPA-Struktur beteiligt zu sein. Darüber hinaus ist HPA-1 in wässriger Phase sehr stabil und setzt damit keine Vanadylionen, die ebenfalls katalytisch sind, frei (s. u.).

Mit Tabelle 5.7 zeigt sich, dass HPA-2 und HPA-3 bezogen auf die Stoffmenge von Vanadium aktiver als HPA-4 und HPA-5 sind. Dies kann mit der statistischen Verteilung der Vanadium-Atome innerhalb der POM-Struktur erklärt werden. Da nur HPA-n mit $n \ge 2$ aktiv sind, liegt die Vermutung nahe, dass zwei Vanadium-Atome, die direkt über eine Sauerstoffbrücke (vgl. Abb. 2.10 bzw. Abschnitt 2.2.1) miteinander verbunden sind, O_2 aktivieren und in der Folge katalytisch aktiv sind. Zu erwarten wäre dann, dass die Anfangsreaktionsrate $r_{II,org,V}$ mit steigendem n ebenfalls ansteigt, da sich die Wahrscheinlichkeit für zwei über ein Sauerstoff-Atom verbundene Vanadium-Atome entsprechend erhöht. Da sich aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit die Isomere eines HPA-n spektroskopisch zwar unterscheiden (vgl. Anhänge C.1.1 und C.1.2), jedoch nicht isolieren lassen, ist eine statistische Verteilung der Vanadium-Atome innerhalb der HPA-Struktur nicht ermittelbar. Daher sind die Isomere von HPA-5 in ihrer kataly-

Tabelle 5.7: Anfangsreaktionsraten in Bereich II, bezogen auf die organische Phase und den Katalysator (HPA-n) bzw. Vanadium, bei Variation des Vanadiumgehalts der Katalysatoren HPA-n, n = 2...5, vgl. Abbildung 5.21.

Katalysator	Anfangsreaktionsrate r _{II,org,HPA-n}	Anfangsreaktionsrate r _{II,org,V}
	in Bereich II, bezogen auf HPA-n	in Bereich II, bezogen auf Vanadium
	in mmol $L_{org}^{-1} h^{-1} mmol_{HPA-n}^{-1}$	in mmol $L_{org}^{-1} h^{-1} \operatorname{mmol}_V^{-1}$
HPA-2	90	45
HPA-3	135	45
HPA-4	115	29
HPA-5	131	26

tischen Aktivität offenbar nicht gleichwertig, sodass bei einem Substitutionsgrad von n = 3 die auf Vanadium bezogene Anfangsreaktionsrate maximal wird und eine weitere Erhöhung des Vanadium-Anteils keinen Effekt auf die oxidative Entschwefelung ausübt. Darüber hinaus sind HPA-n mit n > 3 in wässriger Lösung instabiler als HPA-n mit n < 4 (vgl. Abschnitt 2.2.3), sodass diese schnell in HPAs mit niedrigerem Substitutionsgrad zerfallen und überdies der erhöhte Vanadium-Anteil nicht zum Tragen kommen kann.

Albert *et al.* [235] konnten für die aerobe Oxidation von Glukose ebenfalls zeigen, dass HPA-1 im Gegensatz zu HPA-5 inaktiv ist. HPA-1 wird zwar reduziert, was sich an der typischen Blaufärbung (sogenannte *heteropoly blues*, engl.) von reduzierten HPAs erkennen lässt, allerdings konnte der Katalysator bei den gewählten Reaktionsbedingungen ($\vartheta = 90 \,^{\circ}$ C, $p_{O_2} = 30 \,\text{bar}$, $c_{\text{HPA-1}} = 8 \,\text{mmol}\,\text{L}_{aq}^{-1}$) nicht reoxidiert werden. Nach Kozhevnikov *et al.* [236] reoxidiert HPA-1 erst bei Temperaturen oberhalb von 200 $^{\circ}$ C. Wenngleich Albert *et al.* keine Reaktionsraten angeben, so ist der Auftragung $Y_{CO_2} + Y_{\text{AS}}$ als Funktion der Zeit *t* zu entnehmen, dass nach einer kürzeren Einlaufzeit für HPA-5 im Vergleich zu HPA-1 auch eine größere Ausbeute hinsichtlich CO₂ und Ameisensäure erreicht wird.

In der ODS mit HPA-1 trat keine Blaufärbung der wässrigen Phase auf. Daraus kann geschlossen werden, dass nicht die Reoxidation von HPA-1 der limitierende Reaktionsschritt ist, sondern die Oxidation von BT durch HPA-1 nicht bzw. nur sehr langsam katalysiert wird. Mit den gewonnen Erkenntnissen kann ein Mechanismus für die oxidative Entschwefelung von BT in Isooktan, HPA-n (n > 1), als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel (vgl. Abb. 5.22¹) vorgeschlagen werden.

Der Mechanismus beginnt mit vollständig oxidiertem Vanadium innerhalb der HPA-Struktur (Spezies 1). Durch ein Substrat Su, beispielsweise Benzothiophen oder Oxalsäure, wird V^V zu V^{IV} reduziert (vgl. Reaktionsgl. (R 5.2)), wobei hier zwei über eine Sauerstoffbrücke verbundene Vanadium-Atome reduziert werden - Spezies 2 (vgl. Reaktionsgl. (R 5.2)). Im ersten Schritt wird neben Elektronen daher auch Sauerstoff auf das Substrat übertragen. Da keine weiterführenden Untersuchungen angestellt wurden, wird beim vorgestellten Mechanismus nicht unterschieden, ob zuerst Elektronen und in einem zweiten Schritt Sauerstoff (vgl. ET-OT Mechanismus, Reaktionsgl. (R 2.19)) übertragen werden oder beide Schritte, wie in Abbildung 5.22 dargestellt, zeitgleich ablaufen.

Die reduzierte Katalysatorspezies reagiert anschließend mit elementarem Sauerstoff zur V^{v} -Peroxo Spezies [238] (Spezies 3). Diese kann anschließend erneut ein Substrat oxidieren und der Katalysezyklus beginnt von Neuem.

Vanadium (IV) zeigt innerhalb der HPA-Struktur im UV/VIS-Spektrum charakteris-

¹ Die Erstellung von Abbildung 5.22 erfolgte unter der Mithilfe von Herrn Thilo Selbitschka und der Software ChemDraw (Version 18.2).



Abbildung 5.22: Möglicher Reaktionsmechanismus für die Oxidation eines Substrats Su durch HPA-n, n = 2...5, und Sauerstoff als Oxidationsmittel [237]. Die Reduktion von Vanadium innerhalb der HPA-Struktur ist dabei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (RDS).

tische *inter-valence-charge-transfer*-Banden (IVCT-Banden) der V^{IV}–O–Mo-Gruppe im Bereich von 600 nm bis 700 nm [173, 206, 212]. Da diese jedoch während der Reaktion nicht detektiert werden konnten, ist davon auszugehen, dass die Reduktion des Katalysators (Spezies 1 nach 2) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (engl. *rate determining step*, kurz RDS) ist und Spezies 2 sehr schnell zu Spezies 3 oxidiert wird. Albert *et al.* [212] konnten für die Oxidation von Glukose die Reoxidation von HPA-2 als RDS identifizieren. Dies liegt zum einen daran, dass Glukose im Vergleich zu BT bzw. dessen Intermediaten leichter oxidiert wird bzw. werden und zum zweiten können HPA-n, mit n > 3, wesentlich leichter reoxidiert werden, vgl. [239]. Aus dem Katalysezyklus lässt sich formal folgende Gesamtgleichung ableiten:

$$2Su + O_2 + HPA-5 \longrightarrow 2SuO + HPA-5$$
 (R 5.5)

Dass ein reduzierter gegenüber einem vollständig oxidierten Katalysator aktiver ist,

mag zunächst ungewöhnlich erscheinen. Evtuguin *et al.* [176] führen dies auf die Reaktion von reduziertem Katalysator mit Sauerstoffradikalen bei Reaktionsstart zurück und untersuchten dies bei der Delignifizierung von Holz (vgl. Abschnitt 2.2.3). Diese würden ansonsten im frühen Reaktionsstadium mit Lignin reagieren; HPA-5 dient dabei als Radikalfänger. Der oxidativen Entschwefelung liegt ein solcher Mechanismus sehr wahrscheinlich nicht zugrunde, da Benzothiophen von O_2 in Abwesenheit eines Katalysators kaum angegriffen wird. Bei der ODS von BT ohne Katalysator bei Standardbedingungen (vgl. Abschnitt 4.1.2) wird nach 70 h Reaktionszeit ein Umsatz von lediglich 5 % erreicht, Evtuguin *et al.* erreichten bei ihren katalytischen Experimenten und sonst gleichen Reaktionsbedingungen (vgl. Abschnitt 2.2.3) nach 5 h einen Delignifizierungsgrad von immerhin knapp 15 %.

Auf der anderer Seite konnten die Autoren durch eine partielle Reduktion von HPA-5 eine Erhöhung des Umsatzes bzw. Delignifizierungsgrades erreichen. Dies ist für die oxidative Entschwefelung nicht der Fall (s. o.). Denkbar wäre jedoch, dass den Autoren aufgrund der fehlenden zeitlichen Auflösung des Reaktionsverlaufs in ihrer Veröffentlichung die Einlaufphase des oxidierten Katalysators entgangen ist. Für die ODS beträgt $c_{\rm S}$ / $c_{\rm S,0}$ nach 90 min für den reduzierten Katalysator (Zugabe von Oxalsäure) etwa 0,6, während im gleichen Zeitraum $c_S / c_{S,0}$ für den Standardversuch lediglich 0,8 beträgt (vgl. Abb. 5.20). Damit scheint der Umsatz für den reduzierten Katalysator höher zu sein. Die Anfangsreaktionsrate ist für beide Versuche jedoch nahezu gleich und die Konzentrationsverläufe sind nur um die Einlaufzeit verschoben (Abb. 5.20). Evtuguin et al. erklären die erhöhte Aktivität des reduzierten Katalysators zudem mit der Freisetzung von Vanadylionen aus der HPA-Struktur (vgl. Abschnitt 2.2.3), die im Falle der Delignifizierung ebenfalls katalytische Aktivität zeigen. Im Vergleich mit der ODS ist es daher zur Aufklärung der aktiven Katalysatorspezies entscheidend, ob die Dissoziation von HPA-5 auch für das in dieser Arbeit vorliegende Katalysatorsystem unter Reaktionsbedingungen eintritt.

5.3.3 Dissoziation von H₈[PMo₇V^v₅O₄₀] in wässriger Lösung

Mit den in Abschnitt 5.1 (Abb. 5.3) gewonnen Erkenntnissen kann überwacht werden, ob sich die Zusammensetzung von HPA-5 Lösungen zeitlich verändert, da die verschiedenen HPA-n, n = 0...5, im UV/VIS-Spektrum unterschiedliche Absorptionsmaxima aufweisen. Aus diesem Grund wurde zunächst für HPA-5 *ex situ*, also ohne eine Oxidationsreaktion einzugehen, untersucht, ob sich die Absorptionsmaxima von HPA-5-Lösungen mit der Zeit verschieben und sich damit deren Zusammensetzung verändert. In Abbildung 5.23 sind die zeitlichen Verläufe der Absorptionsmaxima im Bereich von 214 nm für die Mo–O- (A), 310 nm für die V=O_t- (B) sowie 355 nm für die V–O_b- / V–O_c-Bande (C) bei verschiedenen pH-Werten als Funktion der Zeit *t* darge-

stellt. Da HPA-n, n = 0...5, in diesem Bereich eine intensive Absorption zeigt, sind die bei der ODS eingesetzten Konzentrationen nicht messbar, da die Extinktion in diesem Bereich ansonsten weit über 1 steigen würde. Da sich die Proben zudem mit der Zeit schnell verändern, war während der Durchführung eines Versuchs eine Verdünnung der Proben mit anschließender UV/VIS-Messung bei laufendem Reaktorbetrieb nicht möglich. Des Weiteren verändert eine Verdünnung den pH-Wert und damit das Dissoziationsgleichgewicht der POMs. Die HPA-5-Konzentration der in Abbildung 5.23 verwendeten HPA-5-Lösungen betrug daher etwa 0,025 mmol L⁻¹_{ag}.

Das Absorptionsmaximum (λ_{max} .) für die Mo–O-Bande (Abb. 5.23 (A)) liegt zum Zeitpunkt t = 0 min für alle drei pH-Werte bei etwa 210 nm. Das zeigt, dass - unabhängig vom pH-Wert - die Zusammensetzung der HPA-Lösung annähernd gleich ist und die Zugabe von Schwefelsäure bzw. Natronlauge keinen Verdünnungseffekt auf die Lösungen hat oder ionische Wechselwirkungen hervorruft und damit die Spektren verändert. Innerhalb der ersten 60 min steigt λ_{max} . für einen pH-Wert von 1,5 und 2,0 nichtlinear auf etwa 214 nm. Das Absorptionsmaximum bei einem pH von 4,0 steigt im gleichen Zeitraum lediglich linear auf 211 nm. Ab dem Zeitpunkt t = 60 min nimmt der Gradient der Rotverschiebung der Bande für alle pH-Werte ab $\left(\frac{d\lambda_{max}}{dt} \rightarrow 0\right)$, bis nach ca. 360 min das pH-Wert abhängige Gleichgewicht erreicht wird (in Abb. 5.23 nicht mehr dargestellt). $\Delta\lambda_{max}$. zwischen der Extinktion bei t = 0 min und t = 120 min beträgt ca. 5 nm (pH = 1,5), 3 nm (pH = 2,0) und 1 nm (pH = 4,0).

Die Absorptionsmaxima sowohl der V=O_t- als auch der V–O_b- / V–O_c-Bande sind zum Zeitpunkt t = 0 min mit etwa 315 nm (Abb. 5.23 (B)) bzw. 355 nm (Abb. 5.23 (C)) ebenfalls unabhängig vom pH-Wert, was erneut auf einen vergleichbaren Substitutionsgrad der HPA-n Lösung hindeutet (vgl. Mo–O-Bande, Abb. 5.23 (A)). Bei Betrachtung des zeitlichen Verlaufs zeigt sich allerdings für beide Maxima, dass λ_{max} . eine deutliche pH-Wert abhängige Blauverschiebung aufweist, die für pH-Werte von 1,5 und 2,0 nichtlinear, für 4,0 hingegen linear verläuft (vgl. mit Mo–O-Bande). Für einen pH-Wert von 2,0 verlangsamt sich die Verschiebung beider Maxima nach ca. 60 min, für einen pH-Wert von 1,5 erst nach etwa 120 min. Auch für die V=O_t- sowie die V–O_b- / V–O_c-Bande wird nach etwa 360 min Gleichgewicht erreicht (in Abb. 5.23 nicht dargestellt). Für die V=O_t-Bande beträgt $\Delta\lambda_{max}$. während der ersten 120 min ca. 30 nm (pH = 1,5), 13 nm (pH = 2,0) und 3 nm (pH = 4,0). Für die V–O_b- / V–O_c-Bande ergibt sich ein $\Delta\lambda_{max}$. von 42 nm (pH = 1,5), 17 nm (pH = 2,0) und 4 nm (pH = 4,0).

In Abschnitt 5.1 wurde bereits der Zusammenhang zwischen den Absorptionsmaxima der Mo–O-, V=O_t- sowie V–O_b- / V–O_c-Bande und dem Substitutionsgrad von HPA-n, n = 0...5, (vgl. Abb. 5.3 (A)) dargestellt. Das Absorptionsmaximum der Mo–O-Bande zeigte dabei von HPA-5 nach HPA-1 eine Rotverschiebung. Diese Rotverschiebung ist auch für die zeitliche Veränderung von HPA-5 in Lösung zu beobachten, wobei $\Delta\lambda_{max}$. mit abnehmendem pH-Wert größer wird. Sowohl die V=O_t- als auch die



Abbildung 5.23: Durch Dekonvolution erhaltene Absorptionsbanden bei 202 nm (Mo–O-Bande, A), 321 nm (V=O_t-Bande, B) sowie 369 nm (V–O_b-/V–O_c-Bande, C) von HPA-5 ($c_{HPA-5} = 0,025 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$) bei pH = 1,5, 2,0 und 4,0 als Funktion der Zeit *t*. Diese Messungen wurden von Sebastian Müllner, M.Sc. im Rahmen seiner Teamprojektarbeit durchgeführt.

 $V-O_b-/V-O_c$ -Bande zeigten in Abbildung 5.3 (A) eine Blauverschiebung von HPA-5 nach HPA-1. Wie Abbildung 5.23 (B) bzw. (C) zu entnehmen ist, zeigt auch HPA-5 in Lösung für diese Banden eine Blauverschiebung. Folglich scheint HPA-5 in Lösung mit der Zeit in HPA-n mit niedrigerem Substitutionsgrad zu dissoziieren. Darüber hinaus scheint die Stabilität von HPA-5 in Lösung mit sinkendem pH-Wert abzunehmen, was durch eine Zunahme von $\Delta\lambda_{max}$. mit sinkendem pH-Wert einhergeht. Dabei kann allein aus den Absorptionsmaxima nicht auf die Hauptkomponente der Lösung geschlossen werden, da das Dissoziationsgleichgewicht von der HPA-Konzentration sowie dem pH-Wert abhängt. Die Dissoziation von Heteropolysäuren wurde in der Literatur vielfach untersucht. Odyakov et al. untersuchten den Zusammenhang von pH-Wert, Substitutionsgrad und Redoxpotential von HPA-n-Lösungen, n = 1...4, mit $c_{\text{HPA-n}} = 0,01 \text{ mol } L_{\text{aq}}^{-1}$. Mit der Messung von pH-Wert und Redoxpotential waren die Autoren in der Lage, die Anteile der einzelnen HPA-Spezies sowohl für vollständig oxidierte als auch teilreduzierte HPAs anzugeben [240]: Wird ein Vanadium-Atom in HPA-3 ($c_{\text{HPA-3}} = 0,01 \text{ mol } L_{aq}^{-1}$) zu H₆[PMo₉V^{IV}V^V₂O₄₀] reduziert, so finden sich in der Lösung 15 % HPA-3, 74,2 % HPA-2, 10,6 % HPA-1 und 0,2 % HPA-0. Wird ein weiteres Elektron abgegeben (H₆[PMo₉V^{IV}₂V^VO₄₀]), so verschiebt sich das Gleichgewicht weiter in Richtung niedriger substituierte HPAs: 0,3 % HPA-3, 12,1 % HPA-2, 78,7 % HPA-1 und 8,9 % HPA-0. Frische HPA-3-Lösung (vollständig oxidiert) besteht den Autoren zu Folge hingegen zu 100% aus HPA-3. Bei der Reduktion von HPA nimmt zudem der pH-Wert der Lösung ab (vgl. auch Reaktionsgl. (R 5.3), [234]). Die Dissoziation von HPA-n nimmt demnach in Lösung mit steigendem Reduktionsgrad zu. Darüber hinaus bleibt anzumerken, dass das Redoxpotential für die Abgabe des ersten Elektrons höher ist als für die Abgabe weiterer Elektronen. Die Freisetzung von Vanadyl- bzw- Pervanadylionen aus der HPA-Struktur wird durch die Reduktion (sinkender pH-Wert) überdies verstärkt; es entstehen HPA mit niedrigerem Substitutionsgrad verglichen mit der Ausgangslösung. Da mit steigenden V-Substitutionsgrad jedoch das Redoxpotential zunimmt, sinkt durch den Ausbau von Vanadium aus der HPA-Struktur allmählich das Redoxpotential der gesamten Lösung [240].

Die Katalysatorlösungen aus den Versuchen zur ODS können nicht auf die Verschiebung der Absorptionsmaxima der Mo-O-, V=O_t- bzw. V-O_b- / V-O_c-Bande hin untersucht werden (s. o.), es ist jedoch davon auszugehen, dass HPA-5 während der ODS ebenfalls dissoziiert, da auch hier pH-Werte zwischen 1,0 und 2,0 vorliegen. Die Reduktion von HPAs wird durch eine parallel verlaufende Protonierung des Anions erleichtert (vgl. Reaktionsgl. (R 5.3)), sodass eine Reduktion und eine damit einhergehende Dissoziation des Katalysators (s. o.) umso leichter stattfinden kann, je niedriger der pH-Wert der Lösung ist [179]. Daher sollte aufgrund der bei der ODS um den Faktor 100 höheren Konzentration verglichen mit der in Abbildung 5.23 eingesetzten Konzentration und einer damit einhergehenden pH-Wert-Erniedrigung von 3,7 auf 2,0 die Reduktion des Katalysators schneller stattfinden. Tatsächlich ist in der ODS mit HPA-3 als Katalysator ($c_{\text{HPA-3}} = 0,026 \text{ mmol } L_{\text{aq}}^{-1}$, pH₀ = 3,88 bei Standardbedingungen, siehe Abschnitt 4.1.2) nach 1320 min kein Umsatz zu verzeichnen, während mit einer Konzentration von $c_{\text{HPA-3}} = 2,41 \,\text{mmol}\,\text{L}_{\text{aq}}^{-1}$ (pH₀ = 2,03) ein Umsatz von ca. 80 % (vgl. Abb. 5.21) erreicht wurde. Mit der in Abschnitt 5.4.3 gegebenen Abschätzung der Reaktionsrate (vgl. Gl. (5.7)) wäre nach 210 min (Bereich II) bei einer Konzentration von $c_{\text{HPA-3}} = 0,026 \,\text{mmol}\,\text{L}_{\text{aq}}^{-1}$ und Standardbedingungen zumindest ein Umsatz von 10 %

zu erwarten gewesen.

Im Gegenzug wird der Katalysator durch die oxidative Reaktionsumgebung permanent reoxidiert, was im Umkehrschluss eine höhere Stabilität bedingt [240], sodass keine valide Aussage über das tatsächliche Ausmaß der Dissoziation während der ODS-Reaktion getroffen werden kann. Die erhöhte Stabilität von oxidiertem HPA ist zudem eine weitere Erklärung für die Einlaufphase (pH-Wert \approx 2; Bereich I, vgl. Abb. 5.7), da nach dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus (vgl. Abb. 5.22) zumindest ein Teil des Katalysators reduziert vorliegen muss, um Sauerstoff zu aktivieren. Der Einfluss des Oxidationsgrades des Katalysators und die damit einhergehende Verlängerung der Einlaufphase (Bereich I) wird jedoch in Abschnitt 5.3.7 eingehender behandelt. Evtuguin *et al.* [176] konnten bei ihren Versuchen mit den zu dieser Arbeit vergleich-

Evtuguin *et al.* [176] konnten ber infen versuchen init den zu dieser Arbeit vergielchbaren HPA-5-Konzentrationen unter Sauerstoffatmosphäre ($p_{O_2} = 7$ bar, $c_{HPA-5} = 2 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$, $\vartheta = 100 \text{ °C}$, pH₀ = 1,8, t = 5 h) eine Dissoziation des Katalysators unter Freisetzung von Vanadylionen feststellen. Auch für diese Arbeit gilt, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, dass das verwendete Katalysatorsystem dissoziiert und Vanadyl- und Pervanadylionen freigesetzt werden.

5.3.4 Freisetzung von Vanadylionen in wässrigen HPA-Lösungen während der ODS

Vanadylionen (VO^{2+}) und Pervanadylionen (VO_2^{+}) lassen sich mit unterschiedlichen spektroskopischen Methoden nachweisen, so z.B. mittels ⁵¹V-NMR-Spektroskopie (VO₂⁺-Ionen). Da jedoch kein ⁵¹V-NMR-Probenkopf zur Verfügung stand, wurde die Katalysatorlösung mittels UV/VIS-Spektroskopie analysiert. Mit den Ergebnissen aus Abschnitt 5.3.2 ist es zudem entscheidend, die Konzentration an Vanadium (IV) in Lösung zu kennen. Das VO²⁺-Ion zeigt im UV-Bereich eine charakteristische Bande im Bereich von 750 nm [241]; eine Vanadyllösung erscheint aus diesem Grund blau. Daher sollte bei Freisetzung von Vanadylionen mit fortschreitender Reaktion eine breite Bande in diesem Bereich auftreten. Bei der Reduktion von Vanadium innerhalb der POM-Struktur bilden sich sog. heteropoly blues, die in einem ähnlichen Wellenlängenbereich absorbieren und damit mit der Vanadylbande überlagern können [212]. Wie bereits geschildert, ist allerdings die Reoxidation von Vanadium (IV) innerhalb der HPA-Struktur für die untersuchte Reaktion sehr schnell und die hetero-IVCT V^{IV}-O-Mo-Bande konnten nicht nachgewiesen werden. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass der im UV/VIS-Spektrum sichtbare Peak allein den Vanadylionen zugewiesen werden kann. Mithilfe einer Kalibration für Vanadylionen (vgl. Anhang B.1.3) kann anschließend mithilfe von Gl. (4.26) der Molenbruch von Vanadylionen in einer wässrigen HPA-Lösung bestimmt werden.

Abbildung 5.24 stellt den Molenbruch $x_{VO^{2+}}$ für den Standardversuch der ODS von BT



der Konzentration an Schwefel in der organischen Phase gegenüber.

Abbildung 5.24: Molenbruch von Vanadylionen bezogen auf die Gesamtkonzentration an Vanadium (als Vanadyl und im HPA gebunden) für den Standardversuch von Benzothiophen mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel, Bedingungen vgl. Abschnitt 4.1.2.

Der Molenbruch bleibt während der ersten 30 min (Bereich I) bei 0 und steigt beim Übergang von Bereich I nach II rapide auf $x_{VO^{2+}} = 0,3$ an. Mit diesem Ergebnis und den Bemerkungen zum Redoxverhalten der HPAs (s. o.) folgt damit, dass der Katalysator in der ODS tatsächlich dissoziiert, da sich in der Lösung Vanadylionen finden. Anschließend fällt er linear bis zum Ende der Reaktionszeit nach 1050 min auf 0,23 ab. Der Molenbruch korreliert damit in Bereich I und II mit dem Konzentrationsverlauf von Benzothiophen: Je größer die Abnahme der BT-Konzentration bzw. je höher die Reaktionsrate, desto höher ist $x_{VO^{2+}}$. Die Reaktion startet genau dann, wenn auch die Konzentration an Vanadylionen in der Lösung zunimmt, was als Indiz dafür gewertet werden kann, dass VO²⁺ am Mechanismus der ODS beteiligt ist. Der Reaktionsmechanismus aus Abbildung 5.22 kann also dahingehend erweitert werden, dass zunächst Vanadium innerhalb der HPA-Struktur reduzieren muss. In der Folge kommt es zu einer verstärkten Dissoziation der Heteropolysäuren (z. B. HPA-5, s. o.) mit der Folge, dass Vanadium aus der HPA-Struktur ausgebaut wird und als freies Vanadium ebenfalls bei der katalytischen Umsetzung von BT beteiligt ist. Die Akkumulation der Reaktionsprodukte in der wässrigen Phase und der damit einhergehende fallende pH-Wert verstärkt die Dissoziation entsprechend (s. o.). Es folgt damit für die Gesamtreaktionsrate der ODS:

$$r_{\rm ges.} = r_{\rm VO^{2+}} + r_{\rm HPA}$$
 (5.1)

Dabei wird in Gl. (5.1) vereinfachend der Summand $r_{\rm HPA}$ verwendet, da in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen HPAs mit unterschiedlichem Substitutionsgrad vorliegt (vgl. Abschnitt 5.3.3). Beim Übergang nach Bereich III ist der Anteil an Vanadylionen unverändert bei ca. 0,3 (vgl. Abb. 5.24), sodass der Aktivitätsverlust des Katalysators nicht ursächlich durch eine sinkende Konzentration an Vanadylionen hervorgerufen wird. Daraus lässt sich folgern, dass der Anteil von $r_{\rm VO^{2+}}$ an der Gesamtreaktionsrate in Bereich II der Reaktion geringer ist als derjenige von $r_{\rm HPA}$. Da mit steigendem Dissoziationsgrad das Redoxpotential von HPA-Lösungen sinkt [240], muss das Katalysatorsystem zwangsläufig an Aktivität verlieren. Der Aktivitätsverlust in Bereich III wird jedoch, wie in Abschnitt 5.5 erläutert wird, zu einem großen Teil durch die Akkumulation der Produkte - und hier insbesondere durch Ameisensäure - in der wässrigen Phase hervorgerufen.

Im ODS-Standardversuch kann die Abnahme des VO²⁺-Molenbruchs in Bereich III mit der Oxidation von VO²⁺ zu VO₂⁺ erklärt werden: Die Vanadylionen werden vom parentalen Heteropolyanion oxidiert. Reaktionsgleichung (R 5.6) stellt dabei die Reoxidation der Vanadylionen durch HPA-5 dar. HPA-5 wird von Sauerstoff reoxidiert, wobei diese Reaktion deutlich schneller ist als die Reoxidation der Vanadylionen, da im Gegensatz zur VO²⁺-Bande die IVCT-Bande der V^{IV}–O–Mo-Gruppe zu keinem Reaktionszeitpunkt mittels UV/VIS-Spektroskopie nachweisbar war. Ferner muss beachtet werden, dass die Reaktionslösung immer eine Mischung von HPA-n, n = 0...5, enthält (vgl. Abschnitt 5.1).

$$VO^{2+} + H_2O \xrightarrow{HPA-5} VO_2^+ + 2H^+ + e^-$$
 (R 5.6)

$$H_{9}[PMo_{7}V^{V}V_{4}O_{40}] + \frac{1}{4}O_{2} \longrightarrow H_{8}[PMo_{7}V_{5}V_{40}] + \frac{1}{2}H_{2}O \qquad (R5.7)$$

Während für die Reoxidation von HPA-5 der pH-Wert steigt (vgl. Reaktionsgl. (R 5.7)), sinkt dieser für die Oxidation von Vanadylionen (vgl. Reaktionsgl. (R 5.6)) [234]. Beim oxidativen Abbau von Oxalsäure ohne BT und Isooktan entsteht hauptsächlich CO_2 (vgl. Abschnitt 5.2.1). In der wässrigen Katalysatorphase akkumulieren also keine Reaktionsprodukte, da sich CO_2 überwiegend in der Gasphase sammelt. Da Oxalsäure abgebaut wird und damit die Konzentration an Säure sinkt, steigt in der Folge über die gesamte Reaktionszeit in geringem Maß der pH-Wert der wässrigen Phase. Der Katalysator (HPA-5 Lösung) wird von Oxalsäure reduziert (vgl. Abschnitt 5.3.2). Abbildung 5.25 zeigt die Reaktion bei Standardbedingungen (vgl. Abschnitt 4.1.2). Es zeigt sich, dass Oxalsäure ($c_{OS} = 5.4 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$) innerhalb von 240 min zu 50 % abgebaut wird, obwohl der Anteil an freiem Vanadium (IV) in der wässrigen Phase ledig-



Abbildung 5.25: Oxidativer Abbau von Oxalsäure mit HPA-5 als Katalysator. Reaktionsbedingungen: Temperatur $\vartheta = 120 \,^{\circ}$ C, Gesamtdruck p = 21,2 bar, Sauerstoff-Partialdruck $p_{O_2} = 19,4$ bar, Rührerdrehzahl $n = 1000 \,\mathrm{min^{-1}}$, $c_{\mathrm{OS}} = 5,4 \,\mathrm{mmol} \,\mathrm{L}_{\mathrm{aq}}^{-1}$, $c_{\mathrm{HPA-5}} = 2,3 \,\mathrm{mmol} \,\mathrm{L}_{\mathrm{aq}}^{-1}$.

lich 0,02 beträgt. Der Molenbruch von freiem Vanadium (IV) ist für diese Reaktion zu Beginn um den Faktor 15 geringer als für die ODS mit $x_{VO^{2+}} = 0,3$ beim Übergang von Bereich I nach II des Standardversuchs (vgl. Abb. 5.24). Dabei ist anzumerken, dass die Konzentration von BT in der wässrigen Phase mit 0,35 mmol L_{aq}^{-1} um den Faktor 15 geringer ist als die Konzentration von Oxalsäure ($c_{OS} = 5,4$ mmol L_{aq}^{-1}). Dennoch ist die Reaktionsrate für den Abbau von Oxalsäure im Vergleich zur Oxidation von Benzothiophen in etwa doppelt so groß. Daraus folgt, dass die katalytische Aktivität des HPA-Katalysators für den Abbau von Oxalsäure erneut nicht allein mit der Konzentration an VO²⁺-Ionen in Lösung in Zusammenhang steht, sondern bei der Umsetzung von Oxalsäure der Anteil von HPA-5 an der Gesamtreaktionsrate überwiegt (vgl. Gl. (5.1)).

In Abbildung 5.26 ist der Molenbruch von Vanadyl (vgl. Gl. (4.26)) für den Standardversuch mit Thiophen (vgl. Abb. 5.12, Abschnitt 5.2.2) aufgetragen.

Auch für diesen Versuch zeigt sich, dass der VO²⁺-Anteil, wenngleich nach ca. 10 min deutlich früher als für den Versuch mit BT, stark ansteigt und nach 40 min einen Wert von $x_{VO^{2+}} = 0,8$ erreicht. Dieser ist deutlich höher als für die Entschwefelung von Benzothiophen mit $x_{VO^{2+}} = 0,3$. Ein Anteil von $x_{VO^{2+}} = 0,8$ bei der ODS mit Thiophen bedeutet, dass 80 % des Vanadiums in freier und reduzierter Form (Vanadylionen) vorliegen und das restliche Vanadium unter der Annahme, dass die Stoffmenge an HPA im System konstant bleibt und HPA nicht vollständig in seine Bestandteile zerfällt sowie kein freies Pervanadyl in Lösung vorliegt, rein formal in HPA-1 gebunden



Abbildung 5.26: Molenbruch von freiem Vanadyl bezogen auf die gesamte Stoffmenge an Vanadium für die oxidative Entschwefelung von Thiophen mit HPA-5, Bedingungen siehe Abbildung 5.12.

ist. Hierbei gilt es zu beachten, dass die Vanadium-Atome einer statistischen Verteilung unterliegen und neben HPA-1 auch HPA-0 und HPA-2 vorliegen (vgl. Abb. 5.5 bzw. die Ausführungen auf Seite 75). Die Anfangsreaktionsraten in Bereich II betragen $r_{\text{II,org,HPA-5}} = 131 \text{ mmol } \text{L}_{\text{org}}^{-1} \text{ mmol}_{\text{HPA-5}}^{-1}$ für die ODS mit Benzothiophen und $r_{\text{II,org,HPA-5}} = 1100 \text{ mmol } \text{L}_{\text{org}}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ mmol}_{\text{HPA-5}}^{-1}$ für die ODS mit Thiophen. Dabei ist zu beachten, dass sich die Anfangsreaktionsraten (Bereich II) für BT und Thiophen um den Faktor 8,4 unterscheiden, während sich die Molenbrüche der Vanadylionen lediglich um den Faktor 2,7 unterscheiden. Da die Reaktion in der wässrigen Phase stattfindet (vgl. Abschnitt 5.4.1), kann diese Diskrepanz damit begründet werden, dass der Verteilungskoeffizient für Thiophen größer ist als für Benzothiophen und somit die Konzentration an Schwefel in der wässrigen Phase deutlich höher ist: Chuman et al. [242] ermittelten die Verteilungskoeffizienten für Thiophen ($K_n = 1, 55 \cdot 10^{-2}$) und Benzothiophen ($K_n = 7,59 \cdot 10^{-4}$) für das binäre System Wasser/*n*-Oktanol. Wenngleich es sich nicht um das binäre System Wasser/Isooktan handelt, so geben die Daten zumindest einen Anhaltspunkt, in welcher Größenordnung sich die Verteilungskoeffizienten für Thiophen und Benzothiophen unterscheiden. Allerdings zeigt sich dennoch damit, dass die Katalysatoraktivität in Bereich II mit dem Anteil an Vanadylionen korreliert: Je größer die Reaktionsrate, desto größer der Anteil an Vanadylionen in Lösung. Nach Odyakov et al. [240] sind die Redoxpotentiale einiger HPA-n_{red.}/HPA-n_{ox.}-Paare

gleich dem Redoxpotential des Kationenpaares VO^{2+} / VO_2^+ . Dies kann mit den zahlreichen Gleichgewichten in wässriger Phase erklärt werden, wobei aus HPA-n_{ox.} das Pervanadylion und aus HPA-n_{red.} das Vanadylion aus- bzw. eingebaut wird. Dabei
muss beachtet werden, dass für HPA-5 auch die anderen HPA-n, n = 0...4, in Lösung vorliegen und für jeden V-Substitutionsgrad verschiedene Reduktionsgrade m möglich sind (m = [1;5] für HPA-5: $H_{8+m}[PMo_7V^{IV}{}_mV^{V}{}_{5-m}O_{40}]$; bei Vernachlässigung der verschiedenen Isomere und Beachtung nur des V^{IV} / V^V-Redoxpaares). Diese stehen jeweils mit dem Vanadyl- (HPA-n_{red.}) bzw. Pervanadylion (HPA-n_{ox.}) in Wechselwirkung, wodurch sich eine große Zahl an Gleichgewichten ergibt. Daraus folgt, dass mit steigender HPA-n- und Protonenkonzentration (sinkendem pH-Wert) sowie Reduktionsgrad m die Konzentration an Vanadyl- und Pervanadylionen zunimmt. Darüber hinaus zeigten die Autoren, dass für jedes Gleichgewicht gilt: $c_{VO_2^{+}} > c_{VO_2^{+}}$. Allerdings besteht allein durch Messung des Redoxpotentials bei bekanntem pH-Wert keine Möglichkeit, den Anteil beider Komponenten zu ermitteln, sondern nur deren Verhältnis. Diese Überlegungen stehen im Einklang mit der ODS von Benzothiophen und Thiophen (vgl. Abb. 5.24 und 5.26). Bei der ODS mit Thiophen ist die Reaktionsrate deutlich höher als bei der ODS mit BT. Das hat zur Folge, dass der Anteil an reduziertem Vanadium (im POM und als freies Vanadyl) ebenfalls höher sein muss, da der Katalysator pro Zeiteinheit häufiger reduziert wird und sich bei der Reaktion mit Thiophen ein niedrigerer pH-Wert einstellt. Allerdings ist die Reoxidation von Vanadium (IV) innerhalb der HPA-Struktur sehr viel schneller als die Reoxidation der Vanadylionen (s. o.), sodass nur letztere Reaktion mithilfe der UV/VIS-Spektroskopie verfolgt werden kann. Tatsächlich ist mit $x_{VO^{2+}} = 0,8$ für die Reaktion mit Thiophen und $x_{VO^{2+}} = 0,3$ für Benzothiophen der Anteil von Vanadylionen größer. Beim Übergang in Bereich III zeigt sich zudem, dass der Anteil von $x_{VO^{2+}}$ bei der Reaktion von Thiophen schneller sinkt als bei Benzothiophen. Dies liegt darin begründet, dass bei BT auch in Bereich III noch ein geringer Umsatz an BT zu verzeichnen ist und damit Vanadylionen entstehen, während die Reaktion für Thiophen nahezu vollständig zum Erliegen kommt (vgl. Abb. 5.9 und 5.15). Das bedeutet, dass die Steigung von $x_{VO^{2+}}$ als Funktion der Zeit t für BT kleiner sein muss als für Thiophen. Dies kann experimentell bestätigt werden und zeigt zugleich, dass Vanadylionen entweder direkt von Sauerstoff oder durch den Einbau in die HPA-Struktur und anschließender Oxidation zu Pervanadylionen oxidiert werden können.

5.3.5 Katalytische Aktivität von Vanadylionen in der ODS

Aufgrund der Dissoziation von HPA-n in wässriger Lösung ist es vorstellbar, dass auch das freigesetzte Pervanadyl-/Vanadyl-Redoxpaar katalytisch in der ODS aktiv ist, wie dies für andere katalytische Systeme bereits in der Literatur beschrieben wurde. Aus diesem Grund wurde das Pervanadyl-/Vanadyl-Redoxpaar als Katalysator in der ODS untersucht. Die Ergebnisse hierzu sind von explorativem Charakter und sollen im Nachfolgeprojekt eingehender untersucht werden. In stark sauren Lösungen mit pH-Werten < 2 und Konzentrationen um 10 mmol L_{aq}^{-1} liegt V^{V} als Pervanadylion (VO₂⁺) vor [215]. Dabei existieren für die Vanadium-Chemie in wässriger Phase in Abhängigkeit von Konzentration und pH-Wert viele weitere Verbindungen, wie Mono-, Di- und Metavanadate [16, S. 1546]. Vorversuche zeigten, dass das Vanadylion ($c_{VO^{2+}} = 12,5 \,\text{mmol}\,\text{L}_{aq}^{-1}$ aus Vanadylsulfat) in schwefelsaurer Lösung $(pH_0 = 1)$ bei einer Temperatur von 160 °C und einem Sauerstoff-Partialdruck von $p_{O_2} = 13,5$ bar nach 2,5 h zu etwa 30 % zum Pervanadylion oxidiert wurde. Bei pH-Werten > 2 kommt es hingegen zur Bildung schwerlöslicher Vanadiumoxide und damit letztlich zum Verlust der gelösten Vanadium-Spezies. Wang et al. [243] untersuchten die Oxidation von Cellulose mit schwefelsauren Natriummetavanadat-Lösungen und konnten bei Temperaturen von 160°C, Sauerstoffdrücken von 30 bar und einem H₂SO₄-Massenanteil von 0,7 % nach 120 min Vollumsatz bei einer Ausbeute, Y_{AS}, hinsichtlich Ameisensäure von 65% erreichen. Allerdings erzielten sie im Kontrollversuch ohne Metavanadat bei ansonsten gleichen Bedingungen einen Umsatz von 95%; jedoch betrug dann Y_{AS} lediglich 26%. Aus diesem Grund wurden zunächst Versuche mit Pervanadylionen als Katalysatoren in der ODS durchgeführt. Hierzu wurden verschiedene Pervanadyllösungen aus Vanadiumpentoxid und Natriummetavanadat in Schwefelsäure ($c_{H_2SO_4} = 23 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ bis 98 mmol L_{aq}^{-1}) oder Salpetersäure $(c_{\text{HNO}_3} = 37 \text{ mmol } L_{\text{aq}}^{-1} \text{ bis } 118 \text{ mmol } L_{\text{aq}}^{-1})$ aus konzentrierten Säuren hergestellt und in der ODS getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst.

In der oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen wird mit schwefelsaurem Pervanadyl ($c_{VO_2^+} = 9,89 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}, c_{H_2SO_4} = 98 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$) nach 21,5 h Reaktionszeit, bei $\vartheta = 130 \,^{\circ}\text{C}$ sowie 17,5 bar O₂ ein Umsatz von 12 % erreicht (siehe Tabelle 5.8, Eintrag 14), während der Kontrollversuch nur mit Schwefelsäure bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen einen vergleichbaren Umsatz von 10 % erzielte (Eintrag 9). Auch eine Erhöhung der Schwefelkonzentration auf 230 mmol L_{org}^{-1} bei $\vartheta = 120 \,^{\circ}\text{C}$ erzielte nur geringe Umsätze von 4 % (Eintrag 12) und 6 % (Kontrollversuch, Eintrag 10). Dem Versuch aus Eintrag 12 wurde zudem Oxalsäure zugegeben, um Pervanadylionen zu reduzieren. Daraus folgt, dass das schwefelsaure Pervanadyl-/Vanadyl-Redoxpaar in dieser Form nur in geringem Umfang katalytisch aktiv ist. Eine Temperaturerhöhung auf 140 °C erhöhte den Umsatz bei einem Langzeitversuch von 65 h auf 20 % (Eintrag 13). Allerdings ist für diesen wie auch die eben beschriebenen Versuche mit Schwefelsäure anzunehmen, dass die katalytisch Aktivität von der Schwefelsäure herrührt.

Wird zum Ansäuern der Pervanadyllösung hingegen 69 %ige Salpetersäure verwendet, so lässt sich der Umsatz nach 65 h Reaktionszeit ($c_{BT} = 230 \text{ mmol } L_{org}^{-1}, c_{VO_2^+} \approx$ 12,5 mmol L_{aq}^{-1}) von 4 % (mit Schwefelsäure, Eintrag 12) auf 16 % (mit Salpetersäure, Eintrag 2) steigern. Zur Ermittlung des Einflusses von HNO₃ wurde ein Versuch mit Salpetersäure (Eintrag 1) sowie mit einer Lösung von salpetersauren Pervanadylionen (Eintrag 7) durchgeführt. Es wurden nach 20 h 27 % beim Kontrollversuch und nach

Tabelle 5.8: Oxidative Entschwefelung mit salpeter- und schwefelsauren Pervanadylionen, hergestellt aus Natriummetavanadat (NaVO₃) oder Vanadiumpentoxid (V₂O₅). Sofern nicht anders angegeben, beträgt die Reaktionstemperatur $\vartheta = 120$ °C, der Sauerstoff-Partialdruck $p_{O_2} = 17,5$ bar, die Rührerdrehzahl $n = 1000 \text{ min}^{-1}$, die Reaktionszeit t = 65 h sowie die Benzothiophen-Konzentration $c_{\text{BT}} = 20 \text{ mmol } \text{L}_{\text{org}}^{-1}$ bei pH₀ = 1.

Nr.	Katalysator	Umsatz X_{BT}	abweichende
	in mmol L_{aq}^{-1}	in %	Reaktionsbedingungen
1	Salpetersäure ($c_{\text{HNO}_3} = 118$)	27	<i>t</i> = 19,6 h
2	HNO ₃ /Pervanadyl aus NaVO ₃	16	$c_{\mathrm{BT}} = 230 \mathrm{mmol} \mathrm{L_{org}^{-1}}$
	$(c_{\rm HNO_3} = 93, c_{\rm VO_2^+} = 12, 38)$		
3	HNO ₃ /Pervanadyl aus NaVO ₃	24	t = 118 h,
	$(c_{\rm HNO_3} = 37, c_{\rm VO_2^+} = 12, 47)$		$c_{\mathrm{BT}} = 230 \mathrm{mmol} \mathrm{L_{org}^{-1}}$
4	HNO ₃ /Pervanadyl aus NaVO ₃	42	
	$(c_{\rm HNO_3} = 37, c_{\rm VO_2^+} = 12, 31)$		
5	HNO ₃ /Pervanadyl aus NaVO ₃	62	$t = 115 \mathrm{h}$
	$(c_{\rm HNO_3} = 38, c_{\rm VO_2^+} = 12, 63)$		
6	$HNO_3/Pervanadyl aus V_2O_5$	36	$t = 23 \mathrm{h}$
	$(c_{\rm HNO_3} = 107, c_{\rm VO_2^+} = 6, 54)$		
7	$HNO_3/Pervanadyl aus V_2O_5$	36	$t = 22 \mathrm{h}$
	$(c_{\rm HNO_3} = 90, c_{\rm VO_2^+} = 9, 48)$		
8	$HNO_3/Pervanadyl aus V_2O_5$	48	$t = 47 \mathrm{h}$
	$(c_{\rm HNO_3} = 107, c_{\rm VO_2^+} = 12, 45)$		
9	Schwefelsäure ($c_{H_2SO_4} = 98$)	10	$\vartheta = 130 {}^{\circ}\text{C}$, $t = 21,6 \text{h}$
10	Schwefelsäure ($c_{H_2SO_4} = 29$)	6	$c_{\rm BT} = 230 \mathrm{mmol} \mathrm{L_{org}^{-1}}$
11	H ₂ SO ₄ /Pervanadyl aus NaVO ₃	29	
	$(c_{\rm H_2SO_4} = 23, c_{\rm VO_2^+} = 12, 94)$		
12	H ₂ SO ₄ /Pervanadyl aus NaVO ₃	4	$c_{\rm BT} = 230 \mathrm{mmol} \mathrm{L}_{\mathrm{org}\prime}^{-1}$
	$(c_{\rm H_2SO_4} = 29, c_{\rm VO_2^+} = 12, 24)$		$c_{\rm OS}=16,3{\rm mmol}{\rm L}_{\rm aq}^{-1}$
13	H ₂ SO ₄ /Pervanadyl aus NaVO ₃	20	$\vartheta = 140 ^{\circ}\text{C}$,
	$(c_{\rm H_2SO_4} = 30, c_{\rm VO_2^+} = 12, 55)$		$c_{\rm BT} = 230 \mathrm{mmol} \mathrm{L_{org}^{-1}}$
14	$H_2SO_4/Pervanadyl aus V_2O_5$	12	$\vartheta = 130 ^{\circ}\text{C}$,
	$(c_{\rm H_2SO_4} = 98, c_{\rm VO_2^+} = 9, 89)$		$t = 21,5 \mathrm{h}$

22 h 36 % mit VO₂⁺ umgesetzt ($c_{BT} = 20 \text{ mmol } L_{org}^{-1}$). Daraus folgt, dass mit Salpetersäure zum einen höhere Umsätze erreicht werden können (vgl. Einträge 2 und 12) und zum anderen das Pervanadyl-/Vanadyl-Redoxpaar einen Beitrag zum Umsatz leistet (vgl. Einträge 1 und 7). Salpetersäure ist zudem aktiver als Schwefelsäure. Gong *et al.* [244] zeigten, dass Vanadylionen von Salpetersäure in Sauerstoffatmosphäre leicht zu Pervanadylionen oxidiert werden. Hierbei reagiert das Nitration zunächst mit dem Vanadylion zum Pervanadylion und Stickstoffmonoxid (Reaktionsgl. (R 5.8)):

$$NO_3^- + 3VO^{2+} + H_2O \longrightarrow 3VO_2^+ + 2H^+ + NO$$
 (R5.8)

Anschließend wird Stickstoffmonoxid in der Gasphase von Sauerstoff zu Stickstoffdioxid oxidiert (Reaktionsgl. (R 5.9)), welches sich unter Bildung des Nitrations wieder in der wässrigen Phase löst (Reaktionsgl. (R 5.10)).

$$NO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow NO_2$$
 (R 5.9)

$$NO_2 + \frac{1}{4}O_2 + \frac{1}{2}H_2O \longrightarrow H^+ + NO_3^-$$
 (R 5.10)

Die Autoren bemerkten ferner, dass Schwefelsäure die Reaktion nicht katalysieren kann und die Direktoxidation durch Sauerstoff in der Flüssigphase aufgrund der geringen Löslichkeit von O_2 zu langsam ist. Dies steht mit den Ergebnisse der ODS von BT mit dem schwefelsaurem bzw. salpetersaurem VO^{2+} / VO_2^+ -Redoxpaar in Einklang. Die Ergebnisse zeigen, dass Pervanadylionen in Kombination mit dem richtigen Oxidationsmittel katalytisch wirksam sein können. Ein Vergleich der Einträge 2 und 3 bzw. 4 und 5 in Tabelle 5.8 zeigt zudem, dass bei Verlängerung der Reaktionszeit von 65 h auf etwa 120 h die Aktivität des Katalysators erhalten bleibt, wenngleich der Umsatz in der zweiten Versuchshälfte jeweils etwa um die Hälfte abnimmt.

Mit dem Versuch aus Eintrag 6 wurde eine Massenbilanz nach dem Vorbild der Abschnitte 5.2.1 und 5.2.2 aufgestellt. Sowohl die Schwefel- als auch die Kohlenstoffmassenbilanz konnte zu jedem Zeitpunkt der Reaktion zu 100 % geschlossen werden. Die Konzentration an Schwefel nahm konstant über die gesamte Reaktionszeit von 23 h ab, die Anfangsreaktionsrate $r_{\text{org},V}$ betrug 0,20 mmol $L_{\text{org}}^{-1} h^{-1} \text{ mmol}_{V}^{-1}$ und blieb damit weit hinter einem vergleichbaren Versuch mit HPA-5 ($r_{\text{II,org},V} =$ 5,85 mmol $L_{\text{org}}^{-1} h^{-1} \text{ mmol}_{V}^{-1}$) zurück. Neben Schwefelsäure entsteht als schwefelfreies Hauptprodukt Ameisensäure entsprechend der Produktverteilung, die bereits in Abschnitt 5.2.1 beschrieben wurde.

Aus den Einträgen 9 und 10 folgt zudem, dass Schwefelsäure zumindest für einen Teil der katalytischen Aktivität in Bereich III des Standardversuchs (vgl. Abb. 5.7) verantwortlich gemacht werden kann.

Darüber hinaus ist es möglich, dass das Redoxsystem - VO_2^{+} / VO_2^{+} - in Kombination mit Heteropolysäuren katalytisch aktiv ist. Hierbei kann HPA als Oxidationsmittel für Vanadylionen fungieren (s. o.). Das Pervanadylion oxidiert das Substrat und wird da-

bei selbst zum Vanadylion reduziert. VO²⁺ kann anschließend von HPA entweder direkt reoxidiert werden oder in die HPA-Struktur eingebaut und dann oxidiert werden; der Katalysezyklus beginnt von Neuem. Ob dann eine aus dem Vanadylion und Sauerstoff gebildete oxo-peroxo-Spezies (V^VO(O₂)) [245], vergleichbar mit Peroxo-HPA-n, mit n > 1 (vgl. Abb. 5.22) oder ein Vanadyl- bzw. Pervanadylion, das über einen outersphere Mechanismus wieder an HPA koordiniert, katalytisch aktiv ist, ist zum jetzigen Zeitpunkt unklar und Gegenstand weiterer Forschung.

Um zu überprüfen, ob HPAs Vanadylionen oxidieren können, wurde die ODS mit HPA-1 ($c_{\text{HPA-1}} = 2,5 \,\text{mmol}\,\text{L}_{\text{aq}}^{-1}$) und Vanadylionen (aus Vanadylsulfat) ($c_{\text{VO}^{2+}} =$ 9,5 mmol L_{aq}^{-1}) bei Standardbedingungen durchgeführt. Die Vanadiumkonzentration (aus HPA-1 und VO²⁺, $c_{V,ges.} = 12 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$) bei diesem Versuch war damit dem des Standardversuchs (etwa 12,5 mmol L_{ag}^{-1}) vergleichbar. Wie bereits in Abbildung 5.21 dargestellt, ist HPA-1 in der ODS inaktiv. In Kombination mit VO²⁺ ergab sich jedoch eine Anfangsreaktionsrate von $r_{II,org,V} = 25 \text{ mmol } L_{org}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ mmol}_{V}^{-1}$ bei einem Umsatz von 79 % nach 22 h und ist damit den Ergebnissen, die mit HPA-5 erzielt wurden, vergleichbar (26 mmol L_{org}^{-1} h⁻¹ mmol_V⁻¹ und $X_{BT} = 81\%$ nach 22,5 h). Da sich Polyoxometallate jedoch in situ bilden können, muss davon ausgegangen werden, dass sich aus HPA-1 und Vanadylionen HPA-n, mit n = 1...5, gebildet haben (vgl. Erläuterungen oben). Mittels UV/VIS-Spektroskopie wurde in der Tat nachgewiesen, dass die Absorptionsbande des VO²⁺-Ions bei 760 nm verschwindet und das Vanadylion damit von HPAs in Sauerstoffatmosphäre oxidiert wird. Wenngleich das nicht klärt, ob das Vanadium in die POM-Struktur eingebaut (und dann oxidiert) oder zum Pervanadylion oxidiert wird, so kann damit dennoch nachgewiesen werden, dass $V^{\mbox{\tiny IV}}$ zu $V^{\mbox{\tiny V}}$ oxidiert wird.

Um den Ursprung der katalytischen Aktivität des HPA-1 / VO²⁺-Systems zu untersuchen, wurde die ODS von BT mit einer sehr geringen Konzentration an HPA-1 $(c_{\text{HPA-1}} = 0,025 \text{ mmol } L_{aq}^{-1})$ sowie einer zum vorigen Versuch vergleichbaren Vanadylionenkonzentration von $c_{\text{VO}^{2+}} = 9,5 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ bei Standardbedingungen (vgl. Abschnitt 4.1.2) durchgeführt. Nach 22,5 h konnte ein Umsatz von 16 % gemessen werden. Wenngleich das nicht sehr viel erscheint, so bedeutet dieses Ergebnis dennoch, dass die geringe Menge an HPA ausreicht, um Vanadylionen zu Pervanadylionen zu oxidieren. Würde alles freie Vanadium in die POM-Struktur eingebaut werden, so ergibt sich theoretisch dennoch nur eine Konzentration von $c_{\text{HPA-1}} = c_{\text{HPA-5}}^* =$ 0,025 mmol L_{aq}^{-1} . Beim Vergleichsversuch mit HPA-3, der im Vergleich zu HPA-5 eine höhere auf Vanadium bezogene Anfangsreaktionsrate (Bereich II) aufwies (vgl. Abschnitt 5.3.2, Abb. 5.21), konnte bei gleicher Konzentration ($c_{\text{HPA-3}} = 0,025 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$) und Bedingungen kein Umsatz verzeichnet werden. Damit ist bewiesen, dass Vanadylionen mit HPA als Oxidationsmittel in der oxidativen Entschwefelung eingesetzt werden können. Dabei ist mit den bisherigen Erkenntnissen davon auszugehen, dass der Anteil von HPA-5 (in Kombination mit VO₂⁺) in Bereich II ($r_{VO_2^+} < r_{HPA}$, vgl. Gl. (5.1)) und in Bereich III der Anteil des Redoxsystems VO²⁺ / VO₂⁺ ($r_{VO_2^{+}} > r_{HPA}$) überwiegt.

5.3.6 Einfluss des pH-Werts auf den Anteil von Vanadylionen in wässriger Lösung

Die Ergebnisse des vorigen Abschnitts zeigen, dass das Edukt (Benzothiophen oder Thiophen) einen entscheidenden Einfluss auf den maximalen Anteil an Vanadylionen in Lösung hat. Zudem haben die vorangegangenen Kapitel gezeigt (vgl. Abschnitt 5.3.1), dass auch der pH-Wert eine wichtige Größe in der ODS mit HPA-5 ist. Um neben dem zeitlichen Verlauf des Molenbruchs der VO²⁺-Ionen (vgl. Abb. 5.24) eine Aussage über den Einfluss des pH-Werts auf diesen zu treffen, wurde in Abbildung 5.27 der Molenbruch $x_{VO^{2+}}$ über dem pH-Wert der Katalysatorphase für den Standardversuch (vgl. Abb. 5.7) aufgetragen.



Abbildung 5.27: Molenbruch der VO²⁺-Ionen als Funktion des pH-Werts für den Standardversuch von Benzothiophen mit Sauerstoff als Oxidationsmittel und HPA-5 als Katalysator, Bedingungen vgl. Abschnitt 4.1.2.

Bei Reaktionsstart beträgt $x_{VO^{2+}}$ etwa 0 bei einem Start-pH-Wert von ca. 2,1. In Bereich II steigt aufgrund der zunehmenden Reduktion (vgl. Reaktionsgl. (R 5.2)) und der damit einhergehenden Dissoziation von HPA-5 (vgl. Abschnitt 5.3.2) der Anteil von Vanadylionen in Lösung (vgl. Reaktionsgl. (R 2.16)). Gleichzeitig sinkt aufgrund der Akkumulation der Reaktionsprodukte der pH-Wert der Lösung (vgl. Abb. 5.8). In Abbildung 5.27 erreicht $x_{VO^{2+}}$ bei einem pH-Wert von 1,5 den Wert 0,3; d. h. etwa 30 % des Vanadiums aus der HPA-Struktur sind als Vanadylionen freigesetzt worden. Bei weiterer Abnahme des pH-Werts (= fortschreitender Umsatz) bleibt $x_{VO^{2+}}$ jedoch bis zu einem pH-Wert von etwa 1,1 konstant bei 0,3. Erst für pH-Werte kleiner 1,1 nimmt der Molenbruch wieder ab. Da zu diesem Zeitpunkt (Bereich III) die Reaktion zum Erliegen kommt (vgl. Abb. 5.9) folgt mit den Ergebnissen der vorigen Abschnitte, dass die Vanadylionen langsam zu Pervanadylionen oxidiert oder aber in die HPA-Struktur eingebaut und dann ebenfalls oxidiert werden.

Bei einem Sauerstoff-Partialdruck von etwa 17,5 bar sowie einer Konzentration von $c_{\rm BT} = 230 \,\mathrm{mmol} \,\mathrm{L_{org}^{-1}}$ und $c_{\rm HPA-5} = 2,3 \,\mathrm{mmol} \,\mathrm{L_{aq}^{-1}}$ wird demnach ein maximaler VO²⁺-Anteil in Lösung von 30% erreicht. Dieser Anteil ist im pH-Wert-Bereich von 1,1 bis 1,5 konstant. Allerdings bleibt anzumerken, dass auch pH-Werte bis 2,0 hohe Anfangsreaktionsraten (II) erzielten (Abb. 5.19). Fraglich ist nun, ob die niedrigeren Werte von $x_{VO^{2+}}$ bei pH-Werten > 1,5 auf den pH-Wert selbst zurückzuführen sind oder eine kinetische Ursache haben, da die Vanadylionen erst aus der HPA-n Struktur ausgebaut werden müssen und dies zunächst einige Zeit in Anspruch nimmt. Nach Abbildung 5.23 dissoziiert der Katalysator umso langsamer, je höher der pH-Wert ist; allerdings kann die Einlaufzeit t_E des Katalysators durch Zugabe eines Reduktionsmittels (Oxalsäure) auch bei einem pH-Wert von 2 drastisch reduziert werden (vgl. Abb. 5.20). Um jedoch den Einsatz von Oxalsäure als Opfersubstrat in einem technischen Prozess möglichst zu vermeiden, ist es daher ratsam, die Reaktion bei niedrigeren pH-Werten durchzuführen, womit sich ein optimaler pH-Wert-Bereich von 1,25 bis 1,5 für die ODS ergibt. In einem technischen Prozess ist die Einlaufzeit meist gegenüber der Reaktionsdauer vernachlässigbar, allerdings wird bei pH-Werten um 1,25 die Bildung des Benzothiophen-Polymers verhindert und eine höhere Selektivität hinsichtlich Schwefelsäure erzielt (vgl. Abschnitt 5.3.1). Entscheidend ist darüber hinaus, wie in späteren Kapitel erläutert wird (vgl. Abschnitt 5.5), dass auch die Zusammensetzung der wässrigen Phase und hier insbesondere die Konzentration an Ameisensäure einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsrate ausübt.

In Abschnitt 5.3.1 wurde gezeigt, dass sich bei Zugabe von NaOH zur wässrigen Katalysatorphase die Einlaufzeit drastisch erhöhte, die Anfangsreaktionsrate (Bereich II) jedoch dem Standardversuch vergleichbar blieb. Daraus folgt unmittelbar, dass sich bei höheren Start-pH-Werten die aktive Katalysatorspezies im gleichen Maß - wenngleich jedoch deutlich langsamer - ausbilden muss. Aus diesem Grund wurde untersucht, ob Oxalsäure auch für pH-Wert > 2 die Ausbildung der aktiven Katalysatorspezies beschleunigen kann. Abbildung 5.28 stellt daher die normierte Schwefelkonzentration in der organischen Phase sowie den Molenbruch von Vanadylionen in Lösung als Funktion der Zeit für den Standardversuch mit einem Start-pH-Wert von 2,5 (vgl. Abb. 5.18) mit und ohne Zugabe von Oxalsäure dar. Dazu wurde der Reaktionslösung nach 60 min *operando* eine Oxalsäurelösung (V = 2 mL, $c_{OS} = 0.8 \text{ mol } L_{aq}^{-1}$, gestrichelte Linie in Abbildung 5.28) zugegeben.



Abbildung 5.28: Normierte Schwefelkonzentration sowie der Molenbruch von Vanadylionen mit (nach 60 min) und ohne Zugabe von Oxalsäure in der oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel bei einem Start-pH-Wert von 2,5 (Bedingungen vgl. Abb. 5.18).

Durch die Zugabe von Oxalsäure nach 60 min Reaktionszeit verkürzte sich die Einlaufzeit für den Versuch mit pH₀ = 2,5 auf 73 min, sodass der Übergang von Bereich I nach II bei Zugabe von OS nach nur 13 min stattfand. Die Einlaufzeit ohne Zugabe von Oxalsäure lag hingegen bei 360 min. Die Anfangsreaktionsrate in Bereich II, $r_{\rm II, org, HPA-5}$, beträgt 147 mmol $L_{\rm org}^{-1}$ h⁻¹ mmol $_{\rm HPA-5}^{-1}$ bei Zugabe von Oxalsäure und ist dem Standardversuch mit 142 mmol L_{org}^{-1} h⁻¹ mmol $_{HPA-5}^{-1}$ vergleichbar. Es bestätigt sich der für den Standardversuch bereits beschriebene Zusammenhang zwischen der Reduktion des Katalysators und der Bildung der reduzierten aktiven Katalysatorspezies (vgl. Abschnitt 5.3.2, Abb. 5.20). Das heißt, dass bei höheren pH-Werten die Reduktion des Katalysators (Spezies 1 nach 2 in Abb. 5.22) langsamer erfolgt als bei pH-Werten zwischen 1,25 und 1,5. Zusätzlich dissoziiert bei erhöhten pH-Werten der Katalysator in einem geringerem Ausmaß in katalytisch aktives Vanadyl (vgl. Abb. 5.23). Der Anteil von freien Vanadylionen bei $pH_0 = 2,5$ und Zugabe von Oxalsäure ist mit $x_{VO^{2+}} \approx 0.3$ vergleichbar mit dem Anteil für den Standardversuch (vgl. Abb. 5.24). Dies erklärt im Umkehrschluss die gleichen Anfangsreaktionsraten. Auch ohne Zugabe von Oxalsäure wird bei fortschreitender Reaktion und der damit einhergehenden pH-Wert-Absenkung VO²⁺ aus der HPA-Struktur ausgebaut, sodass auch für diesen Versuch $x_{VO^{2+}}$ ansteigt. Da jedoch für den Datenpunkt bei einer Reaktionszeit von 440 min keine Probe der wässrigen Phase gezogen wurde, ist eine Aussage über den

maximal erreichbaren VO²⁺-Anteil nicht möglich. Nach 410 min und einem Umsatz von 22 % ist dieser Wert etwas geringer als für den Standardversuch ($x_{VO^{2+}} = 26$ % bei $X_{BT} = 21$ %).

In der nächsten Versuchsreihe wurde der Einfluss von Oxalsäure für einen pH-Wert zu Beginn von pH₀ = 1,0 untersucht. Wie bei einem Start-pH-Wert von 2,5 erhöhte sich auch bei diesem Versuch die Einlaufzeit t_E im Vergleich zum Standardversuch (pH₀ = 2,1); die Anfangsreaktionsrate (Bereich II) nahm jedoch ab (vgl. Abb. 5.19). In Abbildung 5.29 ist die normierte Schwefelkonzentration in der organischen Phase sowie die Konzentration an freien Vanadylionen als Funktion der Zeit bei Standardbedingungen mit pH₀ = 1,0 bei Zugabe von Oxalsäure (V = 2 mL, $c_{OS} = 0.8 \text{ mol } L_{aq}^{-1}$) nach 60 min, 120 min und 180 min Reaktionszeit sowie für den Vergleichsversuch ohne Zugabe von Oxalsäure dargestellt.



Abbildung 5.29: Normierte Schwefelkonzentration sowie der Molenbruch von Vanadylionen mit (nach 60 min, 120 min und 180 min) und ohne Zugabe von Oxalsäure in der oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel bei einem Start-pH-Wert von 1,0 (Bedingungen vgl. Abb. 5.18).

Die Einlaufzeit ist bei Zugabe von Oxalsäure nach 60 min mit 65 min genauso lang, die Anfangsreaktionsrate $r_{II,org,HPA-5}$ ist mit 37 mmol L_{org}^{-1} h⁻¹ mmol $_{HPA-5}^{-1}$ sogar kleiner als für den Vergleichsversuch ohne OS-Zugabe (57 mmol L_{org}^{-1} h⁻¹ mmol $_{HPA-5}^{-1}$). Dabei ist allerdings anzumerken, dass selbst kleine pH-Wert-Änderungen für pH-Werte kleiner 1,25 große Änderungen in der Anfangsreaktionsrate zur Folge haben (vgl. Abb. 5.19). Dennoch zeigt dieses Ergebnis, dass die *operando* Zugabe von Oxalsäure bei pH-Werten um 1,0 keine Auswirkung zeigt. Zusammenfassend kann mit den erhaltenen Ergebnissen dann gesagt werden:

nadium als Funktion des pH-Wertes dargestellt.

Die Dissoziation des Katalysators in sauren Lösungen ist umso stärker, je kleiner der pH-Wert ist (vgl. Abb. 5.23). Für einen pH-Wert von etwa 1 bedeutet das, dass sich mehr freies Vanadyl in Lösung befindet als im Vergleich mit dem Standardversuch bei einem pH-Wert von 2. Zu erkennen ist das an dem deutlich höheren Molenbruch an Vanadylionen in Abbildung 5.29 im Vergleich zum Standardversuch ($x_{VO^{2+}} = 0,3$ für den Standardversuch und $x_{VO^{2+}} = 0,65$ für einen pH-Wert von 1,0 und Zugabe von Oxalsäure). Bei pH₀ von 1,0 ist zudem $x_{VO^{2+}}$ unabhängig von der Zugabe von Oxalsäure (vgl. Abb. 5.29). Das bedeutet, dass der pH-Wert den größeren Einfluss auf die Dissoziation von HPA-5 ausübt als der Reduktionsgrad des Katalysators. Sowohl freies als auch in HPA gebundenes Vanadium ist katalytisch aktiv (vgl. vorheriger Abschnitt). Da für pH-Werte < 1,25 mehr freies Vanadyl und damit im Umkehrschluss weniger Vanadium innerhalb der HPA-Struktur vorliegt, ist dennoch die Anfangsreaktionsrate (Bereich II) vermindert und die Zugabe eines Reduktionsmittels bleibt wirkungslos. Für pH-Werte < 1, 25 ist damit der Anteil von $r_{VO^{2+}}$ größer als für r_{HPA} (vgl. Gl. (5.1)), wie dies in Bereich III der Reaktion auch für den Standardversuch der Fall ist (s. o.). Der Anteil an freien Vanadylionen in Lösung ist aufgrund der pH-Wert-Abhängigkeit der Dissoziation des Katalysators ebenfalls pH-Wert-abhängig. Für die Versuchsreihe zur pH₀-Variation aus Abbildung 5.18 ist in Abbildung 5.30 der Anteil an freiem Va-



Abbildung 5.30: Anteil an freiem Vanadyl als Funktion des pH-Wertes für die Variation des Start-pH-Wertes pH₀ (vgl. Abb. 5.18).

Es zeigt sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Start-pH-Wert der Katalysatorlösung und dem maximal erreichbaren Anteil an Vanadylionen in Lösung. Wie bereits aus Abschnitt 5.3.3 bekannt ist, beträgt $x_{VO^{2+},max}$ für den Standardversuch etwa 30 %. Dieser steigt für kleinere Start-pH-Werte im Vergleich zum Standardversuch auf 33 % (pH₀ = 1,78), 37 % (pH₀ = 1,54), 48 % (pH₀ = 1,26) sowie 65 % (pH₀ = 1,05) und fällt auf 19 % (pH₀ = 2,25) und 22 % (pH₀ = 2,50). Zu beachten ist hierbei, dass die beiden Versuche mit einem pH₀ von 2,25 und 2,5 nicht lange genug durchgeführt wurden und damit möglicherweise der maximale Anteil von Vanadylionen nicht erreicht wurde. Interessant ist darüber hinaus, dass für die Versuche mit einem pH₀ von 1,78, 1,54 und 1,26 im Verlauf der Reaktion jeweils ein pH-Wert von etwa 1,20 erreicht wurde und sich dennoch $x_{VO^{2+}}$ an dieser Stelle unterscheidet:

pH ₀	Umsatz X _{BT} in %	Molenbruch $x_{VO^{2+}}$ in mmol L_{aq}^{-1} (mmol L_{aq}^{-1}) ⁻¹	tatsächlicher pH-Wert
1,78	44	0,33	1,20
1,54	33	0,38	1,20
1,26	18	0,46	1,20
1,78	25	0,34	1,39
1,54	25	0,38	1,27
1,26	25	0,48	1,12

Tabelle 5.9: Vergleich der Molenbrüche für Vanadylionen in Lösung für die StartpH-Variation (1,78, 1,54 und 1,26) bei gleichem pH-Wert während der ODS-Reaktion (1,20) bzw. gleichem Umsatz (25 %).

Aus Tabelle 5.9 folgt damit, dass der pH-Wert nicht alleine für die Einstellung des Gleichgewichts hinsichtlich des Vanadyl-Anteils verantwortlich ist. Wenn während der ODS-Reaktion ein pH-Wert von 1,20 erreicht wird, beträgt der Molenbruch für Vanadylionen zwischen 0,33 (pH₀ = 1,78) und 0,46 (pH₀ = 1,26) bei Umsätzen zwischen 44 % (pH₀ = 1,78) und 18 % (pH₀ = 1,26). Wird der Molenbruch bei gleichem Umsatz (25 %) verglichen, so zeigt sich, dass dieser zwischen 0,34 (pH₀ = 1,78) und 0,48 (pH₀ = 1,26) schwankt (vgl. Tabelle 5.9). Daher muss zur Einschätzung des Vanadylgehalts einer HPA-Lösung die Historie der Lösung unter Einbezug des pH₀-Wertes sowie des Umsatzes beachtet werden.

Dies erklärt, warum für den Standardversuch trotz eines pH-Wertes von 1,1 $x_{VO^{2+}}$ zum Ende des Versuchs auf unter 30 % sinkt (vgl. Abb. 5.24), während dieser bei pH₀ = 1,25 bei einem vergleichbaren pH-Wert von 1,1 bei 50 % liegt (vgl. Abb. 5.30). Darüber hinaus scheinen Vanadylionen für pH-Werte kleiner 1,25 nur sehr langsam zu oxidieren bzw. wieder in die parentale HPA-Struktur eingebaut zu werden. Dies kann überdies als Grund für die schlechte Aktivität beim Versuch mit pH₀ \approx 1 genannt werden.

Im Sinne einer Prozessüberwachung für die kontinuierliche Entschwefelung ist es daher sinnvoll, die Dissoziation des Katalysators über die Vanadyl-Bande mithilfe der UV/VIS-Spektroskopie qualitativ zu verfolgen, um den optimalen Arbeitsbereich mit einem Vanadylionen-Anteil zwischen 30 % und 50 % einhalten zu können.

5.3.7 Der Einfluss des Oxidationsgrades auf die oxidative Entschwefelung

Im Reaktionskonzept der vorliegenden Arbeit mit HPA-5 als Katalysator spielt Sauerstoff als Oxidationsmittel eine entscheidende Rolle. Nach Abschnitt 5.3.2 muss HPA-5 jedoch teilreduziert vorliegen, um die Oxidationsreaktion katalysieren zu können. Mit dem im gleichen Kapitel beschriebenen Reaktionsmechanismus (vgl. Abb. 5.22) steht dies jedoch nicht in Widerspruch, da die Peroxo-Spezies erst nach Reduktion des Katalysators gebildet wird.

Interessant erscheint hier, ob O₂ direkt oxidierend wirkt (z. B. als Peroxospezies am HPA, vgl. Mechanismus auf Seite 107) oder ein Mars-van-Krevelen-Mechanismus vorliegt und der Sauerstoff damit aus der HPA-Struktur selbst kommt, wie dies beispielsweise für die Oxidation von Anthracen von Neumann experimentell nachgewiesen wurde [183] (vgl. Abschnitt 2.2.3). Aus diesem Grund wurde die ODS mit HPA-5 als Katalysator in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Um einen messbaren Umsatz zu erhalten, wurde nur ein Achtzehntel der für den Standardversuch üblichen BT-Konzentration eingesetzt ($c_{BT} = 13 \text{ mmol } L_{org}^{-1}$) und darüber hinaus die Konzentration von HPA-5 um den Faktor 40 erhöht ($c_{HPA-5} = 106 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$). Aus diesem Grund lag pH₀ bei 0,65. Das Volumen der Ölphase wurde zu Gunsten des Volumens der wässrigen Phase verringert ($V_{org} / V_{aq} = 1:2,2$). Der Verlauf der Schwefelkonzentration sowie des pH-Wertes als Funktion der Zeit *t* ist in Abbildung 5.31 über eine Reaktionszeit von 66 h dargestellt.

Innerhalb von 66 h sinkt die Schwefelkonzentration von 13 mmol L_{org}^{-1} auf 9 mmol L_{org}^{-1} , was einem Umsatz von 32 % entspricht. In Anbetracht des langen Zeitraums ist dies sicherlich für eine technische Anwendung zu gering. Allerdings zeigt sich, dass prinzipiell auch der Sauerstoff aus der HPA-Struktur zur Oxidation von Benzothiophen zur Verfügung steht. Allerdings ist Sauerstoff als Oxidationsmittel für die ODS mit HPA-5 unbedingt erforderlich, um zufriedenstellende Reaktionsraten zu erzielen.

Da die Konzentration des Katalysators zur Analyse hinsichtlich des Vanadyl-Anteils durch UV/VIS-Spektroskopie zu hoch und eine Verdünnung nicht möglich war (vgl. Abschnitt 5.3.1), kann nur grob der Anteil des reduzierten Katalysators über die Zunahme des pH-Wertes abgeschätzt werden. Da der pH-Wert der Lösung mit 0,65 sehr niedrig und damit der Dissoziationsgrad des Katalysators und damit die Konzentration an freiem Vanadium hoch ist, wird dabei vereinfachend angenommen, dass lediglich Pervanadylionen die ODS katalysieren und damit zu Vanadylionen reduziert werden. Nach Reaktionsgleichung (R 5.6) (Seite 114) muss sich der pH-Wert einer Pervanadyl-Lösung durch Reduktion erhöhen, da formal zwei Mol Protonen mit einem Mol Pervanadyl (VO_2^+) zu einem Mol Vanadyl (VO^{2+}) und einem Mol Wasser reagieren; die dazu nötigen Elektronen stammen aus Benzothiophen, das dadurch



Abbildung 5.31: Oxidative Entschwefelung mit HPA-5 (1. Charge) als Katalysator in Stickstoffatmosphäre. Bedingungen: $p_{ges.} = 12,5$ bar, $\vartheta = 120 \,^{\circ}$ C, $n = 1000 \,\mathrm{min^{-1}}$, $c_{\mathrm{BT}} = 13 \,\mathrm{mmol} \,\mathrm{L_{org}^{-1}}$, $c_{\mathrm{HPA-5}} = 106 \,\mathrm{mmol} \,\mathrm{L_{aq}^{-1}}$, $V_{\mathrm{org}} \,\mathrm{zu} \, V_{\mathrm{aq}} = 1 \,\mathrm{zu} \, 2,2$.

oxidiert wird. Die Ausgangslösung in Abbildung 5.31 hatte einen pH-Wert von 0,65. Wenngleich der pH-Wert nur für verdünnte Lösungen definiert ist und damit in diesem pH-Wert-Bereich die Berechnung des pH-Wertes über den negativen dekadischen Logarithmus der Protonen-Konzentrationen in den Grenzbereich seiner Gültigkeit gerät, so wird diese einfache Berechnungsmethode zur Abschätzung dennoch angewendet. Es folgt dann bei einem pH-Wert von 0,65 für die Konzentration der Protonen: $c_{\rm H^+} = 0,22 \, {\rm mol} \, {\rm L}_{\rm aq}^{-1}$. Einem HPA-5 Molekül sind aufgrund seiner achtfachen negativen Ladung acht Protonen zugeordnet (H₈[PMo₇V₅O₄₀]). Da HPA-5 Lösungen auch HPAs mit anderen Substitutionsgraden enthalten (vgl. Abb. 5.5), wird angenommen, dass im Mittel tatsächlich acht Mol Protonen pro Mol Katalysator vorhanden sind. Daher ist die Konzentration der Protonen der Lösung achtmal höher als die von HPA-5: $c_{\text{H}^+,\text{ges.}} = 8 \cdot c_{\text{HPA-5}} = 0.85 \text{ mol } L_{\text{aq}}^{-1}$. Aus dem Quotienten von c_{H^+} und $c_{\text{H}^+,\text{ges.}}$ folgt, dass 26 % der Protonen nicht mehr an HPA-5 koordiniert sind (= Säure-Dissoziationsgrad α). Für eine Konzentration von HPA-5 von 2,5 mmol L⁻¹_{aq} (Standardbedingungen) ergibt sich zum Vergleich ein Säure-Dissoziationsgrad von 44 %. Während der sauerstofffreien Reaktion erhöht sich der pH-Wert um $\Delta pH = 0,02$ auf 0,67. Unter Beachtung des stöchiometrischen Koeffizienten für die Reduktion von VO2⁺ (s. o.) folgt daraus, dass weniger als 1 % zu Vanadyl reduziert wurde, was einer Konzentration an Vanadyl von 5 mmol L_{aq}^{-1} bzw. einer Stoffmenge von 1,2 mmol entspricht. Während der Reaktion nahm die Stoffmenge an BT um 0,5 mmol ab. Daher waren zur Oxidation von 0,5 mmol BT 1,2 mmol Pervanadylionen erforderlich. Dies entspricht formal einer Oxidation von BT zu BTO₂. Eine Produktanalyse der wässrigen sowie organischen Phase wurde zu diesem Versuch jedoch nicht durchgeführt. Der Versuch zeigt dennoch, dass Sauerstoff auch aus der HPA-Struktur zur Oxidation von Benzothiophen stammt. Allerdings ist der Anteil nur äußerst gering.

Die Reoxidation des Katalysators ist nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (vgl. Abschnitt 5.3.2 bzw. Abb. 5.22). Die Einlaufzeit hängt entsprechend davon ab, wie schnell sich die reduzierte aktive Katalysatorspezies aus dem Katalysator-Precursor (oxidierter HPA) bilden kann. Wenngleich der Großteil des Vanadiums innerhalb der HPA-Struktur in der Oxidationsstufe +V vorliegt (vgl. Abschnitt 2.2.1), so kann in wässrigen Lösungen von HPA-5 auch immer ein kleiner Anteil an V^{IV}, beispielsweise als $(V^{IV}O(H_2O)_5)^{2+}$ nachgewiesen werden [235]. Dieser Anteil ist dafür verantwortlich, dass BT, wenn auch nur in sehr geringem Umfang, in Bereich I nach dem in Abschnitt 5.3.2 dargestellten Mechanismus (siehe Seite 107) oxidiert wird und in der Folge durch die Bildung von Oxalsäure der Anteil an V^{IV} in der wässrigen Phase weiter ansteigt (Bereich I und Übergang nach II). Interessant erscheint daher die Frage, wie sich die Einlaufzeit verändert, wenn der Oxidationsgrad des Katalysators durch eine Verringerung des V^{IV}-Anteils weiter erhöht wird. Hierzu wurde mit HPA-5 ein Stresstest durchgeführt, bei dem der Katalysator für 270 min unter Sauerstoffatmosphäre $(p_{O_2} = 3,3 \text{ bar})$ und zunächst ohne Ölphase bei $n = 1000 \text{ min}^{-1}$ und $120 \,^{\circ}\text{C}$ gerührt wurde. Nach dem Abkühlen des Reaktors wurde die Ölphase zugegeben. Anschließend wurde der Reaktor wieder verschlossen, erneut aufgeheizt und ein Standardexperiment durchgeführt (vgl. Abschnitt 4.1.2). Die normierte Schwefelkonzentration sowie der Molenbruch an Vanadylionen in Lösung ist in Abbildung 5.32 dargestellt. Um einen Vergleich mit dem Standardversuch anstellen zu können, wurde dieser um 270 min auf der Zeitachse verschoben und in Abbildung 5.32 ebenfalls dargestellt. Nach Zugabe der Ölphase nach 270 min dauerte es 166 min (436 min in Abb. 5.32),

bis die Reaktion des Versuchs der zuvor mit O₂ gestressten wässrigen Phase in Bereich II überging. Im Vergleich dazu betrug die Einlaufzeit des Standardversuchs 73 min (um 270 min verschoben und damit 343 min in Abb. 5.32). Das heißt, dass sich die Einlaufzeit etwa um den Faktor zwei verlängerte. Da in Bereich II des gestressten Versuchs keine Probenahme erfolgte, kann keine experimentell belegte Aussage über die Anfangsreaktionsrate in Bereich II für diesen Versuch getroffen werden. Der Molenbruch der Vanadylionen ist nach der Einlaufzeit für beide Versuche vergleichbar. Da sich im Falle der gestressten HPA-5-Lösung die Einlaufzeit jedoch verdoppelt hat, ist der Schluss plausibel, dass die Bildung der reduzierten Katalysatorspezies durch vorherige vollständige Oxidation bis zum Erreichen einer Vanadium (IV)-Grenzkonzentration erheblich länger dauert. Ist diese erreicht, kann durch autokatalytische Effekte (Oxalsäure) eine dem Standardversuch vergleichbarer Molenbruch an Vanadylionen erreicht werden. Es ist unter Beachtung der Ergebnisse der vorherigen



Abbildung 5.32: Vergleich der normierten Schwefelkonzentration $c_S / c_{S,0}$ sowie des Molenbruchs $x_{VO^{2+}}$ der ODS von BT in Isooktan mit HPA-5 als Katalysator und O₂ als Oxidationsmittel für den Standardversuch (vgl. Abb. 5.7) mit der zuvor über 270 min mit Sauerstoff ($p_{O_2} = 3,3$ bar) gestressten wässrigen Phase mit anschließender Entschwefelung unter Standardbedingungen, vgl. Abschnitt 4.1.2.

Abschnitte davon auszugehen, dass die Anfangsreaktionsrate mit einem Wert um die 130 mmol L_{org}^{-1} h⁻¹ mmol_{HPA-5}⁻¹ derjenigen des Standardversuchs vergleichbar ist. Um zu verifizieren, dass der Effekt der verlängerten Einlaufzeit tatsächlich auf die Überoxidation des Katalysators zurückzuführen ist und nicht auf die Dissoziation des Katalysators in wässriger Lösung, wurde der Versuch erneut durchgeführt. Diesmal wurde die wässrige Phase allerdings über eine Dauer von 270 min statt mit Sauerstoff mit Argon ($p_{Ar} = 3,5$ bar) vorbehandelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.33 dargestellt und werden erneut mit dem Standardversuch verglichen.

Der Übergang nach Bereich II vollzieht sich für den Versuch der mit Argon vorbehandelten wässrigen Phase 89 min nach Zugabe der Ölphase (359 min in Abb. 5.33) und ist damit nur um gut 15 min länger als für den Standardversuch. Die Anfangsreaktionsrate in Bereich II, $r_{II,org,HPA-5}$, ist mit 115 mmol L_{org}^{-1} h⁻¹ mmol $_{HPA-5}^{-1}$ dem Standardversuch (135 mmol L_{org}^{-1} h⁻¹ mmol $_{HPA-5}^{-1}$) vergleichbar. Da für beide Versuche der Molenbruch an Vanadylionen in Lösung vergleichbar ist, kann daraus geschlossen werden, dass die Aktivität des Katalysators maßgeblich vom Oxidationsgrad des Katalysators bestimmt wird, da erst mit steigendem Reduktionsgrad die Dissoziation von HPA-5 zunimmt.



Abbildung 5.33: Vergleich der normierten Schwefelkonzentration $c_S / c_{S,0}$ sowie des Molenbruchs $x_{VO^{2+}}$ der ODS von BT in Isooktan mit HPA-5 als Katalysator und O₂ als Oxidationsmittel für den Standardversuch (vgl. Abb. 5.7) mit der zuvor über 270 min mit Argon ($p_{Ar} = 3,5$ bar) gestressten wässrigen Phase mit anschließender Entschwefelung unter Standardbedingungen, vgl. Abschnitt 4.1.2.

5.3.8 Tiefenentschwefelung mit teilreduziertem Katalysator

Die HDS ist als Entschwefelungskonzept in der Raffinerietechnik und Petrochemie fest etabliert. Allerdings ist aufgrund der Reaktionsträgheit thiophenischer Schwefelverbindungen (BT und DBT sowie deren alkylierten Derivaten, vgl. Abb. 2.4) der Einsatz der HDS zur Tiefenentschwefelung mit hohen Kosten verbunden (vgl. Abschnitt 2.1.3). Um die niedrigen Schwefelgrenzwerte zu erreichen, ist es daher denkbar, der HDS eine oxidative Entschwefelungseinheit nach zuschalten. Dazu muss jedoch sichergestellt sein, dass mithilfe von HPA-5 als Katalysator auch entsprechende Umsätze erreicht werden können. Bei den bisherigen Experimenten wurden jedoch immer Schwefelkonzentrationen von ca. 10 000 ppmw eingesetzt. Abbildung 5.34 (A) zeigt daher die Entschwefelung von Benzothiophen in Isooktan mit einem Massenanteil von 600 ppmw ($c_{S,0} = 12 \text{ mmol } L_{org}^{-1}$) mit und ohne Zugabe von Oxalsäure während der Reaktion; dies könnte ein mit der HDS vorentschwefeltes Öl darstellen. In Abbildung 5.34 (B) ist der Molenbruch der Vanadylionen in Lösung für den Versuch mit Zugabe von Oxalsäure zu entnehmen.

Nach 1400 min Reaktionszeit betrug der Umsatz für den Versuch ohne Zugabe von Oxalsäure lediglich 20%, für den Versuch mit Zugabe 70%, sodass sich der Umsatz durch Zugabe von OS deutlich steigern ließ (Abb. 5.32 (A)). Aufgrund des geringen



Abbildung 5.34: Oxidative Entschwefelung von Benzothiophen in Isooktan ($c_{S,0} = 12 \text{ mmol } L_{org}^{-1}, w_{S,0} = 600 \text{ ppmw}$) mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel mit und ohne Zugabe von Oxalsäure ($V_{OS} = 2 \text{ mL}, c_{OS} = 0.8 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$, Zugabe bei t = 0 min, 120 min, 240 min, 360 min und 460 min), (B) zeigt $x_{VO^{2+}}$ des Versuchs mit Zugabe von Oxalsäure im Vergleich zum Konzentrationsverlauf, Bedingungen siehe Abschnitt 4.1.2.

Umsatzes lässt sich die Einlaufzeit (ohne OS) nicht zuverlässig bestimmen, t_E beträgt 0 min für den Versuch mit OS, was nach den Ergebnissen von Abschnitt 5.3.2 (vgl. für den Standardversuch Abb. 5.20) auch so zu erwarten war. Die Anfangsreaktionsrate $r_{II,org,HPA-5}$ in Bereich II kann durch Zugabe von OS ebenfalls deutlich von 0,45 mmol L_{org}^{-1} h⁻¹ mmol_{HPA-5}^{-1} auf 2,75 mmol L_{org}^{-1} h⁻¹ mmol_{HPA-5}^{-1} gesteigert werden. Verglichen mit den Ergebnissen aus Abschnitt 5.3.2, wonach sich die Anfangsreaktionsrate (Bereich II) durch Zugabe von Oxalsäure für den Bereich II nicht mehr steigern ließ, steht dies zunächst in Widerspruch. Allerdings liegt für einen so geringen Schwefelgehalt zu keinem Zeitpunkt der Reaktion genügend reduzierter Katalysator vor und es entsteht zu wenig autokatalytisch wirksame Oxalsäure, sodass der Versuch ohne Zugabe von OS nie in den Bereich II mit der maximalen Reaktionsrate übergehen kann. Durch Zugabe von Oxalsäure als Opfersubstrat kann dies jedoch erzwungen werden; dadurch erhöht sich entsprechend auch die Reaktionsrate.

Weiterhin fällt auf, dass die Reaktion bei Zugabe von Oxalsäure (vgl. Abb. 5.34 (B)) nach etwa 460 min in Bereich III übergeht und die Reaktionsrate deutlich abnimmt. Zu erkennen ist ab diesem Zeitpunkt, dass auch der Molenbruch an freiem Vanadyl sehr schnell sinkt. Bis zum Zeitpunkt von 460 min wurde dem Versuch Oxalsäure zugegeben (bei t = 0 min, 120 min, 240 min, 360 min und 460 min). Während der Reaktion werden die Vanadylionen von Sauerstoff bzw. von HPA langsam zu Pervanadylionen

oxidiert, mit der Folge, dass die Aktivität des Katalysators insgesamt abnimmt. So lange dem System jedoch Oxalsäure zugegeben wird, können immer wieder Pervanadylionen zu Vanadylionen bzw. auch die parentale HPA-Struktur reduziert werden. Dies kann durch die ODS selbst und die dabei entstehenden Produkte nicht geschehen, da die Schwefelkonzentration zu gering ist. Wird keine Oxalsäure mehr zugegeben, muss dementsprechend die Konzentration an Vanadylionen sinken. Da die Schwefelkonzentration - zu diesem Zeitpunkt (t = 460 min) nur noch etwa 250 ppmw - nicht genügt, um eine ausreichende Menge an reduziertem Katalysator bereitzustellen (s. o.), bricht die Reaktionsrate und damit auch der Umsatz ein. Interessant scheint daher, ob sich ein System nachfolgend erneut durch Zugabe von Oxalsäure aktivieren lässt. Um darüber hinaus den Einsatz zur Tiefenentschwefelung bis 10 ppmw zu testen, wurde die ODS mit BT in Isooktan mit einem Schwefelgehalt von 116 ppmw ($c_{S,0} = 2,2 \text{ mmol } L_{org}^{-1}$) durchgeführt, das Ergebnis ist in Abbildung 5.35 dargestellt.



Abbildung 5.35: Tiefenentschwefelung durch ODS von Benzothiophen in Isooktan ($c_{S,0} = 2,2 \text{ mmol } L_{\text{org}}^{-1}, w_{S,0} = 116 \text{ ppmw}$) mit HPA-5 als Katalysator, Sauerstoff als Oxidationsmittel und Zugabe von Oxalsäure ($V_{\text{OS}} = 2 \text{ mL}, c_{\text{OS}} = 0,8 \text{ mmol } L_{\text{aq}}^{-1}$, stündliche Zugabe von t = 0 min bis 480 min sowie t = 1240 min bis 1480 min) als Opfersubstrat.

Um sicherzustellen, dass genügend reduzierter Katalysator vorhanden war, wurde dem Versuch stündlich während der ersten 480 min und dann noch einmal nach 1240 min für weitere 240 min Oxalsäure zugegeben. Die Reaktion geht nach einer Einlaufzeit von $t_{\rm E} = 56$ min von Bereich I nach II über, die Anfangsreaktionsrate $r_{\rm II,org,HPA-5}$ in Bereich II beträgt 0,40 mmol $L_{\rm org}^{-1}$ h⁻¹ mmol $_{\rm HPA-5}^{-1}$. Die ungewöhnlich hohe Einlaufzeit - trotz der stündlichen Zugabe von Oxalsäure ab Beginn des Versuchs - kann mit der geringen Konzentration von Schwefel erklärt werden. Als nach 480 min Reaktionszeit keine OS mehr zugegeben wurde, nahm die Aktivität des Katalysators schnell ab (Bereich III). Bei erneuter Zugabe (nach 1240 min) konnte der Katalysator nach einer Reaktionszeit von ca. 1380 min wieder aktiviert werden. Zu diesem Zeitpunkt betrug der Schwefelmassenanteil 31 ppmw, trotzdem konnte nach einer zweiten Einlaufphase I* eine Anfangsreaktionsrate von $r_{II*,org,HPA-5} = 0,20 \text{ mmol } \text{L}_{org}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ mmol}_{HPA-5}^{-1}$ in Bereich II* ermittelt werden. Die Einlaufzeit $t_{\text{E*}}$ ist mit 140 min damit fast dreimal so lang wie die Einlaufzeit zu Beginn des Versuchs (s. o.). Dies erscheint plausibel, da der Massenanteil von Schwefel mit 31 ppmw noch einmal deutlich geringer ist (zu Beginn 116 ppmw). Zum Ende des Versuchs betrug der Schwefelmassenanteil 12 ppmw. Dies zeigt, dass mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel unter Zugabe von Oxalsäure als Opfersubstrat eine Tiefenentschwefelung möglich ist.

Mit den Erkenntnissen von Abschnitt 5.3 kann damit festgehalten werden, dass der Anteil $x_{VO^{2+}}$ von VO^{2+} in Lösung und damit der Reduktionsgrad des Katalysators neben der Zugabe von Oxalsäure zu Beginn der Reaktion (vgl. Abschnitt 5.3.2) auch vom pH-Wert (vgl. Abschnitt 5.3.6), dem Sauerstoff-Partialdruck (vgl. Abschnitt 5.3.7) sowie der Konzentration an BT in der organischen Phase (vgl. Abschnitt 5.3.8) und nicht zuletzt von der Konzentration des Katalysators selbst beeinflusst wird. Es folgt damit:

$$x_{\rm VO^{2+}} = f(c_{\rm OS}, \rm pH, p_{O_2}, c_{\rm BT}, c_{\rm HPA-5})$$
(5.2)

5.4 Kinetische Beschreibung der oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen in Isooktan mit HPA-5 und Sauerstoff

Zur Auslegung technischer Reaktoren ist die Kinetik der Reaktion eine entscheidende Größe. Daher wird im folgenden Kapitel ein Modell zur kinetischen Beschreibung der oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen in Isooktan mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel vorgestellt. In Abschnitt 5.4.1 wird zunächst gezeigt, dass die Reaktion in der wässrigen Phase stattfindet. Anschließend wird in Abschnitt 5.4.2 der Einfluss des Stofftransports im Bereich der gewählten Reaktionsbedingungen untersucht. Zuletzt wird die intrinsische Kinetik über einen formalkinetischen Potenzansatz beschrieben sowie die Gültigkeit des Modells durch einen Vergleich mit experimentellen Daten diskutiert (Abschnitt 5.4.3). Ein Teil der Messungen in diesem Kapitel wurden von Magdalena Wandinger, M.Sc. im Rahmen ihrer Masterarbeit sowie Dr.-Ing. Franziska Auer im Rahmen ihrer Diplomarbeit durchgeführt.

5.4.1 Wässrige Phase als Reaktionsphase

Wenngleich in Abschnitt 5.3 gezeigt wurde, dass neben HPA auch Vanadylionen katalytisch aktiv sind, wird im folgenden Abschnitt zur Kinetik der Reaktion vereinfachend von HPA-5 als Katalysator gesprochen. Da die Bestimmung des Anteils beider Aktivkomponenten zur Gesamtreaktionsrate schwierig ist, wird eine Unterscheidung der beiden aktiven Komponenten (vgl. Gl. (5.1)) nicht vorgenommen, sondern lediglich $r_{\text{ges.}}$ (vgl. Gl. (5.1)) ermittelt. Bei der oxidativen Entschwefelung liegt der Katalysator in der wässrigen, das Edukt in der organischen Phase vor. Zusätzlich wird Sauerstoff über die Gasphase bereitgestellt, sodass es sich um eine Dreiphasenkatalyse handelt. Beachtet man, dass bei der Reaktion ein Feststoff entsteht (BT-Polymer, siehe Abschnitt 5.2.1), liegt sogar eine Vierphasenkatalyse vor. Da jedoch mit einem Hohlwellengaseintragsrührer eine hohe Dispergierung von Sauerstoff in den beiden Flüssigphasen erreicht werden kann und die im BT-Polymer gebundene Masse an Schwefel nur einen geringen Teil an der Gesamtschwefelmasse ausmacht und damit die überwiegende Schwefelmasse gelöst vorliegt, wird das vorliegende Reaktionssystem vereinfacht als zweiphasig betrachtet. Abbildung 5.36 stellt alle beteiligten Phasen und Stoffübergänge noch einmal vereinfacht und übersichtlich zusammen.



Abbildung 5.36: Schema für den Stofftransport zwischen den beteiligten Phasen während der oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel. Als Katalysator wurde vereinfacht HPA-5 $_{red.}$ und HPA-5 $_{ox.}$ verwendet (vgl. hierzu jedoch Abschnitt 5.3). Der Pfeil bei den Reaktionsprodukten CO und CO₂ deutet an, dass diese beiden gasförmigen Produkte sich in der Gasphase anreichern (vgl. Abschnitt 5.2.1).

Zu den großen Nachteilen der homogenen Katalyse gehört die Abtrennung der Pro-

dukte von der Katalysatorphase. Aus diesem Grund hat sich für homogen katalysierte Reaktionen das Konzept der Zweiphasenkatalyse vielfach etabliert. Dazu gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten [246, S. 255 f.]: Bei polaren Produkten muss die Katalysatorphase unpolar sein, bei unpolaren Produkten entsprechend polar, wobei in der organischen Chemie häufig der zweite Fall vorkommt. Die Anpassung der Polarität des Katalysators kann an die des Lösemittels, in dem er verbleiben soll, über die Auswahl passender Liganden getroffen werden. Im vorliegenden Reaktionssystem handelt es sich nicht um eine klassische Zweiphasenkatalyse, bei der die Produkte der homogen katalysierten Reaktion von der Katalysatorphase abgetrennt werden sollen. Das eigentliche Produkt der Reaktion ist eine schwefelfreie Ölphase. Die bei der Reaktion entstehenden wasserlöslichen organischen und anorganischen Säuren (vgl. Abschnitt 5.2.1) kumulieren in der wässrigen Katalysatorphase, während sich das noch nicht umgesetzte schwefelhaltige Edukt in der organischen Phase befindet. Jedoch befinden sich der Katalysator und das Edukt in unterschiedlichen Phasen. Es muss daher zunächst geklärt werden, in welcher Phase die Reaktion stattfindet. Möglich ist eine Reaktion ...

- ... in der organischen Phase, d. h. HPA-5 muss aus der wässrigen Phase und Sauerstoff aus der Gasphase in die organische Phase übergehen.
- ... an der Phasengrenzfläche zwischen organischer und wässriger Phase, d.h. Sauerstoff muss an die Phasengrenzfläche gelangen.
- ... in der wässrigen Phase, d. h. BT muss aus der organischen Phase und Sauerstoff aus der Gasphase in die wässrige Phase übergehen.

Um zu bestimmen, welche Gegebenheit vorliegt, wurde eine Variation des Volumenverhältnisses $V_{\text{org}} / V_{\text{aq}}$ durchgeführt; die Ergebnisse sind in Abbildung 5.37 dargestellt.

Da je nach Flüssigkeitsstand im Reaktor die Beprobung beider Phasen möglich sein sollte, wurde für jedes Volumenverhältnis der Versuchsreihe in Abbildung 5.37 das Volumen der organischen bzw. wässrigen Phase angepasst (vgl. Probenahme in Abschnitt 4.1.1, Abb. 4.1). Dabei ist insbesondere für die Volumenverhältnisse 1:4 und 1:5 zu beachten, dass lediglich sechs bzw. fünf Proben gezogen werden konnten. Außerdem ist anzumerken, dass sich das Volumenverhältnis für den Versuch mit $V_{\text{org}} / V_{\text{aq}} = 1:5$ bei der Probenahme stärker verändert als für den Versuch mit $V_{\text{org}} / V_{\text{aq}} = 1:1$. Um die Vergleichbarkeit sicherzustellen, wurden für alle fünf Versuche die gleichen Konzentrationen an HPA-5 ($c_{\text{HPA-5}} = 2,3 \text{ mmol } L_{\text{aq}}^{-1}$) und Benzothiophen ($c_{\text{BT}} = 230 \text{ mmol } L_{\text{org}}^{-1}$) vorgelegt. Damit reduzierte sich das molare Substrat zu Katalysatorverhältnis von S / C = 100 für $V_{\text{org}} / V_{\text{aq}} = 1:1$ auf S / C = 20 für $V_{\text{org}} / V_{\text{aq}} = 1:5$.



Abbildung 5.37: Konzentrationsverlauf von Benzothiophen in der organischen Phase während der oxidativen Entschwefelung mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel für verschiedene Volumenverhältnisse $V_{\text{org}} / V_{\text{aq}}$ (A). Zugehörige Anfangsreaktionsraten in Bereich II, bezogen auf die Stoffmenge an HPA-5 und auf das Volumen der organischen ($r_{\text{II,org,HPA-5}}$) sowie der wässrigen Phase ($r_{\text{II,aq,HPA-5}}$). Reaktionsbedingungen: siehe Abschnitt 4.1.2.

Konzentration (c_S / c_C) konstant bei 100 bleibt. Die Reaktionsgeschwindigkeit homogen katalysierter Reaktionen ist abhängig von der Katalysatorkonzentration und vergleichbar mit dem Konzept der aktiven Zentren bei der heterogenen Katalyse [247, S. 136].

Die Einlaufzeit t_E verkürzt sich zunächst von 100 min auf 47 min, wenn das Volumenverhältnis von 1:1 auf 1:5 (= 0, 2) verändert wird (vgl. Abb. 5.37 (A)). Dies ist im Wesentlichen darauf zurückzuführen, dass ein vergleichbarer Entschwefelungsgrad (Umsatz) bei Erhöhung des Volumenverhältnisses später erreicht wird. $c_S / c_{S,0}$ beträgt für den Versuch mit einem Volumenverhältnis von 1:1 nach 330 min 0,65. Bei Verringerung des Volumenverhältnisses wird $c_S / c_{S,0} = 0,65$ ($X \approx 35\%$) bereits nach 150 min, 110 min, 90 min und 75 min für ein c_S / c_C -Verhältnis von 1:2, 1:3, 1:4 und 1:5 erreicht. Die Konzentration der Produkte steigt damit früher an. Das heißt, dass auch Oxalsäure zusammen mit den anderen Produkten zu einem früheren Zeitpunkt entsteht und den Katalysator reduziert, wodurch sich entsprechend die Einlaufzeit verkürzt (vgl. Abschnitt 5.3.2).

Für $V_{\text{org}} / V_{\text{aq}} = 1:5, 1:4$ und 1:3 wird zudem Bereich III (Deaktivierung des Katalysators) nicht oder gerade ($c_{\text{S}} / c_{\text{C}} = 1:3$) erreicht. Das ist auf die reduzierte Stoffmenge an BT für diese Versuche und die damit einhergehende geringere Konzentration an Produkten in der wässrigen Phase zurückzuführen. Eine ausführliche Diskussion zum Einfluss der Produkte wird im Abschnitt 5.5 vorgenommen. Eine direkte Folge der geringeren Produktkonzentrationen ist zudem, dass der pH-Wert für diese Versuche deutlich weniger sinkt als für Volumenverhältnisse von 1:2 oder 1:1. Der Katalysator ist daher entsprechend länger aktiv (siehe Abschnitte 5.3.1 und 5.3.6).

Die Anfangsreaktionsrate in Bereich II bezüglich der Stoffmenge an Katalysator sowie dem Volumen der organischen Phase, r_{II,org,HPA-5} (vgl. Gl. (4.14)), nimmt mit steigendem Volumenverhältnis V_{org} / V_{aq} ab (vgl. Abb. 5.37 (B)). Die Anfangsreaktionsrate in Bereich II bezüglich der Stoffmenge an Katalysator sowie dem Volumen der wässrigen Phase, $r_{II,aq,HPA-5}$ (vgl. Gl. (4.15)), bleibt hingegen konstant und zwar unabhängig von der Veränderung der Volumenverhältnisse. Daraus lässt sich schließen, dass die Reaktion nicht in der organischen Phase stattfindet, da ansonsten die Anfangsreaktionsrate (Bereich II) bezogen auf das organische Volumen konstant bleiben sollte. Dies kann folgendermaßen erklärt werden: Bei gegebener Reaktionstemperatur löst sich ein gewisser Anteil von BT in der wässrigen Phase, es stellt sich die Konzentration $c_{BT,aq}$ nach dem Nernstschen Verteilungsgesetz mit dem Verteilungskoeffizient $K_n(\vartheta)$ ein. Dieser ist temperaturabhängig und nur in gewissen Volumenverhältnissen der beteiligten organischen und wässrigen Phase gültig. Daher gilt, dass bei gleichen Reaktionsbedingungen in der vorliegenden Versuchsreihe auch der gleiche Verteilungskoeffizient zugrunde gelegt werden kann. Daraus folgt unmittelbar, dass die Konzentration an Benzothiophen in der wässrigen Phase für alle fünf Versuche identisch war. Aus diesem Grund müssen bei gleicher Katalysatorkonzentration und einer Reaktion in der wässrigen Phase die Anfangsreaktionsraten (Bereich II) bezogen auf die wässrige Phase gleich bleiben. Gegen die Reaktion in der organischen Phase spricht zudem, dass während des Versuchs im Rahmen der Nachweisgrenze der ICP-OES-Analyse kein Vanadium, Molybdän oder Phosphor und damit weder Hinweise auf Pervanadyl-/Vanadylionen noch auf HPAs in der organischen Phase gefunden werden konnte.

Da die Reaktion in der wässrigen Phase stattfindet und im weiteren Verlauf der Arbeit ein kinetisches Modell für die oxidative Entschwefelung entwickelt wird, musste über den Nernstschen Verteilungskoeffizienten K_n die Temperaturabhängigkeit für die Konzentration von BT in der wässrigen Phase ermittelt werden. $c_{BT,org}$ konnte zu jedem Reaktionszeitpunkt der ODS über den Antek Elemental Analyzer (Schwefel-Elementaranalyse, Anhang B.1.2) sehr exakt bestimmt werden. Anschließend wurde daraus mithilfe der Korrelation von $K_n(\vartheta)$ bei gegebener Reaktionstemperatur die Konzentration von BT in der wässrigen Phase ($c_{BT,aq}$) berechnet. Abbildung 5.38 zeigt die experimentell ermittelte Temperaturabhängigkeit von $K_n(\vartheta)$ für Benzothiophen in Wasser/2,2,4-Trimethylpentan (Isooktan) ohne Zugabe von HPA-5, die im nächsten Abschnitt für das kinetische Modell der ODS verwendet wurde. Es konnte zudem gezeigt werden, dass die Zugabe von HPA-5 ($c_{HPA-5} = 2,3 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$) keinen Einfluss auf



Abbildung 5.38: Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten $K_n(\vartheta)$ für Benzothiophen in Wasser/2,2,4-Trimethylpentan. Bedingungen: $c_{\text{BT,org}}(t = 0 \text{ min}) = 200 \text{ mmol } \text{L}_{\text{org}}^{-1}$, $V_{\text{org}} / V_{\text{aq}} = 1:3$, $p_{\text{N}_2} = 12 \text{ bar}$, Rührerdrehzahl $n = 500 \text{ min}^{-1}$, Durchführung siehe Abschnitt 4.2. Ein Großteil der Daten in dieser Abbildung wurden von Sabrina Hirmer, M.Sc. im Rahmen ihrer Teamprojektarbeit erhoben.

den Verteilungskoeffizienten hat.

Im untersuchten Temperaturbereich von 20 °C bis 130 °C zeigt sich im Rahmen der Messgenauigkeit ein linearer Verlauf für K_n . Der Verteilungskoeffizient $K_n(\vartheta)$ kann als Funktion der Temperatur mit Gl. (5.3) berechnet werden, wobei ϑ in °C angegeben wird:

$$K_{n}(\vartheta) = 1,15 \cdot 10^{-5} \,^{\circ}\text{C}^{-1} \cdot \vartheta + 2,59 \cdot 10^{-4} \tag{5.3}$$

Bei einer Temperatur von z. B. 80 °C beträgt K_n damit rund $1, 2 \cdot 10^{-3}$; d. h. der Anteil von Benzothiophen in der organischen Phase ist um den Faktor 1000 größer als in der wässrigen Phase. Die Gültigkeit des angegebenen Verteilungskoeffizienten wurde für Volumenverhältnisse $V_{\text{org}} / V_{\text{aq}}$ von 1:1 bis 1:8 überprüft.

5.4.2 Untersuchungen zum Einfluss des Stofftransports

Um zu gewährleisten, dass bei den Experimenten zur Ermittlung eines kinetischen Modells die intrinsische Kinetik gemessen wird, mussten Stofftransportlimitierungen von Benzothiophen und Sauerstoff beim Übergang aus der organischen Phase bzw. Gasphase in die wässrige Phase (vgl. Abb. 5.36) ausgeschlossen werden.

Die Rührerdrehzahl *n* stellt insbesondere im Hinblick auf den Stoffeintrag von Sauerstoff in die wässrige Reaktionsphase eine wichtige verfahrenstechnische Größe dar.

Außerdem wird durch die Drehzahl maßgeblich die Dispergierung der beiden Phasen und damit deren Austauschfläche A beeinflusst. Dadurch kann ein schneller Stoffübergang von BT in die wässrige Phase über die Flüssig-Flüssig-Phasengrenze erreicht werden. Der Stoffaustausch ist dabei der Grenzfläche A proportional [248, S. 419 ff.]. Da die Reaktion in der wässrigen Phase stattfindet, muss zudem sichergestellt sein, dass der Transport von Sauerstoff über die Gas-Flüssig-Phasengrenze sehr viel schneller ist als die eigentlichen Oxidationsreaktionen. Aus diesem Grund wurde zunächst der Einfluss der Rührerdrehzahl n auf die Reaktion untersucht. Diese Experimente ermöglichen es, den Einfluss des Stofftransports auf die untersuchte Reaktion zu beurteilen. Mit steigender Drehzahl erhöhen sich die Scherkräfte in unmittelbarer Umgebung der Rührerwelle bzw. des Rührerblattes, wodurch die Scherkräfte zwischen den Fluidelementen vergrößert werden. Als direkte Folge erhöht sich dadurch die Phasengrenzfläche und damit die Stoffaustauschfläche. Im kinetisch limitierten Bereich sind Einflüsse des Stofftransportes ausgeschlossen, die Reaktionsrate wird allein durch die Kinetik der Reaktion bestimmt, sodass in diesem Bereich eine Erhöhung der Rührerdrehzahl keinen Einfluss auf die Reaktionsrate hat.



Abbildung 5.39: Variation der Rührerdrehzahl *n* in der oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel bei Standardbedingungen (vgl. Abschnitt 4.1.2) (A) sowie die zugehörigen Anfangsreaktionsraten (Bereich II) bezogen auf die Stoffmenge von HPA-5 sowie das Volumen der organischen und wässrigen Phase (B).

Zur Ermittlung des äußeren Stofftransports wurde die Rührerdrehzahl *n* des Standardversuchs von $n = 1000 \text{ min}^{-1}$ auf $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ erhöht; Abbildung 5.39 (A) zeigt die normierten Konzentrationsverläufe $c_S / c_{S,0}$, (B) die entsprechenden Anfangsreaktionsraten (Bereich II) bezogen auf die Stoffmenge von HPA-5 sowie das Volumen der organischen bzw. wässrigen Phase.

Die Anfangsreaktionsraten in Bereich II bezüglich beider Phasen bleiben von der Rührerdrehzahlerhöhung von $n = 1000 \text{ min}^{-1}$ auf $n = 1500 \text{ min}^{-1}$ unbeeinflusst (Abb. 5.39 (B)); sowohl $r_{\text{II,org,HPA-5}}$ (130 mmol L_{org}^{-1} h⁻¹ mmol_{\text{HPA-5}}^{-1}) als auch $r_{\text{II,aq,HPA-5}}$ (65 mmol L_{aq}^{-1} h⁻¹ mmol_{\text{HPA-5}}^{-1}) ist für beide Drehzahlen je identisch. Eine Limitierung hinsichtlich des Stoffeintrages von Benzothiophen sowie von Sauerstoff in die wässrige Phase kann somit ausgeschlossen werden.

In der hier untersuchten ODS-Reaktion muss Sauerstoff aktiv in die Flüssigphase eingetragen werden. Für Reaktionen, bei denen ein aktiver Gaseintrag in eine der beiden Reaktionsphasen erfolgen muss, lässt sich allerdings die Reaktionsgeschwindigkeit für schnelllaufende Rührer für Reynoldszahlen größer 5000 meist nicht mehr weiter steigern [249, S. 102]. Die Reynoldszahl für den Standardversuch (Abb. 5.7) liegt bei über 50000 (vgl. Anhang B.2.5) und damit weit darüber. Daher wurde für die weiteren Versuche die Rührerdrehzahl von $n = 1000 \text{ min}^{-1}$ verwendet unter der berechtigten Annahme, dass dabei ein ausreichender Sauerstoffeintrag in die wässrige Phase gewährleistet wurde.

Die Variation der Reaktionstemperatur *T* gibt ebenfalls wichtige Hinweise darüber, ob eine Reaktion stofftransportlimitiert ist oder nicht. Aus diesem Grund wurde bei Standardbedingungen (vgl. Abschnitt 4.1.2) die Reaktionstemperatur im Bereich von 90 °C bis 130 °C bei ansonsten gleichen Bedingungen variiert und als Arrhenius-Diagramm in Abbildung 5.40 aufgetragen.

Da der Sauerstoff-Partialdruck in Bereich II des Reaktionsverlaufs (maximale Reaktionsrate, vgl. Abb. 5.7 bzw. Abb. 5.10) ebenso wie die Konzentration des Katalysators nahezu konstant war, wurde für die Bestimmung der Anfangsreaktionsrate eine Reaktion pseudo-erster Ordnung bezüglich Benzothiophen angenommen. Unter Verwendung des temperaturabhängigen Verteilungskoeffizienten bzw. der Beziehung $K_n(\vartheta) \cdot c_{BT,org} = c_{BT,aq}$ folgt damit für die Reaktionsrate in der wässrigen Phase:

$$r_{\mathrm{II,aq}} = k' \cdot K_{\mathrm{n}}\left(\vartheta\right) \cdot c_{\mathrm{BT,org}} = k' \cdot c_{\mathrm{BT,aq}}$$
(5.4)

Hierin ist k' die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Reaktion pseudo-erster Ordnung. Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur *T* kann über die Temperaturabhängigkeit von k' über das Arrhenius-Gesetz ermittelt werden [248, S. 159].

$$\ln\left(k'\right) = \ln\left(k'_{0}\right) - \frac{E_{\mathrm{A}}}{R} \cdot \frac{1}{T}$$
(5.5)

$$y = t + m \cdot x \tag{5.6}$$



Abbildung 5.40: Arrhenius-Diagramm der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k' für eine Reaktion pseudo-erster Ordnung (Gl. (5.5)) bei Reaktionstemperaturen von 90 °C bis 130 °C mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel bei Standardbedingungen (vgl. Abschnitt 4.1.2) unter Verwendung des experimentell ermittelten Verteilungskoeffizienten $K_n(\vartheta)$ (vgl. Gl. (5.3) und Abb. 5.38).

Hierin ist k'_0 der Stoßfaktor für die Reaktion pseudo-erster Ordnung, auch als Häufigkeitsfaktor bezeichnet und E_A die Aktivierungsenergie der Reaktion. Durch Auftragung der logarithmischen Geschwindigkeitskonstante für eine Reaktion pseudo-erster Ordnung (ln (k')) über der reziproken Temperatur T^{-1} lässt sich aus der Steigung mder Geradengleichung $-\frac{E_A}{R}$ und aus dem y-Achsenabschnitt t schließlich k'_0 ermitteln (vgl. Gl. (5.5) und (5.6)).

Im untersuchten Temperaturbereich hängt $\ln (k')$ linear von T^{-1} ab, woraus gefolgert werden kann, dass in diesem Temperaturbereich keine Stofftransportlimitierung auftritt, da die Funktion ansonsten ein Abflachen (bei höheren Temperaturen) im Arrhenius-Diagramm zeigen würde (vgl. [28, S. 242]). Die Aktivierungsenergie der oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen mit HPA-5 und Sauerstoff wurde zu 90 kJ mol⁻¹ bestimmt. E_A ist damit deutlich größer als für EODS-Prozesse mit H₂O₂. Rezvani *et al.* [250] ermittelten eine Aktivierungsenergie von 52 kJ mol⁻¹ für die zweiphasige Oxidation von Benzothiophen mit einer Wasserstoffperoxid/Peroxyessigsäure-Mischung als Oxidationsmittel und einem neuartigen Nanokatalysator. Die Autoren synthetisierten diesen aus einem "Sandwich"-Polyoxometallat (Fe₂W₁₈Fe₄), Nickeloxid (NiO) und Chitosan. Rezvani oxidierte die Schwefelverbindungen (neben BT auch Thiophen und DBT) zu den entsprechenden Sulfonen. Daher muss beim Vergleich mit der in dieser Arbeit ermittelten Aktivierungsenergie beachtet werden, dass der organisch gebundene Schwefel aus Benzothiophen u.a. in wasserlösliche Säuren umgesetzt wurde und somit eine Vielzahl von Oxidationsreaktionen parallel ablaufen. Darüber hinaus hat O₂ im Vergleich zu H₂O₂ ein niedrigeres Oxidationspotential. Das Standardpotential E_0 (in V gegen die Standard-Wasserstofffelektrode) liegt für Wasserstoffperoxid bei 1,78 V, für Sauerstoff nur bei 1,23 V. Zudem weist Sauerstoff die höhere Aktivierungsbarriere auf, hat aber im Gegenzug den größeren Anteil an aktivem Sauerstoff (100 %) gegenüber wässriger Wasserstoffperoxid-Lösung mit 14,1 % (bei $w_{H_2O_2} = 30$ Vol.-%) [109].

Eine Erweiterung der Messreihe hin zu Temperaturen größer 130 °C (um nachzuweisen, ab welcher Temperatur eine Stofftransportlimitierung einsetzt) war aus sicherheitstechnischen Aspekten nicht möglich, da der Dampfdruck von Isooktan mit der Temperatur ebenfalls steigt (vgl. Anhang B.2.3) und sich die Gasphase (Sauerstoff, Wasser- und Isooktandampf) für höhere Temperaturen im Explosionsbereich befindet.

5.4.3 Beschreibung über einen formalkinetischen Potenzansatz

Zur Beschreibung chemischer Reaktionen wird vielfach und mit meist ausreichender Genauigkeit ein formalkinetischer Potenzansatz herangezogen. In diesen Ansatz gehen die Konzentrationen der Edukte mit experimentell ermittelten Reaktionsordnungen ein. Auch für diese Arbeit wurde ein Potenzansatz gewählt. Da die Reaktion nicht stofftransportlimitiert ist, kann mithilfe eines einfachen Potenzansatzes die Anfangsreaktionsrate für Bereich II bezogen auf die wässrige Reaktionsphase, $r_{II,aq}$ in mmol L_{aq}^{-1} h⁻¹, für die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen mit HPA-5 und Sauerstoff modelliert werden. Zu beachten ist dabei, dass formal die Konzentration von Sauerstoff in der wässrigen Phase ($c_{O_{2},aq}$) in die Gleichung eingehen muss. Da diese Konzentration mit dem Henry-Koeffizienten ausgedrückt werden kann (vgl. Gl. (B.11) in Anhang B.1.2), wird stattdessen direkt der Sauerstoff-Partialdruck verwendet, um die Anzahl an Parametern in Gl. (5.7) geringer zu halten. Diese Annahme erscheint gerechtfertigt, da die Versuche zur Ermittlung der Parameter von Gl. (5.7) für alle Versuche bei 120 °C durchgeführt wurden. Zudem waren für die komplexe Zusammensetzung der wässrigen Phase (verschiedene anorganische und organische Säuren) keine Henry-Koeffizienten für Sauerstoff verfügbar, sodass eine Berechnung der Sauerstoffkonzentration überdies ungerechtfertigt erscheint und nur eine näherungsweise Abschätzung über den Henry-Koeffizienten für Sauerstoff in Wasser zugrunde gelegt werden könnte. In den in Gl. (5.7) dargestellten Potenzansatz gehen alle relevanten Größen ein:

$$r_{\mathrm{II,aq}} = k_0 \cdot \mathrm{e}^{-\frac{E_{\mathrm{A}}}{R \cdot T}} \cdot K_{\mathrm{n}}\left(\vartheta\right) \cdot c_{\mathrm{BT,org}}^l \cdot c_{\mathrm{HPA-5}}^m \cdot p_{\mathrm{O}_2}^q$$
(5.7)

In Gl. (5.7) stehen *l*, *m* und *q* für die Reaktionsordnungen bezüglich Benzothiophen, HPA-5 und O₂, wobei für *c*_{HPA-5} die aus der eingewogenen Masse von HPA-5 berechnete Konzentration verwendet wurde, da eine Bestimmung der Konzentration der tatsächlich wirksamen Katalysatorspezies nicht möglich war (vgl. Abschnitt 5.3.3). Da die Reaktion in der wässrigen Phase stattfindet (vgl. Abschnitt 5.4.1) wurde konsequenterweise mit der Konzentration von BT in der wässrigen modelliert: $K_n(\vartheta) \cdot c_{BT,org}$ entspricht der Konzentration an BT in der wässrigen Phase ($c_{BT,aq}$ in mmol L_{aq}^{-1} ; vgl. vorheriger Abschnitt, Gl. (5.4)); k_0 ist der Stoßfaktor. Die Reaktionsordnungen in Bezug auf die jeweilige Komponenten (BT, HPA-5, O₂) wurden bestimmt, indem die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit als Funktion der jeweiligen Komponenten ermittelt wurde; alle anderen Reaktionsvariablen blieben dabei konstant. Hierzu wird Gl. (5.7) entsprechend umgeformt und logarithmiert:

$$\ln\left(r_{\mathrm{II,aq}}\right) = \ln\left(k_{\mathrm{BT}}\right) + l \cdot \ln\left(K_{\mathrm{n}}\left(\vartheta\right) \cdot c_{\mathrm{BT,org}}\right), \qquad \text{Abb. 5.41 (A)}$$
(5.8)

$$\ln(r_{\rm II,aq}) = \ln(k_{\rm HPA-5}) + m \cdot \ln(c_{\rm HPA-5}), \qquad \text{Abb. 5.42} \qquad (5.9)$$

$$\ln(r_{\rm II,aq}) = \ln(k_{\rm O_2}) + q \cdot \ln(p_{\rm O_2}), \qquad \text{Abb. 5.41 (B)} \qquad (5.10)$$



Abbildung 5.41: (A) Ermittlung der Reaktionsordnung hinsichtlich Benzothiophen (vgl. Gl. (5.8)). Bedingungen: $c_{\text{BT,org}} = 0,42 \text{ mmol } \text{L}_{\text{org}}^{-1}$ bis 440 mmol $\text{L}_{\text{org}}^{-1}$ bei Standardbedingungen (Abschnitt 4.1.2). (B) Ermittlung der Reaktionsordnung hinsichtlich Sauerstoff (vgl. Gl. (5.10)). Bedingungen: $p_{\text{O}_2} = 2,9$ bar bis 37,1 bar bei Standardbedingungen (Abschnitt 4.1.2).

In den Ausdrücken ln (k_{BT}), ln (k_{HPA-5}) sowie ln (k_{O_2}) steckt der Stoßfaktor k_0 , die Temperaturabhängigkeit der Reaktion (exponentieller Faktor) sowie die beiden anderen konstanten Konzentrationen bzw. der O₂-Partialdruck. Abbildung 5.41 (A) zeigt die Auftragung von ln ($r_{II,aq}$) über ln ($K_n(\vartheta) \cdot c_{BT,org}$), Abbildung 5.41 (B) die Auftragung von ln ($r_{II,aq}$) über ln (p_{O_2}). Nach Gl. (5.8) bzw. Gl. (5.10) lassen sich die Reaktionsordnungen bezüglich BT und O₂ aus der Steigung *m* der linearen Auftragung (vgl. mit Gl. (5.6)) ermitteln.

Die Reaktionsordnung für Benzothiophen beträgt l = 1, 2 und für Sauerstoff q = 0, 6. Da die Anfangsreaktionsraten um ± 20 % schwanken, wurde die Reaktionsordnung für BT auf 1 sowie für O₂ auf 0,5 gesetzt. Für Reaktionsordnungen einfacher Reaktionen werden üblicherweise ganze Zahlen ermittelt. Reaktionsordnung und Molekularität, also die Anzahl der beteiligten Edukte einer Reaktion, stimmen dabei häufig überein. Für komplexe Reaktionen ist dies nicht mehr der Fall, da die Umsetzung eines Eduktes - wie in dieser Arbeit Benzothiophen - nicht in einer einzelnen Reaktion abläuft, sondern in mehreren, hintereinander geschalteten Reaktionen und unter Bildung mehrerer Produkte. Die ermittelte Reaktionsrate stellt letztlich die Gesamtreaktionsrate dar [251, S. 168] und ist Teil der Menge der reellen Zahlen \mathbb{R} . Es erscheint bei der Messgenauigkeit daher als angemessen, die Reaktionsordnungen für Benzothiophen und HPA-5 in entsprechender Weise zu runden.

Abbildung 5.42 zeigt die Auftragung von $\ln(r)$ über $c_{\text{HPA-5}}$ zur Ermittlung der Reaktionsordnung für HPA-5.



Abbildung 5.42: Ermittlung der Reaktionsordnung hinsichtlich HPA-5 (vgl. Gl. (5.9)). Bedingungen: $c_{\text{HPA-5}} = 1,13 \text{ mmol } \text{L}_{\text{aq}}^{-1}$ bis 6,97 mmol $\text{L}_{\text{aq}}^{-1}$ bei Standardbedingungen (Abschnitt 4.1.2).

Aus der Steigung der Auftragung folgt eine Ordnung bezüglich des Katalysators von

m = 0, 6, die aufgrund der Schwankung der Anfangsreaktionsraten (s. o.) auf 0,5 gesetzt wurde. Die Reaktionsordnungen können damit erklärt werden, dass zwei Substratmoleküle von einem Molekül Sauerstoff und einem Molekül HPA-5 oxidiert werden. Dies steht im Einklang mit der rein nach formalen Gesichtspunkten aufgestellten Gesamtreaktionsgleichung (vgl. Reaktionsgl. (R 5.5)) für den Katalysezyklus der Oxidation eines Substrats (z. B. BT) mit HPA-5 und Sauerstoff. Die Produkte wandern in die wässrige Phase; HPA-5 wird während des Katalysezyklus einmal reduziert und oxidiert, wobei pro Mol Katalysator zwei Mol Vanadium notwendig sind (vgl. Abschnitt 5.3.2). Aus der Gesamtgleichung folgt, dass pro Mol Substrat ein Mol Sauerstoff (O₂) notwendig ist.

Die ermittelten Parameter von Gl. (5.7) sind in Tabelle 5.10 zusammengefasst.

Tabelle 5.10: Ermittelte Werte der Parameter eines einfachen Potenzansatzes zur Modellierung der oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel (vgl. Gl. (5.7)). Hierbei bezeichnet k'_0 den Stoßfaktor für die Reaktion pseudo-erster Ordnung und k_0 den Stoßfaktor für den Potenzansatz.

Parameter	ermittelter Wert	ermittelt über
Aktivierungsenergie E_A	90 kJ mol ⁻¹	Gl. (5.4)
Stoßfaktor k'_0	$5,11 \cdot 10^{13} \mathrm{h}^{-1}$	Gl. (5.5)
Stoßfaktor k_0	$1,10 \cdot 10^{13} (\text{mmol}_{\text{HPA-5}} L_{aq}^{-1})^{-0.5} \text{bar}^{-0.5} h^{-1}$	Gl. (5.7)
Reaktionsordnung	1	Gl. (5.8)
für BT (<i>l</i>)	1	
Reaktionsordnung		Gl. (5.10)
für O ₂ (<i>m</i>)	0,5	
Reaktionsordnung		Gl. (5.9)
für HPA-5 (q)	0,5	

Mithilfe dieser Parameter sowie Gl. (5.7) kann im nächsten Schritt die Anfangsreaktionsrate für die Konzentrationsvariationen bzw. die Sauerstoff-Partialdruckvariation modelliert werden. Um die Güte der Modellierung zu überprüfen, wurden die mit dem Modell ermittelten Reaktionsraten $r_{mod.}$ mit den experimentell ermittelten Anfangsreaktionsraten $r_{gem.}$ (aus Bereich II, vgl. Abb. 5.7) verglichen.

Für beinahe alle Variationen kann der Potenzansatz die Anfangsreaktionsraten zufriedenstellend modellieren. Ersichtlich wird dies daran, dass die Abweichung im Paritätsdiagramm innerhalb einer Abweichung von $\pm 20\%$ liegt.

Um technische Reaktoren betreiben zu können, ist es zuträglich, wenn der Verlauf einer Reaktion über den gesamten Umsatzbereich modelliert werden kann. Aus diesem Grund wird nachfolgend der Umsatz für die Variation der BT-Konzentration, der HPA-5-Konzentration sowie des Sauerstoff-Partialdrucks modelliert. Im Rahmen der



gemessene Reaktionsrate $r_{II,aq}$ in mmol $\cdot (L_{aq} \cdot h)^{-1}$

Abbildung 5.43: Paritätsdiagramm für die Modellierung der Anfangsreaktionsraten in Bereich II für die Variationen der Temperatur *T*, der HPA-5-Konzentration $c_{\text{HPA-5}}$, des Sauerstoff-Partialdrucks p_{O_2} sowie der Benzothiophen-Konzentration c_{BT} , Bedingungen siehe Abbildungen 5.40 bis 5.42.

Umsatzmodellierung wurde die Einlaufphase (Bereich I, vgl. Abb. 5.7) vernachlässigt, da sonst die Messwerte um die Einlaufzeit t_E verschoben wären und dies die Güte der Modellierung unnötig verschlechtert hätte.

Mit der Korrelation für den Verteilungskoeffizienten $K_n(\vartheta)$ (vgl. Gl. (5.3)) konnte die Konzentration von Benzothiophen in der wässrigen Phase bei bekannter Reaktionstemperatur *T* mit folgender Gleichung berechnet werden.

$$c_{\text{BT,aq,mod.}}(t+dt) = \frac{n(t+dt)}{V_{\text{aq}}} \cdot K_{\text{n}}(\vartheta)$$

$$= \frac{n(t+dt)}{V_{\text{aq}}} \cdot \left(1,15 \cdot 10^{-5\circ} \text{C}^{-1} \cdot \vartheta + 2,59 \cdot 10^{-4}\right)$$
(5.11)

Abbildung 5.44 zeigt zunächst die Modellierung für den Umsatz des Standardversuchs und stellt diese den Variationen der BT-Konzentration (vgl. Abb. 5.41 (A)) gegenüber. Die Berechnung des Umsatzes erfolgte nach Gl. (4.21), wie in Abschnitt 4.1.3.4 beschrieben.

Es zeigt sich, dass das formalkinetische Modell (Gl. (4.21) und (5.7)) die Umsätze während der ersten 150 min bis 180 min zufriedenstellend wiedergeben kann (vgl. Abb. 5.44 (B)). Dies entspricht gerade dem Bereich II der Reaktion (vgl. Abb. 5.7), in welchem nach einer kurzen Einlaufzeit (in Abb. 5.44 nicht dargestellt) die größte Reaktionsrate gemessen wird. Nach 180 min Reaktionszeit weicht das Modell zunehmend



Abbildung 5.44: (A) Modellierung des Umsatzes X_{BT} als Funktion der Zeit *t* für die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel ($c_{BT,0} = 0,3766 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ und Standardbedingungen, vgl. Abschnitt 4.1.2) und Vergleich mit der Versuchsreihe zur Variation von $c_{BT,0}$ in der wässrigen Phase mit $c_{BT,0} = 0,0036 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ bis $0,6827 \text{ mmol } L_{aq'}^{-1}$ (B) zeigt einen Ausschnitt mit vergrößerter Ordinate, Bedingungen siehe Abschnitt 4.1.2.

ab: nach 300 min liegt der gemessene Umsatz zwischen 38 % und 65 %, das Modell sagt hier einen Umsatz von 78 % voraus und überschätzt damit die tatsächlichen Umsätze deutlich. Nach 930 min ermittelt das Modell einen Umsatz größer 99 %, während sich die realen Umsätze bei etwa 75 % einpendeln und nur mehr langsam steigen. In einem Langzeitversuch betrug der Umsatz von Benzothiophen nach 70 h Reaktionszeit gerade 85 % (73 % nach 22 h) und blieb damit weit hinter dem Modell zurück.

Die Umsatzverläufe für BT sollten - abgesehen von kleinen Abweichungen aufgrund von unterschiedlichen Sauerstoff-Partialdrücken und Katalysatorkonzentrationen sowie Reaktionstemperaturen zu Beginn der Reaktion - nahezu identisch sein, da die Reaktionsordnung 1 beträgt. Aus diesem Grund ist in Abbildung 5.44 nur der modellierte Umsatz für eine Startkonzentration von Benzothiophen ($c_{BT,0} = 0,3766 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ und Standardbedingungen, vgl. Abschnitt 4.1.2) dargestellt. Darüber hinaus ist mit einer leichten Abweichung der experimentellen Umsatzverläufe vom modellierten Verlauf zu rechnen, da die Reaktionsordnung nicht 1, sondern experimentell ermittelt, 1,2 beträgt (vgl. Abb. 5.41 (A)). Tatsächlich sind die Umsatzverläufe in Abbildung 5.44 (A) für die BT-Konzentration von $c_{BT,0} = 0,3766 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ (das entspricht einem Massenanteil an Schwefel von $w_{S,0} \approx 11\,000\,\text{ppmw}$) und 0,0036 mmol L_{aq}^{-1} ($w_{S,0} \approx 100\,\text{ppmw}$) vergleichbar, wenngleich der Umsatz für die Reaktion mit einem Massenanteil von

100 ppmw zunächst etwas zu gering ausfällt. Dies ist mit der geringen Konzentration von BT und der damit verbundenen reduzierten Katalysatoraktivität verbunden. Der Versuch für die BT-Startkonzentration von $c_{BT,0} = 0,6827 \,\text{mmol}\,\text{L}_{aq}^{-1}$ wurde nach 180 min abgebrochen, sodass hier keine Aussage zur Übereinstimmung mit dem Modell für Reaktionszeiten größer 180 min möglich ist. Ungewöhnlich erscheint jedoch zunächst, dass der Umsatzverlauf für $c_{\text{BT},0} = 0.0610 \,\text{mmol}\,\text{L}_{\text{aq}}^{-1}$ ($w_{\text{S},0} \approx 2000 \,\text{ppmw}$) ab einer Reaktionszeit von etwa 180 min deutlich hinter den anderen Versuchen zurückbleibt und nach 1320 min lediglich einen Umsatz von 55% aufweist. Grund für diese Abweichung ist, dass diesem Versuch im Gegensatz zum Versuch mit einer Startkonzentration von $0,0036 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ keine Oxalsäure zur Reduktion des Katalysators zugegeben wurde und die Konzentration an BT nicht ausreicht, um die Reaktionsrate durch die beim Versuch entstehende Oxalsäure autokatalytisch aufrecht zu halten. Das hat zur Folge, dass sich zu wenig reduzierter Katalysator in der Reaktionslösung befindet (vgl. Abschnitt 5.3.2). Während eine Zugabe von Oxalsäure zum Standardversuch ($c_{BT,0} = 0,3766 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$) nicht notwendig ist, da Oxalsäure in ausreichender Menge entsteht, wurde dem Versuch mit der niedrigsten Konzentration ($c_{BT,0} = 0,0036 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$) operando Oxalsäure hinzugegeben (vgl. hierzu auch Abschnitt 5.3.8). Bei Standardbedingungen (vgl. Abschnitt 4.1.2) liegt der maximal erreichbare Anteil an Vanadylionen bei $x_{VO^{2+}} = 30$ %. Daher können konsequenterweise vergleichbare Anfangsreaktionsraten (Bereich II), unabhängig der Startkonzentration an BT (Reaktion 1. Ordnung), erreicht werden.

Abbildung 5.45 zeigt die Modellierung für die Umsätze bei Variation des Sauerstoff-Partialdrucks und stellt diese den experimentell bestimmten Umsätzen gegenüber. Wie im Fall von BT zeigt sich, dass die modellierten Umsätze bis zu einem Zeitpunkt von etwa 180 min mit den experimentellen Daten in Einklang stehen (vgl. Abb. 5.45 (B)). Für einen Sauerstoff-Partialdruck von 2,9 bar behält das Modell jedoch bis zu einer Reaktionszeit von 420 min deutlich länger Gültigkeit. Ab einer Reaktionszeit von 180 min (420 min für $p_{O_2} = 2,9$ bar) überschätzt das Modell die erreichten Umsätze bei Weitem. Da die Reaktionsordnung hinsichtlich des Sauerstoff-Partialdrucks 0,5 ist, hat eine Erhöhung von p_{O_2} für kleine Partialdrücke einen größeren Einfluss auf die Reaktionsrate (vgl. Gl. (5.7)) und damit den Umsatz als für größere Partialdrücke: Erhöht man den Partialdruck von $p_{O_2} = 2,9$ bar auf $p_{O_2} = 7,0$ bar, so erhöht sich der Umsatz nach 300 min von $X_{2,9 \text{ bar}} (300 \text{ min}) = 0,42 \text{ auf } X_{7,0 \text{ bar}} (300 \text{ min}) = 0,58$, während er sich nach der gleichen Reaktionszeit bei einer Steigerung von $p_{O_2} = 17,7$ bar auf $p_{O_2} =$ 26,9 bar um lediglich 3 % ($X_{17,7 \text{ bar}}$ (300 min) = 0,78 auf $X_{26,9 \text{ bar}}$ (300 min) = 0,81) erhöht. Daher erscheint die Wahl eines Partialdrucks von ca. 17,5 bar als Standardbedingung als sinnvoll, da eine weitere Druckerhöhung nur marginale Umsatzsteigerungen hervorruft. Gleichzeitig würde bei zu hohen O2-Partialdrücken die Reaktorsicherheit gefährdet, da sich aufgrund des Dampfdruckes von Isooktan und den sich



Abbildung 5.45: (A) Modellierung des Umsatzes X_{BT} als Funktion der Zeit *t* für die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel und Vergleich mit der Versuchsreihe zur Variation des Sauerstoff-Partialdrucks mit $p_{O_2} = 2,9$ bar bis 26,9 bar, (B) zeigt einen Ausschnitt mit vergrößerter Ordinate, Bedingungen siehe Abschnitt 4.1.2.

daraus ändernden Volumenprozentanteilen in der Gasphase das System den Explosionsgrenzen nähern bzw. diese irgendwann überschreiten würde. Die Umsatzverläufe für Partialdrücke größer 2,9 bar sind entgegen der Modellvorstellung (vgl. Abb. 5.45 (A)) nahezu identisch. Zumindest beeinflusst ein hoher Sauerstoff-Partialdruck die Reaktion nicht negativ; eine Deaktivierung würde nach den Erkenntnissen von Abschnitt 5.3.7 zunächst nicht überraschen. Zu hohe Partialdrücke überoxidieren den Katalysator und reduzieren damit seine Aktivität, wie dies in Bereich I zu beobachten ist (vgl. Abschnitt 5.3.7). Hat der Versuch erst einmal die Einlaufzeit durchlaufen, wird dieser Effekt durch die hohe Konzentration an Benzothiophen im Standardversuch wieder ausgeglichen. Interessant ist indes, dass, obwohl Sauerstoff für die Oxidation der Schwefelverbindung notwendig ist, der Umsatzverlauf für den Sauerstoff-Partialdruck von 2,9 bar deutlich länger dem modellierten Umsatzverlauf folgt, da in diesem Versuch erst deutlich später kritische Produktkonzentrationen erreicht werden. Die Deaktivierung erfolgt damit für den Standardversuch immer bei gleichen Umsätzen ($X_{BT} = 50\%$ bis 60%) bzw. Produktkonzentrationen. Dies kann als Anhaltspunkt dafür gesehen werden, dass in der Tat die Akkumulation von Reaktionsprodukten in der wässrigen Phase für den Aktivitätsverlust des Katalysators in Bereich III verantwortlich zu machen ist.

Die Modellierung für die Umsätze bei Variation der HPA-5-Konzentration ist in Abbildung 5.46 den experimentell bestimmten Umsätzen gegenübergestellt.



Abbildung 5.46: (A) Modellierung des Umsatzes X_{BT} als Funktion der Zeit *t* für die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel und Vergleich mit der Versuchsreihe zur Variation der HPA-5-Konzentration mit $c_{HPA-5} = 1,19 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ bis 6,97 mmol L_{aq}^{-1} , (B) zeigt einen Ausschnitt mit vergrößerter Ordinate, Bedingungen siehe Abschnitt 4.1.2.

Es zeigt sich ein ähnliches Bild wie für die Variation der Konzentration von Benzothiophen (Abb. 5.44) und Sauerstoff (Abb. 5.45) bereits beschrieben. Bis zu einem Zeitpunkt von etwa 150 min wird der Umsatzverlauf durch das Modell (Gl. (5.7)) hinreichend genau wiedergegeben (Abb. 5.46 (B)). Für die Konzentration von $c_{HPA-5} = 1,19 \text{ mmol } L_{ad}^{-1}$ weicht der modellierte Umsatz erst ab etwa 210 min vom gemessenen Umsatz ab. Analog zur Partialdruckvariation zeigen die experimentellen Umsatzverläufe für HPA-5-Konzentrationen zwischen 2,44 mmol L_{aq}^{-1} und 6,97 mmol L_{aq}^{-1} zu gleichen Zeiten beinahe identische Umsätze; dieses Verhalten ist aufgrund der Reaktionsordnung eigentlich nicht zu erwarten und kann mit den gerundeten Reaktionsordnungen (s. o.) erklärt werden. Allgemein lässt sich festhalten, dass das Modell Umsätze bis ca. 50 % recht gut modelliert und es erst danach zu Abweichungen kommt. Dies ist auch für die Variation der BT-Konzentration sowie des Partialdrucks erkennbar (vgl. Abb. 5.44 und 5.45), sodass unabhängig von der Versuchsreihe davon ausgegangen werden muss, dass der Aktivitätsverlust auf die Produkte, die in der wässrigen Phase akkumulieren, bzw. ihren Einfluss auf den Katalysator zurückzuführen ist. Es gilt daher gleichsam für die Versuchsreihe der Katalysatorkonzentration, dass eine Erhöhung der HPA-5-Konzentration nur bis zu einem gewissen Punkt sinnvoll erscheint. Anzumerken bleibt jedoch, dass mit steigender Katalysatorkonzentration die Einlaufzeit $t_{\rm E}$ abnimmt, da der pH-Wert der Lösung entsprechend weiter fällt und damit die Dissoziation des Ka-
talysators begünstigt wird (vgl. Abschnitt 5.3.3). Der pH-Wert beträgt 2,31, 2,08, 2,02 bzw. 1,78 für HPA-5-Konzentrationen von 1,19 mmol L_{aq}^{-1} ($t_E = 135$ min), 2,44 mmol L_{aq}^{-1} ($t_E = 51$ min), 4,53 mmol L_{aq}^{-1} ($t_E = 41$ min) bzw. 6,97 mmol L_{aq}^{-1} ($t_E = 26$ min).

Abschließend zeigt Abbildung 5.47 das Paritätsdiagramm für die Modellierung der Umsätze im Vergleich zu den experimentell ermittelten Umsätzen. Die aus den Abbildungen 5.44 bis 5.46 ersichtlichen und dort bereits diskutierten Abweichungen für Umsätze größer 50% äußern sich durch eine Abweichung von der Diagonalen bzw. der ± 20 %-Linie im Paritätsdiagramm. Insgesamt bleibt jedoch festzuhalten, dass der einfache Potenzansatz sehr gut geeignet ist, um die Reaktionsraten bzw. Umsätze in Bereich II (vgl. Abb. 5.7) zu modellieren. Die Abweichung des Modells von den experimentellen Daten wird dabei maßgeblich von der Akkumulation der Produkte in der wässrigen Phase bestimmt.



Abbildung 5.47: Paritätsdiagramm für die Modellierung des Umsatzes X_{BT} als Funktion der Zeit *t* für die Variationen der Temperatur *T*, der HPA-5-Konzentration $c_{\text{HPA-5}}$, des Sauerstoff-Partialdrucks p_{O_2} sowie der Benzothiophen-Konzentration c_{BT} , Bedingungen siehe Abbildungen 5.40 und 5.44 bis 5.46 sowie Abschnitt 4.1.2.

5.5 Einfluss der Produkte auf die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen in Isooktan mit HPA-5 und Sauerstoff

Die Reaktionsrate bricht in Bereich III der Reaktion (vgl. Abbildung 5.7) ein. Die Ergebnisse aus Abschnitt 5.4.3 legen nahe, dass der Aktivitätsverlust des Katalysators auf die Akkumulation der Produkte in der wässrigen Phase zurückzuführen ist, da der Umsatz der Reaktion unabhängig von der Konzentration der Edukte ab etwa 50 % bis 60 % (Standardversuch) einbricht. Wie in Abschnitt 5.3.1 gezeigt wurde, hat auch der pH-Wert einen Einfluss auf die oxidative Entschwefelung. Da während der Reaktion anorganische und organische Säuren entstehen, sind der pH-Wert und die Akkumulation der Produkte ursächlich miteinander verknüpft. Oxalsäure andererseits hat als Nebenprodukt einen positiven Einfluss auf die Reaktion (vgl. Abschnitt 5.3.2), sodass in den folgenden Kapiteln der Einfluss der Produkte Essigsäure (Abschnitt 5.5.1), Ameisensäure (Abschnitt 5.5.2) sowie Sulfoessig- und 2-Sulfobenzoesäure (Abschnitt 5.5.3) auf die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen untersucht wird. Anschließend wird die erneute Verwendung der wässrigen Phase in der ODS untersucht (Abschnitt 5.5.4). Das Kapitel schließt mit Bemerkungen über den Einfluss der Produkte und leitet daraus Empfehlungen für den technischen Einsatz des untersuchten Katalysatorsystems ab (Abschnitt 5.5.5). Ein Teil der Messungen in diesem Kapitel wurden von Magdalena Wandinger, M.Sc. im Rahmen ihrer Masterarbeit durchgeführt.

5.5.1 Einfluss von Essigsäure

Abbildung 5.48 zeigt den Einfluss von Essigsäure auf die Reaktion. Hierzu wurde der wässrigen Phase zu Beginn Essigsäure in verschiedenen Konzentrationen zugegeben ($c_{ES,0}$) und anschließend die ODS bei Standardbedingungen durchgeführt. Um die Konzentrationsverläufe besser vergleichen zu können, wurden diese auf den Anfangsschwefelgehalt normiert ($c_{\rm S}$ / $c_{\rm S,0}$) und die Anfangsreaktionsraten in Bereich II auf das Volumen der wässrigen Phase sowie die Stoffmenge an HPA-5 ($r_{II,aq,HPA-5}$) bezogen. Es zeigt sich, dass die Messkurven der normierten Schwefel-Konzentrationen für unterschiedliche ES-Startkonzentrationen qualitativ übereinstimmen (Abb. 5.48 (A)). Die Dauer von Bereich I (Einlaufphase) nimmt mit steigender Essigsäurekonzentration zu, der Übergang von Bereich II nach III vollzieht sich entsprechend zeitversetzt bei $c_{\rm S} / c_{\rm S,0} \approx 0,6$ (vgl. Abschnitt 5.4.3). Dementsprechend zeigt Abbildung 5.48 (B), dass die Einlaufzeit $t_{\rm E}$ mit der Startkonzentration an Essigsäure linear zunimmt. Sie beträgt für $c_{\text{ES},0} = 0 \,\text{mmol}\,\text{L}_{\text{aq}}^{-1}$ (= Standardversuch, vgl. Abb. 5.7) 50 min, für $c_{\text{ES},0} = 139,6 \,\text{mmol}\,\text{L}_{\text{aq}}^{-1}$ hingegen 208 min und ist damit viermal so lang. Die auf die Stoffmenge des Katalysators normierte Anfangsreaktionsrate (Bereich II) bleibt für ES-Konzentrationen bis 73,9 mmol L_{aq}^{-1} nahezu konstant bei etwa 65 mmol L_{aq}^{-1} h⁻¹ mmol_{HPA-5}. Erst bei $c_{ES,0} = 139,6$ mmol L_{aq}^{-1} bricht die Reaktionsrate um ca. 50% ein. Bei der ODS unter Standardbedingungen (vgl. Abb. 5.8) wird nach 1050 min jedoch mit etwa 20 mmol L_{aq}^{-1} eine deutlich niedrigere Konzentration an Essigsäure erreicht (vgl. Abb. 5.8). Die pH-Wert-Kurven entsprechen qualitativ dem des Standardversuchs, sind jedoch entsprechend um die Einlaufzeit $t_{\rm E}$ verschoben (siehe Abb. C.29 (B)). Da es sich bei Essigsäure um eine schwache Säure (pK_s = 4,75 bei



Abbildung 5.48: Normierte Konzentrationsverläufe $c_S / c_{S,0}$ der oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen in Isooktan mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel unter Zugabe von Essigsäure zu Beginn des Versuchs ($c_{ES,0}$) (A) sowie die in Bereich II ermittelten und auf das Volumen der wässrige Phase sowie die Stoffmenge von HPA-5 normierten Anfangsreaktionsraten ($r_{II,aq,HPA-5}$) und Einlaufzeiten t_E als Funktion der Essigsäurekonzentration zu Beginn der Reaktion ($c_{ES,0}$) (B). (A) zeigt der Übersichtlichkeit halber nur einen Teil der Versuche aus (B). Bedingungen siehe Abschnitt 4.1.2 unter Zugabe von $c_{ES,0} = 0 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ bis 139,6 mmol L_{aq}^{-1} .

25 °C [252, S. 129]) handelt, hat die Zugabe von ES selbst bei einer Konzentration von $c_{\text{ES},0} = 139,6 \text{ mmol } L_{\text{aq}}^{-1}$ keinen Einfluss auf den Start-pH-Wert der Lösung (pH₀). Daraus lässt sich folgern, dass der Protolysegrad α_{ES} von Essigsäure sehr klein ist. Der Protolysegrad α ist dabei als Verhältnis der Konzentration an deprotonierter (c_{A^-}) zu protonierter (c_{HA}) Säure definiert:

$$\alpha = \frac{c_{\mathrm{A}^-}}{c_{\mathrm{HA}}} \tag{5.12}$$

Trotz des geringen Protolysegrades reicht der geringe Teil der deprotonierten Essigsäure aus, um die Aktivität der reduzierten Katalysatorspezies, die selbst in nur geringer Konzentration zu Beginn der Reaktion vorliegt (vgl. Abschnitt 5.3), zu beeinträchtigen. Dadurch verlängert sich als direkte Folge die Einlaufzeit t_E der Reaktion. Grund hierfür ist eine Gleichgewichtsreaktion von HPA und Essigsäure. Mechanistische Überlegungen zum Einfluss von Carbonsäuren (Ameisen- und Essigsäure) auf die ODS werden im nächsten Abschnitt angestellt und eingehender erläutert. Da die Anfangsreaktionsrate (Bereich II) über einen weiten ES-Konzentrationsbereich konstant bleibt, findet eine Deaktivierung des Katalysators jedoch nur bei ES-Konzentrationen statt, die weit über den in dieser Arbeit durch den Abbau von BT erhaltenen Konzentrationen liegen. Somit kann Essigsäure nicht oder zumindest nicht alleine für den Aktivitätsverlust von HPA-5 in Bereich III der Reaktion verantwortlich sein.

Aus Abbildung 5.8 (Standardversuch) ist ersichtlich, dass die Konzentration von Essigsäure während der Reaktion allerdings zu jedem Zeitpunkt zunimmt, wenngleich aus der Abbildung nicht geschlossen werden kann, ob lediglich mehr Essigsäure gebildet als verbraucht wird. Bei einer Anfangskonzentration von $c_{\text{ES},0} = 56,7 \text{ mmol } L_{\text{ad}}^{-1}$ sinkt die ES-Konzentration nach ca. 240 min (Umsatz X_{BT} (240 min) \approx 40 %) auf $c_{\rm ES}(t = 240 \,{\rm min}) = 41.9 \,{\rm mmol} \,{\rm L}_{\rm aq}^{-1}$, für $c_{\rm ES,0} = 139.6 \,{\rm mmol} \,{\rm L}_{\rm aq}^{-1}$ innerhalb von 480 min $(X_{\rm BT} (480 \,{\rm min}) \approx 40 \,\%)$ auf $c_{\rm ES} (t = 480 \,{\rm min}) = 75 \,{\rm mmol} \,{\rm L}_{\rm aq}^{-1}$. Bei vergleichbarem Umsatz nimmt die Konzentration von Essigsäure im Standardversuch (nach t = 150 min) jedoch um 7 mmol L_{aq}^{-1} zu. Daraus folgt, dass Essigsäure während der oxidativen Entschwefelung für hohe ES-Konzentrationen ($c_{ES,0} > 30 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$) abgebaut wird. Da die Abnahme der ES-Konzentration mit steigender Startkonzentration an Essigsäure ebenfalls zunimmt, kann gefolgert werden, dass die Reaktionsordnung bezüglich Essigsäure größer Null sein muss. Die Abbaukinetik wurde für Essigsäure jedoch nicht explizit bestimmt, da aufgrund der Vielzahl an parallel verlaufenden Reaktionen und Abhängigkeiten der einzelnen Reaktionspartner während der ODS eine valide Aussage über den Abbau von Essigsäure unter Standardbedingungen als schwierig angesehen werden muss und dadurch kein nennenswerter Erkenntnisgewinn zu erwarten ist.

Der Anteil an Vanadylionen nimmt mit steigender ES-Konzentration ab (siehe Abb. C.30 (A), Anhang C.4). $x_{VO^{2+}}$ liegt nach etwa 220 min bei ca. 30 % für $c_{ES,0}$ -Werte zwischen 0 mmol L_{aq}^{-1} und 22,5 mmol L_{aq}^{-1} und sinkt bei höheren ES-Konzentrationen auf 29 % ($c_{ES,0} = 33,2 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$) sowie 26 % ($c_{ES,0} = 56,7 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$) ab. Zudem zeigt Abbildung C.30 (B), dass Vanadylionen bei Zugabe von Essigsäure erst bei niedrigeren pH-Werten aus der HPA-Struktur freigesetzt werden, was an einem flacheren Kurvenverlauf im Vergleich zum Standardversuch ($c_{ES,0} = 0 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$) ersichtlich ist. Da sich die Anfangsreaktionsrate (Bereich II) bei steigendem Anfangsgehalt an Essigsäure jedoch zunächst nicht ändert, scheint der geringfügig reduzierte Anteil an Vanadylionen keinen Einfluss auf die Reaktion auszuüben, sondern eher die Bildung der aktiven reduzierten Katalysatorspezies zu beeinträchtigen und damit die Einlaufzeit zu verlängern.

Mit den in den Abschnitten 5.3.2 und 5.3.3 gewonnen Erkenntnissen wurde anschließend überprüft, wie sich die erhöhte ES-Konzentration bei Zugabe von Oxalsäure auf die Einlaufzeit $t_{\rm E}$ bzw. die Dissoziation des Katalysators und dem damit verbundenen Anteil an Vanadylionen in Lösung auswirkt. Daher wurde einem Versuch mit einer Anfangskonzentration an Essigsäure von $c_{\rm ES,0} = 53,1$ mmol $L_{\rm aq}^{-1}$ nach 60 min 2 mL Oxalsäure mit $c_{\rm OS} = 0,8$ mol $L_{\rm aq}^{-1}$ zugegeben. Die normierte Schwefelkonzentration so-

wie die Konzentration von Vanadylionen ist in Abbildung 5.49 dargestellt und wird mit dem Standardversuch verglichen (vgl. auch Abb. 5.7 und 5.24).



Abbildung 5.49: Vergleich der normierten Schwefelkonzentration sowie des Molenbruchs an Vanadylionen für den Standardversuch sowie bei Zugabe von 53,1 mmol L_{aq}^{-1} Essigsäure zu Beginn des Versuchs bei Standardbedingungen (siehe Abschnitt 4.1.2). Nach 60 min wurde dem Versuch mit Essigsäure *operando* eine Oxalsäurelösung $(V_{OS} = 2 \text{ mL}, c_{OS} = 0.8 \text{ mol } L_{aq}^{-1})$ zugegeben.

Es zeigt sich, dass die Zugabe von Oxalsäure (gestrichelte Linie in Abbildung 5.49) nach 60 min die Einlaufzeit stark auf 65 min verkürzt. Die Reaktion geht damit nach der Oxalsäure-Zugabe nach weiteren 5 min bereits in den Bereich II über. Ohne Zugabe von Oxalsäure beträgt t_E hingegen 100 min (vgl. Abb. 5.48 (B)). Das heißt, dass die Bildung des aktiven reduzierten Katalysators (vgl. Abb. 5.22) durch Essigsäure zwar verlangsamt, durch Oxalsäure jedoch auch wieder beschleunigt werden kann und die Einlaufzeit dem Standardversuch damit gleicht. Die Wirkung der Essigsäure beschränkt sich demnach auf die Bildung der aktiven Katalysatorspezies und ist reversibel; die Zugabe von Oxalsäure kann diesen Effekt ausgleichen.

Die Kurven der normierten Schwefelkonzentration verlaufen anschließend im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu parallel, die Anfangsreaktionsraten $r_{II,aq,HPA-5}$ in Bereich II sind mit 64 mmol $L_{aq}^{-1}h^{-1}$ mmol $_{HPA-5}^{-1}$ für den Standardversuch bzw. 63 mmol $L_{aq}^{-1}h^{-1}$ mmol $_{HPA-5}^{-1}$ für den Versuch mit $c_{ES,0} = 53,1$ mmol L_{aq}^{-1} und Oxalsäure identisch. Darüber hinaus zeigen die Verläufe des Molenbruchs an Vanadylionen, dass in Gegenwart von Essigsäure geringfügig weniger Vanadylionen aus der HPA-Struktur freigesetzt werden (kleinerer Molenbruch an VO²⁺-Ionen für den Versuch mit Essigsäure, s. o.).

5.5.2 Einfluss von Ameisensäure

Neben Schwefelsäure ist Ameisensäure das Produkt mit der zweithöchsten Konzentration bei der ODS von Benzothiophen (vgl. Abb. 5.8). In Abschnitt 5.3.1 wurde bereits gezeigt, dass Schwefelsäure ab Konzentrationen oberhalb von 38 mmol L_{aq}^{-1} (Start-pH-Wert < 1, 25) die Anfangsreaktionsrate (Bereich II) erheblich verkleinert und die Einlaufzeit verlängert. Daher wurde wie im Fall der Essigsäure der wässrigen Phase zu Beginn der Reaktion Ameisensäure in verschiedenen Konzentrationen ($c_{AS,0}$) zugegeben und die ODS bei Standardbedingungen durchgeführt.



Abbildung 5.50: Normierte Konzentrationsverläufe $c_S / c_{S,0}$ der oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen in Isooktan mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel unter Zugabe von Ameisensäure zu Beginn des Versuchs (A) sowie die in Bereich II ermittelten und auf das Volumen der wässrigen Phase und die Stoffmenge von HPA-5 normierten Anfangsreaktionsraten $r_{II,aq,HPA-5}$ sowie Einlaufzeiten t_E als Funktion der Ameisensäurekonzentration zu Beginn der Reaktion ($c_{AS,0}$) (B). (A) zeigt der Übersichtlichkeit halber nur einen Teil der Versuche aus (B). Bedingungen siehe Abschnitt 4.1.2 unter Zugabe von $c_{AS,0} =$ $0 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ bis 75,4 mmol L_{aq}^{-1} .

Auch bei Zugabe von Ameisensäure gilt, dass die experimentellen Daten der normierten Schwefelkonzentrationen qualitativ untereinander vergleichbar sind (Abb. 5.50 (A)). Allerdings nimmt die Dauer von Bereich I (Einlaufphase) mit steigender AS-Konzentration stärker zu, als dies für Essigsäure der Fall war (vgl. mit Abb. 5.48 (A)), sodass der Übergang von Bereich II (maximale Reaktionsrate) nach III (Katalysatordeaktivierung) für AS-Konzentrationen, die größer als 60 mmol L_{aq}^{-1} sind, erst nach über 480 min zu beobachten ist. Auch hier gilt, dass dieser Übergang etwa bei $c_S / c_{S,0} \approx 0, 6$ stattfindet. Die hieraus berechnete Einlaufzeit $t_{\rm E}$ (Abb. 5.50 (B)) hängt - vergleichbar mit der Einlaufzeit bei Zugabe von Essigsäure (vgl. Abb. 5.48 (B)) - ebenfalls linear von der Ameisensäurekonzentration ab. Sie beträgt für $c_{AS,0} = 0 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ (= Standardversuch, vgl. Abb. 5.7) 50 min, für $c_{AS,0} = 75.4 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ hingegen ca. 450 min und ist damit neunmal so lang. Die in Bereich II ermittelten und auf die Stoffmenge des Katalysators (HPA-5) sowie das Volumen der wässrigen Phase bezogene Anfangsreaktionsrate $r_{\rm II,aq,HPA-5}$ steigt zunächst leicht für AS-Konzentrationen kleiner als 20 mmol L⁻¹_{aq} auf ca. 70 mmol L_{aq}^{-1} h⁻¹ mmol_{HPA-5}, um für höhere Konzentrationen dann allerdings nahezu linear zu fallen. Für $c_{AS,0} = 75,4 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ ergibt sich nur noch eine Anfangsreaktionsrate von etwa 41 mmol L_{aq}^{-1} h⁻¹ mmol $_{HPA-5}^{-1}$. Die bei der ODS unter Standardbedingungen (vgl. Abb. 5.7) entstehende Ameisensäure erreicht nach 1050 min ebenfalls Konzentrationen von ca. 75 mmol L_{aq}^{-1} (vgl. Abb. 5.8) und liegt damit in vergleichbarer Größenordnung. Da Ameisensäure eine mittelstarke Säure ist (p K_s = 3,75 bei 25 °C [252, S. 130]), wird pH₀ durch die Zugabe geringfügig verändert (von 2,1 für $c_{AS,0} = 0 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ auf 1,98 für $c_{AS,0} = 75,4 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$) (vgl. Abb. C.31 (B)). Die pH-Wert-Verläufe sind ansonsten lediglich um die Einlaufzeit verschoben und gleichen sich qualitativ.

Somit folgt, dass Ameisensäure neben der Bildung der aktiven reduzierten Katalysatorspezies (vgl. Abschnitt 5.3.2) auch die Reaktionsrate erheblich beeinflusst. Daher erscheint es plausibel, dass Ameisensäure hauptsächlich für den Aktivitätsverlust in Bereich III verantwortlich ist. Werden AS-Konzentrationen in der wässrigen Phase vorgelegt, die im Bereich von 40 mmol L_{aq}^{-1} bei einer Anfangsreaktionsrate von 50 mmol L_{aq}^{-1} h⁻¹ mmol_{HPA-5}⁻¹ liegen, so werden fast die gleichen Reaktionsraten erreicht, wie dies im Standardversuch erfolgt, sobald auch hier diese AS-Konzentrationen erreicht werden ($c_{AS} = 39 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ bis 54 mmol L_{aq}^{-1} mit 45 mmol L_{aq}^{-1} h⁻¹ mmol_{HPA-5}, zwischen 150 min und 240 min, vgl. Abb. 5.7); Ameisensäure verringert also die Aktivität des Katalysators.

Anders als dies für Essigsäure beobachtet werden konnte (s. o.), wird Ameisensäure unter Reaktionsbedingungen langsamer abgebaut. Daher fällt die Abnahme der AS-Konzentration erst auf, wenn sie in höheren Konzentrationen vorliegt. Wenngleich die Ameisensäurekonzentration im Standardversuch stetig zunimmt (vgl. Abb. 5.8), kann bei Zugabe von Ameisensäure zu Beginn der Reaktion ein Abbau von AS nachgewiesen werden. Dies lässt den Schluss zu, dass auch im Standardversuch (Abb. 5.7) Ameisensäure zum einem gewissen Anteil abgebaut wird. Bei Zugabe von 31,9 mmol L_{aq}^{-1} - das entspricht der AS-Konzentration nach 140 min für den Standardversuch (vgl. Abb. 5.8) - beträgt die Ameisensäurekonzentration nach 240 min ($c_S / c_{S,0} = 0,6$) 60,7 mmol L_{aq}^{-1} . Dies entspricht zwar einer Zunahme von 30 mmol L_{aq}^{-1} , aber für den Standardversuch ergibt sich eine Ameisensäurekonzentration von 47 mmol L_{aq}^{-1} , wenn gleiche normierte S-Konzentrationen ($c_S / c_{S,0} \approx 0,6$) für einen aussagekräftigen

Vergleich herangezogen werden. Bei Zugabe von 75,4 mmol L_{aq}^{-1} zu Beginn der Reaktion bleibt die Ameisensäurekonzentration hingegen über die komplette Versuchsdauer konstant, trotz ein dem Standardversuch vergleichbaren Umsatz. Analog zu Abschnitt 5.5.1 folgt damit, dass die Reaktionsordnung bezüglich des oxidativen Abbaus von Ameisensäure größer Null und damit abhängig von der Konzentration an Ameisensäure ist.

Der Anteil an freiem Vanadium nimmt, analog mit der in Abschnitt 5.5.1 bereits dargestellten Erläuterung, mit steigender AS-Konzentration geringfügig ab (siehe auch Abb. C.32 (A)). Bei vergleichbaren Umsätzen von ca. 40 % liegt $x_{VO^{2+}}$ bei ca. 30 % für $c_{AS,0} = 0 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ und sinkt bei höheren AS-Konzentrationen auf 29 % ($c_{AS,0} =$ 12,0 mmol L_{aq}^{-1} bis 31,9 mmol L_{aq}^{-1}) sowie 28 % ($c_{ES,0} = 57,5 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$) ab. Daher ist auch für Ameisensäure der Aktivitätsverlust des Katalysators nicht auf die sinkenden Konzentration an Vanadylionen in Lösung zurückzuführen. Wie im Falle der Essigsäure zeigt sich auch für Ameisensäure, dass sich Vanadylionen bei Zugabe von Ameisensäure erst bei niedrigeren pH-Werten bilden (siehe Abb. C.32 (B)), was an einem flacheren Kurvenverlauf im Vergleich zum Standardversuch ersichtlich ist (vgl. mit der Zugabe von Essigsäure). Im Gegensatz zur Zugabe von Essigsäure verringert sich jedoch neben der Einlaufzeit auch die Anfangsreaktionsrate (Bereich II) bei einer Zugabe von Ameisensäure.

Um den Einfluss von Ameisensäure auf die Dissoziation von HPA-5 sowie die reduzierte Katalysatorspezies und damit die Einlaufzeit zu untersuchen, wurde dem Versuch Oxalsäurelösung zugegeben. Da der Einfluss auf den Katalysator für Ameisensäure größer ist als für Essigsäure, wurde dem Versuch nach 60 min, 120 min, 180 min und 300 min Oxalsäurelösung (je 2 mL mit $c_{OS} = 0.8 \text{ mol } L_{aq}^{-1}$) zugegeben. Abbildung 5.51 zeigt die Ergebnisse.

Die Einlaufzeit t_E verringert sich nach der ersten Zugabe von Oxalsäure (nach 60 min, gestrichelte Linie in Abb. 5.51) auf 97 min (t_E beträgt ohne Zugabe von Oxalsäure 303 min, für den Standardversuch hingegen etwa 60 min). Die Reaktion geht damit 37 min nach der OS-Zugabe in Bereich II über (vgl. Abb. 5.50 (B)). Die Bildung der katalytisch aktiven Katalysatorspezies wird durch Oxalsäure in Gegenwart von Ameisensäure zwar erheblich beschleunigt, ist aber dennoch langsamer als für den Standardversuch bzw. bei Zugabe von Oxalsäure zum Versuch mit Essigsäure (vgl. Abs. 5.5.1).

Die normierte Schwefelkonzentration bei Zugabe von AS verläuft im weiteren Reaktionsverlauf bei wiederholter Zugabe von Oxalsäure im Wesentlichen parallel zum Standardversuch, nur um die Einlaufzeit (knapp 40 min) verschoben. Die Anfangsreaktionsraten (Bereich II) sind mit 64 mmol $L_{aq}^{-1} h^{-1} mmol_{HPA-5}^{-1}$ für den Standardversuch bzw. 63 mmol $L_{aq}^{-1} h^{-1} mmol_{HPA-5}^{-1}$ für den Versuch mit $c_{AS,0} = 60,5 mmol L_{aq}^{-1}$ und OS identisch. Die Anfangsreaktionsrate (Bereich II) erreicht also durch Zugabe von Oxal-



Abbildung 5.51: Vergleich der normierten Schwefelkonzentration sowie des Molenbruchs an Vanadylionen für den Standardversuch sowie bei Zugabe von 60,5 mmol L_{aq}^{-1} Ameisensäure zu Beginn des Versuchs bei Standardbedingungen (siehe Abschnitt 4.1.2). Nach 60 min, 120 min, 180 min und 300 min wurde dem Versuch mit Ameisensäure *operando* je Oxalsäurelösung mit $V_{OS} = 2 \text{ mL}$ und $c_{OS} = 0,8 \text{ mol } L_{aq}^{-1}$ zugegeben.

säure diejenige des Standardversuchs, die bei der ODS gebildete Menge an Oxalsäure reicht jedoch nicht aus, um autokatalytisch wirksam zu sein, wenn sich Ameisensäure bereits in größerer Konzentration im Reaktionssystem befindet. Ist also Ameisensäure in der wässrigen Phase bereits zu Beginn vorhanden, so kann der inhibierende Effekt dieser Säure durch eine zusätzliche Zugabe von Oxalsäure ausgeglichen werden.

Aus dem Verlauf des Molenbruchs der Vanadylionen ist ersichtlich, dass sich bei Zugabe von Ameisensäure und Oxalsäure Vanadylionen im Vergleich zum Standardversuch zeitversetzt, deutlich langsamer und in geringerer Konzentration bilden. Die langsamere Bildung erklärt, warum es nach der Zugabe von Ameisensäure dennoch 37 min dauert, bis die Reaktion startet. Dies konnte für Essigsäure nicht beobachtet werden. Daraus folgt, dass der Einfluss von Ameisensäure auf die Reaktion im Vergleich zu demjenigen von Essigsäure schwerer wiegt.

Mit den Ergebnissen der letzten beiden Abschnitte ist der Schluss zulässig, dass Essig-, aber vor allem Ameisensäure die Bildung der reduzierten Katalysatorspezies verhindern. Daher müssen beide Carbonsäuren den oxidierten Katalysator (Spezies 1) stabilisieren. Denkbar wäre eine Wechselwirkung der Carboxygruppe der Carbonsäuren mit der oxidierten Form des Katalysators (vgl. Abb. 5.52²).

Die Erstellung von Abbildung 5.52 erfolgte unter der Mithilfe von Herrn Thilo Selbitschka und der Software ChemDraw (Version 18.2).



Abbildung 5.52: Modifizierter Reaktionsmechanismus für die Oxidation eines Substrats Su durch HPA-n, n = 2...5 und Sauerstoff als Oxidationsmittel. Spezies 1 wechselwirkt mit den Reaktionsprodukten Ameisensäure sowie Essigsäure. Die Reduktion von Vanadium innerhalb der HPA-Struktur ist dabei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (RDS) [253].

Spezies 1 wird durch Anlagerung der deprotonierten Carbonsäure blockiert und kann in der Folge kein Substrat oxidieren. Da Ameisensäure im Vergleich zu Essigsäure die stärkere Säure und damit den höheren Protolysegrad α aufweist, muss der Einfluss von Ameisensäure entsprechend größer sein. Die Konzentration der deprotonierten Carbonsäuren ist nur sehr gering, da in dem stark sauren Milieu der Protolysegrad für beide Säuren sehr klein ist (allerdings: $\alpha_{\rm ES} < \alpha_{\rm AS}$). Dieser Effekt wird jedoch durch die im Vergleich zur Katalysatorkonzentration sehr hohen Konzentrationen beider Carbonsäuren ($c_{\text{Carbonsäure}}$: $c_{\text{HPA-5}} \approx 30$ für Ameisensäure und ≈ 10 für Essigsäure) teilweise ausgeglichen. Zudem ist zu Beginn der Reaktion nur ein sehr geringer Teil des Katalysators reduziert (vgl. Abschnitt 5.3.2), was die Konzentrationsverhältnisse Carbonsäure (deprotoniert)/HPA-5 (reduziert) überdies vergrößert. Da Oxalsäure selbst eine Carbonsäure ist, tritt diese mit Ameisen- und Essigsäure in Konkurrenz. Lagert sich Oxalsäure an den Katalysator an, wird dieser reduziert und OS entsprechend oxidiert. Es erscheint daher plausibel, dass auch Essig- und Ameisensäure durch diese Reaktion, wenngleich deutlich langsamer, abgebaut werden (vgl. oben). Durch einen Überschuss an Oxalsäure kann daher der negative Effekt beider Carbonsäure ausgeglichen werden; die Deaktivierung von HPA-5 durch Ameisensäure und Essigsäure ist reversibel. Hierzu ist jedoch aus den genannten Gründen für Ameisensäure eine höhere Konzentration an Oxalsäure notwendig.

5.5.3 Einfluss von Sulfoessig- und 2-Sulfobenzoesäure

Sulfoessigsäure und 2-Sulfobenzoesäure gehören zu den Nebenprodukten der untersuchten Reaktion. Um auch für diese beiden Produkte den Einfluss zu untersuchen, wurden Versuche durchgeführt, bei welchen der wässrigen Phase zu Beginn der Reaktion in verschiedenen Konzentrationen Sulfoessig- bzw. 2-Sulfobenzoesäure hinzugefügt wurde. In Abbildung 5.53 sind die normierten Schwefelkonzentrationen (A) als Funktion der Zeit *t* sowie die zugehörigen Einlaufzeiten t_E und Anfangsreaktionsraten $r_{II,aq,HPA-5}$ (in Bereich II) als Funktion der SES-Konzentration aufgetragen.

Die normierten Konzentrationsverläufe sind identisch (Abb. 5.53 (A)). Die Dauer von Bereich I (Einlaufphase) der Reaktion ist jedoch bei einer genaueren Analyse abhängig von der Startkonzentration an Sulfoessigsäure. In Abbildung 5.53 (B) ist daher die Einlaufzeit als Funktion der SES-Konzentration aufgetragen. t_E geht mit steigender SES-Konzentration von ca. 50 min ($c_{SES,0} = 0 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$) auf 5 min für ($c_{SES,0} =$ 22,8 mmol L_{aq}^{-1}) zurück. SES ist eine zweiprotonige Säure, die Start-pH-Werte der wässrigen Phase sinken zudem mit steigender SES-Konzentration (Abb. C.33). Sulfoessigsäure ist damit offenbar eine stärkere Säure als Essig- bzw. Ameisensäure (vgl. mit Abb. C.29 und C.31). pH₀ beträgt für den Standardversuch ($c_{SES,0} = 0 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$) 2,06 und sinkt auf 1,82 ($c_{SES,0} = 6,3 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$), 1,69 ($c_{SES,0} = 13,2 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$) und 1,57 ($c_{SES,0} = 22,8 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$) (vgl. Abb. C.33 (B)). Nach den Ergebnissen aus Abschnitt 5.3.1 ist die Einlaufzeit jedoch im pH-Wert-Bereich von 1,25 bis 2 pH-Wert



Abbildung 5.53: Normierte Konzentrationsverläufe $c_S / c_{S,0}$ der oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen in Isooktan mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel unter Zugabe von Sulfoessigsäure zu Beginn des Versuchs (A) sowie die in Bereich II ermittelten und auf das Volumen der wässrigen Phase sowie die Stoffmenge von HPA-5 normierten Anfangsreaktionsraten $r_{II,aq,HPA-5}$ sowie Einlaufzeiten t_E als Funktion der SES-Konzentration zu Beginn der Reaktion ($c_{SES,0}$) (B). Bedingungen siehe Abschnitt 4.1.2 unter Zugabe von $c_{SES,0} = 0 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ bis 22,8 mmol L_{aq}^{-1} .

unabhängig. Der experimentell gefundene Trend kann demnach nicht mithilfe der Säurestärke von Sulfoessigsäure erklärt werden. Da die Anfangsreaktionsraten (Bereich II) SES-konzentrationsunabhängig sind, scheint die Bildung der aktiven Katalysatorspezies von SES insofern positiv beeinflusst zu werden, als dass sich die aktive Katalysatorspezies früher ausbildet. Der Molenbruch an Vanadylionen in Lösung nimmt mit steigender SES-Startkonzentration geringfügig zu: Der Anteil an freiem VO^{2+} erhöht sich gegenüber dem Standardversuch ($c_{SES,0} = 0 \, \text{mmol} \, L_{aq}^{-1}$) von etwa 28 % (vgl. Abb. C.34 (A)) leicht auf etwa 32 % für $c_{\text{SES},0} = 6,3 \,\text{mmol}\,\text{L}_{\text{aq}}^{-1}$ bzw. auf 36 % für $c_{\text{SES},0} = 22,8 \text{ mmol } L_{\text{aq}}^{-1}$ (siehe Abb. C.34 (A)). Die pH-Wert-Abhängigkeit des Anteils an Vanadylionen wird von SES nicht gestört und zeigt ein ähnliches Bild, wie dies für die pH-Wert-Variation in Abbildung 5.30 (Abschnitt 5.3.6) erhalten wurde: Mit sinkendem pH-Wert dissoziiert der Katalysator leichter in niedriger substituierte HPAs und Vanadyl bzw. Pervanadyl mit der Folge, dass die Reaktion mit steigender SES-Konzentration früher einsetzt. Die Anfangsreaktionsrate (Bereich II) bleibt hiervon jedoch unbeeinflusst, da der Anteil an freien Vanadylionen nur geringfügig steigt. Daher ist es denkbar, dass SES während der Einlaufphase als Opfersubstrat oxidiert

wird, ähnlich wie dies für Oxalsäure der Fall ist (Abschnitt 5.3.2). Die Konzentration von SES nach 1050 min Reaktionszeit beträgt für den Standardversuch 13,7 mmol L_{aq}^{-1} (vgl. Abb. 5.8). Bei einer Anfangskonzentration von $c_{SES,0} = 22,8 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ steigt die SES-Konzentration nach 150 min auf $c_{SES,0} = 27,3 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ (Umsatz $X_{BT} = 40 \%$), während die SES-Konzentration bei gleichem Umsatz für den Standardversuch nach 180 min 6 mmol L_{aq}^{-1} beträgt. SES wird also langsam abgebaut (vgl. Abschnitt 5.2.1). Aufgrund der geringen Konzentration von SES und in Gegenwart von Ameisensäure (vgl. vorheriger Abschnitt) kann jedoch diese geringe Menge nicht autokatalytisch wirksam sein, um den Aktivitätsverlust in Bereich III zu verhindern oder zumindest hinauszuzögern.

Die normierten Schwefelkonzentrationen als Funktion der Zeit *t* für die Variation der SBS-Konzentration ist in Abbildung 5.54 (A) dargestellt. Abbildung 5.54 (B) zeigt die zugehörigen Einlaufzeiten $t_{\rm E}$ sowie die auf die Stoffmenge des Katalysators und das Volumen der wässrigen Phase bezogenen Anfangsreaktionsraten in Bereich II.



Abbildung 5.54: Normierte Konzentrationsverläufe $c_S / c_{S,0}$ der oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen in Isooktan mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel unter Zugabe von 2-Sulfobenzoesäure zu Beginn des Versuchs (A) sowie die in Bereich II ermittelten und auf das Volumen der wässrigen Phase und die Stoffmenge von HPA-5 normierten Anfangsreaktionsraten $r_{II,aq,HPA-5}$ sowie Einlaufzeiten t_E als Funktion der SBS-Konzentration zu Beginn der Reaktion ($c_{SBS,0}$) (B). Bedingungen siehe Abschnitt 4.1.2 unter Zugabe von $c_{SBS,0} = 0 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ bis 5,0 mmol L_{aq}^{-1} .

Auch für die Variation der 2-Sulfobenzoesäure-Konzentration gilt, dass die Messdaten der normierten Schwefelkonzentrationen übereinstimmen (Abb. 5.54 (A)); die Einlauf-

zeiten sind jedoch unabhängig von der SBS-Konzentration (Abb. 5.54 (B)), wobei die Einlaufzeit für $c_{\text{SBS},0} = 2,0 \text{ mmol } L_{\text{aq}}^{-1}$ mit 42 min niedriger als für die anderen Versuche (jeweils um die 60 min) ist. Da für die Berechnung dieser Einlaufzeit jedoch nur zwei benachbarte Messpunkte herangezogen wurden (sonst drei bis vier), ist dieses Ergebnis nicht überzubewerten. Vergleichbar mit Sulfoessigsäure verändert sich auch für 2-Sulfobenzoesäure, trotz der niedrigen Konzentrationen \leq 5,0 mmol L_{ag}⁻¹, der pH₀-Wert. Er beträgt 2,06 für $c_{\text{SBS},0} = 0 \text{ mmol } L_{\text{ag}}^{-1}$ und 1,86 für $c_{\text{SBS},0} = 5,0 \text{ mmol } L_{\text{ag}}^{-1}$ (siehe Abb. C.35 (B)). 2-Sulfobenzoesäure ist damit ebenfalls eine stärkere Säure als Essigbzw. Ameisensäure. Die Ergebnisse für SBS stehen damit in Einklang mit den Resultaten aus Abschnitt 5.3.1, nach denen es zu keiner Verkürzung der Einlaufzeit bei Zugabe einer Säure kommt. Die Anfangsaktionsraten (Bereich II) bezogen auf die wässrige Phase sowie die Stoffmenge von HPA-5 steigen linear mit der SBS-Konzentration von 64 mmol L_{aq}^{-1} h⁻¹ mmol_{HPA-5}⁻¹ ($c_{SBS,0} = 0$ mmol L_{aq}^{-1}) auf 80 mmol L_{aq}^{-1} h⁻¹ mmol_{HPA-5}⁻¹ $(c_{\text{SBS},0} = 5.0 \text{ mmol } L_{\text{aq}}^{-1})$. Der Anteil an Vanadylionen in Lösung (vgl. Abb. C.36 (A)) steigt bei Variation der SBS-Konzentration von 28 % ($c_{\text{SBS},0} = 0 \,\text{mmol}\,\text{L}_{aq}^{-1}$) auf 32 % $(c_{\text{SBS},0} = 5.0 \text{ mmol } L_{\text{aq}}^{-1})$, die Start-pH-Wert-Änderung hat ebenfalls keinen Einfluss (Abb. C.36 (B)), wobei für $c_{\text{SBS},0} = 5,0 \text{ mmol } L_{\text{ag}}^{-1}$ erst für niedrigere pH-Werte der Anteil an freiem Vanadium ansteigt (vgl. hierzu Abschnitte 5.5.1 und 5.5.2). Die Erhöhung der Anfangsreaktionsrate (Bereich II) um 25 % verwundert zunächst. Im bisherigen Verlauf der Arbeit konnte die Reaktionsrate durch Zugabe der Produkte (Oxalsäure, Schwefelsäure, Ameisensäure, Essigsäure sowie Sulfoessigsäure) nicht gesteigert werden. Eine Zugabe von Reaktionsprodukten hatte lediglich einen Einfluss auf die Einlaufzeit oder verminderte die Anfangsreaktionsrate in Bereich II sogar, wie im Fall der Zugabe von Ameisensäure für $c_{AS,0} > 20 \,\mathrm{mmol}\,\mathrm{L}_{\mathrm{aq}}^{-1}$. Denkbar wäre, dass 2-Sulfobenzoesäure aufgrund des Benzolrings sowie der Carboxy- und Sulfonsäuregruppe als Lösungsvermittler wirkt und den Verteilungskoeffizienten Kn des Heteroaromaten Benzothiophen im Isooktan/Wasser System zugunsten der wässrigen Phase beeinflusst und damit die Konzentration an BT in der wässrigen Phase erhöht wird.

Darüber hinaus wird SBS im Verlauf der Reaktion abgebaut, wobei auch hier gilt, dass die Oxidation von SBS schneller ist, wenn die Startkonzentration von SBS steigt. Damit ist eine Reaktionsordnung größer Null zu erwarten. Für den Standardversuch beträgt die SBS-Konzentration nach 270 min ($c_S / c_{S,0} = 0.5$) 2,4 mmol L_{aq}^{-1} , zum Ende der Reaktion 3,2 mmol L_{aq}^{-1} (nach 1050 min, $c_S / c_{S,0} = 0.27$) (vgl. Abb. 5.8 (B)). Bei $c_{SBS,0} = 2.0 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ steigt die SBS-Konzentration jedoch nur auf 2,9 mmol L_{aq}^{-1} bei nahezu gleicher normierter Schwefelkonzentration ($c_S / c_{S,0} = 0.47$). Bei einer Anfangskonzentration von $c_{SBS,0} = 5.0 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ sinkt diese sogar auf 2,6 mmol L_{aq}^{-1} ($c_S / c_{S,0} = 0.57$ nach t = 180 min).

5.5.4 Wiederverwendung der Katalysatorphase

In technischen Prozessen sollen Katalysatoren so lange wie möglich im Einsatz bleiben, da die Wirtschaftlichkeit ansonsten beeinträchtigt wird. Bisher wurde die wässrige Katalysatorlösung nur in einem Batch-Versuch mit einer Reaktionszeit von etwa 22 h (1320 min) eingesetzt. Die Aktivität von HPA-5 nahm zudem nach etwa 240 min rapide ab. Ziel muss es daher sein, dass HPA-5 über einen längeren Zeitraum hinweg in kontinuierlichen Entschwefelungsanlagen verwendet werden kann. Daher wurde in einer weiteren Versuchsreihe die wässrige Katalysatorphase mehrmals verwendet. Zunächst wurde ein Standardexperiment durchgeführt (vgl. Abschnitt 4.1.2). Damit das Volumen der wässrigen Phase für ein zweites Experiment konstant blieb, wurde in dieser Versuchsreihe nur die organische Phase beprobt. Nach Beendigung des Versuches nach etwa 22 h wurde der Reaktor entleert und erneut ein Versuch mit der bereits verwendeten wässrigen Phase zusammen mit frischem Modellöl (BT in Isooktan mit $c_{\rm BT,0} = 230 \,\rm mmol \, L_{org}^{-1}$) durchgeführt. Nach dem zweiten Durchgang wurde das Verfahren ein drittes Mal wiederholt; die Reaktionszeit betrug auch für diese Versuche jeweils 22 h. Die normierten Schwefelkonzentrationen sind für alle drei Versuche in Abbildung 5.55 (A) dargestellt.



Abbildung 5.55: (A) Dreimalige Verwendung der wässrigen Katalysatorphase ohne Vorbehandlung, jeweils mit frischem Modellöl (BT in Isooktan) bei Standardbedingungen (siehe Abschnitt 4.1.2) und HPA-5 der 1. Charge, (B) ODS mit einer BT-Konzentration von 38 mmol L_{org}^{-1} unter Standardbedingungen. Die wässrige Phase aus dem 1. Versuch wurde anschließend für sieben Tage unter Rückfluss am Siedepunkt erhitzt und mit frischem Modellöl ($c_{BT,0} = 38 \text{ mmol } L_{org}^{-1}$) erneut entschwefelt.

Nach dem Standardversuch (1. Versuch in Abb. 5.55 (A)) wurde eine normierte Schwe-

felkonzentration von 0,17 (Umsatz $X_{BT} \approx 83\%$) erreicht. Der pH-Wert zu Beginn der ersten Rezyklierung (2. Versuch) lag bei 1,2 und der Entschwefelungsgrad sank auf 51% ($c_S / c_{S,0} = 0,49$). Eine weitere Rezyklierung (3. Versuch) ergab nur noch einen Entschwefelungsgrad von 33% ($c_S / c_{S,0} = 0,67$). Die Anfangsreaktionsrate in Bereich II betrug im 1. Versuch $r_{II,aq,HPA-5} = 52 \text{ mmol } L_{aq}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ mmol}_{HPA-5}^{-1}$, im 2. $10 \text{ mmol } L_{aq}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ mmol}_{HPA-5}^{-1}$ und im 3. 5 mmol $L_{aq}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ mmol}_{HPA-5}^{-1}$. Der Aktivitätsverlust des Katalysators ist nach den Erkenntnissen der Abschnitte 5.5.1 bis 5.5.3 auch nicht überraschend, akkumulieren doch die Produkte Essigsäure, SES, SBS und vor allen Dingen Schwefel- und Ameisensäure in der wässrigen Phase.

Darüber hinaus zeigen die normierten Konzentrationsverläufe des 2. und 3. Versuchs keine Einlaufphase. Für einen technischen Prozess würde das bedeuten, dass der Katalysator, sofern er einmal die Einlaufphase durchlaufen hat, durchgehend aktiv bleibt, wenngleich in der vorliegenden Versuchsreihe die Aktivität des Katalysators mit der Zeit einbricht (s. o.). Die Verläufe für den 1. und 2. Versuch sehen bei niedrigerer Aktivität und ohne Einlaufzeit für den 2. Versuch ansonsten qualitativ gleich aus: Im zweiten Versuch kommt es erneut zum Übergang von Bereich II nach III, allerdings aufgrund der von Anfang an geringeren Reaktionsrate in insgesamt geringerem Ausmaß. Wie bereits aus Abschnitt 5.3.3 bekannt ist, dissoziiert HPA-5 stärker, je niedriger der pH-Wert bzw. der Reduktionsgrad ist. HPA-n mit n \leq 3 werden jedoch bei 120 °C wesentlicher schlechter reoxidiert als HPA-n mit n > 3. Dies erklärt, neben dem Einfluss der Produkte die von vornherein niedrigere Reaktionsrate für den 2. Versuch. In Versuch 3 schließlich verläuft $c_S / c_{S,0}$ nahezu linear, was darauf hindeutet, dass HPA-n nur noch einen geringen Beitrag zur Oxidation von BT mehr leistet und die beobachtbare Aktivität nur mehr auf Vanadyl/Pervanadyl bzw. Schwefelsäure zurückzuführen ist (vgl. Abschnitt 5.3.3).

Interessant ist nun, ob sich der Katalysator wieder reaktivieren lässt. Mit Oxalsäure wurde bereits eine Möglichkeit gefunden, die Aktivität des Katalysators wieder zu verbessern (vgl. Abb. 5.35). Da Polyoxometallate sich dadurch synthetisieren lassen, dass die benötigten Metallsalze in wässriger Lösung einfach für mehrere Stunden unter Rückflusskühlung erhitzt werden, lag die Vermutung nahe, durch ein erneutes Aufkochen der Katalysatorlösung die ursprüngliche parentale POM-Struktur wieder aufzubauen. Aus diesem Grund zeigt Abbildung 5.55 (B) nach Durchlaufen einer ersten ODS bei Standardbedingungen (vgl. Abschnitt 4.1.2), jedoch mit einer Schwefelkonzentration von $c_{BT,0} = 38 \text{ mmol } L_{org}^{-1}$ einen Versuch, bei dem die wässrige Phase entnommen und für sieben Tage unter Rückflusskühlung aufgekocht wurde. Die geringere BT-Konzentration wurde dabei gewählt, um den Einfluss der Produkte und des pH-Wertes auszuschließen. Da keine weitere Abtrennung der Reaktionsprodukte aus der Lösung erfolgt, entsprach die Zusammensetzung der wässrigen Phase nach dem ersten derjenigen vor dem zweiten Versuch. Der Versuch wurde anschließend mit zum ersten Versuch vergleichbaren Bedingungen mit frischer organischer Phase $(c_{BT,0} = 38 \text{ mmol } L_{org}^{-1})$ erneut durchgeführt.

Nach dem ersten Durchgang betrug $c_{\rm S}$ / $c_{\rm S,0}$ nach knapp 1200 min Reaktionszeit 0,45, mit einer auf die Stoffmenge von HPA-5 sowie dem Volumen der wässrigen Phase bezogenen maximalen Reaktionsrate in Bereich II von $5 \text{ mmol } L_{aq}^{-1} h^{-1} \text{ mmol}_{HPA-5}^{-1}$. Mit der behandelten Katalysatorlösung betrug $c_S / c_{S,0}$ im gleichen Zeitraum nur 0,88, $r_{II,aq,HPA-5}$ lag bei knapp 2 mmol L_{aq}^{-1} h⁻¹ mmol $_{HPA-5}^{-1}$. Obwohl die Konzentration von Ameisensäure nach dem ersten Durchgang bei 6 mmol L_{aq}^{-1} sehr niedrig und damit unterhalb der kritischen Konzentration war (vgl. Abschnitt 5.5.2), konnte nur eine deutlich geringere Anfangsreaktionsrate in Bereich II gemessen werden. Die Konzentration der anderen Produkte war aufgrund der geringen BT-Startkonzentration nach dem ersten Durchgang ebenfalls entsprechend niedrig; der pH-Wert nach dem ersten Versuch betrug 1,75. Eine mögliche Ursache für die im Vergleich zum zweiten Versuch weniger als halb so große Anfangsreaktionsrate in Bereich II ist die Überoxidation des Katalysators: Nach dem ersten Durchgang ist die Konzentration der Produkte in der wässrigen Phase zwar verhältnismäßig gering, diese stören aber dennoch in erheblichen Umfang die Reaktion, da die Ausbildung der reduzierten Katalysatorspezies bei niedrigen BT-Konzentrationen ohnehin erschwert - gestört wird. Zu beachten ist ferner, dass die Experimente der vorangegangen Abschnitte zum Einfluss der Produkte (Abschnitte 5.5.1 bis 5.5.3) alle bei einer sechsfachen BT-Konzentration durchgeführt wurden. Die bei diesen Bedingungen entstehende Oxalsäure ist autokatalytisch wirksam (vgl. Abschnitt 5.3.2). Bei geringeren BT-Konzentration wie in Abbildung 5.55 (B) reicht diese geringe Oxalsäurekonzentration jedoch nicht aus, um die maximal mögliche Reaktionsrate zu erreichen, sodass diesen Versuchen Oxalsäure zugegeben werden müsste, um die Reaktionsrate zu erhöhen (vgl. hierzu Abb. 5.34). Daraus folgt, dass alleiniges Auskochen der Katalysatorlösung die Aktivität des Katalysators nicht verbessert. Als Grund hierfür ist vor allem zu nennen, dass während des Kochvorgangs, der unter Luft durchgeführt wurde, der Katalysator vollständig oxidierte und damit die Einlaufzeit ohnehin verlängert werden würde (vgl. Abschnitt 5.3.7).

Um zu untersuchen, welcher Effekt - Überoxidation des Katalysators oder Einfluss der Produkte - überwiegt, wurde in einem weiteren Experiment (mit Standardbedingungen, das heißt $c_{BT,0} = 230 \text{ mmol } \text{L}_{\text{org}}^{-1}$) der wässrigen Phase im zweiten Versuch (analog Abb. 5.55 (A): Wiederverwendung der wässrigen Katalysatorlösung aus dem Standardversuch) stündlich Oxalsäure zugegeben. Darüber hinaus kann durch Zugabe von Natronlauge der Einfluss des pH-Wertes abgeschätzt werden. Um auszuschließen, dass andere Effekte für den Aktivitätsverlust im zweiten Versuch verantwortlich sind, wurde zudem frischer Katalysatorlösung in den entsprechenden Konzentrationen (vgl. Abb. 5.8) Ameisensäure, Essigsäure, Sulfoessigsäure sowie 2-Sulfobenzoesäure zugegeben und damit die Zusammensetzung der wässrige Phase nach dem Standardversuch simuliert. Die normierten Konzentrationsverläufe beider Versuche sind in Abbildung 5.56 (A) zusammen mit dem Standardversuch zum Vergleich dargestellt. Abbildung 5.56 (B) zeigt für alle drei Versuche den Anteil von Vanadylionen in der wässrigen Phase.



Abbildung 5.56: (A) ODS mit einer aus dem Standardversuch erhaltenen wässrigen Phase (Rezyklat) sowie durch Zugabe der Produkte Ameisensäure ($c_{AS} = 73,3 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$), Essigsäure ($c_{ES} = 40,8 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$), Sulfoessigsäure ($c_{SES} = 22,2 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$) und 2-Sulfobenzoesäure ($c_{SBS} = 5,0 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$) nachempfundenen wässrigen Phase, jeweils bei Standardbedingungen (Abschnitt 4.1.2). Zusätzlich wurde beiden Versuchen zu Beginn Natronlauge ($V_{NaOH} = 6,7 \text{ mL}$, $c_{NaOH} = 2,77 \text{ mol } L_{aq}^{-1}$) sowie alle 60 min Oxalsäurelösung ($V_{OS} =$ 2 mL, $c_{OS} = 0,8 \text{ mol } L_{aq}^{-1}$) zugegeben. pH₀ für das Rezyklat und den Versuch mit Produktzugabe betrug 1,60 bzw. 1,52. Als Vergleich ist zudem der Standardversuch gezeigt. (B) zeigt für die in (A) dargestellten Versuche die Anteile von Vanadylionen in wässriger Lösung.

Es zeigt sich, dass die normierten Konzentrationsverläufe für das Rezyklat sowie die künstlich hergestellte wässrige Phase identisch sind (Abb. 5.56 (A)). Daher scheint es keine noch unbekannten Einflüsse auf die Reaktion zu geben. Beide Versuche bleiben jedoch, trotz stündlicher Zugabe von Oxalsäure, mit $c_S / c_{S,0} = 0.72$ für das Rezyklat (nach 270 min) und $c_S / c_{S,0} = 0.7$ für die künstlich erzeugte wässrige Phase (nach 300 min) weit hinter dem Standardversuch ($c_S / c_{S,0} = 0.47$ nach 300 min) zurück. Daraus folgt unmittelbar, dass die Produkte der Reaktion hauptsächlich für die sinkenden Anfangsreaktionsraten verantwortlich sind. Der Anteil von Vanadylionen in wässriger Lösung ist sowohl für das Rezyklat als auch für die künstlich erzeugte wässrige Phase mit $x_{VO^{2+}} \approx 0.2$ kleiner als für den Standardversuch mit $x_{VO^{2+}} \approx 0.3$ (Abb. 5.56 (B)).

5.5.5 Abschließende Bemerkungen zum Einfluss der Produkte

Abschließend werden die Ergebnisse der vergangenen Kapitel noch einmal zusammengefasst. Die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen in Isooktan, HPA-5 und Sauerstoff wird durch mehrere Parameter beeinflusst: Ameisensäure hat beim Aktivitätsverlust des Katalysators in Bereich III der Reaktion den größten Anteil (Abschnitt 5.5.2). Ameisensäure verlängert die Einlaufzeit durch Anlagerung an V^v innerhalb der HPA-Struktur und reduziert bei Konzentrationen größer 20 mmol L_{aq}^{-1} die Anfangsreaktionsraten (Bereich II). In gleicher, wenn auch deutlich abgeschwächter Form, verhält es sich mit Essigsäure (Abschnitt 5.5.1). Ferner kann für Essigsäure bei Zugabe von Oxalsäure als Opfersubstrat der negative Einfluss wesentlich deutlicher abgemildert werden als dies für Ameisensäure der Fall ist. Sulfoessigsäure und 2-Sulfobenzoesäure (Abschnitt 5.5.3) haben in für den Standardversuch gültigen Konzentrationsbereichen einen positiven Einfluss auf die Reaktion. Für eine steigende SES-Konzentration ist eine Verkürzung der Einlaufzeit, für eine zunehmende 2-Sulfobenzoesäure-Konzentration eine leicht steigende Anfangsreaktionsrate (Bereich II) zu erkennen.

Die wässrige Phase lässt sich daher nur bedingt wiederverwenden (Abschnitt 5.5.4). Dabei überwiegt für den Aktivitätsverlust in Bereich III eindeutig die Gegenwart der Produkte, weniger die Überoxidation des Katalysators oder pH-Wert-Effekte, die neben den genannten Produkten hauptsächlich durch Schwefelsäure hervorgerufen werden. In der Folge kann der Katalysator die Oxidationsreaktion nicht länger katalysieren. Eine Zugabe von Oxalsäure verschafft dabei insbesondere im Bereich kleiner Schwefelkonzentrationen und daraus folgend kleinen Produktkonzentrationen Abhilfe (vgl. auch Abb. 5.35), sodass eine Tiefenentschwefelung mit Schwefelkonzentrationen kleiner 10 ppmw mit HPA-5 möglich ist. Daher wäre es denkbar, dass zunächst mit konventionellen Verfahren (siehe Abschnitt 2.1.3) vorentschwefelt wird und anschließend die reaktionsträgen (Di-)Benzothiophene entschwefelt werden können. Benjamin Bertleff konnte für die Entschwefelung von Dibenzothiophen in *n*-Tetradekan mit dem gleichen Katalysatorsystem sehr gute Ergebnisse erzielen [237].

Langfristig akkumulieren jedoch auch bei kleinen Schwefelkonzentrationen die Produkte in der wässrigen Phase, sodass diese abgetrennt werden müssen. Konzepte zur Abtrennung übersteigen jedoch das Ziel dieser Arbeit. Sie ist Aufgabe des von der DFG geförderten Nachfolgeprojektes. Die Vorversuche sollen an dieser Stelle nur explorativ dargestellt werden: Mit kommerziell erhältlichen Nanofiltrationsmembranen konnte eine zufriedenstellende Abtrennung von Ameisensäure (Rückhalt 5 %) und Essigsäure (Rückhalt 1 %) erreicht werden [253], womit mit Ameisensäure die wichtigste Verbindung abgetrennt wurde. Schwefelhaltige Produkte wie Schwefelsäure, Sulfoessigsäure und 2-Sulfobenzoesäure hingegen lassen sich mit der genannten Membran schlecht abtrennen, sodass hier nach geeigneteren Membranen gesucht werden muss.

5.6 Einfluss des organischen Lösemittels auf die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen mit HPA-5 und Sauerstoff

Im bisherigen Verlauf der Arbeit wurde ausschließlich Isooktan als Vertreter einer zu entschwefelnden Benzinfraktion bzw. als Lösemittel für die organischen Schwefelverbindungen (Benzothiophen und Thiophen) verwendet. Da (alkylierte) (Di)Benzothiophene sich aufgrund ihres hohen Siedepunkts (vgl. Abschnitt 2.1.2) jedoch hauptsächlich in der Dieselölfraktion befinden, wurden weitere organische Lösemittel in der oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen mit HPA-5 und Sauerstoff getestet (Abschnitt 5.6.1). In Abschnitt 5.6.2 wird die Massenbilanz für die ODS von BT in n-Tetradekan als Vertreter der Dieselölfraktion aufgestellt. Des Weiteren wird begründet, warum mit Tetradekan als Lösemittel bessere Reaktionsraten erzielt werden können als mit Isooktan. Dabei ist der Mechanismus der Reaktion vergleichbar und die Reaktion findet ebenfalls in der wässrigen Phase statt (Abschnitt 5.6.3). Da Benzin einen Aromatenanteil von bis zu 35 % aufweist, wird im abschließenden Abschnitt 5.6.4 der Einfluss von Toluol auf die Reaktion untersucht.

5.6.1 Variation des organischen Lösemittels

Um eine Aussage über den Einfluss des Lösemittels auf die ODS treffen zu können, wurde der Standardversuch auch mit *n*-Dodekan, *n*-Tetradekan und *n*-Hexadekan durchgeführt. Die normierten Schwefelkonzentrationen als Funktion der Reaktionszeit *t* sowie die Einlaufzeiten t_E und die Anfangsreaktionsraten von Bereich II, $r_{II,aq,HPA-5}$, sind in Abbildung 5.57 dargestellt. Bei den Versuchen ist zu beachten, dass der Gesamtdruck der Reaktion $p_{ges.}$ mit steigender Alkylkettenlänge abnimmt. Dies ist auf die mit steigender C-Länge abnehmenden Dampfdrücke zurückzuführen. Der Sauerstoff-Partialdruck wurde jedoch konstant bei ca. 17,5 bar belassen, um die Vergleichbarkeit der Versuche sicherzustellen. Die Reaktionsbedingungen sind ansonsten mit den in Abschnitt 4.1.2 angegebenen Parametern identisch.

Die Konzentrationsverläufe sind zunächst bis zu einem Zeitpunkt von etwa 180 min für alle vier Lösemittel nahezu deckungsgleich (Abb. 5.57 (A)), wenngleich die Reaktion für Tetradekan und Hexadekan etwas früher einsetzt (s. u.). Darüber hinaus stimmen $c_S / c_{S,0}$ für Isooktan und Dodekan bis zur Reaktionszeit t = 780 min überein. Erst danach weichen die Messdaten für Isooktan (Standardversuch, vgl. Abb. 5.7) und Dodekan voneinander ab. Es ergibt sich ein $c_S / c_{S,0}$ von 0,19 (nach 1350 min) für Isooktan bzw. 0,11 (nach 1380 min) für Dodekan, sodass nach vergleichbarer Re-



Abbildung 5.57: Normierte Schwefelkonzentration als Funktion der Zeit *t* (A) für die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen in verschiedenen organischen Lösemitteln mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel, (B) zeigt die zugehörigen Einlaufzeiten $t_{\rm E}$ sowie die auf das Volumen der wässrigen Phase sowie auf die Stoffmenge von HPA-5 normierten Anfangsreaktionsraten in Bereich II ($r_{\rm II,aq,HPA-5}$), Bedingungen siehe Abschnitt 4.1.2.

aktionszeit für den Versuch mit Isooktan die verbliebene Menge an Schwefel in der organischen Ölphase doppelt so groß ist wie für Dodekan. Die Einlaufzeit dauerte für beide Lösemittel ca. 50 min, die Anfangsreaktionsrate $r_{II,aq,HPA-5}$ in Bereich II ist mit 64 mmol L_{aq}^{-1} h⁻¹ mmol_{HPA-5}⁻¹ für Isooktan sowie 65 mmol L_{aq}^{-1} h⁻¹ mmol_{HPA-5}⁻¹ für Dodekan identisch. Die Anfangsreaktionsraten $r_{\rm III,aq,HPA-5}$ in Bereich III der Reaktion unterscheiden sich jedoch mit $2 \text{ mmol } L_{aq}^{-1} h^{-1} \text{ mmol}_{HPA-5}^{-1}$ für Isooktan und $5 \text{ mmol } L_{aq}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ mmol}_{HPA-5}^{-1}$ für Tetradekan erheblich. Daraus folgt, dass der Katalysator bei der Reaktion in Dodekan eine höhere Aktivität in Bereich III aufrecht erhält. Die normierten Konzentrationsverläufe für Tetradekan und Hexadekan (Abb. 5.57 (A)) sind über die gesamte Reaktionszeit von 1200 min (20 h) annähernd identisch. Für Hexadekan wird nach 20 h nahezu Vollumsatz erzielt ($c_S / c_{S,0} = 0,02$, bzw. 0,06 für Tetradekan). Die Einlaufzeiten sind mit 40 min und 33 min kürzer als für die Reaktion in Isooktan und Dodekan (vgl. Abb. 5.57 (B)). Die Anfangsreaktionsraten in Bereich II sind mit 83 mmol $L_{aq}^{-1}\,h^{-1}\,mmol_{HPA-5}^{-1}$ für Tetradekan und 85 mmol $L_{aq}^{-1}\,h^{-1}\,mmol_{HPA-5}^{-1}$ für Hexadekan höher als für Isooktan und Dodekan. Die Anfangsreaktionsrate $r_{\rm III,aq,HPA-5}$ von Tetradekan in Bereich III ist mit 5 mmol L⁻¹_{aq} h⁻¹ mmol⁻¹_{HPA-5} vergleichbar mit der von Dodekan. Die Anfangsreaktionsrate (Bereich III) für Hexadekan ist mit 6,5 mmol L_{aq}^{-1} h⁻¹ mmol_{HPA-5} im Vergleich dazu noch einmal um 30% höher. Die pH-Wert-Verläufe für die Lösemittel Isooktan, Tetradekan und Hexadekan sind, trotz unterschiedlicher Entschwefelungsgrade, identisch (vgl. Abb. C.37 (B)). Für den Versuch in Hexadekan wird aufgrund des höheren Entschwefelungsgrades nach ca. 22 h (1320 min) ein etwas niedrigerer pH-Wert erreicht (1,00 für Hexadekan, 1,03 für Tetradekan, 1,07 für Isooktan, jeweils nach ca. 22 h). Diese kleine Differenz trotz 20 % igem Umsatzunterschied lässt sich mit der logarithmischen Auftragung des pH-Wertes erklären. Bei einem pH-Wert von 2 beträgt $c_{H^+} = 10 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$, für einen pH-Wert von 1 hingegen 100 mmol L_{aq}^{-1} . Für die letzten 20 % Umsatz nimmt die Konzentration beispielsweise von H_2SO_4 bei der ODS in Tetradekan nur um wenige mmol L_{aq}^{-1} zu (vgl. Abb. C.40), sodass sich der pH-Wert hier kaum mehr ändert.

Der Anteil von freiem Vanadyl in Lösung liegt für Isooktan und Dodekan nach Erreichen der maximalen Anfangsreaktionsrate in Bereich II der Reaktion bei ca. 30 % (siehe Abb. C.38 (A)). Während der Anteil für Isooktan jedoch in Bereich III langsam sinkt, bleibt dieser für Dodekan bis zum Ende des Versuchs konstant bei 30 %. Dies erklärt die leicht höhere Aktivität in Bereich III bei der ODS von Dodekan im Vergleich zu Isooktan (s. o.). Eine plausible Erklärung hierfür ist, dass der Verteilungskoeffizient K_n bei 120 °C für *n*-Dodekan mit 2, $5 \cdot 10^{-3}$ um gut 50 % höher ist als für Isooktan (1, $6 \cdot 10^{-3}$). Somit befindet sich beim Versuch mit Dodekan zu jedem Zeitpunkt mehr BT in der wässrigen Phase als beim Versuch mit Isooktan. Mit dem in Abschnitt 5.4.3 entwickelten Potenzansatz (Reaktionsordnung von 1 bezüglich BT) muss damit nicht nur die Anfangsreaktionsrate (Bereich II) höher sein, der Katalysator wird durch das größere Angebot an zu oxidierenden Substraten (BT plus Nebenprodukte) auch in größerem Umfang reduziert. Dies hat zur Folge, dass der Katalysator länger aktiv bleibt (vgl. Abschnitt 5.3.2). Der Molenbruch von Vanadylionen ($x_{VO^{2+}}$) beträgt für Tetradekan nach 20 h 42 %, für Hexadekan 53 %. Darüber hinaus nimmt der VO^{2+} -Anteil für diese beiden Lösemittel über die komplette Versuchszeit stetig zu, während er für Dodekan in Bereich III stagniert und für Isooktan sogar sinkt. Auch hierfür kann der Verteilungskoeffizient von BT in Wasser/Lösemittel als Erklärung herangezogen werden: Dieser beträgt für *n*-Tetradekan 3, $1 \cdot 10^{-3}$ und für *n*-Hexadekan 6, $4 \cdot 10^{-2}$ (jeweils bei 120 °C) und ist damit um 90% bzw. 290% höher als Kn für Isooktan. Mit diesen Ergebnissen folgt, dass der Katalysator, sofern genügend Substrat zur Verfügung steht, auch in Gegenwart der Produkte seine Aktivität aufrecht erhalten kann. Mit den Ergebnissen aus Abbildung 5.30 folgt, dass u. a. durch die niedrigeren pH-Werte (s. o.) für Tetradekan und Hexadekan im Vergleich zum Versuch mit Isooktan ein höherer VO²⁺-Anteil erreicht wird (Abb. C.38 (B)) und damit eine höhere Konzentration an Vanadylionen vorliegt (vgl. Abschnitt 5.3.6).

5.6.2 Schwefel- und Kohlenstoffmassenbilanz für die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen in *n*-Tetradekan mit HPA-5 und Sauerstoff

Die Reaktionsraten für die ODS in Tetradekan und Hexadekan sind höher und die Einlaufzeiten niedriger als für den Standardversuch (siehe vorheriger Abschnitt). Aus diesem Grund wurde für die ODS von BT in Tetradekan die Produktphase, wie dies analog für BT in Isooktan bereits beschrieben wurde, analysiert und mit den Ergebnissen aus Abschnitt 5.2.1 verglichen. Da sich mit einer Variation des Lösemittels der Verteilungskoeffizient K_n ändert (s. o.), kann somit überprüft werden, ob die erhöhte Aktivität auch mit Änderungen im Mechanismus der Reaktion, die sich in einer veränderten Produktzusammensetzung zeigen können, zu begründen ist.

Auch für die ODS von BT in Tetradekan liegt eine dreiphasige Reaktion vor, da die beiden Flüssigphasen nicht mischbar sind. Sauerstoff wird über die Gasphase in beide Flüssigphasen eingetragen. In Abbildung C.39 ist der zeitliche Verlauf der ODS von BT in Tetradekan dargestellt. Durch Verwendung von Tetradekan als Modellöl soll die Entschwefelung einer Dieselölfraktion experimentell nachgestellt werden.

Aufgrund der begrenzten Anzahl an Probenahmen (≤ 10) gilt auch für diesen Versuch, dass die für 16 h zeitlich aufgelöste Produktanalyse auf zwei identische Versuche verteilt wurde. Versuch (1) wurde von t = 0 h bis 6 h und Versuch (2) von t = 6 h bis 16 h beprobt. Versuch (1) wurde dabei innerhalb der ersten 120 min halbstündlich beprobt, um Bereich II der Reaktion gut abbilden zu können. Ab 120 min wurde nur mehr alle 80 min eine Probe gezogen. Versuch (2) wurde alle 120 min beprobt. Die Schwefelkonzentration in der organischen Phase ist nach 360 min für beide Versuche mit ca. $85 \,\mathrm{mmol}\,\mathrm{L}_{\mathrm{org}}^{-1}$ identisch, sodass sich die Reproduzierbarkeit auch für diesen Versuch bestätigt. Die experimentellen Daten der Konzentration von Schwefel in der wässrigen Phase sowie für den pH-Wert sind mit denen in Abbildung 5.7 dargestellten Messwerten qualitativ identisch, wenngleich aufgrund des höheren Umsatzes in Tetradekan mit etwa 120 mmol L_{aq}^{-1} eine entsprechend höhere Schwefelkonzentration in der wässrigen Phase sowie mit 1,03 ein niedrigerer pH-Wert erreicht wird. Da für den Versuch in Abbildung C.39 aufgrund einer defekten pH-Sonde kein pH-Wert gemessen werden konnte, ist in der Abbildung der pH-Wert-Verlauf für den Versuch aus Abbildung 5.57 (ebenfalls für die ODS mit Tetradekan als Lösemittel) gezeigt.

Es können auch für die Reaktion in Tetradekan in der wässrigen Phase dieselben Produkte wie im Falle von Isooktan als organische Matrix identifiziert werden (Abb. C.40). Die Absenkung des pH-Werts im Verlauf der Reaktion (Abb. C.39) korreliert dabei mit der Bildung der organischen und anorganischen Säuren. Schwefelsäure und Ameisensäure sind die Hauptprodukte der Reaktion, Sulfobenzoesäure und Oxalsäure finden sich nur in sehr geringen Konzentrationen, wobei Oxalsäure (vgl. Abb. 5.8) im Verlauf der Reaktion bei t = 100 min bis 300 min ein Maximum erreicht und anschließend wieder abgebaut wird. Dadurch wird der Katalysator reduziert, Oxalsäure ist autokatalytisch wirksam (vgl. Abschnitt 5.3.2). Die OS-Konzentration bleibt damit im Vergleich zum Standardversuch mit Isooktan ca. 120 min länger konstant. Dies ist auf die höhere Aktivität von HPA-5 beim Versuch mit Tetradekan als Lösemittel und der damit einhergehenden höheren Produktionsrate für OS zurückzuführen, sodass sich der Abbau (vgl. mit Abb. 5.25) durch den Katalysator und die Produktion von Oxalsäure aus der ODS-Reaktion heraus länger die Waage halten. Die Konzentrationen der anderen Produkte nehmen über die Versuchszeit stetig zu. Bis zur Reaktionszeit t = 500 min liegt c_{AS} und $c_{H_2SO_4}$ in ähnlicher Größenordnung vor. Dies lässt vermuten, dass beide Produkte aus derselben oder einer konsekutiven Reaktion heraus entstehen. Auch die Konzentrationsverläufe der übrigen Produkte gleichen in diesem Zeitintervall der ODS mit Isooktan als Lösemittel (vgl. Abb. 5.8).

Während jedoch für Isooktan $r_{III,aq,HPA-5}$ in Bereich III stark einbricht, kann für die Reaktion in Tetradekan weiterhin eine Anfangsreaktionsrate (Bereich III) von $5 \text{ mmol } L_{aq}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ mmol}_{HPA-5}^{-1}$ gemessen werden. In den Konzentrationsverläufen der Produkte ist ab ca. 700 min ein deutlicher Anstieg aller Produkte, insbesondere jedoch von Ameisensäure, ersichtlich; die AS-Konzentration verdoppelt sich innerhalb der letzten 240 min. Da Tetradekan unter den gewählten Bedingungen keiner Oxidation unterliegt, muss die Zunahme der Produkte auf den oxidativen Abbau von Benzothiophen bzw. von dessen Intermediaten zurückzuführen sein. Dieses Ergebnis erscheint schon deshalb erstaunlich, weil in Abschnitt 5.5.2 gezeigt wurde, dass Ameisensäure den Katalysator nachhaltig negativ beeinflusst. Der Tausch des Lösemittels hat zur Folge, dass der Katalysator länger aktiv bleibt (vgl. Abschnitt 5.6.1). Der sprunghafte Anstieg der Produktkonzentrationen in Bereich III könnte daher mit der katalytischen Aktivität von Vanadyl/Pervanadyl in Kombination mit HPA-n und Schwefelsäure zusammenhängen. Dieses Zusammenspiel hat bereits bei der Entschwefelung in Isooktan eine Rolle bei der linear verlaufenden Umsatzsteigerung in Bereich III gespielt (vgl. Abschnitt 5.3.3). In Kombination mit der höheren Konzentration von BT in der wässrigen Phase könnte damit die höhere Reaktionsrate in Einklang zu bringen sein. Darüber hinaus wurde in Tetradekan nach dem Versuch Phosphor, Molybdän und Vanadium nachgewiesen; dies war in Isooktan nicht der Fall. Es scheint damit plausibel, dass ein Teil der Reaktionsrate auf eine Reaktion in der organischen Phase zurückzuführen ist. Das molare Verhältnis von Phosphor: Vanadium: Molybdän in der organischen Phase betrug nach 960 min Reaktionszeit 1:4,9:7,1. Dies entspricht der molaren Zusammensetzung von HPA-5 (vgl. Tabelle 5.1), sodass davon auszugehen ist, dass HPA-n sowie freies Vanadium (VO_2^+ , VO^{2+}) und somit der dissoziierte Katalysator (vgl. Abschnitt 5.3.3) gleichermaßen in die organische Phase übergehen. Würde beispielsweise nur HPA die Phasengrenzen passieren, wäre ein molares Verhältnis hin zu mehr

Molybdän zu erwarten. Die Reaktionsrate in Tetradekan kann damit folgendermaßen beschrieben werden.

$$r_{\text{ges.}} = r_{\text{VO}_{2}^{+},\text{org}} + r_{\text{VO}_{2}^{+},\text{aq}} + r_{\text{HPA},\text{org}} + r_{\text{HPA},\text{aq}}$$
 (5.13)

Mithilfe von Gl. (5.13) ließe sich zudem erklären, warum die Ameisensäure einen geringeren Effekt auf HPA-5 bei der ODS in Tetradekan zeigt. Der Katalysator befindet sich, wenn auch nur zu einem geringen Teil, in der organischen Phase. Dies wird jedoch durch die deutlich höhere Konzentration an BT in Tetradekan kompensiert und es ergeben sich in der Folge in Bereich III höhere Anfangsreaktionsraten als mit Isooktan. Zwar wird die Konzentration von HPA-5 in der organischen Phase ebenfalls durch einen Verteilungskoeffizienten bestimmt (HPA-5 in Wasser/n-Tetradekan wurde in dieser Arbeit nicht ermittelt), dennoch ist c_{HPA-5} konstant, da HPA-5 im Gegensatz zu BT nicht verbraucht wird. Die bei der Reaktion entstehenden Produkte sammeln sich aufgrund ihrer Polarität anschließend in der wässrigen Phase, ohne den in Tetradekan gelösten Katalysator zu beeinflussen. Um in einem kontinuierlichen Prozess den Verlust an Katalysator über die Ölphase abschätzen zu können, ist eine Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von HPA-5 in Wasser/n-Tetradekan jedoch dringend erforderlich.

Wie im Falle der ODS in Isooktan konnten aus dem GC-PFPD-Chromatogramm keine weiteren schwefelhaltigen Verbindungen nachgewiesen werden (Abb. C.41); die einzigen schwefelhaltigen Produkte sind Schwefelsäure, Sulfoessigsäure und 2-Sulfobenzoesäure. Daher folgt auch hier, dass sämtliche nicht ionischen Intermediate direkt in die wässrige Phase übergehen; insbesondere war auch hier kein BTO bzw. -O₂ nachweisbar.

In Abbildung 5.58 ist die Ausbeute für jedes der drei schwefelhaltigen Produkte sowie der Umsatz X_{BT} dargestellt, Abbildung C.42 ist die Selektivität jedes Produktes zu entnehmen.

Nach einer Einlaufzeit von 40 min steigt der Umsatz von Benzothiophen in den folgenden 160 min auf 50 % an (Abb. 5.58 (A)). Mit Schwefelsäure und 2-Sulfobenzoesäure entstehen nach 60 min die ersten schwefelhaltigen Produkte, wobei sowohl die Ausbeute als auch die Selektivität für beide Verbindungen zunächst übereinstimmen ($Y_{H_2SO_4} \approx Y_{SBS}$, bzw. $S_{H_2SO_4} \approx S_{SBS}$ bei t = 60 min, siehe Abb. 5.58 (B) bzw. Abb. C.42 (B)). Die Ausbeute für SBS bleibt im weiteren Verlauf konstant bei 2 %, wie dies bereits bei der Reaktion in Isooktan beobachtet wurde. Bis t = 200 min steigt anschließend die Selektivität von SES auf Kosten von SBS (Abb. C.42) auf 15 % an bleibt die restliche Reaktionszeit nahezu konstant (Abb. C.42 (B)). Dies ist ein Hinweis darauf, dass SBS zu SES abgebaut wird (vgl. mit Abb. C.24).

Die Ausbeute bezüglich Schwefelsäure steigt bis t = 400 min nichtlinear an (Bereich II),



Abbildung 5.58: (A) Umsatz X_{BT} und Ausbeute Y_i für die schwefelhaltigen Produkte (Schwefelsäure, Sulfoessigsäure und 2-Sulfobenzoesäure) für den Standardversuch in *n*-Tetradekan (vgl. Abb. C.39), (B) zeigt einen Ausschnitt mit vergrößerter Ordinate, Bedingungen vgl. Abschnitt 4.1.2.

um anschließend gleichsam linear weiter zu steigen (Abb. 5.58 (A)). Nach 700 min ist der Anstieg der Produktkonzentrationen (s. o.) entsprechend auch für die Ausbeuten, vor allem für Schwefelsäure und 2-Sulfobenzoesäure, ersichtlich.

In der Gasphase entstehen hauptsächlich CO_2 sowie in Spuren CO (vgl. Abb. C.43). Wie im Falle der Reaktion in Isooktan als Lösemittel entsteht CO_2 während der Reaktion zu etwa 25 Vol.-% just zu dem Zeitpunkt, wenn die Oxalsäure oxidativ abgebaut wird (vgl. Reaktionsgl. (R 5.1)).

Aus den gewonnenen Daten konnte anschließend die Bilanzgüte für Kohlenstoff und Schwefel berechnet werden (Abb. 5.59). Für die genaue Produktverteilung sei auf die Abbildungen C.44 bis C.46 verwiesen. Bei der Bilanzgüte von Schwefel (*B*_S) wird zudem unterschieden, ob neben dem Schwefelgehalt der organischen Phase (mittels Schwefel-Elementaranalyse) die Masse an Schwefel in der wässrigen Phase lediglich aus der Gesamtschwefelmasse, ermittelt über ICP-OES, oder aus den schwefelhaltigen ionischen Verbindungen (Schwefelsäure, SES, SBS), ermittelt über Ionenchromatografie, berechnet wurde.

Innerhalb der ersten 120 min sinkt die über die IC-Analyse berechnete Bilanzgüte für Schwefel auf 92 %, um im weiteren Verlauf auf etwa 105 % zu steigen. Da der Schwefelgehalt mithilfe von zwei verschiedenen Geräten in zwei Phasen berechnet wird, erscheint ein Fehler von 5 % als vernachlässigbar und ist im Wesentlichen auf den Verlust an Wasser bei der Probenahme zurückzuführen; die Massenbilanz für Schwefel ist da-



Abbildung 5.59: Bilanzgüte B_S für Schwefel (ermittelt über IC + S-Elementaranalyse = Antek) und B_C für Kohlenstoff sowie das Verhältnis der Masse an Schwefel in der wässrigen Phase, ermittelt über die Ionenchromatografie sowie die ICP-OES, $m_{S,IC} / m_{S,ICP-OES}$, für den Standardversuch in *n*-Tetradekan (vgl. Abb. C.39), Bedingungen vgl. Abschnitt 4.1.2.

mit geschlossen.

Das Verhältnis der Schwefelmasse, ermittelt über IC- bzw. ICP-OES-Analyse, steigt innerhalb er ersten 60 min auf 0,8. Wie bei der ODS von BT in Isooktan ist diese Abweichung hauptsächlich auf den Messfehler aufgrund der geringen Masse an Schwefel in der wässrigen Phase zurückzuführen. Im Reaktor wurde, analog der ODS in Isooktan, Feststoff nach Beendigung von Versuch (1) und (2) nachgewiesen. Hierbei handelt es sich ebenfalls um ein BT-Polymer, was mit der leicht sinkenden Schwefelbilanz zu Beginn erklärt werden kann (vgl. Abb. 5.11). Das Polymer wurde allerdings wieder vollständig abgebaut, da das Verhältnis der Massen (IC zu ICP) bis zu einem Zeitpunkt von etwa 500 min auf eins steigt. Im weiteren Verlauf (Bereich III) der Reaktion sinkt das Verhältnis ($m_{S,IC} / m_{S,ICP-OES}$) jedoch wieder auf etwa 90 %. Da in diesem Bereich die Reaktionsrate in der organischen Phase überwiegt (s. o.), erscheint es plausibel, dass es in diesem Bereich erneut zur Bildung des BT-Polymers kommt, welches anschließend ebenfalls wieder langsam abgebaut wird. Versuch (2) zeigt nach der Reaktion deutliche Spuren eines Feststoffs im Reaktor. Insgesamt kann daraus gefolgert werden, dass keine schwefelhaltigen Reaktionsprodukte unerkannt geblieben sind und Schwefelsäure, SES und SBS die einzigen schwefelhaltigen Produkte der wässrigen Phase darstellen. Die Bilanzgüte des gefundenen Kohlenstoffs lässt sich nach 360 min nur zu 75 % schließen, steigt danach aber wieder an. Die bereits beschriebenen Schwierigkeiten bei der Probenahme der Gasphase sind sicherlich für einen Großteil der fehlenden Kohlenstoffmasse verantwortlich. Da CO_2 und CO mit knapp 40 % den Großteil von Kohlenstoff aus BT enthalten, wiegt ein Verlust der Gasphase in der Gesamtbilanz besonders schwer. Messfehler bei der Bestimmung von CO_2 und CO können jedoch nicht dazu führen, dass die Bilanzgüte wieder steigt, da einmal verlorene respektive nicht erfasste Masse verloren ist. Daher spricht dieser auch für Tetradekan gemessene Verlauf der CO_2 -Masse dafür, dass das BT-Polymer gebildet und anschließend wieder abgebaut wird.

5.6.3 Wässrige Phase als Reaktionsphase für die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen in *n*-Tetradekan mit HPA-5 und Sauerstoff

Wie bereits in Abschnitt 5.6.2 erläutert wurde, findet die ODS mit Tetradekan als Lösemittel sowohl in der organischen als auch in der wässrigen Phase statt (vgl. Gl. (5.13)). Für technische Prozesse ist eine möglichst hohe Reaktionsrate und damit eine Fahrweise des Reaktors in Bereich II anzustreben. Um herauszufinden, welche Reaktionsrate aus Gl. (5.13) im Bereich II den größten Anteil hat, wurde auch für die ODS in Tetradekan eine Volumenverhältnisvariation durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.60 dargestellt.

Hierfür wurde das Volumenverhältnis $V_{\text{org}} / V_{\text{aq}}$ von 1:2 bis 1:5 variiert, die Konzentrationen an HPA-5 sowie an BT in Tetradekan wurden für alle vier Versuche konstant gehalten (vgl. auch Abschnitt 5.4.1). Während sich die Einlaufzeit für Isooktan als Lösemittel bei Verringerung des Volumenverhältnisses von 1:1 auf 1:5 verkürzte (vgl. Abb. 5.37 (A)), kann dies für Tetradekan nicht bestätigt werden (vgl. Abb. 5.60 (A)). Die Einlaufzeit t_{E} beträgt 40 min, 50 min, 54 min und 46 min für die gewählten Volumenverhältnisse (1:2, 1:3, 1:4 und 1:5 bzw. 0,5, 0,33, 0,25 und 0,2). Analog der Volumenvariation für Isooktan zeigt sich auch hier, dass aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsraten bedingt durch die unterschiedlichen Volumenverhältnisse gleiche normierte Schwefelkonzentrationen zu verschiedenen Zeiten erreicht werden: $c_{\text{S}} / c_{\text{S},0} = 0, 6$ wird für ein Volumenverhältnis von 1:5 bereits nach ca. 80 min erreicht, für das Verhältnis von 1:2 erst nach 120 min. Auch hier gilt, dass sich bei einer geringeren Stoffmenge von BT in der organischen Phase kleinere Konzentrationen an Produkten in der wässrigen Phase ergeben und daher der pH-Wert bei $V_{\text{org}} / V_{\text{aq}} = 1:5$ weniger sinkt, als dies für $V_{\text{org}} / V_{\text{aq}} = 1:2$ der Fall ist (vgl. Abb. C.39).

Aus Abbildung 5.60 (B) folgt, dass die Anfangsreaktionsrate $r_{II,aq,HPA-5}$ in Bereich II der Reaktion mit steigendem Volumenverhältnis zunimmt, während die Anfangsreaktionsrate bezogen auf die wässrige Phase nahezu konstant bleibt. Daraus folgt unmittelbar, dass die ODS in Bereich II mit Tetradekan als Lösemittel in der wässrigen Phase stattfindet. Dies konnte auch schon in Abschnitt 5.4.1 für die ODS in Isooktan gefunden



Abbildung 5.60: Normierte Konzentrationsverläufe von Benzothiophen in *n*-Tetradekan während der oxidativen Entschwefelung mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel für verschiedene Volumenverhältnisse $V_{\text{org}} / V_{\text{aq}}$ (A). Zugehörige Anfangsreaktionsraten in Bereich II, bezogen auf die Stoffmenge von HPA-5 und das Volumen der organischen $r_{\text{II,org,HPA-5}}$ sowie der wässrigen Phase $r_{\text{II,aq,HPA-5}}$. Für Reaktionsbedingungen siehe Abschnitt 4.1.2.

werden. Die Gesamtreaktionsrate (Gl. (5.13)) wird also in Bereich II vom Summanden $r_{\text{HPA,aq}}$ bzw. $r_{\text{VO}_2^+,\text{aq}}$ dominiert.

5.6.4 Der Einfluss von Toluol auf die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen mit HPA-5 und Sauerstoff

Kommerziell an Tankstellen erhältliches Benzin enthält zu ca. 30 Gew.-% Aromaten [254], um die Oktanzahl zu erhöhen. Aus diesem Grund wurde untersucht, wie sich Toluol auf die oxidative Entschwefelung auswirkt. Dazu wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem als organisches Lösemittel Toluol verwendet wurde. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.61 dargestellt.

Es zeigte sich, dass während der ersten 360 min mit Toluol als Lösemittel keine Reaktion stattfand. Auch die Zugabe von Oxalsäure nach 240 min Reaktionszeit blieb wirkungslos. Xiao *et al.* [255] untersuchten die oxidative Entschwefelung einer Modell-Benzinfraktion (Thiophen in n-Hexan, $w_{\text{Schwefel}} = 489 \text{ ppmw}$) mit H₃[PW₁₂O₄₀] auf Aktivkohle als Katalysator und H₂O₂ als Oxidationsmittel. Dabei erzielten sie bei 90 °C und 120 min Reaktionszeit einen Umsatz X_{Thiophen} von 90%. Für kommerziell erhältliches Benzin sank jedoch X_{Thiophen} bei sonst gleichen Bedingungen auf 32%. Die Au-



Abbildung 5.61: Oxidative Entschwefelung von Benzothiophen mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel - während der ersten 360 min mit Toluol als organischem Lösemittel und nach Abtrennung von Toluol in Isooktan. Als Vergleich ist der Standardversuch dargestellt (verschoben um 360 min), Bedingungen siehe Abschnitt 4.1.2.

toren führen diesen Effekt auf konkurrierende Adsorption von Aromaten wie Benzol, Toluol oder Xylol auf den aktiven Zentren des heterogenen Katalysators sowie der daraus resultierenden Oxidationsreaktion der Aromaten zurück. In der ODS im hier betrachteten homogenen Katalysatorsystem kann es nicht zu einer Blockade durch Adsorption von (heterogenen) aktiven Zentren durch Toluol kommen. Allerdings scheint es dennoch zu einer Wechselwirkung zwischen dem Katalysator und dem Aromaten zu kommen. Darüber hinaus konnten keine Abbauprodukte von Toluol in der organischen Phase oder Gasphase (CO₂ bzw. CO) detektiert werden. Vielmehr ist aufgrund der chemischen Ähnlichkeit zwischen BT und Toluol der Verteilungskoeffizient K_n bei $\vartheta = 120$ °C für BT in Toluol/Wasser mit $1 \cdot 10^{-3}$ um gut 40 % kleiner als für BT in Isooktan/Wasser. Dies hat zur Folge, dass zu wenig Benzothiophen in die wässrige Reaktionsphase übertritt. Damit lässt sich jedoch nicht erklären, warum der Katalysator auch nach Zugabe von Oxalsäure inaktiv war, sodass hier weitere Untersuchgen notwendig sind. Um zu überprüfen, ob der Katalysator durch Toluol deaktivierte, wurde ein Standardversuch nach 360 min unterbrochen und mit der gleichen Katalysatorphase sowie neuer organischer Phase durchgeführt. Wenngleich die Einlaufzeit länger ist, so kann eine Deaktivierung von HPA-5 nicht beobachtet werden. Die normierte Schwefelkonzentration lag für beide Versuche nach etwa 1260 min bei 0,3.

5.7 Entschwefelung von Kraftstoffen und Heizöl

Zum Abschluss der vorliegenden Arbeit wurde die oxidative Entschwefelung von Benzin und Dieselöl, die mit Benzothiophen verschwefelt wurden, sowie eines realen vorentschwefelten Heizöls mit HPA-5 und Sauerstoff untersucht. Hierzu wurde im Februar (Winter) Dieselöl (Produkt Nr. 492000) und Super95 E10 (Produkt Nr. 436074) an einer Tankstelle der OMV Deutschland GmbH in Bayreuth gekauft. Beide Kraftstoffe wurden ohne weitere Aufbereitung verwendet, zur Bestimmung der exakten Schwefelkonzentration wurde jeweils die Dichte bei 20 °C bestimmt. Sie beträgt $\rho_{\text{Dieselöl}} = 825 \,\text{kg}\,\text{m}^{-3}$ für Dieselöl und $\rho_{\text{E10}} = 740 \,\text{kg}\,\text{m}^{-3}$ für Super95 E10 (vgl. Anhang B.2.4). Eine Analyse der Kraftstoffzusammensetzung wurde nicht durchgeführt. Stattdessen wurden die Lieferspezifikationen des Herstellers zugrunde gelegt [256, 257]. Da der Dampfdruck nicht bekannt ist, wurde für Benzin der Dampfdruck von Isooktan und für Dieselöl der von Tetradekan verwendet. Der Sauerstoff-Partialdruck liegt also nicht genau bei 17,5 bar. Zur Durchführung eines Versuchs wurden in ca. 100 mL des jeweiligen Kraftstoffs 23 mmol (3,4 g) Benzothiophen gelöst und der Versuch bei Standardbedingungen (vgl. Abschnitt 4.1.2) durchgeführt. Abbildung 5.62 zeigt die Ergebnisse der ODS von verschwefeltem Benzin.





Der pH-Wert für die Entschwefelung von BT in Benzin sank von 2,03 auf 1,98 innerhalb von 700 min und in der wässrigen Phase konnte mittels ICP-OES-Analyse eine Schwefelkonzentration von 1,98 mmol L_{ag}^{-1} ermittelt werden. Gleichzeitig erhöhte sich jedoch der Schwefelgehalt in der organischen Phase im Vergleich zum Anfangswert von 12300 ppmw auf 13100 ppmw. Durch eine ionenchromatografische Analyse der wässrigen Phase konnte 2-Sulfobenzoesäure ($c_{SBS} = 1,0 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$), aber keine Schwefelsäure nachgewiesen werden. Die Konzentration von Essigsäure und Ameisensäure lag jedoch bereits bei 11,0 mmol L_{aq}^{-1} bzw. 23,3 mmol L_{aq}^{-1} . Da E10 bis zu 10 Vol.-% Ethanol enthält [256], erscheint es plausibel, dass Ethanol oder auch andere Bestandteile des Kraftstoffs zu Ameisensäure und Essigsäure oxidiert wurden. Aus diesem Grund ist eine Berechnung der Schwefelkonzentration wie bei den bisherigen Versuchen nicht möglich, da sich das Volumen der organischen Phase mit der Versuchszeit durch den Abbau von Ethanol änderte. Aus der Konzentration von 2-Sulfobenzoesäure in der wässrige Phase kann damit ein Umsatz von lediglich 1,3 % berechnet werden; es konnten zudem keine schwefelhaltigen Produkte in der organischen Phase nachgewiesen werden. Beim Vergleich mit Abbildungen 5.7 und 5.8 folgt jedoch, dass bei der gemessenen SBS-Konzentration der Umsatz $\approx 5\%$ betragen müsste, bei vergleichbarer AS-Konzentration sogar ≈ 20 %. Diese Diskrepanz kann als Indiz dafür gesehen werden, dass E10 bzw. genauer der Bestandteil Ethanol während der Reaktion abgebaut wird.

Nach 1300 min betrug die Schwefelsäurekonzentration 1,9 mmol L_{aq}^{-1} , die SES-Konzentration 0,7 mmol L_{aq}^{-1} und die SBS-Konzentration 5,5 mmol L_{aq}^{-1} (vgl. Abb. C.47). Bei allen vorherigen Messzeitpunkten betrug die Konzentrationen (Schwefelsäure, Sulfoessigsäure und 2-Sulfobenzoesäure) jeweils 0 mmol L_{aq}^{-1} . Aus der Schwefelkonzentration in der wässrigen Phase ($c_{S,aq} = 11,14 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$) folgt damit ein Umsatz von 7,1 %. Die Konzentration an SBS ist damit mehr als doppelt so hoch wie die von Schwefelsäure, was die in Abschnitt 5.2.1 (Abb. 5.9) beschrieben Reaktionsfolge: BT \rightarrow SBS \rightarrow Schwefelsäure unterstützt. Allerdings ist die Reaktion insgesamt deutlich langsamer, sodass SBS nur äußert langsam wieder abgebaut wird. Für den Standardversuch sind die Folgereaktionen zu Beginn der Reaktion jedoch so schnell, dass diese Konzentrationsverhältnisse so nicht aufgelöst, sondern lediglich anhand der Selektivität (vgl. Abb. C.19 (B)) erahnt werden können. Der Verteilungskoeffizient von $1, 3 \cdot 10^{-3}$ ist mit dem Koeffizienten von Isooktan $(1, 6 \cdot 10^{-3})$ vergleichbar. Der schlechte Umsatz für die ODS mit realem Benzin lässt sich daher auf den hohen Anteil an Aromaten zurückführen. Laut Herstellerangabe liegt dieser unterhalb von 35 Vol.-%. Wie aus Abschnitt 5.6.4 bekannt ist, bringt ein zu hoher Anteil an Aromaten die Reaktion zum Erliegen. Darüber hinaus wird Ethanol in Benzin abgebaut, sodass eine Entschwefelung der Benzinfraktion vor Zugabe von Ethanol erfolgen muss.

Als schwefelfreie Produkte in der wässrigen Phase konnten nach 1300 min Reaktionszeit erneut Essigsäure ($c_{\text{ES}} = 51,8 \,\text{mmol}\,\text{L}_{aq}^{-1}$) und Ameisensäure ($c_{\text{AS}} = 100,3 \,\text{mmol}\,\text{L}_{aq}^{-1}$) sowie Oxalsäure ($c_{\text{OS}} = 0,8 \,\text{mmol}\,\text{L}_{aq}^{-1}$) nachgewiesen werden. Die ES- und AS-Konzentration ist dabei höher als beim Standardversuch nach 17,5 h (1050 min). Die geringe Menge an Oxalsäure aber zeigt an, dass tatsächlich BT umgesetzt wurde. In der Gasphase konnten CO (5 Vol.-%) und CO₂ (51 Vol.-%) nachgewiesen werden. Eine Zugabe von Oxalsäure konnte den Umsatz für BT nicht erhöhen. Dies erscheint in Anbetracht des Abbaus von Ethanol nicht verwunderlich, da Ethanol als Opfersubstrat fungiert, wodurch der Katalysator reduziert wird. Ethanol übernimmt damit die gleiche Aufgabe wie Oxalsäure. Wie jedoch bereits für die ODS in Toluol gezeigt wurde, lässt sich die Reaktionsrate durch Zugabe von Oxalsäure für Kraftstoffe, die Aromaten enthalten, nicht steigern (vgl. Abb. 5.61).

Abbildung 5.63 zeigt die oxidative Entschwefelung von kommerziell erhältlichem und mit BT verschwefeltem Dieselöl in der ODS mit HPA-5 und Sauerstoff bei Standardbedingungen (Abschnitt 4.1.2).



Abbildung 5.63: Schwefelkonzentration in der wässrigen und organischen Phase sowie der pH-Wert für die oxidative Entschwefelung von mit Benzothiophen verschwefeltem Dieselöl der Firma OMV Deutschland GmbH mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel, Bedingungen siehe Abschnitt 4.1.2.

Die Schwefelkonzentration in der organischen Phase nimmt kontinuierlich von 250 mmol L_{org}^{-1} ($w_{\rm S} = 11400$ ppmw) auf 90 mmol L_{org}^{-1} ($w_{\rm S} = 3900$ ppmw) nach 1400 min ab, was einem Umsatz von 66 % entspricht. Die S-Konzentration in der wässrigen Phase nimmt entsprechend zu, wobei zu beachten ist, dass das Volumen der wässrigen Phase im Vergleich zur organischen Phase doppelt so groß ist; damit ist $c_{\rm S,aq}$ nur halb so groß. Die Kurven sind vergleichbar mit der ODS mit Modellölen (vgl. Abb. 5.7 und 5.57). Aufgrund der zeitlichen Auflösung der Versuchsreihe mit Dieselöl ist eine Aussage über die Einlaufzeit leider nicht zuverlässig möglich. Neben Sulfoessigsäure ($c_{\rm SES} = 12,2 \,\mathrm{mmol}\,L_{\rm aq}^{-1}$) und 2-Sulfobenzoesäure ($c_{\rm SBS} = 9,7 \,\mathrm{mmol}\,L_{\rm aq}^{-1}$)

entsteht als schwefelhaltiges Hauptprodukt, wie zu erwarten, Schwefelsäure mit $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 53,9 \,\text{mmol}\,\text{L}_{aq}^{-1}$ (vgl. Abb. C.48). Beim Standardversuch entspricht eine H₂SO₄-Konzentration von $\approx 54 \,\text{mmol}\,\text{L}_{aq}^{-1}$ einer normierten Schwefelkonzentration von $c_5 / c_{\text{S},0} = 0,4$ und damit etwa einem Umsatz von 60 %. Das ist mit der ODS in Dieselöl vergleichbar. Während für den Standardversuch bei gleichem Umsatz die SES-Konzentration bei 10,3 mmol L_{aq}^{-1} liegt, was vergleichbar mit den Werten für Dieselöl ist, ergibt sich hier ein Wert für SBS, der um den Faktor drei kleiner ist (vgl. Abb. 5.8). Es zeichnet sich damit ein ähnlicher Trend wie für die Reaktion in Benzin ab (s. o.): 2-Sulfobenzoesäure wird auch in Dieselöl langsamer abgebaut als im Modellöl Isooktan. Da jedoch die Konzentrationen an SES und SBS sehr niedrig sind, ist die Selektivität zu Schwefelsäure für die ODS in Isooktan und Dieselöl vergleichbar, wenngleich die Reaktion in Dieselöl deutlich langsamer ist.

Mit 344 mmol L_{aq}^{-1} für Ameisensäure und 106 mmol L_{aq}^{-1} für Essigsäure sind die Konzentrationen beider Säuren deutlich höher als bei vergleichbaren Umsätzen im Standardversuch. Dies lässt den Rückschluss zu, dass auch andere (schwefelfreie) Bestandteile des Dieselöls zu einem gewissen Teil oxidativ abgebaut werden. Geht man von einem Kohlenstoffmassenanteil von ca. 85% in Dieselöl aus, so lässt sich aus der Massenbilanz für den in Abbildung 5.63 dargestellten Versuch der Verlust an Dieselöl zwar mit < 5 % angeben; dies wäre jedoch mit einem erheblichen Verlust an Dieselöl verbunden, sodass die Reaktionszeit von aktuell 23 h unbedingt reduziert werden muss. Aufgrund der Säuren sinkt der pH-Wert im Verlauf der Reaktion auf 1,06 (siehe Abb. 5.63). Die Anfangsreaktionsrate in Bereich II bezogen auf die wässrige Reaktionsphase und die Stoffmenge des Katalysators beträgt 15 mmol L_{aq}^{-1} h⁻¹ mmol $_{HPA-5}^{-1}$ und ist damit um den Faktor sechs kleiner als für BT in Tetradekan (vgl. Abb. 5.57 (B)). Der Verteilungskoeffizient K_n wurde zu 1,6 · 10⁻³ bestimmt, sodass die um den Faktor sechs verringerte Aktivität nicht alleine durch den zweimal kleineren Verteilungskoeffizienten (im Vergleich zu Tetradekan) erklärt werden kann. Allerdings besteht Dieselöl aus vielen verschiedenen Kohlenwasserstoffen und ist mithin deutlich komplexer als das Modellöl. Nach [257] liegt der Anteil polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe zudem bei (höchstens) 8 Vol.-%. Es liegt also nahe, dass die Aromaten die Aktivität des Katalysators zusätzlich einschränken.

Neben den Kraftstoffen Dieselöl und Benzin hat Heizöl den größten Anteil an der Bruttoraffinerieerzeugung (vgl. Abb. 2.1). Daher wurde das vorentschwefelte Heizöl F18 der Firma Conoco Phillips mit einem Schwefelgehalt von etwa 1200 ppmw getestet. Abbildung 5.64 (A) zeigt das GC-PFPD-Chromatogramm vom Öl vor und nach einer Reaktionszeit von 300 min.

Dabei werden mithilfe des PFPD-Detektors (vgl. Anhang B.1.2 auf Seite 231) nur schwefelhaltige Verbindungen detektiert und nicht schwefelhaltige ausgeblendet. Da es sich um eine reale Siedefraktion von (vorentschwefeltem) Heizöl handelt, sind ent-



Abbildung 5.64: Analyse des vorentschwefelten Heizöls F18 von Conoco Phillips $(w_{S,0} = 1200 \text{ ppmw})$ mittels GC-PFPD vor (t = 0 min) und nach (t = 300 min) der ODS mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel. Die Peaks mit Retentionszeiten $t_R < 8 \text{ min}$ können Benzothiophen und seinen alkylierten Derivaten, die mit $t_R > 8 \text{ min}$ Dibenzothiophen und seinen alkylierten Derivaten zugeordnet werden.

sprechend viele Peaks und damit schwefelhaltige Verbindungen im Chromatogramm zu erkennen. Dabei entspricht jeder Peak einer schwefelhaltigen organischen Verbindung. Eine Zuordnung einzelner Peaks wurde jedoch nicht vorgenommen. Allerdings kann man allgemein sagen, dass Schwefelverbindungen mit einer Retentionszeit $t_R < 8$ min Benzothiophen (Abb. 2.4 (b)) und alkylierten BT-Derivaten und mit $t_R > 8$ min Dibenzothiophen (vgl. Abb. 2.4 (c)) und alkylierten DBT-Derivaten (z. B.

4,6-DMDBT, Abb. 2.4 (d)) zugeordnet werden können. Da das Heizöl bereits vorentschwefelt vorlag, sind nur mehr die aromatischen Schwefelverbindungen im Heizöl vorhanden, die in der HDS deutlich höhere Temperaturen und H₂-Partialdrücke (vgl. Abschnitt 2.1.3) zur Umsetzung erfordern.



Abbildung 5.65: Oxidative Entschwefelung des Heizöls F18 von Conoco Phillips ($w_{S,0} = 1200 \text{ ppmw}$) mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel, Bedingungen: Temperatur $\vartheta = 120 \text{ °C}$, Gesamtdruck $p_{\text{ges.}} = 21 \text{ bar}$, Sauerstoff-Partialdruck $p_{O_2} = 17,5 \text{ bar}$, Rührerdrehzahl $n = 1000 \text{ min}^{-1}$, $c_{\text{S}} = 22,5 \text{ mmol } \text{L}_{\text{aq}}^{-1}$, $c_{\text{HPA-5}} = 2,3 \text{ mmol } \text{L}_{\text{aq}}^{-1}$, $V_{\text{Heizöl}} = 40 \text{ mL}$, $V_{\text{Heizöl}} \text{ zu } V_{\text{aq}} \approx 1:5$.

Nach 22 h (1320 min) Reaktionszeit sank der Schwefelgehalt von 1200 ppmw auf 676 ppmw. Dies entspricht einer normierten Schwefelkonzentration von 0,55 bzw. einem Umsatz von 45 %. Da der Schwefelgehalt mit 1200 ppmw recht niedrig war, ergab sich für die Schwefelkonzentration in der wässrigen Phase auch nur ein Wert von 2 mmol L_{aq}^{-1} und der pH-Wert sank von 2,08 auf 1,92. Schwefelsäure ist mit $c_{H_2SO_4} = 1,4 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ das einzige schwefelhaltige Produkt, das in der wässrigen Phase mittels IC-Analyse detektiert werden konnte. Daneben konnten Essigsäure ($c_{ES} = 26,4 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$) und Ameisensäure ($c_{AS} = 39,8 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$) nachgewiesen werden (vgl. Abb. C.49). Diese Konzentrationen sind zwar höher als für die Entschwefelung mit BT in Isooktan bei gleicher Schwefelkonzentration (unter Standardbedingungen und bei gleichem Umsatz), im Vergleich mit den ES- und AS-Konzentrationen für Dieselöl oder Benzin (s. o.) jedoch niedrig. Daraus folgt, dass Heizöl in Gegenwart von HPA-5 und Sauerstoff im Vergleich zu den getesteten Kraftstoffen (Benzin und Dieselöl) deutlich oxidationsstabiler ist. Eine genaue Analyse der Zusammensetzung des Heizöls vor und nach dem Versuch ist wegen der Vielzahl an Verbindungen schwierig. Aufgrund
der Konzentration an ES und AS im Versuch mit Heizöl im Vergleich mit den bei der ODS von BT in Modellöl erreichten ES- und AS-Konzentrationen liegt die Zersetzung des Heizöls unter 1 %.

Die Analyse des Heizöls nach der Reaktionszeit t = 300 min (vgl. Abb. 5.64) zeigt, dass vor allem der Anteil der Fraktion der Benzothiophene und der BT-Derivate kleiner geworden ist, zur Oxidation von (alkyliertem) DBT sind mehr Zeit und/oder höhere Temperaturen bzw. Sauerstoff-Partialdrücke erforderlich. Die üblicherweise für ODS-Prozesse geltende Reaktivität DBT > 4,6-DMDBT \gg BT (vgl. Abschnitt 2.1.5.3) scheint für die ODS mit homogenen HPA-5 Katalysatoren nicht zu gelten, was mit den Verteilungskoeffizienten der Schwefelverbindungen in den jeweiligen zweiphasigen Systemen aus Wasser und organischer Matrix begründet werden kann. K_n für DBT ist für das System DBT/Wasser/2,2,4-Trimethylpentan mit der in dieser Arbeit verwendeten Methodik nicht bestimmbar, während der Verteilungskoeffizient für DBT für das System DBT/ Wasser/n-Tetradekan 3, $1 \cdot 10^{-3}$ beträgt. Wenngleich damit zu rechnen ist, dass K_n für DBT in Wasser/2,2,4-Trimethylpentan ebenfalls kleiner als in Wasser/*n*-Tetradekan ist, so ist der Verteilungskoeffizient immer noch deutlich kleiner als für BT in den selben zweiphasigen Systemen: $K_{n,BT} \gg K_{n,DBT}$. Der Kooperationspartner in Erlangen konnte bei Verwendung von Tetradekan als Lösemittel und $V_{\rm org}$ / $V_{\rm aq}$ -Verhältnissen von 1:10 auch für Dibenzothiophen annehmbare Reaktionsraten erzielen [203].

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Vergleich von hydrierender und oxidativer Entschwefelung

In der hydrierenden Entschwefelung (HDS) ist die Reaktion alkylierter (Di)Benzothiophene zu Schwefelwasserstoff nur bei hohen Reaktionstemperaturen von bis zu 400 °C und Wasserstoff Partialdrücken bis 200 bar möglich. Hierdurch steigen sowohl die Betriebs- als auch die Investkosten dieses Verfahrens; eine direkte Folge hiervon wären steigende Preise für Kraftstoffe. Damit ist die HDS für die politisch geforderten Schwefelgrenzwerte, die schon jetzt mit 10 ppmw sehr niedrig sind und sich in Zukunft möglicherweise noch weiter reduzieren werden, nur bedingt geeignet. Darüber hinaus wirkt Schwefel für moderne Abgasreinigungskatalysatoren wie den DeNO_x-Speicherkatalysator oder für Brennstoffzellen als Katalysatorgift und bedingt schon deshalb einen niedrigen Schwefelgehalt des verwendeten Brennstoffs. Bei der Suche nach alternativen Verfahren ist besonders die oxidative Entschwefelung (ODS) in den Fokus der Forschung gerückt. In der ODS werden die Schwefelverbindungen bei milden Reaktionsbedingungen (ϑ < 70 °C, p < 30 bar) i. d. R. zu den entsprechenden Sulfonen oxidiert. Als Oxidationsmittel kommen eine Vielzahl von Verbindungen in Frage. Wasserstoffperoxid (H₂O₂) wird jedoch am häufigsten verwendet, da es lagerfähig und mit Wasser als einzigem Nebenprodukt zudem umweltfreundlich ist. Die erhaltenen Sulfone müssen jedoch anschließend meist mit organischen Lösemitteln wie Acetonitril wieder abgetrennt werden.

Auch in Zeiten der Energiewende ist unsere Gesellschaft auf fossile Primärenergieträger angewiesen und wird dies auch auf absehbare Zeit bleiben. Zwar stagniert die Bruttoraffinerieerzeugung und der Energiebedarf in Deutschland seit einigen Jahren, weltweit nimmt der Energieverbrauch jedoch weiter zu. Dabei hat vor allem auch die Raffinerietechnik und die Petrochemie immer wieder mit ihrem Image hinsichtlich des Umweltschutzes zu kämpfen. Aus diesem Grund ist es auch für petrochemische Prozesse im Zuge einer nachhaltigen Chemie wichtig, Abfälle zu vermeiden und Verfahren so zu gestalten, dass Umweltschutzvorgaben ein- und damit Emissionen gering gehalten werden.

Obwohl gute Ergebnisse mit H_2O_2 in der ODS erzielt werden können, steht mit Sauerstoff ein günstigeres und ubiquitär erhältliches Oxidationsmittel zur Verfügung. O_2 kann entweder direkt über Druckluft oder als Reingas durch Luftverflüssigung bereitgestellt werden. Darüber hinaus ist unter den oben genannten Gesichtspunkten einer nachhaltigen Chemie die Verwendung von organischen Lösemitteln möglichst zu vermeiden. Zudem muss bei der Rückgewinnung des Extraktionsmittels mit einer Rektifikationskolonne ein weiteres thermisches Trennverfahren mit hohem Energiebedarf eingesetzt werden. Eine wirtschaftliche Nutzung der erhaltenen Sulfone ist außerdem bisher nicht in Sicht.

Aus diesem Grund wird weiter an Verfahren zur ODS geforscht. Dabei konzentrieren sich die Forschungsbemühungen u. a. auf die wirtschaftliche Nutzung der Sulfone, den Einsatz verschiedener Oxidationsmittel und Katalysatoren sowie neue Reaktionsund Reaktorkonzepte.

Polyoxometallate als Oxidationskatalysatoren in der oxidativen Entschwefelung

In dieser Arbeit wurde mit der Phosphovanadomolybdo-Heteropolysäure HPA-5 (H₈[PMo₇V₅O₄₀]) ein Polyoxometallat verwendet, das am Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik (Prof. Dr. Peter Wasserscheid) der Universität Erlangen-Nürnberg (in der Arbeitsgruppe von Jakob Albert, jetzt: Universität Hamburg) seit einigen Jahren als Oxidationskatalysator für Biomasse erforscht wird und dabei gute Ergebnisse erzielen konnte. Da der Katalysator aufgrund seiner ionischen Struktur in Wasser löslich ist, kann zudem ein umweltfreundliches, ungiftiges und nicht brennbares Lösemittel verwendet werden. Mit Benzothiophen (BT) in Isooktan wurde ein Modellöl der Benzinfraktion mit einer in der klassischen HDS reaktionsträgen Schwefelverbindung als Standardexperiment ($w_{S,0} = 12\,000\,\text{ppmw}$, $\vartheta = 120\,^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 17,5\,\text{bar}$) definiert. Als Oxidationsmittel kam Sauerstoff zum Einsatz, sodass es sich beim betrachteten Reaktionssystem um eine Dreiphasenkatalyse handelt. Da O₂ jedoch über einen Hohlwellengaseintragsrührer aktiv in die Flüssigphase transportiert wurde und die Oxidation von BT langsam ist, wurde im weiteren Verlauf der Arbeit nur der Stoffübergang von BT zwischen beiden Flüssigphasen beachtet. Mit 120 °C und O₂-Partialdrücken von 17,5 bar sind dabei im Vergleich zur ODS-Verfahren mit H₂O₂ als Oxidationsmittel für die Aktivierung von Sauerstoff höhere Reaktionstemperaturen und -drücke notwendig.

Neben HPA-5 wurden auch Keggin-POMs mit einem geringeren Anteil an Vanadium und der allgemeinen Summenformel $H_{3+n}[PMo_{12-n}V_nO_{40}]$ synthetisiert (HPA-n, mit n = 1...5) und zusammen mit dem kommerziell verfügbaren HPA-0 spektroskopisch untersucht und in der ODS getestet. Mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie zeigte sich, dass eine Lösung von HPA-5 auch HPAs mit anderen Substitutionsgraden enthält. Im IR-Spektrum zeigten sich die für P–O- und Mo–O-Bindungen typischen Wechselwirkungen, welche die V–O-Wechselwirkungen jedoch überlagern. Mithilfe der UV/VIS-Spektroskopie lassen sich die Absorptionen der Mo–O-Banden im UV-Bereich von den V–O-Banden im UV/VIS-Bereich jedoch unterscheiden. Dadurch lässt sich eine qualitative Aussage über die Zusammensetzung einer HPA-Lösung treffen, da mit steigendem Subsitutionsgrad der Anteil der V–O-Banden ab- und der Anteil der Mo–O-Banden zunimmt.

Organische Schwefelverbindungen werden mithilfe der HDS in Schwefelwasserstoff überführt. Dieses wird zum Großteil im Claus-Prozess in elementaren Schwefel umgesetzt und im Doppelkontaktverfahren zu Schwefelsäure, einer der wichtigsten anorganischen Grundchemikalien, oxidiert. Auch die bei der ODS mit konventionellen Katalysatorsystemen entstehenden Sulfone können in Schwefelwasserstoff überführt werden. Allerdings sind zur Abtrennung der Sulfone aus der ODS Reaktionslösung kostenintensive thermische Trennverfahren wie die Rektifikation vonnöten, gefolgt von der anschließenden Hydrierung der Sulfone zum H_2S . Der größte Vorteil der ODS mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel ist, dass schwefelhaltige Verbindungen wie Benzothiophen direkt zu Schwefelsäure umgesetzt werden. Dadurch können die beschriebenen Prozessschritte und damit letztlich Invest- und Betriebskosten eingespart und Abfall vermieden werden.

Um zu ermitteln, wie groß die Ausbeute bzw. Selektivität hinsichtlich Schwefelsäure ist, wurde eine detaillierte Massenbilanz für die Umsetzung von BT in Isooktan aufgestellt, bei der alle Produkte in der wässrigen, der organischen und der Gasphase bestimmt wurden. Hierbei zeigte sich für den Standardversuch, dass Schwefelsäure (bezogen auf Schwefel) mit einer Ausbeute von 50% bzw. einer Selektivität von 70% erhalten werden konnte; weitere schwefelhaltige Nebenprodukte waren Sulfoessigsäure (SES) sowie 2-Sulfobenzoesäure (SBS). Darüber hinaus unterlag BT während der Reaktion einer oxidativen Polymerisation. Das Polymer wurde jedoch im Verlauf der Reaktion langsam, aber nicht vollständig abgebaut. Die Bilanzgüte betrug 90 %; d.h. 90% der zu Beginn eingewogenen Schwefelmasse konnte mithilfe der Analytik (S-Elementaranalyse für die organische Phase, ICP-OES für die Gesamtmasse an Schwefel in der wässrigen Phase bzw. Ionenchromatografie für die Masse an Schwefelsäure, SES und SBS in der wässrigen Phase) wiedergefunden werden. Ameisensäure war das schwefelfreie Hauptprodukt der Reaktion, das in mit der Schwefelsäure vergleichbaren Konzentrationen anfiel; Essigsäure und Oxalsäure konnten als schwefelfreie Nebenprodukte identifiziert werden. In der organischen Phase wurden keine schwefelhaltigen Produkte nachgewiesen; CO2 war das Hauptprodukt in der Gasphase.

Für die ODS wird in der Literatur üblicherweise mit Dibenzothiophen (DBT) > Benzo-

thiophen > Thiophen eine zur HDS umgekehrte Reaktivität der thiophenischen Schwefelverbindungen angegeben. Daher wurde die Massenbilanz für das betrachtete Katalysatorsystem zudem für Thiophen erstellt, um daraus eine Aussage hinsichtlich der Reaktivität ableiten zu können. Die Bilanzgüte wies dabei für Thiophen ähnlich gute Werte auf wie für Benzothiophen und zeigte eine zu BT vergleichbare Produktverteilung. Allerdings war Thiophen deutlich reaktiver als Benzothiophen. Dies kann im Wesentlichen auf den unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten von BT bzw. Thiophen in Wasser/Isooktan zurückgeführt werden: Die Konzentration und damit die Reaktionsrate von Thiophen in Wasser war höher als von Benzothiophen.

Bildung der aktiven Katalysatorspezies durch Reduktion und Dissoziation von HPA-5

Bei den diskontinuierlich durchgeführten Versuchen zeigte sich, dass die Reaktion in drei Bereiche eingeteilt werden kann: Bereich I ist die Einlaufphase, welche durch eine geringe Reaktionsrate gekennzeichnet ist und je nach Reaktionsbedingungen und Katalysatorcharge bis zu 80 min dauern kann. Nach der Einlaufzeit t_E folgt mit Bereich II die Phase mit der höchsten Reaktionsrate, bevor die Reaktionsrate in Bereich III wieder stark sinkt, da der Katalysator deaktiviert. Wenngleich t_E für eine kontinuierliche Fahrweise in technischen Reaktoren keine Bedeutung mehr hat, so konnten aus der Ursache dieser Einlaufphase dennoch wichtige Erkenntnisse über die aktive Katalysatorspezies gewonnen werden.

Während der Einlaufzeit bildet sich zunächst die katalytisch aktive Spezies aus. Der Zeitraum, welcher hierfür benötigt wurde, hängt u.a. vom pH-Wert der wässrigen Lösung ab. Der pH-Wert veränderte sich für die untersuchte Reaktionsdauer durch die Akkumulation der sauren Reaktionsprodukte von 2 nach 1. Durch eine Variation der Start-pH-Werte konnte gezeigt werden, dass im pH-Wert-Bereich 1, 25 < pH < 2die Einlaufzeit konstant war, während sie außerhalb dieses Bereichs anstieg. Auf die Reaktionsrate hatte jedoch nur ein pH-Wert kleiner 1,25 einen negativen Einfluss. Die Einlaufzeit des Katalysators konnte zudem durch Zugabe von Oxalsäure drastisch verkürzt werden. Dies erlaubt den Schluss, dass teilreduzierter HPA-5 die aktive Katalysatorspezies der in dieser Arbeit betrachteten ODS-Reaktion ist. Die katalytisch aktive Spezies entsteht zu Beginn nur durch Oxidation von Benzothiophen, der Katalysator wird dabei reduziert; diese Reaktion ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Durch den reduzierten Katalysator kann schließlich Sauerstoff aus der Gasphase gebunden werden. Die entstandene Peroxospezies kann dann O₂ auf ein weiteres Substrat übertragen und der Katalysezyklus beginnt von Neuem. In der ODS-Startphase wird durch die fortlaufende Bildung von wasserlöslichen Intermediaten und Produkten der Anteil an reduziertem Katalysator stetig erhöht. Oxalsäure wird als Opfersubstrat dabei besonders leicht oxidativ abgebaut und wirkt demnach autokatalytisch. Darüber hinaus zeigte sich, dass das Molybdän des Polyoxometallats die Reaktion nicht katalysiert und mindestens zwei Vanadium-Atome innerhalb der POM-Struktur erforderlich sind, um die Peroxospezies auszubilden. HPA-1 ist in der ODS-Reaktion inaktiv.

In der Literatur ist bekannt, dass HPA-5 in wässrigen verdünnten Lösungen in HPAn mit niedrigerem Vanadium-Substitutionsgrad und Pervanadylionen (VO₂⁺) dissoziieren. Die Dissoziation konnte mithilfe der UV/VIS-Spektroskopie bestätigt werden. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass bei Verwendung von schwefelsauren oder salpetersauren Lösungen mit Pervanadylionen BT oxidiert und VO2+-Ionen zu Vanadylionen (VO²⁺) reduziert wurden. Allerdings waren die Umsätze auch nach 65 h mit unter 20% sehr gering. Das Vanadylion (VO²⁺) zeigt im UV/VIS-Spektrum charakteristische Banden. Durch UV/VIS-Differenzialspektrometrie konnte in Gegenwart des POMs der Anteil an Vanadylionen in Lösung ermittelt werden. Dieser betrug bei Standardbedingungen im Bereich II (maximale Reaktionsrate) ca. 30 % bezogen auf die gesamte Menge an Vanadium im System. Daraus konnte der Schluss gezogen werden, dass auch das Redoxpaar Vanadyl/Pervanadyl zur Gesamtreaktionsrate des Standardversuchs beiträgt. Da die Reoxidation von VO²⁺-Ionen durch elementaren Sauerstoff langsam ist, werden diese überwiegend von HPA reoxidiert. Dies konnte experimentell bestätigt werden: In einem Versuch mit der im Vergleich zum Standardversuch um den Faktor 100 verringerten Konzentration an HPA-1 und einer Vanadylionenkonzentration, die der Vanadiumkonzentration aus HPA-4 unter Standardbedingungen vergleichbar ist, konnte nach 22,5 h ein Umsatz von 16 % gemessen werden. HPA-1 war in der ODS selbst inaktiv. Wenngleich sich aus Vanadylionen und HPA-1 auch HPAs mit einem höheren Vanadiumanteil ausbilden können, kann dies nicht der Grund für den erzielten Umsatz des Systems HPA-1/Vanadyl sein. Unter der Annahme, dass sich aus jedem HPA-1 durch Einbau von Vanadylionen HPA-3 (unter Standardbedingungen aktiv) ausbildet, wurde der Versuch mit einer im Vergleich zum Standardversuch um den Faktor 100 verminderten HPA-3-Konzentration wiederholt und kein Umsatz erzielt. Die katalytische Aktivität kommt demnach nicht durch die Bildung von HPAs mit höherem Vanadiumanteil zustande.

Es zeigte sich, dass der Anteil an Vanadylionen in Lösung mit sinkendem Start-pH-Wert steigt. Daraus kann gefolgert werden, dass die Oxidation von Vanadylionen bei pH-Werten < 1, 25 deutlich langsamer ist als im Bereich von 1,25 bis 2. Dies ist - neben der Akkumulation der Produkte in der wässrigen Phase - ein Grund für den Aktivitätsverlust des Katalysators.

Durch Versuche in Stickstoffatmosphäre wurde nachgewiesen, dass Sauerstoff zur Oxidation erforderlich ist und O_2 nicht aus der HPA-Struktur beteiligt ist. Allerdings kann es aufgrund zu hoher Sauerstoff-Partialdrücke auch zu einer Überoxidation des Katalysators mit entsprechendem Aktivitätsverlust kommen. Dies äußerte sich in deutlich verlängerten Einlaufzeiten. Im Standardexperiment ($p_{O_2} = 17,5$ bar) kommt dieser Effekt jedoch durch die hohe Konzentration an Benzothiophen und Intermediaten bzw. Produkten (s. o.) nicht zum Tragen. Bei der Tiefenentschwefelung mit $w_{BT} = 100$ ppmw hingegen muss aus diesem Grund eine dauerhafte Zugabe von Oxalsäure zur Reduktion des Katalysators erfolgen, da aufgrund der geringen Schwefelkonzentration nicht genügend Intermediate und Produkte, die die Teilreduktion von HPA-5 bewirken, *in situ* gebildet werden. Der Anteil an freien Vanadylionen war im Vergleich zum Standardversuch bei niedrigeren Schwefelkonzentrationen dementsprechend auch niedriger. Durch Zugabe von Oxalsäure lässt sich der Schwefelgehalt jedoch bis auf die gesetzlich geforderten Grenzwerte senken; das Katalysatorsystem ist damit zur Tiefenentschwefelung geeignet.

Die genannten Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass der Anteil von Vanadylionen in Lösung damit abhängig von der Konzentration an Oxalsäure, vom pH-Wert, vom Sauerstoff-Partialdruck sowie von der BT- und HPA-5 Konzentration ist:

$$x_{\rm VO^{2+}} = f\left(c_{\rm OS}, \rm pH, \, p_{\rm O_2}, c_{\rm BT}, c_{\rm HPA-5}\right)$$
(6.1)

Kinetik der ODS Reaktion und Einfluss der Produkte sowie des organischen Lösemittels

Die Kinetik der oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen in Isooktan, HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel wurde ebenfalls eingehend untersucht. Nachdem durch eine Volumenvariation die wässrige Phase als Reaktionsphase ermittelt wurde, konnte durch Variation der Reaktionstemperatur und der Rührerdrehzahl ausgeschlossen werden, dass die Reaktion unter den gewählten Bedingungen stofftransportlimitiert ist. Die Aktivierungsenergie wurde zu 90 kJ mol⁻¹ bestimmt. Die experimentellen Daten wurden mit einem einfachen Potenzansatz modelliert; das Modell für die Anfangsreaktionsrate in Bereich II stimmt mit den experimentellen Daten sehr gut überein. Ab einem Umsatz von etwa 50% weicht das Modell jedoch zusehends von den Messdaten ab. Hierfür ist zum einen der niedrige pH-Wert sowie die Uberoxidation des Katalysators durch Sauerstoff aus der Gasphase verantwortlich. Zum anderen konnte gezeigt werden, dass Ameisensäure und in geringerem Umfang auch Essigsäure die Reaktionsrate vermindern und die Einlaufzeit verlängern. Dies wird durch eine Anlagerung der Säuren über die Carboxylgruppe an den reduzierten Katalysator erklärt. Der Katalysator ist dann nicht mehr in der Lage, Sauerstoff durch Bildung einer Peroxyspezies zu aktivieren. Allerdings lässt sich der negative Effekt durch Zugabe von Oxalsäure wieder abschwächen und die Wechselwirkung zwischen Katalysator und Produkt ist reversibel. Zur erfolgreichen Implementierung des in dieser Arbeit vorgestellten Reaktionssystem in einem technischen Prozess ist eine Abtrennung der Reaktionsprodukte damit unerlässlich. Erste Vorversuche über ein Membranverfahren waren vielversprechend.

Zur Simulation der Entschwefelung einer Dieselölfraktion wurde Tetradekan als Lösemittel eingesetzt. Dabei zeigte sich, dass die Reaktionsraten des BT-Abbaus verglichen mit Isooktan deutlich erhöht sind und nach 22 h Umsätze > 95 % erreicht werden können. Die Produktanalyse zeigte eine vergleichbare Produktverteilung wie bei der Reaktion in Isooktan, sodass der Reaktionsmechanismus unabhängig von der organischen Matrix ist. Darüber hinaus konnte nach einer Volumenvariation ebenfalls die wässrige Phase als Ort der Reaktion für Bereich II (maximale Reaktionsrate) identifiziert werden. Die Reaktionsraten für die Variation der Lösemittel korrelieren dabei mit dem zunehmenden Verteilungskoeffizienten von BT in Wasser/Lösemittel: Hexadekan > Tetradekan > Dodekan > Isooktan, sodass die gesteigerte Reaktionsrate für die Reaktion in Tetradekan im Vergleich zu Isooktan u. a. auf eine erhöhte BT-Konzentration in der wässrigen Phase zurückgeführt werden kann. In Tetradekan wurde jedoch auch HPA-5 nachgewiesen, sodass die Umsätze insbesondere in Bereich III mit einer Reaktion in der organischen Phase erklärt werden können.

Die Entschwefelung in Toluol als Lösemittel war nicht möglich; allerdings wurde hierdurch der Katalysator nicht dauerhaft deaktiviert, sondern inhibiert, da bei anschließender Entschwefelung von BT in Isooktan Umsätze, die mit den Ergebnissen des Standardversuchs vergleichbar waren, gemessen wurden. Der Aktivitätsverlust kann jedoch nicht alleine über den geringeren Verteilungskoeffizienten in Wasser/Toluol erklärt werden; es liegt nahe, dass Aromaten mit dem Katalysator HPA-5 wechselwirken. Der Einfluss dieser Stoffklasse bedarf allerdings noch eingehender Untersuchungen.

Zum Abschluss wurde kommerziell erhältlicher Kraftstoff (Dieselöl und Benzin E10) mit Benzothiophen verschwefelt und anschließend die ODS mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel unter Standardbedingungen durchgeführt. Dabei wurde mit Benzin als Realöl nach 22 h lediglich ein Umsatz von 7% erreicht. Dies ist hauptsächlich auf den hohen Aromatenanteil in Benzin zurückzuführen. Darüber hinaus wurde das Ethanol, das sich in E10 befindet, zu Ameisensäure, Essigsäure und CO₂ oxidativ abgebaut. Für Dieselöl hingegen konnten gute Ergebnisse erzielt werden (66 % nach 22 h). Darüber hinaus wurde vorentschwefeltes Heizöl ($w_{5,0} = 1200 \text{ ppmw}$) entschwefelt. Hierbei konnte nach 22 h und einem Heizöl-zu-Wasser-Volumenverhältnis von 1:5 (ansonsten Standardbedingungen) ein Umsatz von 45% erzielt werden, wobei insbesondere die alkylierten Benzothiophene oxidiert wurden, während die alkylierten Dibenzothiophene bei den gewählten Bedingungen nur eine geringe Reaktivität aufwiesen.

Da sich thiophenische Schwefelverbindungen hauptsächlich in Erdölfraktionen mit höherem Siedepunkt und damit beispielsweise in der Dieselöl- oder Heizölfraktion sammeln, folgt daraus, dass die ODS mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel zur Entschwefelung von Dieselölfraktionen geeignet ist.

Ausblick

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die oxidative Entschwefelung mit Phosphovanadomolybdat-Heteropolysäuren als Katalysatoren und Sauerstoff als Oxidationsmittel eine vielversprechende Alternative zu konventionellen ODS-Systemen darstellt. Bis zur Überführung in einen technischen Prozess ist es jedoch noch ein weiter Weg. Daher muss es die Aufgabe sein, die Vorteile des vorgestellten Systems auszunutzen und Nachteile durch intensive Forschungsbemühungen auszugleichen.

Der reduzierte Katalysator, der zudem in wässriger Lösung dissoziiert, wurde als aktive Spezies identifiziert. Es wurden bereits einige Einflussfaktoren (vgl. Gl. (6.1)) auf die Dissoziation untersucht. Allerdings steht eine systematische Untersuchung der einzelnen Beiträge zum Anteil an freien Vanadylionen für das gewählte Katalysatorsystem noch aus. Mithilfe dieser Daten ließe sich dann möglicherweise das kinetische Modell um die Einlaufphase sowie den Aktivitätsverlust des Katalysators erweitern. Darüber hinaus ist eine Entschwefelung auch von Dibenzothiophen und DBT-Derivaten anzustreben. Da die Löslichkeit von DBT in Wasser viel kleiner als von BT ist, wäre eine Modifikation des Katalysators durch Erhöhung der Hydrophobizität sinnvoll. Denkbar wäre eine Einführung von z. B. imidazolium-basierten POM-ILs, welche die organische Phase samt DBT in Mizellen einschließen und dadurch die Reaktionsrate erhöhen dürfte. Um die Entschwefelung von Benzin zu verbessern, muss der Einfluss von Aromaten auf den Katalysator eingehender untersucht werden. Für den Aufbau und den Betrieb einer kontinuierlichen Anlage ist es zudem erforderlich, die Produkte beispielsweise mithilfe von Membranprozessen abzutrennen. Erste Vorversuchen waren hierzu mit Nanomembranen bereits vielversprechend. Zusätzlich ist eine Überwachung der Katalysatorphase mittels online UV/VIS-Spektroskopie empfehlenswert, da hierdurch der optimale Arbeitsbereich des Katalysators permanent überwacht werden kann. Um in Raffinerien die Verwendung von Sauerstoff bei 20 bar und 120 °C aus Sicherheitsgründen zu vermeiden, kann die wässrige Phase mit Sauerstoff vorgesättigt werden. Dadurch kommt zu keinem Zeitpunkt der Reaktion gasförmiger Sauerstoff mit der organischen Phase in Kontakt.

Literaturverzeichnis

- BP p.l.c., BP Statistical Review of World Energy 2020, https://www.bp.com/ en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-worldenergy.html, 69. Ausgabe, online; aufgerufen am 31.12.2020, 2020.
- [2] Quaschning, V., Regenerative Energiesysteme, Technologie Berechnung Simulation, 9., aktualisierte und erweiterte Auflage. München: Carl Hanser Verlag, 2015, ISBN: 978-3-446-44267-2.
- [3] Cerbe, G.; Wilhelms, G., *Technische Thermodynamik*, 18., überarbeitete Auflage. München: Carl Hanser Verlag, 2017, ISBN: 978-3-446-45119-3.
- [4] Europäische Union, "Richtlinie 2003/17/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 3. März 2003 zur Änderung der Richtlinie 98/70/EG über die Qualität von Otto- und Dieselkraftstoffen: Richtlinie 2003/17/EG", Amtsblatt der Europäischen Union, Jg. 46, Nr. L 76, S. 10–19, 2003.
- [5] Anastas, P. T.; Warner, J. C., Green Chemistry, Theory and Practice, 1. Auflage. Oxford: Oxford University Press, 2000, ISBN: 978-0-19-850698-0.
- [6] Sheldon, R. A., "The E Factor: fifteen years on", *Green Chemistry*, Jg. 9, Nr. 12, S. 1273–1283, 2007. DOI: 10.1039/B713736M.
- [7] Schäffer, J., "Epoxidierung von Cycloocten mit perrhenatbasierten Ionischen Flüssigkeiten als mizellare Katalysatoren", Doktorarbeit, Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2018.
- [8] Lubineau, A.; Augé, J.; Scherrmann, M.-C., "Organic Chemistry in Water", in Aqueous-Phase Organometallic Catalysis, Cornils, B.; Herrmann, W. A., Hrsg., 2., überarbeitete und erweiterte Auflage, Weinheim: Wiley-VCH, 2004, S. 27–45, ISBN: 978-3-52-730712-8.
- [9] Joó, F., "Biphasic Catalysis", in *Encyclopedia of Catalysis*, Horvart, I. T., Hrsg., Bd. 1, Weinheim: Wiley-VCH, 2002, S. 737–805, ISBN: 978-0-471-24183-6.
- [10] Hatzfeldt, H.; Bosch, C., Schadstoffbelastung des Waldes Forstliche Konsequenzen,
 1. Auflage, Forstwissenschaftliche Forschungen. Hamburg, Berlin: Paul Parey,
 1983, Bd. 38, ISBN: 9783490238160.

- Baehr, H. D.; Kabelac, S., *Thermodynamik, Grundlagen und technische Anwendun*gen, 15. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2012, ISBN: 978-3-642-24160-4.
- [12] Bosch, C., *Die sterbenden Wälder, Fakten, Ursachen, Gegenmaßnahmen,* 2., überarbeitete Auflage. München: Beck, 1983, ISBN: 978-3406092770.
- [13] Materna, J., "Air Quality: Direct Effects of SO₂ and NO_x", in *Acidification and Its Policy Implications, Proceedings of an International Conference held in Amsterdam*, Studies in Environmental Science, 1. Auflage, Bd. 30, Elsevier, 1986, S. 161–170, ISBN: 9780444427250.
- [14] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Calciumsulfat, https://gestis.dguv.de/data?name=001170, online; aufgerufen am 11.01.2021.
- [15] Institut f
 ür Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Calciumcarbonat, https://gestis.dguv.de/data?name=001650, online; aufgerufen am 11.01.2021.
- [16] Wiberg, N., Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102., stark umgearbeitete und verbesserte Auflage. Berlin, New York: Walter de Gruyter, 2007, ISBN: 978-3-11-017770-1.
- [17] Kan, H. et al., "Short-term association between sulfur dioxide and daily mortality: the Public Health and Air Pollution in Asia (PAPA) study", *Environmental Research*, Jg. 110, Nr. 3, S. 258–264, 2010. DOI: 10.1016/J.ENVRES.2010.01.006.
- [18] Katsouyanni, K. et al., "Short-term effects of ambient sulphur dioxide and particulate matter on mortality in 12 European cities: results from time series data from the APHEA project", *BMJ*, Jg. 314, S. 1658–1663, 1997. DOI: 10.1136/bmj. 314.7095.1658.
- [19] Stieb, D. M.; Judek, S.; Burnett, R. T., "Meta-Analysis of Time-Series Studies of Air Pollution and Mortality: Effects of Gases and Particles and the Influence of Cause of Death, Age, and Season", *Journal of the Air & Waste Management Association*, Jg. 52, Nr. 4, S. 470–484, 2002. DOI: 10.1080/10473289.2002.10470794.
- [20] Nriagu, J. O., *Sulfur in the Environment Part II: Ecological Impacts*, Sulfur in the environment. New York: Wiley-VCH, 1978, ISBN: 0-471-04255-2.
- [21] Guo, P. et al., "Maternal exposure to gaseous ambient air pollutants increases the risk of preterm birth in the Pearl River Delta, China 2014–2017", Science of the Total Environment, Jg. 671, S. 959–970, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv. 2019.03.375.

- [22] Bundesregierung der Bundesrepublik Deutschland, "Verbesserung der Luftreinhaltung: Antwort der Bundesregierung auf die kleine Anfrage der Abgeordneten Liedtke, Brandt (Grolsheim), Schäfer (Offenburg), Frau Dr. Hartenstein, Frau Blunck, Curdt, Duve, Jansen, Kiehm, Lambinus, Lennartz, Müller (Schweinfurt), Reuter, Dr. Schmidt (Gellersen), Schmitt (Wiesbaden), Dr. Schwenk (Stade), Stahl (Kempen), Tietjen, Wimmer (Neuötting) und der Fraktion der SPD - Drucksache 9/2198", Deutscher Bundestag Drucksache, Jg. 9, Nr. 2347, S. 1–7, 1982.
- [23] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) vom 24. Juli 2002: Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz. Köln: Carl Heymanns, 2002, ISBN: 978-3452253170.
- [24] Ewers, H.-J., "Lehren aus dem Waldsterben", Wirtschaftswissenschaftliche Dokumentation der Technischen Universität Berlin, Jg. 76, S. 1–18, 1983.
- [25] Sachverständigenrat für Umweltfragen, "Stickstoff: Lösungsstrategien für ein drängendes Umweltproblem", Deutscher Bundestag Drucksache, Jg. 18, Nr. 4040, S. 1–348, 2015.
- [26] Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle, Amtliche Mineralöldaten für die Bundesrepublik Deutschland, https://www.bafa.de/DE/Energie/Rohstoffe/Mi neraloelstatistik/mineraloel_node.html, online; aufgerufen am 01.01.2021, Eschborn, 2020.
- [27] Kaiser, A., "Deutsche Spritfabriken vor dem Aus", manager magazin, 02.08.2010, https://www.manager-magazin.de/unternehmen/artikel/a-709416.html, online; aufgerufen am 01.01.2021.
- [28] Jess, A.; Wasserscheid, P., Chemical Technology, From Principles to Products, 2. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 2020, ISBN: 978-3-527-34421-5.
- [29] Umweltbundesamt, Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen: 1990-2018, https://www.umweltbundesamt.de/ themen/luft/emissionen-von-luftschadstoffen, online; aufgerufen am 01.01.2021, Dessau, 2012.
- [30] Europäische Union, "Richtlinie 93/12/EWG des Rates vom 23. März 1993 über den Schwefelgehalt bestimmter flüssiger Brennstoffe: Richtlinie 93/12/EWG", *Amtsblatt der Europäischen Union*, Jg. 36, Nr. L 74, S. 81–83, 1993.
- [31] Europäische Union, "Richtlinie 98/70/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 13. Oktober 1998 über die Qualität von Otto- und Dieselkraftstoffen und zur Änderung der Richtlinie 93/12/EWG des Rates: Richtlinie 98/70/EG", Amtsblatt der Europäischen Union, Jg. 41, Nr. L 350, S. 58–67, 1998.

- [32] Umweltbundesamt, Jahresbericht 2002 aus dem Messnetz des Umweltbundesamtes, https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/jahresbericht-2002aus-messnetz-des, online; aufgerufen am 01.01.2021, Berlin, 2003.
- [33] Umweltbundesamt, Luftmessnetz des Umweltbundesamtes, https://www.umwelt bundesamt.de/themen/luft/messenbeobachtenueberwachen/luftmessnetzdes-umweltbundesamtes, online; aufgerufen am 01.01.2021, 2018.
- [34] Kramer, J. R., "Acid precipitation", in Sulfur in the environment, Part I: The Atmospheric Cycle, Nriagu, J. O., Hrsg., Bd. 1, New-York: Wiley-VCH, 1978, S. 325– 370, ISBN: 0-471-02942-4.
- [35] Bundesregierung der Bundesrepublik Deutschland, "Verordnung zum Erlass der Verordnung über nationale Verpflichtungen zur Reduktion der Emissionen bestimmter Luftschadstoffe", Deutscher Bundestag Drucksache, Jg. 19, Nr. 1598, S. 1–44, 2018.
- [36] Europäische Union, "Richlinie 2016/2284 des Europäischen Parlaments und des Rates: Richtlinie 2016/2284", Amtsblatt der Europäischen Union, Jg. 59, Nr. L 344, S. 1–33, 2016.
- [37] Winkler, K. et al., "Abgasnachbehandlung für Ottomotoren", in *Abgastechnik für Verbrennungsmotoren*, Reif, K., Hrsg., 1. Auflage, Wiesbaden: Springer Vieweg, 2015, S. 79–110, ISBN: 978-3-658-09521-5.
- [38] Johnsson, J. E.; Glarborg, P., "Sulphur Chemistry in Combustion I: Sulphur in fuels and combustion chemistry", in *Pollutants from Combustion*, Vovelle, C., Hrsg., Dordrecht, Boston: Kluwer Academic Publishers, 2000, S. 262–282, ISBN: 0-7923-6135-0.
- [39] Reif, K., *Dieselmotor-Management im Überblick, einschließlich Abgastechnik*, 2. Auflage. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2014, ISBN: 978-3-658-06554-6.
- [40] Millo, F. et al., "Impact of high sulfur fuel and de-sulfation process on a close-coupled diesel oxidation catalyst and diesel particulate filter", *Fuel*, Jg. 198, S. 58–67, 2017. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.01.006.
- [41] Lee, J.; Theis, J. R.; Kyriakidou, E. A., "Vehicle emissions trapping materials: Successes, challenges, and the path forward", *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 243, S. 397–414, 2019. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.10.069.
- [42] Jess, A.; Wasserscheid, P., "Tiefentschwefelte Kraftstoffe", Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung, Jg. 14, Nr. 3, S. 145–154, 2002. DOI: 10.1065/uwsf2002. 04.019.

- [43] Latz, J. et al., "Hydrodesulfurization of jet fuel by pre-saturated one-liquid-flow technology for mobile fuel cell applications", *Chemical Engineering Science*, Jg. 64, Nr. 2, S. 288–293, 2009. DOI: 10.1016/j.ces.2008.10.016.
- [44] Song, C.; Ma, X., "Desulfurization Technologies", in Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies, Liu, K.; Song, C.; Subramani, V., Hrsg., Hoboken: John Wiley & Sons, 2010, S. 219–310, ISBN: 978-0-471-71975-5.
- [45] Rasmussen, J. F. B.; Hagen, A., "The effect of H₂S on the performance of Ni–YSZ anodes in solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, Jg. 191, Nr. 2, S. 534– 541, 2009. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.02.001.
- [46] Pasel, J.; Peters, R., "Desulfurization for Fuel-Cell Systems", in *Fuel cell science and engineering: Materials, Processes, Systems and Technology*, Stolten, D.; Emonts, B., Hrsg., Bd. 2, Weinheim: Wiley-VCH, 2012, S. 1011–1044, ISBN: 978-3-527-33012-6.
- [47] Europäische Union, "Richtlinie 2009/30/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009: Richtlinie 2009/30/EG", Amtsblatt der Europäischen Union, Jg. 52, Nr. L 140, S. 88–113, 2009.
- [48] International Maritime Organization, Sulphur 2020 cutting sulphur oxide emissions, https://www.imo.org/en/MediaCentre/HotTopics/Pages/Sulphur – 2020.aspx, online; aufgerufen am 05.01.2021, 2020.
- [49] Europäische Union, "Richtlinie 2016/802 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 11. Mai 2016: Richtlinie 2016/802", Amtsblatt der Europäischen Union, Jg. 59, Nr. L 132, S. 58–78, 2016.
- [50] Madigan, M. T.; Martinko, J. M., *Brock Mikrobiologie*, 11., überarbeitete Auflage. München: Pearson Studium, 2008, ISBN: 978-3-8273-7187-4.
- [51] Bahlburg, H.; Breitkreuz, C., *Grundlagen der Geologie*, 5. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2017, ISBN: 978-3-662-54930-8.
- [52] Nadkarni, R. A. K., Hrsg., Guide to ASTM test methods for the analysis of petroleum products and lubricants. West Conshohocken: ASTM, 2000, Bd. 44, ISBN: 0-8031-2087-7.
- [53] Demirbas, A.; Alidrisi, H.; Balubaid, M. A., "API Gravity, Sulfur Content, and Desulfurization of Crude Oil", *Petroleum Science and Technology*, Jg. 33, Nr. 1, S. 93–101, 2014. DOI: 10.1080/10916466.2014.950383.
- [54] Speight, J. G., *Handbook of Petroleum Analysis*, Chemical Analysis. New York: Wiley, 2001, Bd. 159, ISBN: 0-471-36167-4.

- [55] Alfke, G.; Irion, W. W.; Neuwirth, O. S., "Oil Refining", in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. 25, Weinheim: Wiley-VCH, 2000, S. 207–261, ISBN: 3527306730. DOI: 10.1002/14356007.a18_051.pub2.
- [56] Speight, J. G., *The Desulfurization of Heavy Oils and Residua*, 2. Auflage. New York: Dekker, 2000, Bd. 78, ISBN: 0824789210.
- [57] Javadli, R.; de Klerk, A., "Desulfurization of heavy oil", Applied Petrochemical Research, Jg. 1, Nr. 1–4, S. 3–19, 2012. DOI: 10.1007/s13203-012-0006-6.
- [58] Kabe, T.; Ishihara, A.; Qian, W., Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation, Chemistry and Engineering. Tokyo & Weinheim: Kodansha & Wiley-VCH, 1999, ISBN: 3-527-30116-x.
- [59] Sánchez-Delgado, R. A., Organometallic Modeling of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions. Dordrecht: Springer Verlag, 2002, Bd. 24, ISBN: 1-4020-0535-0.
- [60] Gates, B. C.; Katzer, J. R.; Schuit, G. C. A., *Chemistry of Catalytic Processes*. New York: McGraw-Hill, 1979, ISBN: 9780070229877.
- [61] Kallinikos, L. E.; Jess, A.; Papayannakos, N. G., "Kinetic study and H₂S effect on refractory DBTs desulfurization in a heavy gasoil", *Journal of Catalysis*, Jg. 269, Nr. 1, S. 169–178, 2010. DOI: 10.1016/j.jcat.2009.11.005.
- [62] Girgis, M. J.; Gates, B. C., "Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 30, Nr. 9, S. 2021–2058, 1991. DOI: 10.1021/ie00057a001.
- [63] Baerns, M. et al., *Technische Chemie*, 2. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 2013, ISBN: 978-3-527-33072-0.
- [64] Wache, W. et al., "Improved deep desulphurisation of middle distillates by a two-phase reactor with pre-saturator", *Fuel*, Jg. 85, Nr. 10-11, S. 1483–1493, 2006. DOI: 10.1016/j.fuel.2005.12.019.
- [65] Ocic, O., Oil Refineries in the 21st Century: Energy Efficient, Cost Effective, Environmentally Benign. Weinheim: Wiley-VCH, 2005, ISBN: 978-3-527-60445-6.
- [66] Tanimu, A.; Alhooshani, K., "Advanced Hydrodesulfurization Catalysts: A Review of Design and Synthesis", *Energy & Fuels*, Jg. 33, Nr. 4, S. 2810–2838, 2019. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b00354.
- [67] Díaz de León, J. et al., "Recent Insights in Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts for the Production of Ultra Low Sulfur Diesel: A Short Review", Catalysts, Jg. 9, Nr. 1, S. 87, 2019. DOI: 10.3390/catal9010087.

- [68] Houda, S. et al., "Oxidative Desulfurization of Heavy Oils with High Sulfur Content: A Review", *Catalysts*, Jg. 8, Nr. 9, S. 344, 2018. DOI: 10.3390/catal 8090344.
- [69] Laredo, G. C.; Vega Merino, P. M.; Hernández, P., "Light Cycle Oil Upgrading to High Quality Fuels and Petrochemicals: A Review", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 57, Nr. 22, S. 7315–7321, 2018. DOI: 10.1021/acs.iecr. 8b00248.
- [70] Babich, I. V.; Moulijn, J. A., "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review", *Fuel*, Jg. 82, Nr. 6, S. 607–631, 2003. DOI: 10.1016/S0016-2361(02)00324-1.
- [71] Nasri, N. S. et al., "A Comparative Study of Sulfur Poisoning and Regeneration of Precious-Metal Catalysts", *Energy & Fuels*, Jg. 12, Nr. 6, S. 1130–1134, 1998. DOI: 10.1021/ef980104j.
- [72] Wivel, C. et al., "On the catalytic significance of a Co-Mo-S phase in Co-Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts: Combined *in situ* Mössbauer emission spectroscopy and activity studies", *Journal of Catalysis*, Jg. 68, Nr. 2, S. 453–463, 1981. DOI: 10.1016/0021-9517(81)90115-9.
- [73] Mansouri, A.; Semagina, N., "Palladium islands on iron oxide nanoparticles for hydrodesulfurization catalysis", *Catalysis Science & Technologie*, Jg. 8, Nr. 9, S. 2323–2332, 2018. DOI: 10.1039/c8cy00088c.
- [74] Tanimu, A. et al., "Synthesis, application and kinetic modeling of CeO_x-Si –CoMo catalysts for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene", *Reaction Chemistry & Engineering*, Jg. 4, Nr. 4, S. 724–737, 2019. DOI: 10.1039 / C8RE00330K.
- [75] Yu, P. et al., "Enhancement of the selective hydrodesulfurization performance by adding cerium to CoMo/γ-Al₂O₃ catalysts", *RSC Advances*, Jg. 6, Nr. 99, S. 96 662–96 668, 2016. DOI: 10.1039/c6ra15637a.
- [76] Wang, H.; Prins, R., "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over Ni-MoS₂/γ-Al₂O₃", *Journal of Catalysis*, Jg. 264, Nr. 1, S. 31–43, 2009. DOI: 10.1016/j.jcat. 2009.03.011.
- [77] Zhou, W. et al., "Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo sulfide catalysts supported on meso-microporous Y zeolite with different mesopore sizes", Applied Catalysis B: Environmental, Jg. 238, S. 212–224, 2018. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.07.042.

- [78] Hajjar, Z. et al., "Hydrodesulfurization catalysts based on carbon nanostructures: A review", *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, Jg. 26, Nr. 9, S. 557–569, 2018. DOI: 10.1080/1536383X.2018.1470509.
- [79] Wu, L. et al., "Integration strategies of hydrogen network in a refinery based on operational optimization of hydrotreating units", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Jg. 25, Nr. 8, S. 1061–1068, 2017. DOI: 10.1016/j.cjche.2017.01.003.
- [80] Schmitz, C.; Datsevitch, L.; Jess, A., "Deep desulfurization of diesel oil: kinetic studies and process-improvement by the use of a two-phase reactor with presaturator", *Chemical Engineering Science*, Jg. 59, Nr. 14, S. 2821–2829, 2004. DOI: 10.1016/j.ces.2004.03.015.
- [81] Schreiner, B., "Der Claus-Prozess. Reich an Jahren und bedeutender denn je", Chemie in Unserer Zeit, Jg. 42, Nr. 6, S. 378–392, 2008. DOI: 10.1002/ciuz. 200800461.
- [82] Ullmann's Encyclopedia, Industrial inorganic chemicals and products: sodium chloride to zirconium compounds. Weinheim: Wiley-VCH, 1999, Bd. 6, ISBN: 3-527-29567-4.
- [83] Bertau, M. et al., *Industrielle Anorganische Chemie*, 4., vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 2013, ISBN: 978-3-527-33019-5.
- [84] Büchel, K. H.; Moretto, H.-H.; Woditsch, P., *Industrielle Anorganische Chemie*, 3. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 1999, ISBN: 978-3-527-28858-8.
- [85] Cheng, J. et al., "Sulfur removal at high temperature during coal combustion in furnaces: a review", *Progress in Energy and Combustion Science*, Jg. 29, Nr. 5, S. 381–405, 2003. DOI: 10.1016/S0360-1285(03)00030-3.
- [86] Song, C.; Ma, X., "New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization", *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 41, Nr. 1-2, S. 207–238, 2003. DOI: 10.1016/S0926-3373(02)00212-6.
- [87] Mohebali, G.; Ball, A. S., "Biodesulfurization of diesel fuels Past, present and future perspectives", *International Biodeterioration & Biodegradation*, Jg. 110, S. 163–180, 2016. DOI: 10.1016/j.ibiod.2016.03.011.
- [88] Theissen, U.; Martin, W., "Biochemical and Evolutionary Aspects of Eukaryotes That Inhabit Sulfidic Environments", in *Microbial Sulfur Metabolism*, Dahl, C.; Friedrich, C. G., Hrsg., 1. Auflage, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2008, S. 36–45, ISBN: 978-3-540-72679-1.

- [89] Ayala, M.; Verdin, J.; Vazquez-Duhalt, R., "The prospects for peroxidase-based biorefining of petroleum fuels", *Biocatalysis and Biotransformation*, Jg. 25, Nr. 2-4, S. 114–129, 2007. DOI: 10.1080/10242420701379015.
- [90] Chmiel, H.; Walitza, E., "Transportvorgänge in Biosuspensionen", in *Bioprozess-technik*, Chmiel, H., Hrsg., 3., neu bearbeitete Auflage, Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag, 2011, S. 175–196, ISBN: 978-3-8274-2476-1.
- [91] McFarland, B. L. et al., "Biocatalytic Sulfur Removal from Fuels: Applicability for Producing Low Sulfur Gasoline", *Critical Reviews in Microbiology*, Jg. 24, Nr. 2, S. 99–147, 1998. DOI: 10.1080/10408419891294208.
- [92] Samokhvalov, A.; Tatarchuk, B. J., "Review of Experimental Characterization of Active Sites and Determination of Molecular Mechanisms of Adsorption, Desorption and Regeneration of the Deep and Ultradeep Desulfurization Sorbents for Liquid Fuels", *Catalysis Reviews*, Jg. 52, Nr. 3, S. 381–410, 2010. DOI: 10.1080/01614940.2010.498749.
- [93] Chandra Srivastava, V., "An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels", *RSC Advances*, Jg. 2, Nr. 3, S. 759–783, 2012. DOI: 10.1039/c1ra00309g.
- [94] Rakesh Kumar, D.; Chandra Srivastava, V., "Studies on Adsorptive Desulfurization by Activated Carbon", *Clean - Soil, Air, Water*, Jg. 40, Nr. 5, S. 545–550, 2012. DOI: 10.1002/clen.201000368.
- [95] Ahmed, I.; Jhung, S. H., "Adsorptive desulfurization and denitrogenation using metal-organic frameworks", *Journal of Hazardous Materials*, Jg. 301, S. 259–276, 2016. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.08.045.
- [96] Yu, M. et al., "Removal of organic sulfur compounds from diesel by adsorption on carbon materials", *Reviews in Chemical Engineering*, Jg. 31, Nr. 1, S. 27–43, 2015. DOI: 10.1515/revce-2014-0017.
- [97] Duan, P. et al., "Activated carbons for the hydrothermal upgrading of crude duckweed bio-oil", *Catalysis Today*, Jg. 274, S. 73–81, 2016. DOI: 10.1016/j. cattod.2016.01.046.
- [98] Irvine, R. L., *Process for desulfurizing gasoline and hydrocarbon feedstocks*, US Patent WO 97/07054, 1998.
- [99] Huang, L. et al., "In situ XAS study on the mechanism of reactive adsorption desulfurization of oil product over Ni/ZnO", *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 106, Nr. 1-2, S. 26–38, 2011. DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.05.001.

- [100] Lyu, Y. et al., "Reactivation of spent S-Zorb adsorbents for gasoline desulfurization", *Chemical Engineering Journal*, Jg. 374, S. 1109–1117, 2019. DOI: 10.1016/ j.cej.2019.06.010.
- [101] Eßer, J.; Wasserscheid, P.; Jess, A., "Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids", *Green Chemistry*, Jg. 6, Nr. 7, S. 316–322, 2004. DOI: 10.1039/b407028c.
- [102] Nie, Y.; Li, C.-X.; Wang, Z.-H., "Extractive Desulfurization of Fuel Oil Using Alkylimidazole and Its Mixture with Dialkylphosphate Ionic Liquids", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 46, Nr. 15, S. 5108–5112, 2007. DOI: 10.1021/ie070385v.
- Bösmann, A. et al., "Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids", *Chemical Communications*, Jg. 37, Nr. 23, S. 2494–2495, 2001. DOI: 10. 1039/b108411a.
- [104] Kowsari, E., "Recent Advances in the Science and Technology of Desulfurization of Diesel Fuel Using Ionic Liquids", in *Ionic Liquids - New Aspects for the Future*, Kadokawa, J., Hrsg., InTech, 2013, ISBN: 978-953-51-0937-2. DOI: 10. 5772/51651.
- [105] Abro, R. et al., "A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids", RSC Advances, Jg. 4, Nr. 67, S. 35302–35317, 2014. DOI: 10.1039/c4ra 03478c.
- [106] Gao, H. et al., "Extractive Desulfurization of Fuel Using 3-Methylpyridinium-Based Ionic Liquids", Energy & Fuels, Jg. 23, Nr. 5, S. 2690–2694, 2009. DOI: 10. 1021/ef900009g.
- [107] Eßer, J., *Tiefentschwefelung von Mineralölfraktionen durch Extraktion mit ionischen Flüssigkeiten*. Aachen: Shaker, 2006, Dissertation, ISBN: 978-3832249755.
- [108] Ibrahim, M. H. et al., "The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Jg. 76, S. 1534–1549, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2016.11.194.
- [109] Mjalli, F. S. et al., "Deep oxidative desulfurization of liquid fuels", Reviews in Chemical Engineering, Jg. 30, Nr. 4, S. 337–378, 2014. DOI: 10.1515/revce-2014-0001.
- [110] Ito, E.; van Veen, J. A. R., "On novel processes for removing sulphur from refinery streams", *Catalysis Today*, Jg. 116, Nr. 4, S. 446–460, 2006. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.06.040.

- [111] Landaeta, V. R.; Rodríguez-Lugo, R. E., "Catalytic oxygenation of organic substrates: Toward greener ways for incorporating oxygen", *Inorganica Chimica Acta*, Jg. 431, S. 21–47, 2015. DOI: 10.1016/j.ica.2015.01.030.
- [112] Cavani, F.; Ballarini, N.; Luciani, S., "Catalysis for Society: Towards Improved Process Efficiency in Catalytic Selective Oxidations", *Topics in Catalysis*, Jg. 52, Nr. 8, S. 935–947, 2009. DOI: 10.1007/s11244-009-9244-y.
- [113] Aitani, A. M.; Ali, M. F.; Al-Ali, H. H., "A Review of non-conventional Methods for the Desulfurization of Residual Fuel Oil", *Petroleum Science and Technology*, Jg. 18, Nr. 5-6, S. 537–553, 2000. DOI: 10.1080/10916460008949859.
- [114] Ali, M. F. et al., "Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using nonhydrogen consuming techniques", *Fuel*, Jg. 85, Nr. 10-11, S. 1354–1363, 2006.
 DOI: 10.1016/j.fuel.2005.12.006.
- [115] Leyshon, D. W. et al., Organosulfur Oxidation Process, US Patent 2004/0178121 A1, 2004.
- [116] Jeong, K.-E. et al., "Selective oxidation of refractory sulfur compounds for the production of low sulfur transportation fuel", *Korean Journal of Chemical Engineering*, Jg. 30, Nr. 3, S. 509–517, 2013. DOI: 10.1007/s11814-013-0025-8.
- [117] Campos-Martin, J. M. et al., "Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Jg. 85, Nr. 7, S. 879–890, 2010. DOI: 10.1002/jctb.2371.
- [118] Gore, W. et al., *Method of desulfurization and dearomatization of petroleum liquids by oxidation and solvent extraction*, US Patent 6,596,914 B2, 2003.
- [119] Ismagilov, Z. et al., "Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels", *Catalysis Reviews*, Jg. 53, Nr. 3, S. 199–255, 2011. DOI: 10.1080/01614940.2011.596426.
- [120] Jiang, Z. et al., "Oxidative Desulfurization of Fuel Oils", Chinese Journal of Catalysis, Jg. 32, Nr. 5, S. 707–715, 2011. DOI: 10.1016/S1872-2067(10)60246-X.
- [121] Otsuki, S. et al., "Oxidative Desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by Oxidation and Solvent Extraction", *Energy & Fuels*, Jg. 14, Nr. 6, S. 1232– 1239, 2000. DOI: 10.1021/ef000096i.
- [122] Pysh'yev, S., "Application of Non-catalytic Oxidative Desulphurization Process for Obtaining Diesel Fuels with Improved Lubricity", *Chemistry & Chemical Technology*, Jg. 6, Nr. 2, S. 229–235, 2012. DOI: 10.23939/chcht06.02.229.
- [123] Zhang, Q. et al., "Efficient aerobic oxidative desulfurization over Co-Mo-O bimetallic oxide catalysts", *Catalysis Science & Technology*, Jg. 9, Nr. 11, S. 2915– 2922, 2019. DOI: 10.1039/C9CY00459A.

- [124] Thiemann, T., "Photochemical and Electrochemical Oxygenation of Thiophenes, Benzo[b]Thiophenes and Dibenzothiophenes; Photochemical and Electrochemical Behaviour of Their Oxygenated Intermediates and Products", *Journal of Chemical Research*, Jg. 34, Nr. 12, S. 665–679, 2010. DOI: 10.3184 / 030823410X12857507693319.
- [125] Anisimov, A. V.; Tarakanova, A. V., "Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Raw Materials", *Russian Journal of General Chemistry*, Jg. 79, Nr. 6, S. 1264–1273, 2009. DOI: 10.1134/S1070363209060437.
- Zhang, Y.; Schilling, W.; Das, S., "Metal-free Photocatalysts for C–H Bond Oxygenation Reactions with Oxygen as the Oxidant", *ChemSusChem*, Jg. 12, Nr. 13, S. 2898–2910, 2019. DOI: 10.1002/cssc.201900414.
- [127] Zhao, H.; Baker, G. A., "Oxidative desulfurization of fuels using ionic liquids: A review", *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, Jg. 9, Nr. 3, S. 262–279, 2015. DOI: 10.1007/s11705-015-1528-0.
- [128] Zhao, H. et al., "Tuning Task-Specific Ionic Liquids for the Extractive Desulfurization of Liquid Fuel", ACS Sustainable Chemistry & Engineering, Jg. 4, Nr. 9, S. 4771–4780, 2016. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00972.
- [129] Zhu, W. et al., "Oxidative Desulfurization of Fuels Catalyzed by Peroxotungsten and Peroxomolybdenum Complexes in Ionic Liquids", *Energy & Fuels*, Jg. 21, Nr. 5, S. 2514–2516, 2007. DOI: 10.1021/ef700310r.
- [130] Seeberger, A.; Jess, A., "Desulfurization of diesel oil by selective oxidation and extraction of sulfur compounds by ionic liquids - a contribution to a competitive process design", *Green Chemistry*, Jg. 12, Nr. 4, S. 602–608, 2010. DOI: 10.1039/ b918724c.
- [131] Hirai, T.; Ogawa, K.; Komasawa, I., "Desulfurization Process for Dibenzothiophenes from Light Oil by Photochemical Reaction and Liquid - Liquid Extraction", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 35, Nr. 2, S. 586–589, 1996. DOI: 10.1021/ie9503407.
- [132] Hirai, T. et al., "Effect of Photosensitizer and Hydrogen Peroxide on Desulfurization of Light Oil by Photochemical Reaction and Liquid - Liquid Extraction", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 36, Nr. 3, S. 530–533, 1997. DOI: 10.1021/ie960576q.
- [133] Villar, R. et al., "Synthesis and cytotoxic activity of lipophilic sulphonamide derivatives of the benzo[b]thiophene 1,1-dioxide", *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, Jg. 12, Nr. 5, S. 963–968, 2004. DOI: 10.1016/j.bmc.2003.12.012.

- [134] Farahani, S.; Sobati, M. A., "A novel method for the management of sulfonerich waste produced in the oxidative desulfurization (ODS) process", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Jg. 28, Nr. 9, S. 2447–2456, 2020. DOI: 10.1016/ j.cjche.2020.04.004.
- [135] Lam, V. et al., "A review of electrochemical desulfurization technologies for fossil fuels", *Fuel Processing Technology*, Jg. 98, S. 30–38, 2012. DOI: 10.1016/j. fuproc.2012.01.022.
- [136] Vieira, K. L. et al., "Analysis of Products from Reactions of Chemisorbed Monolayers at Smooth Platinum Electrodes: Electrochemical Hydrodesulfurization of Thiophenol Derivatives", *Analytical Chemistry*, Jg. 58, Nr. 14, S. 2964–2968, 1986. DOI: 10.1021/ac00127a015.
- [137] Hourani, M., "Desulfurization of thiophene by electrochemical perturbation", Journal of Electroanalytical Chemistry, Jg. 368, Nr. 1-2, S. 139–142, 1994. DOI: 10. 1016/0022-0728(93)03072-W.
- [138] Kuhlmann, E. et al., "Ionic Liquids in Refinery Desulfurization: Comparison between Biphasic and Supported Ionic Liquid Phase Suspension Processes", *ChemSusChem*, Jg. 2, Nr. 10, S. 969–977, 2009. DOI: 10.1002/cssc.200900142.
- [139] Pope, M. T.; Müller, A., "Introduction to Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications", in *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications*, Pope, M. T.; Müller, A., Hrsg., Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001, S. 1–6, ISBN: 0-7923-7011-2.
- [140] Baker, L. C. W.; Glick, D. C., "Present General Status of Understanding of Heteropoly Electrolytes and a Tracing of Some Major Highlights in the History of Their Elucidation", *Chemical Reviews*, Jg. 98, Nr. 1, S. 3–50, 1998. DOI: 10.1021/ cr9603921.
- [141] Pope, M. T.; Müller, A., "Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines", Angewandte Chemie International Edition, Jg. 30, Nr. 1, S. 34–48, 1991. DOI: 10.1002/anie.199100341.
- [142] Jeannin, Y. P., "The Nomenclature of Polyoxometalates: How To Connect a Name and a Structure", *Chemical Reviews*, Jg. 98, Nr. 1, S. 51–76, 1998. DOI: 10. 1021/cr960397i.
- [143] Kozhevnikov, I., Catalysis by Polyoxometalates, Catalysts for Fine Chemical Synthesis. Chichester, West Sussex, England: Wiley-VCH, 2002, Bd. 2, ISBN: 978-0-471-62381-6.
- [144] Pope, M. T., Heteropoly and Isopoly Oxometalates, 1. Auflage, Inorganic Chemistry Concepts. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1983, Bd. 8, ISBN: 978-3-662-12006-4.

- [145] Müller, A. et al., "[Mo₅₇Fe₆(NO)₆O₁₇₄(OH)₃(H₂O)₂₄]¹⁵⁻: A Highly Symmetrical Giant Cluster with an Unusual Cavity and the Possibility of Positioning Paramagnetic Centers on Extremely Large Cluster Surfaces", Angewandte Chemie International Edition, Jg. 33, Nr. 8, S. 849–851, 1994. DOI: 10.1002/anie.199408491.
- [146] Dexter, D. D.; Silverton, J. V., "A New Structural Type for Heteropoly Anions. The Crystal Structure of (NH₄)₂H₆(CeMo₁₂O₄₂) · 12 H₂O", *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 90, Nr. 13, S. 3589–3590, 1968. DOI: 10.1021/ja01015a067.
- [147] Evans Jr., H. T., "The Crystal Structures of Ammonium and Potassium Molybdotellurates", *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 70, Nr. 3, S. 1291–1292, 1948. DOI: 10.1021/ja01183a521.
- [148] Keggin, J. F., "Structure of the Molecule of 12-Phosphotungstic Acid", *Nature*, Jg. 131, Nr. 3321, S. 908–909, 1933. DOI: 10.1038/131908b0.
- Khenkin, A. M. et al., "Aerobic Oxidations Catalyzed by Polyoxometalates", in *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications*, Pope, M. T.; Müller, A., Hrsg., Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001, S. 347– 362, ISBN: 0-7923-7011-2.
- [150] Hanwell, M. D. et al., "Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform", *Journal of Cheminformatics*, Jg. 4, Nr. 17, S. 1–17, 2012. DOI: 10.1186/1758-2946-4-17.
- [151] Wasserscheid, P.; Welton, T., *Ionic Liquids in Synthesis*, 2. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 2007, ISBN: 978-3-527-31239-9.
- [152] Misono, M., "Heterogeneous Catalysis by Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten", *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, Jg. 29, Nr. 2-3, S. 269–321, 1987. DOI: 10.1080/01614948708078072.
- [153] Hill, C. L., "Introduction: Polyoxometalates—Multicomponent Molecular Vehicles To Probe Fundamental Issues and Practical Problems", *Chemical Reviews*, Jg. 98, Nr. 1, S. 1–2, 1998. DOI: 10.1021/cr960395y.
- [154] Rhule, J. T. et al., "Polyoxometalates in Medicine", *Chemical Reviews*, Jg. 98, Nr. 1, S. 327–358, 1998. DOI: 10.1021/cr960396q.
- [155] Coronado, E.; Gómez-García, C. J., "Polyoxometalate-Based Molecular Materials", *Chemical Reviews*, Jg. 98, Nr. 1, S. 273–296, 1998. DOI: 10.1021/cr970471c.
- [156] Katsoulis, D. E., "A Survey of Applications of Polyoxometalates", Chemical Reviews, Jg. 98, Nr. 1, S. 359–388, 1998. DOI: 10.1021/cr960398a.

- [157] Okuhara, T.; Mizuno, N.; Misono, M., "Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds", in *Advances in Catalysis*, Eley, D. D.; Haag, W. O.; Gates, B. C., Hrsg., Bd. 41, London: Academic Press, Inc., Elsevier, 1996, S. 113–252. DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60041-3.
- [158] Gouzerh, P.; Proust, A., "Main-Group Element, Organic, and Organometallic Derivatives of Polyoxometalates", *Chemical Reviews*, Jg. 98, Nr. 1, S. 77–112, 1998. DOI: 10.1021/cr960393d.
- [159] Sadakane, M.; Steckhan, E., "Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts", *Chemical Reviews*, Jg. 98, Nr. 1, S. 219–238, 1998. DOI: 10.1021/ cr960403a.
- [160] Misono, M., "Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state", *Chemical Communications*, Jg. 37, Nr. 13, S. 1141– 1152, 2001. DOI: 10.1039/b102573m.
- [161] Rausch, P. et al., "Hydrocracking of Fischer-Tropsch Wax with Tungstovanadophosphoric Salts as Catalysts", *Chemical Engineering Technology*, Jg. 41, Nr. 3, S. 469–478, 2017. DOI: 10.1002/ceat.201700384.
- [162] Moffat, J. B., Metal-Oxygen Clusters, The Surface and Catalytic Properties of Heteropoly Oxometalates. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002, ISBN: 0-306-46507-8.
- [163] Romanenko, I. et al., "POMbranes: Polyoxometalate-functionalized Block Copolymer Membranes for Oxidation Catalysis", *Journal of Materials Chemistry A*, Jg. 5, Nr. 30, S. 15789–15796, 2017. DOI: 10.1039/c7ta03220j.
- [164] Lützen, N. W. et al., "Cellulases and their application in the conversion of lignocellulose to fermentable sugars", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series B: Biological Sciences*, Jg. 300, Nr. 1100, S. 283–291, 1983. DOI: 10.1098/rstb.1983.0005.
- [165] Prado, R. et al., "Lignin oxidation and depolymerisation in ionic liquids", Green Chemistry, Jg. 18, Nr. 3, S. 834–841, 2016. DOI: 10.1039/c5gc01950h.
- [166] Hundt, M., "Der AlkaPolP-Prozess als Ausgangspunkt für eine lignocellulosebasierte Bioraffinerie", Doktorarbeit, Brandenburgisch Technische Universität Cottbus-Senftenberg, Cottbus-Senftenberg, 2015.
- [167] Gustavsson, C. A.-S.; Al-Dajani, W. W., "The influence of cooking conditions on the degradation of hexenuronic acid, xylan, glucomannan and cellulose during kraft pulping of softwood", *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, Jg. 15, Nr. 2, S. 160–167, 2000. DOI: 10.3183/NPPRJ-2000-15-02-p160-167.

- [168] Sun, N. et al., "Use of Polyoxometalate Catalysts in Ionic Liquids to Enhance the Dissolution and Delignification of Woody Biomass", *ChemSusChem*, Jg. 4, Nr. 1, S. 65–73, 2011. DOI: 10.1002/cssc.201000272.
- [169] Cheng, F.; Wang, H.; Rogers, R. D., "Oxygen Enhances Polyoxometalate-based Catalytic Dissolution and Delignification of Woody Biomass in Ionic Liquids", ACS Sustainable Chemistry & Engineering, Jg. 2, Nr. 12, S. 2859–2865, 2014. DOI: 10.1021/sc500614m.
- [170] De Gregorio, G. F. et al., "Oxidative Depolymerization of Lignin Using a Novel Polyoxometalate-Protic Ionic Liquid System", ACS Sustainable Chemistry & Engineering, Jg. 4, Nr. 11, S. 6031–6036, 2016. DOI: 10.1021/acssuschemeng.
 6b01339.
- [171] Wölfel, R. et al., "Selective catalytic conversion of biobased carbohydrates to formic acid using molecular oxygen", *Green Chemistry*, Jg. 13, Nr. 10, S. 2759– 2763, 2011. DOI: 10.1039/c1gc15434f.
- [172] Albert, J. et al., "Selective oxidation of complex, water-insoluble biomass to formic acid using additives as reaction accelerators", *Energy & Environmental Science*, Jg. 5, Nr. 7, S. 7956–7962, 2012. DOI: 10.1039/c2ee21428h.
- [173] Ponce, S. et al., "Insights into the redox kinetics of vanadium substituted heteropoly acids through liquid core waveguide membrane microreactor studies", *Chemical Engineering Journal*, Jg. 369, S. 443–450, 2019. DOI: 10.1016/j.cej. 2019.03.103.
- [174] Kozhevnikov, I. V., "Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions", *Chemical Reviews*, Jg. 98, Nr. 1, S. 171– 198, 1998. DOI: 10.1021/cr960400y.
- [175] Voß, D. et al., "Combining autoclave and LCWM reactor studies to shed light on the kinetics of glucose oxidation catalyzed by doped molybdenum-based heteropoly acids", RSC Advances, Jg. 9, Nr. 50, S. 29347–29356, 2019. DOI: 10. 1039/C9RA05544D.
- [176] Evtuguin, D. V.; Pascoal Neto, C., "New Polyoxometalate Promoted Method of Oxygen Delignification", *Holzforschung*, Jg. 51, Nr. 4, S. 338–342, 1997. DOI: 10.1515/hfsg.1997.51.4.338.
- [177] Kozhevnikov, I. V.; Matveev, K. I., "Homogeneous Catalysts Based On Heteropoly Acids (Review)", *Applied Catalysis*, Jg. 5, Nr. 2, S. 135–150, 1983. DOI: 10.1016/0166-9834(83)80128-6.

- [178] Evtuguin, D. V. et al., "Oxidative delignification in the presence of molybdovanadophosphate heteropolyanions: mechanism and kinetic studies", *Applied Catalysis A: General*, Jg. 167, Nr. 1, S. 123–139, 1998. DOI: 10.1016/S0926-860X(97)00306-2.
- [179] Pope, M. T.; Varga, G. M. J., "Heteropoly Blues. I. Reduction Stoichiometries and Reduction Potentials of Some 12-Tungstates", *Inorganic Chemistry*, Jg. 5, Nr. 7, S. 1249–1254, 1966. DOI: 10.1021/ic50041a038.
- [180] Smith, D. P.; Pope, M. T., "Heteropoly 12-Metallophosphates Containing Tungsten and Vanadium. Preparation, Voltammetry, and Properties of Mono-, Di-, Tetra-, and Hexavanado Complexes", *Inorganic Chemistry*, Jg. 12, Nr. 2, S. 331– 336, 1973. DOI: 10.1021/ic50120a018.
- [181] Weinstock, I. A.; Schreiber, R. E.; Neumann, R., "Dioxygen in Polyoxometalate Mediated Reactions", *Chemical Reviews*, Jg. 118, Nr. 5, S. 2680–2717, 2018. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00444.
- [182] Neumann, R.; Levin, M., "Aerobic Oxidative Dehydrogenations Catalyzed by the Mixed-Addenda Heteropolyanion PV₂Mo₁₀O₄₀^{5–}: A Kinetic and Mechanistic Study", *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 114, Nr. 18, S. 7278–7286, 1992. DOI: 10.1021/ja00044a044.
- [183] Neumann, R., "Activation of Molecular Oxygen, Polyoxometalates, and Liquid-Phase Catalytic Oxidation", *Inorganic chemistry*, Jg. 49, Nr. 8, S. 3594–3601, 2010. DOI: 10.1021/ic9015383.
- [184] Ishihara, A. et al., "Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process", *Applied Catalysis A: General*, Jg. 279, Nr. 1-2, S. 279–287, 2005. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.10.037.
- [185] Rafiee, E.; Nobakht, N., "Deep extractive desulfurization of oil over 12-Molibdophosphoric acid encapsulated in metal-organic frameworks", Korean Journal of Chemical Engineering, Jg. 33, Nr. 1, S. 132–139, 2015. DOI: 10.1007/ s11814-015-0109-8.
- [186] Rafiee, E.; Nobakht, N., "Keggin type heteropoly acid, encapsulated in Metal-Organic Framework: A heterogeneous and recyclable nanocatalyst for selective oxidation of sulfides and deep desulfurization of model fuels", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Jg. 398, S. 17–25, 2015. DOI: 10.1016/j.molcata. 2014.11.015.

- [187] Rafiee, E.; Joshaghani, M.; Ghaderi-Shekhi Abadi, P., "Oxidative desulfurization of diesel by potato based-carbon as green support for H₅[PMo₁₀V₂O₄₀]: efficient composite nanorod catalyst", *Journal of Saudi Chemical Society*, Jg. 21, Nr. 5, S. 599–609, 2017. DOI: 10.1016/j.jscs.2017.02.003.
- [188] Karimi, B.; Khorasani, M., "Selectivity Adjustment of SBA-15 Based Tungstate Catalyst in Oxidation of Sulfides by Incorporating a Hydrophobic Organic Group inside the Mesochannels", ACS Catalysis, Jg. 3, Nr. 7, S. 1657–1664, 2013. DOI: 10.1021/cs4003029.
- [189] Xiong, J. et al., "Hydrophobic mesoporous silica-supported heteropolyacid induced by ionic liquid as a high efficiency catalyst for the oxidative desulfurization of fuel", *RSC Advances*, Jg. 5, Nr. 22, S. 16847–16855, 2015. DOI: 10.1039/ c4ra14382e.
- [190] Ribeiro, S. O. et al., "Catalytic oxidative/extractive desulfurization of model and untreated diesel using hybrid based zinc-substituted polyoxometalates", *Fuel*, Jg. 166, S. 268–275, 2016. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.10.095.
- [191] Sengupta, A. et al., "Kinetic Study and Optimization of Oxidative Desulfurization of Benzothiophene Using Mesoporous Titanium Silicate-1 Catalyst", Industrial & Engineering Chemistry Research, Jg. 51, Nr. 1, S. 147–157, 2012. DOI: 10.1021/ie2024068.
- [192] Li, H. et al., "Deep Oxidative Desulfurization of Fuels Catalyzed by Phosphotungstic Acid in Ionic Liquids at Room Temperature", *Energy & Fuels*, Jg. 23, Nr. 3, S. 1354–1357, 2009. DOI: 10.1021/ef800797n.
- [193] Li, C. et al., "Ultra-Deep Desulfurization of Diesel: Oxidation with a Recoverable Catalyst Assembled in Emulsion", *Chemistry - A European Journal*, Jg. 10, Nr. 9, S. 2277–2280, 2004. DOI: 10.1002/chem.200305679.
- [194] Khenkin, A. M.; Leitus, G.; Neumann, R., "Electron Transfer–Oxygen Transfer Oxygenation of Sulfides Catalyzed by the H₅[PV₂Mo₁₀O₄₀] Polyoxometalate", *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 132, Nr. 33, S. 11446–11448, 2010. DOI: 10.1021/ja105183w.
- [195] Khenkin, A. M.; Neumann, R., "Desulfurization of Hydrocarbons by Electron Transfer Oxidative Polymerization of Heteroaromatic Sulfides Catalyzed by H₅[PV₂Mo₁₀O₄₀] Polyoxometalate", *ChemSusChem*, Jg. 4, Nr. 3, S. 346–348, 2011. DOI: 10.1002/cssc.201000402.
- [196] Zhuang, J. et al., "Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene with molybdovanadophosphoric heteropolyacid-based catalysts", *Transition Metal Chemistry*, Jg. 39, Nr. 2, S. 213–220, 2014. DOI: 10.1007/s11243-013-9792-7.

- [197] Lü, H. et al., "Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with molecular oxygen using emulsion catalysis", *Chemical Communications*, Jg. 43, Nr. 2, S. 150– 152, 2007. DOI: 10.1039/b610504a.
- [198] Ding, J.-W.; Wang, R., "A new green system of HPW@MOFs catalyzed desulfurization using O₂ as oxidant", *Chinese Chemical Letters*, Jg. 27, Nr. 5, S. 655–658, 2016. DOI: 10.1016/j.cclet.2016.03.005.
- [199] Lü, H. et al., "Aerobic oxidative desulfurization of model diesel using a B-type Anderson catalyst [(C₁₈H₃₇)₂N(CH₃)₂]₃Co(OH)₆Mo₆O₁₈·3 H₂O", *Applied Catalysis B: Environmental*, Jg. 138-139, S. 79–83, 2013. DOI: 10.1016/j.apcatb. 2013.02.034.
- [200] Tang, N.; Jiang, Z.; Li, C., "Oxidation of refractory sulfur-containing compounds with molecular oxygen catalyzed by vanadoperiodate", *Green Chemistry*, Jg. 17, Nr. 2, S. 817–820, 2015. DOI: 10.1039/c4gc01790k.
- [201] Arichi, J.; Eternot, M.; Louis, B., "Synthesis of V-containing Keggin polyoxometalates: Versatile catalysts for the synthesis of fine chemicals?", *Catalysis Today*, Jg. 138, Nr. 1–2, S. 117–122, 2008. DOI: 10.1016/j.cattod.2008.04.036.
- [202] Mimoun, H. et al., "Vanadium (V) peroxy complexes. New versatile biomimetic reagents for epoxidation of olefins and hydroxylation of alkanes and aromatic hydrocarbons", Jg. 105, Nr. 10, S. 3101–3110, 1983.
- [203] Bertleff, B., "Extractive catalytic oxidative desulfurization and denitrogenation of fuels using vanadium substituted heteropolyacids and molecular oxygen", Doktorarbeit, Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2020.
- [204] VDM Metals International GmbH, VDM Alloy C-276 Werkstoffdatenblatt für VDM Alloy C-276, https://www.vdm-metals.com/de/alloyc-276/, online; aufgerufen am 06.01.2021, 2016.
- [205] Aberásturi, F. et al., "UV-Visible First-Derivative Spectrophotometry Applied to an Analysis of a Vitamin Mixture", *Journal of Chemical Education*, Jg. 78, Nr. 6, S. 793–795, 2001. DOI: 10.1021/ed078p793.
- [206] Lee, J. K. et al., "Transient responses of the local electronic and geometric structures of vanado-molybdo-phoshate catalysts H_{3+n}[PMo_{12-n}V_nO₄₀] in selective oxidation", *Applied Catalysis A: General*, Jg. 214, Nr. 1, S. 125–148, 2001. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00485-9.
- [207] Zhang, F. et al., "A new method for the synthesis of molybdovanadophosphoric heteropoly acids and their catalytic activities", *Frontiers of Chemical Engineering in China*, Jg. 1, Nr. 3, S. 296–299, 2007. DOI: 10.1007/s11705-007-0054-0.

- [208] Kuznetsova, L. I. et al., "Catalytic Properties of Platinum-Promoted Acid Cesium Salts of Molybdophosphoric and Molybdovanadophosphoric Heteropoly Acids in the Gas-Phase Oxidation of Benzene to Phenol with an O₂ + H₂ Mixture", *Kinetics and Catalysis*, Jg. 50, Nr. 2, S. 205–219, 2009. DOI: 10.1134/ S0023158409020104.
- [209] Venkateswara Rao, K. T. et al., "Room temperature selective oxidation of toluene over vanadium substituted polyoxometalate catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Jg. 303, Nr. 1-2, S. 84–89, 2009. DOI: 10.1016/j.molcata. 2009.01.006.
- [210] Tong, J. et al., "Highly selective oxidation of cyclohexene to 2-cyclohexene-1one over polyoxometalate/metal-organic framework hybrids with greatly improved performances", *Catalysis Science & Technology*, Jg. 7, Nr. 1, S. 222–230, 2017. DOI: 10.1039/c6cy01554a.
- [211] Molinari, J. E. et al., "Dynamic Surface Structures and Reactivity of Vanadium-Containing Molybdophosphoric Acid (H_{3+x}[PMo_{12-x}V_xO₄₀]) Keggin Catalysts during Methanol Oxidation and Dehydration", ACS Catalysis, Jg. 1, Nr. 11, S. 1536–1548, 2011. DOI: 10.1021/cs2001362.
- [212] Albert, J. et al., "Spectroscopic and electrochemical characterization of heteropoly acids for their optimized application in selective biomass oxidation to formic acid", *Green Chemistry*, Jg. 16, Nr. 1, S. 226–237, 2014. DOI: 10.1039/ c3gc41320a.
- [213] Ponja, S. D. et al., "Polyoxometalate Complexes as Precursors to Vanadium-Doped Molybdenum or Tungsten Oxide Thin Films by Means of Aerosol-Assisted Chemical Vapour Deposition", *ChemPlusChem*, Jg. 81, Nr. 3, S. 307– 314, 2016. DOI: 10.1002/cplu.201500461.
- [214] Odyakov, V. F.; Zhizhina, E. G., "A Novel Method Of The Synthesis Of Molybdovanadophosphoric Heteropoly Acid Solutions", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, Jg. 95, Nr. 1, S. 21–28, 2008. DOI: 10.1007/s11144-008-5374-7.
- [215] Murmann, R. K.; Giese, K. C., "Mechanism of Oxygen-18 Exchange between Water and the Vanadium (V) Oxyanion: V₁₀O₂₈^{6–}", *Inorganic Chemistry*, Jg. 17, Nr. 5, S. 1160–1166, 1978. DOI: 10.1021/ic50183a014.
- [216] Analytik Jena AG, Grundlagen Instrumentation und Techniken der UV VIS Spektroskopie, https://files.vogel.de/vogelonline/vogelonline/files/3810. pdf, online; aufgerufen am 06.01.2021, Jena.

- [217] Salavati, H.; Rasouli, N., "Synthesis and characterization of supported heteropolymolybdate nanoparticles between silicate layers of Bentonite with enhanced catalytic activity for epoxidation of alkenes", *Materials Research Bulletin*, Jg. 46, Nr. 11, S. 1853–1859, 2011. DOI: 10.1016/j.materresbull.2011.07.037.
- [218] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R., *Instrumentelle Analytik*, 6., vollständig überarbeitete erweiterte Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2013, ISBN: 978-3-642-38169-0.
- [219] Li, H. et al., "An Organo-Functionalized Metal-Oxide Cluster with an Andersonlike Structure: Synthesis, Characterization and Properties of the Neutral Species [V^{IV}₆O₆{(OCH₂CH₂)₂N(CH₂CH₂OH)}₆]", *Dalton Transactions*, Jg. 45, Nr. 41, S. 16511–16518, 2016. DOI: 10.1039/c6dt03354g.
- [220] Kala Raj, N. K.; Ramaswamy, A. V.; Manikandan, P., "Oxidation of norbornene over vanadium-substituted phosphomolybdic acid catalysts and spectroscopic investigations", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Jg. 227, Nr. 1-2, S. 37– 45, 2005. DOI: 10.1016/j.molcata.2004.10.005.
- [221] Gao, Q. et al., "Multidimensional all-inorganic frameworks based on new molybdovanadate cluster of [VMo₇O₂₈]^{9–} with Cu (II) linker showing semiconducting behavior", *CrystEngComm*, Jg. 16, Nr. 33, S. 7681–7688, 2014. DOI: 10.1039/ C4CE00831F.
- [222] Tsigdinos, G. A.; Hallada, C. J., "Molybdovanadophosphoric Acids and Their Salts. I. Investigation of Methods of Preparation and Characterization", *Inorganic Chemistry*, Jg. 7, Nr. 3, S. 437–441, 1968. DOI: 10.1021/ic50061a009.
- [223] Boudjema, S.; Rabah, H.; Choukchou-Braham, A., "Oxidation of Cyclohexene with H₂O₂ Catalyzed by Vanadium Based Polyoxometalates Doped Modified Clays as Green Catalysts", *Acta Physica Polonica A*, Jg. 132, Nr. 3, S. 469–472, 2017. DOI: 10.12693/APhysPolA.132.469.
- [224] Pettersson, L. et al., "Multicomponent Polyanions. 46. Characterization of the Isomeric Keggin Decamolybdodivanadophosphate Ions In Aqueous Solution by ³¹P and ⁵¹V NMR", *Inorganic Chemistry*, Jg. 33, Nr. 5, S. 982–993, 1994. DOI: 10.1021/ic00083a023.
- [225] Selling, A. et al., "A Potentiometric and (³¹P, ⁵¹V) NMR Study of the Aqueous Molybdovanadophosphate System", *European Journal of Inorganic Chemistry*, Jg. 2000, Nr. 7, S. 1509–1521, 2000. DOI: 10.1002/1099-0682(200007)2000: 7<1509::AID-EJIC1509>3.0.C0;2-7.

- [226] Genovese, M.; Foong, Y. W.; Lian, K., "The unique properties of aqueous polyoxometalate (POM) mixtures and their role in the design of molecular coatings for electrochemical energy storage", *Electrochimica Acta*, Jg. 199, S. 261–269, 2016. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.01.145.
- [227] Jerschkewitz, H.-G. et al., "Über die thermischen Eigenschaften von Heteropolysäuren des Typs H_{3+n}[PV_nMo_{12-n}O₄₀]·xH₂O (n = 1, 2, 3): I. Thermogravimetrische, UV-VIS- und röntgenographische Untersuchungen", Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Jg. 526, Nr. 7, S. 73–85, 1985. DOI: 10.1002/ zaac.19855260711.
- [228] Lunk, H.-J.; Čuvaev, V. F., "Zur Bestimmung der thermischen Stabilität von Heteropolysäuren", Zeitschrift für Chemie, Jg. 19, Nr. 8, S. 308–309, 1979. DOI: 10.1002/zfch.19790190824.
- [229] Ai, C. D. et al., "Über die thermischen Eigenschaften von Heteropolysäuren des Typs H_{3+n}[PV_nMo_{12−n}O₄₀]·xH₂O (n = 1, 2, 3): II. Raman- und IR-spektroskopische Untersuchungen", Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, Jg. 526, Nr. 7, S. 86–92, 1985. DOI: 10.1002/zaac.19855260712.
- [230] Seymour David T. Verbeek, A. G.; Hrudey, S. E.; Fedorak, P. M., "Acute Toxicity and Aqueous Solubility of some Condensed Thiophenes and their Microbial Metabolites", *Environmental Toxicology and Chemistry*, Jg. 16, Nr. 4, S. 658–665, 1997. DOI: 10.1002/etc.5620160409.
- [231] Soni, V.; Sindal, R. S.; Mehrotra, R. N., "Kinetics and mechanism of the oxidation of oxalic acid by tetrachloroaurate (III) ion", *Inorganica Chimica Acta*, Jg. 360, Nr. 10, S. 3141–3148, 2007. DOI: 10.1016/j.ica.2007.03.006.
- [232] Shao, C. et al., "Oxalic acid as the *in situ* carbon monoxide generator in palladium-catalyzed hydroxycarbonylation of arylhalidest", Organic & Biomolecular Chemistry, Jg. 15, Nr. 23, S. 5033–5040, 2017. DOI: 10.1039/C70B01052D.
- [233] Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E., Organische Chemie, 4. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 2007, ISBN: 978-3-527-31380-8.
- [234] Zhizhina, E. G. et al., "Kinetics of the Oxidation of Reduced Mo–V-Phosphoric Heteropoly Acid Species with Dioxygen in Concentrated Aqueous Solutions", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, Jg. 78, Nr. 2, S. 373–379, 2003, ISSN: 01331736. DOI: 10.1023/A:1022602431345.
- [235] Albert, J. et al., "Explaining the role of vanadium in homogeneous glucose transformation reactions using NMR and EPR spectroscopy", Applied Catalysis A: General, Jg. 570, S. 262–270, 2019. DOI: 10.1016/j.apcata.2018.10.030.

- [236] Kozhevnikov, I. V., "PMo_{12-n}V_nO₄₀⁽³⁺ⁿ⁾⁻ heteropolyanions as catalysts for aerobic oxidation", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Jg. 117, Nr. 1–3, S. 151–158, 1997. DOI: 10.1016/S1381-1169(96)00295-6.
- [237] Bertleff, B. et al., "Catalyst Activation and Influence of the Oil Matrix on Extractive Oxidative Desulfurization Using Aqueous Polyoxometalate Solutions and Molecular Oxygen", Energy & Fuels, Jg. 32, Nr. 8, S. 8683–8688, 2018. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b01514.
- [238] Liao, X. et al., "Deep oxidative desulfurization catalyzed by $(NH_4)_xH_{4-x}PMo_{11}$ VO₄₀ (x = 1, 2, 3, 4) using O₂ as an oxidant", *RSCS Advances*, Jg. 7, Nr. 76, S. 48 454–48 460, 2017. DOI: 10.1039/c7ra08448j.
- [239] Zhizhina, E. G. et al., "Kinetics of Oxidation of Reduced Phosphorus-Molybdenum-Vanadium Heteropoly Acid Species with Dioxygen in Aqueous Solutions", *Kinetics and Catalysis*, Jg. 46, Nr. 3, 354–363, 2005. DOI: 10.1007/s10975-005-0084-x.
- [240] Odyakov, V. F.; Zhizhina, E. G.; Matveev, K. I., "Redox potentials of molybdovanadophosphoric heteropoly acids in aqueous solutions", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Jg. 158, Nr. 1, S. 453–456, 2000. DOI: 10.1016/S1381-1169(00)00123-0.
- [241] Furman, S. C.; Garner, C. S., "Absorption Spectra of Vanadium (III) and Vanadium (IV) Ions in Complexing and Non-complexing Media", *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 72, Nr. 4, S. 1785–1789, 1950. DOI: 10.1021/ ja01160a105.
- [242] Chuman, H. et al., "Analyses of the Partition Coefficient, log P, Using Ab Initio MO Parameter and Accessible Surface Area of Solute Molecules", Journal of Pharmaceutical Sciences, Jg. 93, Nr. 11, S. 2681–2697, 2004. DOI: 10.1002/jps. 20168.
- [243] Wang, W. et al., "Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates to formic acid using molecular oxygen", *Green Chemistry*, Jg. 16, Nr. 5, S. 2614–2618, 2014. DOI: 10.1039/c4gc00145a.
- [244] Gong, J. et al., "Direct Conversion of Wheat Straw into Electricity with a Biomass Flow Fuel Cell Mediated by Two Redox Ion Pairs", ChemSusChem, Jg. 10, Nr. 3, S. 506–513, 2017. DOI: 10.1002/cssc.201601441.
- [245] Waidmann, C. R.; DiPasquale, A. G.; Mayer, J. M., "Synthesis and Reactivity of Oxo-Peroxo-Vanadium (V) Bipyridine Compounds", *Inorganic Chemistry*, Jg. 49, Nr. 5, S. 2383–2391, 2010. DOI: 10.1021/ic9022618.
- [246] Behr, A., Angewandte homogene Katalyse. Weinheim: Wiley-VCH, 2008, ISBN: 978-3-527-31666-3.

- [247] Schwister, K.; Leven, V., Verfahrenstechnik für Ingenieure: Lehr- und Übungsbuch,
 2., aktualisierte Auflage. München: Carl Hanser Verlag, 2014, ISBN: 978-3-446-44214-6.
- [248] Emig, G.; Klemm, E., Technische Chemie, Einführung in die Chemische Reaktionstechnik, 5., aktualisierte und ergänzte Auflage. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 2005, ISBN: 978-3-540-28887-9.
- [249] Weitbrecht, N., "Reaktionstechnik von homogen katalysierten Hydrierungsreaktionen in wäßrig-mizellarer Lösung", Doktorarbeit, Technischen Universität Berlin, Berlin, 2003.
- [250] Rezvani, M. A.; Maleki, Z., "Facile synthesis of inorganic–organic Fe₂W₁₈Fe₄@ NiO@CTS hybrid nanocatalyst induced efficient performance in oxidative desulfurization of real fuel", *Applied Organometallic Chemistry*, Jg. 33, Nr. 5, e4895, 2019. DOI: 10.1002/aoc.4895.
- [251] Wedler, G., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 5., vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 2007, ISBN: 978-3-527-31066-1.
- [252] Martens-Menzel, R.; Schulze, G.; Simon, J., Maßanalyse, Titrationen mit chemischen und physikalischen Indikationen, 19. Auflage. Berlin, Boston: Walter de Gruyter, 2017, ISBN: 978-3-11-041578-0.
- [253] Bertleff, B. et al., "Investigations on Catalyst Stability and Product Isolation in the Extractive Oxidative Desulfurization of Fuels Using Polyoxometalates and Molecular Oxygen", *ChemCatChem*, Jg. 10, Nr. 20, S. 4602–4609, 2018. DOI: 10. 1002/cctc.201801081.
- [254] Burri, J. et al., "Gasoline composition determined by ¹H NMR spectroscopy", *Fuel*, Jg. 83, Nr. 2, S. 187–193, 2004. DOI: 10.1016/S0016-2361(03)00261-8.
- [255] Xiao, J. et al., "Effect of gasoline composition on oxidative desulfurization using a phosphotungstic acid/activated carbon catalyst with hydrogen peroxide", *Applied Energy*, Jg. 113, S. 78–85, 2014. DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.06.047.
- [256] OMV Deutschland GmbH, *Lieferspezifikation für Super95 E10 Ethanol, Produkt Nr.* 436074, 2017.
- [257] OMV Deutschland GmbH, Lieferspezifikation für Diesel B7 (DE), Produkt Nr. 492000, 2019.
- [258] Kraftfahrt-Bundesamt, Bestand an Kraftfahrezugen nach Umwelt-Merkmalen, http s://www.kba.de/DE/Statistik/Produktkatalog/produkte/Fahrzeuge/fz14_ n_uebersicht.html?nn=1146130, online; aufgerufen am 06.01.2021, 2020.

- [259] Kraftfahrt-Bundesamt, Pressemitteilung Nr. 4/2008: Der Fahrzeugbestand am 1. Januar 2008, https://www.kba.de/DE/Presse/Pressemitteilungen/2006_2010/ 2008/Fahrzeugbestand/fz_bestand_pm_text.html, online; aufgerufen am 06.01.2021, 2008.
- [260] Cheskis, S.; Atar, E.; Amirav, A., "Pulsed-Flame Photometer: A Novel Gas Chromatography Detector", Analytical Chemistry, Jg. 65, Nr. 5, S. 539–555, 1993. DOI: 10.1021/ac00053a010.
- [261] Amirav, A.; Jing, H., "Pulsed Flame Photometer Detector for Gas Chromatography", Analytical Chemistry, Jg. 67, Nr. 18, S. 3305–3318, 1995. DOI: 10.1021/ ac00114a030.
- [262] Fogg, P., Carbon Dioxide in Non-aqueous Solvents at Pressures Less Than 200 KPA, IUPAC Solubility Data Series. Burlington: Elsevier Science, 1992, ISBN: 0080404952.
- [263] Cargill, R. W., Solubility Data Series: Carbon Monoxide, IUPAC Solubility Data Series. Burlington: Elsevier Science, 1990, ISBN: 0080307337.
- [264] Battino, R., *Oxygen and Ozone: Solubility Data Series*. Burlington: Elsevier Science, 1981, ISBN: 0080239153.
- [265] Fernández-Prini, R.; Alvarez, J. L.; Harvey, A. H., "Henry's Constants and Vapor–Liquid Distribution Constants for Gaseous Solutes in H₂O and D₂O at High Temperatures", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Jg. 32, Nr. 2, S. 903–916, 2003. DOI: 10.1063/1.1564818.
- [266] Edwards, T. et al., "Vapor-Liquid Equilibria in Multicomponent Aqueous Solutions of Volatile Weak Electrolytes", American Institute of Chemical Engineers Journal, Jg. 24, Nr. 6, S. 966–977, 1978. DOI: 10.1002/aic.690240605.
- [267] Wilhelm, E.; Battino, R.; Wilcock, R. J., "Low-Pressure Solubility of Gases in Liquid Water", *Chemical Reviews*, Jg. 77, Nr. 2, S. 219–262, 1977. DOI: 10.1021/ cr60306a003.
- [268] Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, 9., überarbeitete und erweiterte Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2002, ISBN: 978-3-662-10743-0. DOI: 10.1007/978-3-662-10743-0.
- [269] Kay, W. B.; Warzel, F. M., "2,2,4-Trimethylpentane (Iso-octane). Vapor Pressure, Critical Constants, and Saturated Vapor and Liquid Densities", *Industrial and Engineering Chemistry*, Jg. 43, Nr. 5, S. 1150–1152, 1951. DOI: 10.1021/ie50497a 044.

- [270] Liu, C.-T.; Lindsay Jr., W. T., "Vapor Pressure of D₂O from 106 to 300 °C", Journal of Chemical & Engineering Data, Jg. 15, Nr. 4, S. 510–513, 1970. DOI: 10.1021/ je60047a015.
- [271] Willingham, C. B. et al., "Vapor Pressures and Boiling Points of Some Paraffin, Alkylcyclopentane, Alkylcyclohexane, and Alkylbenzene Hydrocarbons", *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Jg. 35, Nr. 3, S. 219, 1945, ISSN: 0091-0635. DOI: 10.6028/jres.035.009.
- [272] Camin, D. L.; Rossini, F. D., "Physical Properties of 14 American Petroleum Institute Research Hydrocarbons, C₉ to C₁₅", *The Journal of Physical Chemistry*, Jg. 59, Nr. 11, S. 1173–1179, 1955. DOI: 10.1021/j150533a014.
- [273] Camin, D. L.; Forziati, A. F.; Rossini, F. D., "Physical Properties of *n*-Hexadecane, *n*-Decylcyclopentane, *n*-Decylcyclohexane, 1-Hexadecene and *n*-Decylbenzene", *The Journal of Physical Chemistry*, Jg. 58, Nr. 5, S. 440–442, 1954. DOI: 10.1021/j150515a015.
- [274] Ambrose, D.; Broderick, B. E.; Townsend, R., "The Vapour Pressures above the Normal Boiling Point and the Critical Pressures of some Aromatic Hydrocarbons", *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, S. 633–641, 1967. DOI: 10.1039/J19670000633.
- [275] Odyakov, V. F.; Zhizhina, E. G.; Maksimovskaya, R. I., "Synthesis of molybdovanadophosphoric heteropoly acid solutions having modified composition", *Applied Catalysis A: General*, Jg. 342, Nr. 1-2, S. 126–130, 2008. DOI: 10.1016/j. apcata.2008.03.008.

Anhang A

Ergänzungen zum Stand der Forschung (Kapitel 2)

Abbildung A.1 sind die Anmeldezahlen für PKW mit Verbrennungsmotoren (Dieselöl und Benzin) sowie einem Elektromotor der Jahre 1970 bis 2020 zu entnehmen.



Abbildung A.1: Angemeldete PKW (Dieselöl, Benzin und Elektro) in der Bundesrepublik Deutschland für die Jahre 1970 bis 2020 (Stichtag ist jeweils der 1. Januar) [258].

Die Anmeldezahlen für benzinbetriebene PKW stiegen in den Jahren von 1970 bis 1991 von 13,5 Mio. auf 27 Mio. Fahrzeuge. Im Zuge der Wiedervereinigung und der Eingliederung der Fahrzeuge der ehemaligen DDR in das Register des Kraftfahrt-Bundesamtes in Flensburg stieg die Zulassungszahl in den folgenden zwei Jahren auf 34,4 Mio. Im Jahr 2000 waren schließlich knapp 37 Mio. Fahrzeuge mit Ottomotor angemeldet. Während dieselbetriebene PKWs in der BRD im Jahr 1970 mit weniger als einer halben Mio. Fahrzeugen einen nur sehr geringen Anteil an den insgesamt zuge-
lassenen Fahrzeugen (14 Mio.) hatten, stieg deren Zahl bis 2000 auf 6 Mio. Fahrzeuge an, sodass im Jahr 2000 etwa jeder siebte PKW mit Dieselöl betrieben wurde. In den darauffolgenden Jahren nahm jedoch die Anzahl von Benzin- zugunsten der von Dieselfahrzeugen ab (2007: 35,6 Mio. Benzin, 10,8 Mio. Diesel), sodass nun bereits jedes vierte Fahrzeug mit Dieselöl fuhr.

Im Jahr 2008 wurden die Regeln zur Erfassung der angemeldeten PKW erneuert. Der Fahrzeugbestand enthielt nun lediglich den fließenden Verkehr, einschließlich der Saisonkennzeichen; vorübergehend stillgelegte Fahrzeuge wurden nicht mehr in der Statistik erfasst [259]. In der Folge reduzierte sich die Zahl auf 31 Mio. für Benzin- und 10 Mio. für Dieselfahrzeuge.

Seit 2008 stagniert die Zahl der Benzinfahrzeuge bei etwa 30 Millionen. Die Zahl der dieselbetriebenen Fahrzeuge ist bis 2018 weiter auf 15 Mio. gestiegen, sodass mittlerweile jeder dritte PKW von einem Dieselmotor angetrieben wird.

Im Zuge der Elektromobilität nahm in den letzten Jahren die Zahl der rein elektrisch betriebenen Fahrzeuge auf knapp 140000 Fahrzeuge im Jahr 2020 zu. Dies entspricht einem Anteil von 0,3 % bezogen auf die Gesamtzahl aller zugelassenen Fahrzeuge (47,7 Mio.).

Der Diesel-Skandal führte dazu, dass der Anteil von Diesel-Fahrzeugen in den letzten drei Jahren stagnierte und im Gegenzug der Anteil an Benzin-Fahrzeugen erneut zunahm.

Abbildung A.2 stellt die gesamten SO_2 - und NO_x -Emissionen für die Bundesrepublik Deutschland sowie den Anteil des Straßenverkehrs von 1990 bis 2018 dar.



Abbildung A.2: Gesamte Schwefeldioxid- und Stickoxid-Emission für die Bundesrepublik Deutschland sowie der Anteil des Straßenverkehrs an der jeweiligen Gesamtemission von 1990 bis 2018 [29].

Während im Jahr 1990 die SO₂-Emissionen mit 5500 kt die von NO_x mit 3000 kt bei weitem überstiegen, konnten aufgrund der Einführung von Schwefelgrenzwerten für Kraftstoffe und Industrieanlagen die SO₂-Emissionen auf unter 500 kt gesenkt werden. Im gleichen Zeitraum konnten zwar auch die NO_x-Emissionen auf 1300 kt reduziert werden, dennoch wird aktuell jährlich zweieinhalb mal so viel NO_x ausgestoßen wie SO₂, sodass die aktuellen politischen Bemühungen sich vor allen Dingen auf die Reduzierung der Stickoxidemissionen konzentrieren (vgl. [35]).

Während der Anteil des durch den Straßenverkehr ausgestoßenen SO_2 immer schon sehr niedrig war (1990 2,3 %, 2018 0,3 %), beträgt dieser für das emittierte NO_x nach wie vor gut 40 %. Zwar konnte der Anteil im Vergleich zu 1990 (46 %) bereits gesenkt werden, dennoch ist der Straßenverkehr nach wie vor der Hauptemittent von Stickoxiden.

Anhang B

Ergänzungen zu den experimentellen Methoden und zur Versuchsauswertung (Kapitel 4)

B.1 Beschreibung der Analysengeräte, Mess- und Auswertemethodik

B.1.1 Analyse und Auswertung der Gasphase

Gaschromatografie mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (GC-WLD)

Während der Reaktion entstehen neben flüssigen Produkten auch Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid, die sich ausschließlich in der Gasphase anreichern. Über ein Septum zwischen den Ventilen V-4 und V-5 (vgl. Abb. 4.1) am Reaktor konnte eine Gasprobe mithilfe einer 500 µL-Gasspritze gezogen werden. Hierzu wurden V-4 und V-5 geöffnet und die Gasleitung zunächst so lange mit dem Reaktionsgas gespült, bis der Druck im Reaktor um ca. 1 bar gesunken war. Anschließend wurde V-5 und kurz darauf V-4 geschlossen. In der Rohrleitung zwischen beiden Ventilen war nun ein geringer Überdruck vorhanden und über das Septum konnte mit der Gasspritze eine Probe entnommen werden. Die Kanüle wurde anschließend mit einem Gummistopfen verschlossen, um ein Entweichen des Gasinhaltes zu vermeiden. Die Spritze wurde möglichst rasch von Hand in den GC-WLD eingespritzt. Tabelle B.1 fasst die Geräteparameter und die Messmethode zusammen.

Der Volumenanteil ϕ_i von Komponente i in der Probe, gemessen in Vol.-% (i = CO und CO₂), kann mit nachfolgender Gleichung berechnet werden:

$$\phi_{\rm i} = a_{\rm i} \cdot A_{\rm i} \tag{B.1}$$

Tabelle B.1: Einstellungen zur quantitativen Bestimmung der gasförmigen Produkte CO und CO₂ mittels Gaschromatografie mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (GC-WLD).

Parameter	Einstellung
Gerätename	Bruker 450-GC
Trägergas	Helium
Detektor	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)
Säule	ShinCarbon ST, 80/100 Mesh,
	2 m x 0,53 mm (ID) x 0,74 mm (OD),
	gepackte Säule von Restek (19043)
Injektortemperatur	100 °C
Detektortemperatur	250 °C
Filamenttemperatur	390 °C
Temperaturprogramm	Starttemperatur: 40 °C
	Haltezeit: 3 min
	Endtemperatur: 250 °C
	Temperaturrampe: 8 $^{\circ}$ C min $^{-1}$
	Haltezeit: 30 min
Injektionsvolumen	500 µL
Software	Galaxy Chromatography Data System

Hierbei steht a_i für den Kalibrationsfaktor des Gases i in Vol.-% $\mu V^{-1} s^{-1}$ sowie A_i für die Fläche des Peaks in $\mu V s$, die vom Gaschromatografen für Komponente i ermittelt wurde.

Die Summe aller Gaskomponenten muss dabei gleich 1 sein:

$$\sum_{i=1}^{n} \phi_i = 1 \tag{B.2}$$

Der Volumenanteil von Sauerstoff konnte nach Bestimmung der Volumenanteile von CO und CO_2 (Gl. (B.1)) rechnerisch durch Umstellen von Gl. (B.2) ermittelt werden.

$$\phi_{\rm O_2} = 1 - \phi_{\rm CO} - \phi_{\rm CO_2} \tag{B.3}$$

Dabei wird davon ausgegangen, dass sowohl Wasser als auch das verwendete organische Lösemittel bei der Ermittlung der Volumenanteile vernachlässigbar sind, da die Dampfdrücke beider Flüssigkeiten bei Raumtemperatur sehr gering sind. Bei der Berechnung der Dampfdrücke im Reaktor ist der Beitrag beider Flüssigkeiten aufgrund der höheren Temperatur jedoch nicht mehr vernachlässigbar und muss mit eingerechnet werden (siehe Gl. (B.7)). Der Korrekturfaktor ist für beide Gase gleich 1,00. Zur Kalibration wurde ein Kalibriergas (Rießner-Gase GmbH) verwendet, das neben 10 Vol.-% Wasserstoff und 10 Vol.-% Methan, 14,95 Vol.-% CO und 14,94 Vol.-% CO₂ enthielt. Tabelle B.2 fasst die Kalibrationsdaten zusammen.

Tabelle B.2: Kalibrationsdaten zur Bestimmung des Volumenanteils ϕ_i (in Vol.-%)der gasförmigen Produkte CO und CO2 mittels Gaschromatografie mitWärmeleitfähigkeitsdetektor (GC-WLD).

<i>Edukt</i> i	Korrekturfaktor	Parameter a_i in Vol% $\mu V^{-1} s^{-1}$	$\phi_{ m i}$ in Vol%
CO	1,00	$1,580 \cdot 10^{-7}$	$\phi_{\rm CO} = a_{\rm CO} \cdot A_{\rm CO}$ $\phi_{\rm CO_2} = a_{\rm CO_2} \cdot A_{\rm CO_2}$
CO ₂	1,00	$1,602 \cdot 10^{-7}$	

Das Gasvolumen V_g des Reaktors lässt sich mit folgender Gleichung berechnen:

$$V_{\rm g} = V_{\rm R} - V_{\rm l} \tag{B.4}$$

Hierbei ist V_R das Reaktorvolumen (siehe Anhang B.2.1) und V_l das Volumen der Flüssigphase, wobei gilt:

$$V_{\rm l} = V_{\rm org} + V_{\rm aq} \tag{B.5}$$

Der Partialdruck der Gase (O₂, CO und CO₂) kann aus dem Volumenanteil ϕ_i in folgender Weise ermittelt werden:

$$p_{\rm i} = p_{\rm Gase} \cdot \phi_{\rm i} \tag{B.6}$$

 p_{Gase} steht dabei für den Partialdruck von O₂, CO und CO₂ und ist die Differenz aus dem Gesamtdruck ($p_{\text{ges.}}$) und dem Partialdruck von Wasser ($p_{\text{H}_2\text{O}}$) bzw. dem eingesetzten Lösemittel (p_{LM} , z. B. 2,2,4-Trimethylpentan (Isooktan) p_{Isooktan}):

$$p_{\text{Gase}} = p_{\text{ges.}} - p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{LM}} \tag{B.7}$$

Für die Stoffmenge n_i folgt dann mit dem idealen Gasgesetz:

$$n_{\rm i} = \frac{p_{\rm i} \cdot V_{\rm g}}{R \cdot T_{\rm R}} \tag{B.8}$$

R steht dabei für die allgemeine Gaskonstante und T_R für die Reaktionstemperatur. Die Kohlenstoffmasse von CO und CO₂ kann anschließend aus der Stoffmenge der einzelnen Gase über die molare Masse von Kohlenstoff ($M_C = 12,0107 \text{ g mol}^{-1}$) mit folgender Gleichung berechnet werden.

$$m_{\rm i} = n_{\rm i} \cdot M_{\rm C} \tag{B.9}$$

229

B.1.2 Analyse und Auswertung der organischen Phase

S-Elementaranalyse im Antek Elemental Analyzer 9000 NS

Zur Bestimmung des Gesamtschwefelgehalts in der organischen Phase wurde die Probe zunächst verdünnt. Hierzu wurde die Probe und das Lösemittel in ein GC-Vial eingewogen und die Einwaage m_{Probe} und m_{LM} notiert. Die Elementaranalyse wurde in Bereichen von 1 ppmw bis 10 ppmw, 10 ppmw bis 100 ppmw und 50 ppmw bis 1000 ppmw kalibriert. Bei einem Anfangsschwefelgehalt von 10 000 ppmw wurde daher etwa im Verhältnis eins zu zehn verdünnt. Die Verdünnung wurde entsprechend im Verlauf der Reaktion mit der Abnahme an Schwefelverbindung angepasst. Hierdurch wurde erreicht, dass in der Regel mit der größten Kalibration (50 ppmw bis 1000 ppmw) gemessen werden konnte. Zur Verdünnung der Probe wurde das im Versuch verwendete organische Lösemittel genutzt. Die Kalibration des Antek Elemental Analyzers erfolgte mit Dibenzothiophen in *n*-Dodekan und wurde in regelmäßigen Abständen mit Standardlösungen kontrolliert und gegebenenfalls wiederholt. Der Massenanteil von Schwefel in der Probe (w_S) berechnet sich nach der folgenden Gleichung:

$$w_{\rm S} = \frac{w_{\rm S,Ref.,Soll}}{w_{\rm S,Ref.,Ist}} \cdot \frac{m_{\rm Probe} + m_{\rm LM}}{m_{\rm Probe}} \cdot w_{\rm S,Antek} \cdot \frac{\rho_{\rm Dodekan}}{\rho_{\rm LM}}$$
(B.10)

Zur Analyse wurden pro Durchlauf $15\,\mu$ L an Probe benötigt. Um relative Fehler zu minimieren, wurde jede Probe fünffach bestimmt und ein Mittelwert gebildet. Da die Kalibration in *n*-Dodekan erfolgte, musste bei Verwendung eines anderen Lösemittels (z. B. Isooktan) eine Dichtekorrektur vorgenommen werden, um korrekte Massenanteile zu erhalten (letzter Faktor in Gl. (B.10)). Es wurde dabei die Dichte bei Raumtemperatur verwendet (vgl. Anhang B.2.2).

Das Messprinzip der Antek beruht darauf, dass die Probe bei hohen Temperaturen (über 1000 °C) in Argonatmosphäre vollständig bei O_2 -Überschuss oxidiert wird. Hierbei wird molekular gebundener Schwefel quantitativ zu SO₂ oxidiert. Nach Abtrennung des gebildeten Wassers über eine Membran wird das Gasgemisch durch eine UV-Quelle angeregt. Die SO₂-Moleküle absorbieren dabei Strahlung und geben die Energie in Form von charakteristischer Strahlung wieder ab. Diese wird von einem Fluoreszenzdetektor erfasst, mithilfe eines Rechners ausgewertet und als Massenanteil $w_{S,Antek}$ ausgegeben. Da die UV-Lampe, die für die SO₂-Detektion benötigt wird, mit der Zeit an Intensität verliert, wurde an Messtagen einmal eine Referenzprobe bekannter Konzentration gemessen und in der Gleichung als Quotient aus Soll- und Ist-Wert berücksichtigt (erster Faktor in Gl. (B.10)). Tabelle B.3 fasst die Einstellungen des Messgeräts zusammen.

Parameter	Einstellung
Gerätename	Antek Elemental Analyzer 9000 NS
Temperatur	1050 °C
Injektionsvolumen	15 µL
O ₂ -Strom (Pyrolyserohr)	$450\mathrm{mLmin^{-1}}$
O ₂ -Strom (Ozonisator)	$25\mathrm{mLmin^{-1}}$
O ₂ -Strom (Inlet)	$20 \mathrm{mL}\mathrm{min}^{-1}$
Ar-Strom	$140 { m mL} { m min}^{-1}$

Tabelle B.3: Einstellungen zur quantitativen Bestimmung des Gesamtschwefelge-
halts mittels des Antek Elemental Analyzer 9000 NS.

Gaschromatografie mit schwefelsensitivem Detektor (GC-PFPD)

Zur qualitativen Detektion einzelner Schwefelverbindungen in der organischen Matrix wurde die Gaschromatografie mit gepulstem flammenfotometrischem Detektor (engl. *pulsed flame photometric detector*, kurz PFPD) verwendet [260]. Es konnten hierfür die bereits verdünnten Proben aus der Schwefel-Elementaranalyse verwendet werden. Bei zu hohen Schwefelkonzentrationen wurde gegebenenfalls erneut verdünnt. Grundsätzlich ist eine Kalibration und damit eine quantitative Bestimmung einzelner Schwefelverbindungen mit dem GC-PFPD möglich, die Analytik wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit lediglich als qualitativer Nachweis verwendet. Tabelle B.4 fasst die Messmethode zusammen.

Einstellung
Varian CP 3800
gepulster flammenfotometrischer Detektor (PFPD)
VF-5ht UltiMetal $15 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm}$ (ID) x $0.10 \mu \text{m}$ (DF) von
Agilent (CP 9094)
variabel (20 bis 80)
Wasserstoff
200 °C
250 °C
Photomultiplier Spannung: 620 V
Gate Delay: 6,0 ms
Gate Width: 20,0 ms
Trigger Level: 200 mV

Tabelle B.4: Einstellungen zur qualitativen Bestimmung der schwefelhaltigen Produkte in der organischen Phase mittels Gaschromatografie mit schwefelsensitivem Detektor (Varian CP 3800/GC-PFPD).

Einstellung
Gain Factor: 10
Starttemperatur: 50 °C
Haltezeit: 1 min
Zwischentemperatur: 220 °C
Temperaturrampe: $10 ^{\circ}$ C min ⁻¹
Haltezeit: 5 min
Endtemperatur: 280 °C
Temperaturrampe: 20 °C min $^{-1}$
1μL
Star Chromatography Workstation Version 6.41

Tabelle B.4: (Fortsetzung.)

Mit dem gepulsten flammenfotometrischen Detektor steht eine hochsensitive Möglichkeit zur Verfügung, um Heteroatome wie Schwefel, aber auch Stickstoff und Phosphor in organischer Matrix nachzuweisen. Schwefel kann dabei im niedrigen ppb-Bereich nachgewiesen werden [260]. Nach Auftrennung der Schwefelverbindungen in der Säule des Gaschromatografen werden diese in den Detektor geleitet. Ein Gemisch aus H₂ und Luft wird gezündet und verbrennt dabei die Probe. Das Gemisch verbrennt jedoch nicht kontinuierlich, sondern gepulst. Die im Analyt enthaltenen Atome (Schwefel und Kohlenstoff) absorbieren Strahlung und geben diese in charakteristischen Wellenlängen wieder ab. Durch die pulsierende Flamme ist es möglich, die Strahlungsemissionen von Kohlenstoff und Schwefel zu trennen, da diese zeitlich versetzt in ihren Grundzustand zurückfallen. Damit lässt sich eine hochsensitive Schwefeldetektion erreichen [261].

Gelöstes CO und CO₂ in der organischen Phase

Um die Güte der Kohlenstoffmassenbilanz zu verbessern, wurde das in der organischen Phase gelöste Kohlenstoffmonoxid und -dioxid in die Bilanz eingerechnet. Hierzu wurde mithilfe von Gl. (B.11) aus dem Henry-Koeffizienten für CO und CO_2 und dem berechneten Partialdruck (siehe Gl. (B.6)) beider Gase die Konzentration von CO und CO_2 im organischen Lösemittel berechnet.

$$c_{i} = p_{i} \cdot H_{i}^{cp} = p_{i} \cdot H_{i}^{cp,\vartheta} \cdot exp\left(C \cdot \left(\frac{1}{T_{R}} - \frac{1}{T_{\vartheta}}\right)\right)$$
(B.11)

 H_i^{cp} ist dabei die Henry-Konstante bei Reaktionstemperatur T_R . Da Henry-Koeffizienten nur für Referenztemperaturen T_{ϑ} tabellarisiert sind ($H_i^{cp,\vartheta}$ in obiger Gleichung), muss die Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstante Eingang in die Gleichungen

finden (Faktor *C* in obiger Gleichung). Als Referenztemperatur wird in der Regel $\vartheta = 25 \,^{\circ}$ C angegeben. Henry-Koeffizienten für andere Temperaturen waren für O₂, CO und CO₂ in organischen Lösemittel nicht verfügbar und wurden daher aus Molenbrüchen bei verschiedenen Temperaturen berechnet. Der Molenbruch x_i für O₂, CO und CO₂ wurde aus den *solubility data series* der IUPAC für verschiedene Temperaturen entnommen. Es folgt zunächst allgemein:

$$x_{\rm i} = \frac{n_{\rm i}}{n_{\rm i} + n_{\rm LM}} \tag{B.12}$$

Durch Umstellen von Gl. (B.12) folgt für die Stoffmenge n_i :

$$n_{\rm i} = \frac{x_{\rm i} \cdot n_{\rm LM}}{1 - x_{\rm i}} \tag{B.13}$$

Mithilfe von Gl. (B.14) kann anschließend die Konzentration des Gases im organischen Lösemittel berechnet werden:

$$c_{\rm i} = \frac{n_{\rm i}}{V_{\rm LM}} \tag{B.14}$$

Durch Umstellen von Gl. (B.11) folgt schließlich:

$$H_{i}^{cp} = \frac{c_{i}}{p_{i}} \tag{B.15}$$

Tabelle B.5 zeigt beispielhaft die erhaltenen Werte für CO₂ in Isooktan.

Tabelle B.5: Molenbrüche x_{CO_2} und daraus berechnete Henry-Koeffizienten $H_{CO_2}^{cp}$ für Kohlenstoffdioxid in Isooktan bei verschiedenen Temperaturen und 101,325 kPa [262].

Temperatur T in K	Molenbruch x _i	Henry-Koeffizient $H_{CO_2}^{cp}$ in mol m ⁻³ Pa ⁻¹
278	0,0182	$1,13 \cdot 10^{-3}$
288	0,0158	$9,76\cdot 10^{-4}$
298	0,0139	$8,43 \cdot 10^{-4}$
308	0,0123	$7,27 \cdot 10^{-4}$

Extrapoliert man mit den Daten aus Tabelle B.5, so kann die Stoffmenge von CO_2 auch bei Reaktionsbedingungen abgeschätzt werden. Gl. (B.11) kann nach *C* aufgelöst werden und man erhält:

$$C = -\frac{\Delta \ln \left(H_{i}^{cp}\right)}{\Delta \left(\frac{1}{T}\right)}$$
(B.16)

Aus der Auftragung $\ln (H_i^{cp})$ über $(\frac{1}{T})$ lässt sich somit die Temperaturabhängigkeit

C für den Henry-Koeffizienten grafisch ermitteln. Zu beachten ist hierbei, dass die Literaturdaten bei einem Druck von etwa 1 bar sowie bei Temperaturen unter 320 K ermittelt wurden. Die Reaktionsbedingungen sind jedoch mit 20 bar und 390 K deutlich darüber. Es kann sich bei den ermittelten Henry-Koeffizienten demnach lediglich um Abschätzungen handeln.

Nachfolgende Tabelle fasst die ermittelten Henry-Koeffizienten $H_i^{cp,\theta}$ bei Referenztemperatur $T_{\theta} = 25 \,^{\circ}$ C sowie die daraus rechnerisch bestimmte Temperaturabhängigkeit C zusammen. Da zur Berechnung des Henry-Koeffizienten für CO in Isooktan keine Daten verfügbar waren, wurde zur Abschätzung der Henry-Koeffizient für CO in *n*-Oktan ermittelt.

Tabelle B.6: Henry-Koeffizienten $H_i^{cp,\vartheta}$ und Temperaturabhängigkeiten C für Sauerstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid in 2,2,4-Trimethylpentan (Isooktan) bzw. *n*-Oktan, berechnet aus den angegebenen Literaturdaten.

System	Henry-Koeffizient $H_i^{cp,\theta}$	Temperaturabhängigkeit C	Quelle
	in moi m - Pu -		
CO/ <i>n</i> -Oktan	$1,03 \cdot 10^{-4}$	340	[263]
CO ₂ /Isooktan	$8,40 \cdot 10^{-4}$	1644	[262]
O ₂ /Isooktan	$1,54 \cdot 10^{-4}$	369	[264]

Die Kohlenstoffmasse von CO und CO_2 in der organischen Phase ergibt sich dann aus Gl. (B.17).

$$m_{\rm i} = c_{\rm i} \cdot V_{\rm LM} \cdot M_{\rm C} \tag{B.17}$$

B.1.3 Analyse und Auswertung der wässrigen Phase

Der Schwefelgehalt der wässrigen Phase wurde mit zwei verschiedenen Methoden analytisch bestimmt. Durch Analyse mit optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv-gekoppeltem Plasma (ICP-OES) wurde der Gesamtschwefelgehalt der Probe bestimmt, durch Analyse mit Ionenchromatografie (IC) ließ sich zudem ermitteln, welche ionischen (Schwefel-)Verbindungen in der Probe enthalten waren. Weiterhin wurde der pH-Wert als wichtige Prozessgröße gemessen. Zur Ermittlung der Massenbilanz wurde ferner die Menge an gelöstem CO und CO₂ abgeschätzt.

Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv-gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Zur Bestimmung des Gesamtschwefelgehalts in der wässrigen Phase wurden ca. 0,5 g der Probe eingewogen und mit 2 %iger HNO₃-Lösung auf eine Gesamtmasse von etwa

50 g verdünnt. Die Kalibration erfolgte mit einem Standard (Mo, V: Multi-Element ICP-Standard Solution, Carl Roth; P, S: WaveCal Solution, Perkin Elmer). Die Einstellungen können Tabelle B.7 entnommen werden.

Tabelle B.7: Einstellungen zur quantitativen Bestimmung von Schwefel, Molybdän, Vanadium und Phosphor in wässrigen Proben über optische Emissionsspektroskopie mit induktiv-gekoppeltem Plasma (ICP-OES).

Parameter	Einstellung
Gerätename	Perkin Elmer Optima 7300 DV
Zerstäuber	Meinhard
Zerstäuberkammer	unbuffled cyclonic chamber
Leistung	1300 W
Plasmagasfluss	$15\mathrm{Lmin^{-1}}$
Zerstäubergasfluss	0,6 L min ⁻¹
Hilfsgasfluss	$0,2 \mathrm{L}\mathrm{min}^{-1}$
Pumprate	1 mL min ⁻¹
Analyseeinrichtung	axial
Wellenlänge für S	180,669 nm
Wellenlänge für V	290,880 nm
Wellenlänge für P	213,617 nm
Wellenlänge für Mo	202,031 nm
Software	WinLab 32, Version: 5.3

Zusätzlich zum Schwefelgehalt kann mithilfe der ICP-OES auch eine Aussage über den in der wässrigen Phase gelösten Katalysator getroffen werden. Die Probe wurde daher auch auf die im Katalysator enthaltenen Elemente untersucht: Phosphor, Molybdän und Vanadium. Hierzu wurde die ICP-OES mit Standards entsprechend kalibriert.

Ionenchromatografie

Die quantitative Bestimmung der wasserlöslichen ionischen (Schwefel-)Verbindungen erfolgte mittels Ionenchromatografie und wurden am Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik der Universität Erlangen-Nürnberg von Dr.-Ing. Benjamin Bertleff durchgeführt. Tabelle B.8 zeigt die Messparameter. Die wässrigen Proben wurden zunächst mit Spritzenvorsatzfiltern (Fisherbrand PTFE-Spritzenfilter, unsteril von Fisher Scientific, Durchmesser 13 mm, Porengröße 0,2 µm) von fein verteilten Feststoffpartikeln gereinigt, da diese die empfindliche Analytik der IC stören würden. Anschließend wurden die Proben ca. 1 : 250 mit Reinstwasser (Mili-Q Integral 3 von Merck KGaA, Reinstwasseranlage von TKA GenPure) verdünnt. Die genaue Einwaage wurde notiert, da diese zur Berechnung der Konzentration notwendig ist.

Tabelle B.8: Einstellungen zur quantitativen Bestimmung der wässrigen ionischenProdukte über Ionenchromatografie (IC).

Parameter	Einstellung
Gerätename	ICS-3000 (Dionex)
Detektor	Leitfähigkeit
Säule	GC11-HC/AS11-HC (2 mm x 250 mm)
Suppressor	AMMS micromembrane
Suppressorlösung	$2 \text{ mL } 96 \text{ \%ige } H_2 \text{SO}_4 \text{ auf } 4 \text{ L ultrareines Wasser}$
Eluent	verdünnte Natriumhydroxid-Lösung

Aus dem Chromatogramm der IC konnte über eine vorher durchgeführte Kalibration die Massenkonzentrationen (β_i in mg L_{aq}^{-1}) berechnet werden. Die Parameter der Kalibrationen für alle in dieser Arbeit mit der IC-Analyse nachweisbaren Produkte finden sich in Tabelle B.9.

Tabelle B.9: Kalibrationsparameter zur Bestimmung der Massenkonzentration β_i (in mg L_{aq}⁻¹) der wasserlöslichen (Schwefel-)Verbindungen mittels Ionenchromatografie (IC). A_i entspricht dabei der von der Ionenchromatografie ermittelten Fläche im Chromatogramm.

Verbindung	Parameter a	Parameter b	β_i in mg L_{aq}^{-1}
Ameisensäure (AS)	3,6095	1,539	$\beta_{\rm AS} = a \cdot A_{\rm AS} + b \cdot A_{\rm AS}^2$
Essigsäure (ES)	8,7303	0,0994	$\beta_{\rm ES} = a \cdot A_{\rm ES} + b \cdot A_{\rm ES}^2$
Schwefelsäure	2,9665		$\beta_{\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4} = a \cdot A_{\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4}$
Oxalsäure (OS)	3,5974		$\beta_{\rm OS} = a \cdot A_{\rm OS}$
Sulfoessigsäure (SES)	6,1123		$\beta_{\rm SES} = a \cdot A_{\rm SES}$
Sulfobenzoesäure (SBS)	10,2476	-0,8789	$\beta_{\rm SBS} = a \cdot A_{\rm SBS} + b \cdot A_{\rm SBS}^2$

Bestimmung des pH-Werts

Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgte nach folgender Methode: Die dem Reaktor entnommene Probe wurde in ein Schnappdeckelgläschen gefüllt und verschlossen. Dann wurde so lange gewartet, bis die Probe auf ca. 30 °C abgekühlt war. Anschließend wurde das pH-Meter in die Probe getaucht und der pH-Wert gemessen. Zur Messung des pH-Wertes wurde das pH-Meter 766 Calmatic der Firma Knick mit Glaselektrode (SE101N von Knick) verwendet. Das Messgerät verfügt über eine automatische Temperaturkorrektur. Somit konnte die pH-Wert-Änderung durch das Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur automatisch berücksichtigt werden. Die Probe wurde unfiltriert gemessen und mithilfe der Sonde permanent gerührt. Der pH-Wert wurde als konstant angenommen, wenn er sich über die Dauer von einer Minute nicht mehr veränderte.

Kernspinresonanzspektroskopie

Zur Charakterisierung des Katalysators kam ³¹P-NMR-Spektroskopie zum Einsatz. Die Messungen wurden in der zentralen Analytik der Universität Bayreuth von Frau Dr. Ulrike Lacher durchgeführt. Tabelle B.10 zeigt die Messparameter der Analyse.

Tabelle B.10: Einstellungen zur qualitativen Bestimmung der Heteropolysäuren mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie.

Parameter	Einstellung
Gerätename	Bruker Avance III HD
Probenkopf	Prodigy BBO 500 S2 26
Frequenz des Magnetfelds	500 MHz
Stärke des Magnetfelds	11,7 T
Software	spinworks (Version 2.5)

Die Heteropolysäuren wurden zunächst in Lösung gebracht. Diese wurden anschließend etwa 4 cm hoch in ein NMR-Röhrchen mit einem Durchmesser von 5 mm eingefüllt. Zur Stabilisierung des Feld-Frequenz-Verhältnisses wurde Deuteriumoxid (D₂O) hinzugegeben und anschließend die Probe homogenisiert. Da die in dieser Arbeit verwendeten Heteropolysäuren lediglich ein Phosphor-Atom enthalten, war eine Konzentration von etwa 60 mmol L_{aq}^{-1} notwendig, um ausreichend große Signale im NMR-Spektrum messen zu können.

Infrarotspektroskopie

Infrarotspektroskopie wurde im Rahmen dieser Arbeit dazu verwendet, die charakteristischen Banden der Heteropolysäuren nachzuweisen und die Synthese zu überwachen. Für das Messprinzip sei auf weiterführende Literatur verwiesen, z. B. [218, S. 427 ff.]. Hierzu wurde das Gerät Nexus 470 von Thermo Nicolet verwendet. Nach der Aufnahme eines Referenzspektrums wurde die Feststoffprobe auf der ATR-Einheit des Spektrometers aufgebracht und mit einem Stempel verdichtet. Das Referenzspektrum dient hauptsächlich dazu, die CO_2 -Banden der Luft zu minimieren. Aus dem Vergleich mit der Literatur konnte somit die erfolgreiche Synthese der Heteropolysäure HPA-n, n = 1...5, nachgewiesen werden. Tabelle B.11 fasst die Einstellungen zusammen.

Parameter	Einstellung
Gerätename	Nexus 470 von Thermo Nicolet
ATR-Einheit	Thermo Nicolet SMART Dura Sample IR
Detektor	МСТ
Strahlteiler	KBr
Geschwindigkeit	0,6329
Apertur	34
Messbereich	650 nm bis 4000 nm
Auflösung	4 nm
Anzahl Scans	32
Verstärkung	8
Software	Omnic

Tabelle B.11: Einstellungen zur qualitativen Bestimmung der Heteropolysäuren mittels Infrarotspektroskopie.

UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektroskopie stellt für diese Arbeit die wichtigste Analysemethode dar. Für das Messprinzip sei jedoch an dieser Stelle auf weiterführende Literatur verwiesen, z. B. [218, S. 337 ff.]. Durch UV/VIS-Messungen konnte die Dissoziation der Heteropolysäure in niedriger substituierte HPAs sowie Pervanadyl/Vanadyl nachgewiesen werden. Durch eine geeignete Kalibration konnte die Konzentration von Vanadyl in Lösung ermittelt werden. Tabelle B.12 fasst die Parameter zur Messung zusammen.

Tabelle B.12: Einstellungen zur Ermittlung des Oxidationszustandes von Hetero-
polysäuren mittels UV/VIS-Spektroskopie.

Parameter	Einstellung
Gerätename	Specord 200 Plus Analytik Jena
Messbereich	190 nm bis 1100 nm
Schrittweite	1 nm bis 2 nm
Geschwindigkeit	$10,0{\rm nms^{-1}}$
Integrationszeit	0,05 s

Abbildung B.1 zeigt die Kalibrationsgerade zur Bestimmung des VO²⁺-Gehalts in wässrigen HPA-Lösungen. Hierzu wurden Vanadylsulfat-Lösungen im Konzentrationsbereich von $1 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ bis 100 mmol L_{aq}^{-1} hergestellt und zügig mittels UV/VIS-Spektroskopie gemessen.



Abbildung B.1: Kalibrationsgerade zur Bestimmung des VO²⁺-Gehalts von wässrigen Katalysatorlösungen.

Gelöstes CO und CO₂ in der wässrigen Phase

Wenngleich die Menge an gelöstem CO und CO₂ in der wässrigen Phase deutlich geringer ist als in der organischen Phase, wird hier nach dem gleichen Schema wie in Anhang B.1.2 vorgegangen. Nachfolgende Tabelle fasst die Henry-Koeffizienten $H_{CO_2}^{cp,\theta}$ bei Referenztemperatur T_{θ} sowie die Temperaturabhängigkeiten *C* zusammen. Gl. (B.11) kann der funktionale Zusammenhang entnommen werden.

Tabelle B.13: Henry-Koeffizienten $H^{cp,\theta}_{CO_2}$ und Temperaturabhängigkeiten C fürSauerstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid in Wasser,
berechnet aus den angegebenen Literaturdaten.

System	Henry-Koeffizient $H_{CO_2}^{cp,\vartheta}$	Temperaturabhängigkeit C	Quelle
	in mol $m^{-3} Pa^{-1}$	in K	
CO/Wasser	$9,7 \cdot 10^{-6}$	1300	[265]
CO ₂ /Wasser	$3, 3 \cdot 10^{-4}$	2400	[266]
O ₂ /Wasser	$1, 3 \cdot 10^{-5}$	1500	[267]

Mit Gl. (B.11) und den Daten aus Tabelle B.13 kann die Konzentration c_i (i = Kohlenstoffmonoxid bzw. Kohlenstoffdioxid) in Wasser berechnet werden. Schließlich kann die Masse an Kohlenstoff in CO und CO₂ mit folgender Gleichung abgeschätzt werden.

$$m_{\rm i} = c_{\rm i} \cdot V_{\rm aq} \cdot M_{\rm C} \tag{B.18}$$

B.1.4 Ermittlung der molaren Massen der Katalysatoren

Zur Ermittlung der molaren Masse der in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren wurde eine horizontale Thermowaage verwendet. Aus den gewonnen Massenverlusten im Temperaturbereich bis 200 °C konnte die pro Katalysatormolekül gebundene Anzahl an Wassermolekülen (Kristall- und Konstitutionswasser) ermittelt werden. In Tabelle B.14 sind die Leistungsparameter der verwendeten Thermowaage zusammengefasst.

Parameter	Einstellung
Gerätename	Exstar 6300 TG/DTA von Hitachi High-Tech
Temperaturbereich	Raumtemperatur bis 1600 °C
Heizrate	$0,001 \mathrm{Kmin^{-1}}$ bis $100 \mathrm{Kmin^{-1}}$
Druckbereich	1 bar bis Hochvakuum
Wägebereich	bis 2000 mg
Auflösung	0,1 µg

Tabelle B.14: Einstellungen zur Ermittlung der molaren Masse bzw. des pro Katalysatormolekül (HPA-n bzw. Vanadylsulfat) gebundenen Kristallund Konstitutionswassers.

B.2 Ergänzungen zu den experimentellen Methoden

B.2.1 Bestimmung des Reaktorvolumens

Um die Gasphase auswerten zu können, ist die Kenntnis des exakten Reaktorvolumens, inklusive aller Einbauten, erforderlich. Hierzu wurde zunächst ein Massendurchflussregler (engl. *mass flow controller*, kurz MFC, Firma: Brooks Instruments, Modell: Brooks 5850 TR) zur Verwendung mit Luft kalibriert. Anschließend wurde der MFC vor das Ventil des Gaseinlasses (Vgl. V-3 in Abb. 4.1) eingebaut und der Reaktor langsam auf einen absoluten Druck von etwa $p_{abs.} = 4$ bar mit verschiedenen MFC-Einstellungen mit Luft gefüllt. Bei bekanntem Volumenstrom \dot{V}_{STP} , der über die Kalibration des MFC berechnet werden konnte, der Dauer *t* des Versuchs, der Druckdifferenz Δp (vor und nach dem Versuch) sowie der Temperatur *T* im Reaktor, kann mit Gl. (B.19) das Volumen des Reaktors V_R bestimmt werden.

$$V_{\rm R} = \frac{\dot{V}_{\rm STP} \cdot p_{\rm STP} \cdot T}{T_{\rm STP} \cdot p} \cdot \frac{t \cdot p}{\Delta p}$$
(B.19)

Dabei ist der erste Faktor die Umrechnung von STP- auf Umgebungsbedingungen mit $p_{\text{STP}} = 1,0$ bar und $T_{\text{STP}} = 273,15$ K. Tabelle B.15 fasst die Ergebnisse zusammen.

Δp in bar	Zeit t in min	Temperatur θ in °C	Volumenstrom V in L min ⁻¹	Volumen des Reaktors V _R in mL
3,6	16,56	24,9	0,1016	590
3,9	19,00	24,5	0,1016	616
3,5	11,07	24,5	0,1521	598
3,6	8,88	24,9	0,1947	605

Tabelle B.15: Bestimmung des Reaktorvolumens mithilfe eines MFCs über das ideale Gasgesetz (Gl. (B.19)).

Es ergab sich ein Reaktorvolumen von $V_{\rm R} = 602 \pm 11 \, {\rm mL}$.

B.2.2 Dichte und Viskosität organischer Lösemittel und Wasser

Zur Berechnung der Güte der Begasung ist die dynamische Viskosität η von Wasser notwendig (vgl. Anhang B.2.5).

Tabelle B.16: Druckabhängigkeit der dynamischen Viskosität η für Wasser bei 125 °C (aus [268]).

Druck p in bar	dynamische Viskosität η in $1\cdot 10^{-6}\mathrm{kg}\mathrm{m}^{-1}\mathrm{s}^{-1}$
5	222,2
10	222,3
20	222,5
30	222,8
40	223,1

Das Volumen von Wasser und organischen Lösemitteln als Funktion der Temperatur *T* kann mit folgender Gleichung berechnet werden.

$$V_{\rm org} = \frac{m_{\rm LM}}{\rho_{\rm LM}(T)} \tag{B.20}$$

$$V_{\rm aq} = \frac{m_{\rm H_2O}}{\rho_{\rm H_2O}(T)}$$
(B.21)

Hierfür muss jedoch die Dichte von Wasser sowie der verwendeten Lösemittel bekannt sein. Entsprechende Korrelationen hierfür sind in Tabelle B.17 zusammengefasst.

Verbindung	A	В	С	Gleichung für $ ho_{ m i}$
	in kg m ⁻³ °C ⁻²	in kg m ⁻³ °C ⁻¹	in kg m^{-3}	in kg m^{-3}
H ₂ O (5 bar)	$-2,96 \cdot 10^{-3}$	$-1,20 \cdot 10^{-1}$	$1,00 \cdot 10^{3}$	$\rho_{\rm i} = A \cdot \vartheta^2 + B \cdot \vartheta + C$
H ₂ O (10 bar)	$-2,95 \cdot 10^{-3}$	$-1,22 \cdot 10^{-1}$	$1,00 \cdot 10^{3}$	$\rho_{\rm i} = A \cdot \vartheta^2 + B \cdot \vartheta + C$
H ₂ O (20 bar)	$-2,64 \cdot 10^{-3}$	$-1,62 \cdot 10^{-1}$	$1,00\cdot 10^3$	$\rho_{\rm i} = A \cdot \vartheta^2 + B \cdot \vartheta + C$
H ₂ O (30 bar)	$-2,62 \cdot 10^{-3}$	$-1,64 \cdot 10^{-1}$	$1,00 \cdot 10^{3}$	$\rho_{\rm i} = A \cdot \vartheta^2 + B \cdot \vartheta + C$
H ₂ O (40 bar)	$-2,61 \cdot 10^{-3}$	$-1,66 \cdot 10^{-1}$	$1,00\cdot 10^3$	$\rho_{\rm i} = A \cdot \vartheta^2 + B \cdot \vartheta + C$
	$in \ kg \ m^{-3} \ K^{-2}$	in kg $m^{-3} K^{-1}$	in kg m^{-3}	in kg m^{-3}
Isooktan		$-9,35 \cdot 10^{-4}$	$7,14 \cdot 10^{-1}$	$\rho_{\rm i}=B\cdot T+C$
<i>n</i> -Dodekan	$-8,46 \cdot 10^{-4}$	$-6,03 \cdot 10^{-1}$	$7,61 \cdot 10^2$	$\rho_{\rm i} = A \cdot T^2 + B \cdot T + C$
<i>n</i> -Tetradekan	$-5,43 \cdot 10^{-4}$	$-6,34 \cdot 10^{-1}$	$7,76 \cdot 10^{2}$	$\rho_{\rm i} = A \cdot T^2 + B \cdot T + C$
<i>n</i> -Hexadekan		$-7,36 \cdot 10^{-1}$	$7,90 \cdot 10^2$	$\rho_{\rm i}=B\cdot T+C$
Toluol	$-1,71 \cdot 10^{-3}$	$-6,97 \cdot 10^{-1}$	$8,80\cdot 10^2$	$\rho_{\rm i} = A \cdot T^2 + B \cdot T + C$

Tabelle B.17: Dichte-Korrelationen für Wasser und in dieser Arbeit verwendete organische Lösemittel. Quellen: [268] sowie [269] (für 2,2,4-Trimethylpentan (Isooktan)).

B.2.3 Dampfdruck organischer Lösemittel und Wasser

Da zu Beginn eines jeden Versuchs weder Kohlenstoffdioxid noch Kohlenstoffmonoxid vorhanden ist, kann der Partialdruck von Sauerstoff über folgende Beziehung berechnet werden:

$$p_{O_2} = p_{ges.} - \sum_{i=1}^{n} p_i$$
 (B.22)

Hierbei steht i für den Dampfdruck von Wasser bzw. dem organischen Lösemittel (2,2,4-Trimethylpentan (Isooktan), *n*-Dodekan, *n*-Tetradekan, *n*-Hexadekan und Toluol); die Dampfdrücke müssen daher bekannt sein. Diese wurden über die Antoine-Gleichung berechnet:

$$\log_{10} p_{\rm i} = A - \frac{B}{T/\vartheta + C} \tag{B.23}$$

Hierbei wird der Dampfdruck p_i in atm bzw. bar, die Temperatur T in K bzw. ϑ in °C angegeben. Tabelle B.18 fasst die Antoine-Parameter für die verwendeten organischen Lösemittel sowie Wasser zusammen.

Zu beachten ist hierbei, dass der Dampfdruck von *n*-Dodekan, *n*-Tetradekan und *n*-Hexadekan bei Reaktionstemperatur ($\vartheta = 120 \degree C$) mit < 1 mbar vernachlässigbar klein ist.

Verbindung	Α	B in °C oder K	C in °C odar K	Einheit	Einheit	Quelle
		III C DUEI K	in Couer K	<i>oon p</i>	001170	
Wasser	3,559 59	643,748	-198,04	bar	Κ	[270]
Isooktan	4,451 44	1657,71	273,16	atm	°C	[269]
<i>n</i> -Dodekan	4,105 49	1625,93	-92,839	bar	Κ	[271]
<i>n</i> -Tetradekan	413,735	1739,62	-105,62	bar	Κ	[272]
<i>n</i> -Hexadekan	4,173 12	1845,67	-117,05	bar	Κ	[273]
Toluol	4,54436	1738,12	0,394	bar	Κ	[274]

Tabelle B.18: Antoine-Parameter für Wasser und in dieser Arbeit verwendete organische Lösemittel.

B.2.4 Bestimmung der Dichte von Benzin und Dieselöl

Zur Entschwefelung von Realölen wurde von einer Tankstelle in Bayreuth im Februar Winter-Dieselöl (Produkt Nr. 492000) und Super95 E10 (Produkt Nr. 436074) gekauft und deren Dichte experimentell ermittelt. Hierzu wurde das Tara-Gewicht eines Pyknometers mit einem Volumen von 24,37 cm³ ermittelt und anschließend mit Dieselöl bzw. Super95 E10 (Benzin) gefüllt. Daraus wurde mithilfe von Gl. (B.24) die Masse an Realöl im Pyknometer berechnet.

$$m_{\text{Real\"ol}} = m_{\text{Pyk.+Real\"ol}} - m_{\text{Pyk.}} \tag{B.24}$$

Da das Volumen des Pyknometers bekannt ist, konnte anschließend mit Gl. (B.25) die Dichte ermittelt werden. Um den Fehler zu minimieren, wurde die Dichte insgesamt jeweils fünfmal bestimmt und ein Mittelwert gebildet.

$$\rho_{\text{Realöl}} = \frac{m_{\text{Realöl}}}{V_{\text{Pyk.}}} \tag{B.25}$$

Es ergab sich für das verwendete Dieselöl eine Dichte von $\rho_{\text{Dieselöl}} = 825 \pm 0.45 \text{ kg m}^{-3}$, für Super95 E10 eine Dichte von $\rho_{\text{Super}} = 740 \pm 1.62 \text{ kg m}^{-3}$.

B.2.5 Berechnung der Reynoldszahl Re

Beim Rührvorgang mit einem Hohlwellengaseintragsrührer ($d_{\text{Rührer}} = 2,8 \text{ cm}$) kann bei einer Drehzahl von $n = 1000 \text{ min}^{-1}$, einer Dichte von Wasser (vgl. Anhang B.2.2) von $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 945 \text{ kg m}^{-3}$ sowie einer dynamischen Viskosität von $\eta = 232 \cdot 10^{-6} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ folgende Reynoldszahl *Re* berechnet werden [249]:

$$Re = \frac{n \cdot d_{\text{Rührer}}^2 \cdot \rho}{\eta} = \frac{\frac{1000}{60 \,\text{s}} \cdot \left(2,8 \cdot 10^{-3} \,\text{m}\right)^2 \cdot 945 \,\text{kg}\,\text{m}^{-3}}{232,3 \cdot 10^{-6} \,\text{kg}\,\text{m}^{-1}\,\text{s}^{-1}} = 53160 \tag{B.26}$$

B.3 Verwendete Chemikalien

Eine vollständige Auflistung der verwendeten Chemikalien mit Angabe der Hersteller und Reinheit findet sich in Tabelle B.19. Die Chemikalien wurden ohne weitere Prüfung der Reinheit eingesetzt. Vanadiumpentoxid (V_2O_5), Molybdänoxid (MoO_3) und Phosphorsäure (H_3PO_4) wurden zur Synthese von HPA-n, n = 1...5, eingesetzt. Die Synthesevorschrift wurde aus [214, 275] übernommen. Die erhaltenen Verbindungen wurden elementaranalytisch und spektroskopisch untersucht (vgl. Abschnitt 5.1).

Chemikalie	Hersteller	Reinheit in Gew%
Schwefelverbindungen		
Benzothiophen	Acros Organics	97
Dibenzothiophen	Alfa Aesar	98
Thiophen	Alfa Aesar	99
organische Lösemittel		
2,2,4-Trimethylpentan	Alfa Aesar	99
<i>n</i> -Dodekan	Alfa Aesar	> 99
<i>n</i> -Hexadekan	Alfa Aesar	99
<i>n</i> -Tetradekan	Alfa Aesar	99
Toluol	VWR	99,5
Gase		
Argon	Rießner-Gase GmbH	99,996 (4.6)
Sauerstoff	Rießner-Gase GmbH	99,95 (3.5)
Stickstoff	Rießner-Gase GmbH	9,9999 (5.0)
sonstige Chemikalien		
2-Sulfobenzoesäure	Alfa Aesar	98
Ameisensäure	VWR	99-100
Deuteriumoxid	Sigma-Aldrich	99,9
Essigsäure	Merck	100
Molybdänoxid	Alfa Aesar	99,5
Natriummetavanadat	Acros Organics	96
Oxalsäure	Grüssing	99,5
Phosphorsäure	Grüssing	85
Salpetersäure	Sigma-Aldrich	> 65
Sulfoessigsäure	Sigma-Aldrich	technisch
Schwefelsäure	Kraft	95-97
Vanadiumpentoxid	Alfa Aesar	99,2

Tabelle B.19: Auflistung der verwendeten Chemikalien, die genannte Reinheit wurde jeweils vom Hersteller angegeben.

Tabelle B.19: (Fortsetzung.)

Chemikalie	Hersteller	Reinheit in Gew%
Vanadylsulfat	Alfa Aesar	99,9

B.4 Reaktorsicherheit

Bei Reaktionen mit Sauerstoff sind besondere Vorsichtsmaßnahmen zu treffen.

Nachfolgend wird abgeschätzt, wie sich die Temperatur *T* bzw. der Druck *p* im Reaktor bei einer unkontrollierten Reaktion ändert.

Aus dem Reaktorvolumen (vgl. Anhang B.2.1) und der im Reaktor befindlichen Flüssigkeitsmenge kann das zur Verfügung stehende Gasvolumen berechnet werden Gl. (B.4).

Zu Beginn des Standardversuchs (Bedingungen vgl. Abschnitt 4.1.2) befinden sich 100 mL 2,2,4-Trimethylpentan sowie 200 mL Wasser im Reaktor. Bei Reaktionsbedingungen verändern sich diese Volumina, da die Dichte eine Funktion der Temperatur darstellt, zu 115 mL für 2,2,4-Trimethylpentan bzw. 212 mL für Wasser (vgl. Anhang B.2.2). Bei einem Reaktorvolumen von 602 mL ergibt dies bei $T_{\rm R}$ ein Gasvolumen von 275 mL.

Als Vorsichtsmaßnahme war die Gaszufuhr (V-3 in Abb. 4.1 und 4.2) während der Reaktion geschlossen, sodass im Falle einer unkontrollierten Reaktion kein Sauerstoff in den Reaktor nachströmen konnte. Für die Stoffmenge von Sauerstoff im Reaktor folgt damit über das ideale Gasgesetz:

$$n_{\rm O_2} = \frac{p \cdot V_{\rm g}}{R \cdot T} = \frac{21 \cdot 10^5 \,\mathrm{Pa} \cdot 275 \cdot 10^{-6} \,\mathrm{m}^3}{8,314\,46 \,\mathrm{J} \,\mathrm{mol}^{-1} \,\mathrm{K}^{-1} \cdot (273,15+120) \,\mathrm{K}} = 0,18 \,\mathrm{mol} \tag{B.27}$$

Bei Standardreaktionsbedingungen (vgl. Abschnitt 4.1.2) befanden sich somit etwa 0,18 mol Sauerstoff ($m_{O_2} = 5,76$ g) im Reaktor, die im Falle einer unkontrollierten Reaktion mit der organischen Matrix (vereinfacht) schlagartig zu CO₂ und H₂O reagiert hätten. Unter der Annahme, dass Kohlenstoff bzw. Wasserstoff z. B. aus der Schwefelverbindung oder dem organischen Lösemittel mit Sauerstoff reagiert, ergeben sich folgende Reaktionsgleichungen:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$
 (R B.1)

$$4 H + O_2 \longrightarrow 2 H_2 O \qquad (R B.2)$$

Ein mol Sauerstoff reagiert demnach zu einem mol Kohlendioxid oder zu zwei mol Wasser, sodass sich das Volumen der Reaktion verändern würde. Zusätzlich wird bei dieser Reaktion in erheblichem Maße Energie frei ($\Delta_B H^0_{m,CO_2} = -393,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ [251, S. 42] für CO₂ und $\Delta_B H^0_{m,H_2O} = -241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ [3, S. 486] für H₂O_(g)). Mit der Vereinfachung, dass die Reaktionsenthalpie gleich der Bildungsenthalpie ist und der Tatsache, dass die Temperaturabhängigkeit der Standardbildungsenthalpie vernachlässigbar gering und Druckunabhängigkeit ist [251, S. 41], wurde $\Delta_B H^0_m$ zur Berechnung der freiwerdenden Wärme bei Reaktionsbedingungen ($\vartheta = 120$ °C und p = 21 bar) herangezogen. Zudem ist die Standardbildungsenthalpie der Bildung von CO₂ größer als von H₂O, sodass zur Berechnung weiterhin angenommen wurde, dass lediglich Reaktionsgleichung (R B.1) abläuft und damit 0,18 mol Kohlenstoffdioxid gebildet würden. Mit der Bildungsenthalpie würden demnach

$$E_{\rm CO_2} = \Delta_{\rm B} H^0_{\rm m, CO_2} \cdot n_{\rm CO_2} = -393.7 \,\rm kJ \, mol^{-1} \cdot 0.18 \, mol = -71 \,\rm kJ$$
(B.28)

freiwerden, angezeigt durch das negative Vorzeichen. Unter Annahme eines adiabaten Systems sowie der Aufnahme der kompletten Energie der Reaktion allein durch die wässrige Phase, folgt mit der Wärmekapazität von Wasser [3, S. 70]:

$$\Delta T = \frac{E_{\rm CO_2}}{m \cdot c_{\rm H_2O}} = \frac{71 \,\rm kJ}{0.2 \,\rm kg \cdot 4.1843 \,\rm kJ \,\rm kg^{-1} \,\rm K^{-1}} = 85 \,\rm K \tag{B.29}$$

Als Folge würde sich demnach die Temperatur um ca. 85 °C erhöhen. Unter Beachtung rein der Volumenausdehnung der Gasphase hätte dies wiederum eine Druckänderung von

$$\Delta p = p_{\text{ges.}} - \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = 21 \cdot 10^5 \,\text{Pa} - \frac{0.18 \,\text{mol} \cdot 8.314 \,46 \,\text{J} \,\text{mol}^{-1} \,\text{K}^{-1} \cdot (273, 15 + 205) \,\text{K}}{275 \cdot 10^{-6} \,\text{m}^3}$$
$$= 5 \cdot 10^5 \,\text{Pa} = 5 \,\text{bar}$$
(B.30)

zur Folge. Sowohl die Temperatur- als auch die Druckänderung stellen für den ausgewählten Reaktor jedoch kein Problem dar.

Anhang C

Ergänzungen zu den Versuchsergebnissen und zur Diskussion (Kapitel 5)

C.1 Ergänzungen zur Katalysatorcharakterisierung (Abschnitt 5.1)

C.1.1 UV/VIS-Spektroskopie von HPA-n

Die Abbildungen C.1 bis C.5 zeigen die nach der Dekonvolution der UV/VIS-Spektren für HPA-n, n = 0...4, erhaltenen Spektren mit den jeweiligen Absorptionsmaxima. Das UV/VIS-Spektrum von HPA-5 findet sich auf Seite 71 (Abb. 5.2). Eine ausführliche Erklärung der UV/VIS-Spektren wird im Text ab Seite 71 (Abschnitt 5.1) gegeben. Eine Übersicht des Peakshift für das Absorptionsmaximum der Mo–O-Bande, der V=O_t-sowie V–O_b-/V–O_c-Bande ist in Abbildung 5.3 (Seite 72) dargestellt.



Abbildung C.1: UV/VIS-Spektrum von HPA-0 aus Abbildung 5.1 mit einer Absorptionsbande bei 216 nm (Mo–O-Bande). Da HPA-0 kein Vanadium enthält fehlen die V=O_t- und die V–O_b- / V–O_c-Bande.



Wellenlänge λ in nm

Abbildung C.2: Dekonvolution des UV/VIS-Spektrums von HPA-1 aus Abbildung 5.1 in drei Absorptionsbanden bei 212 nm (Mo–O-Bande), 304 nm (V=O_t-Bande) sowie 350 nm (V–O_b- / V–O_c-Bande).



Abbildung C.3: Dekonvolution des UV/VIS-Spektrums von HPA-2 aus Abbildung 5.1 in drei Absorptionsbanden bei 209 nm (Mo–O-Bande), 311 nm (V=O_t-Bande) sowie 358 nm (V–O_b- / V–O_c-Bande).



Abbildung C.4: Dekonvolution des UV/VIS-Spektrums von HPA-3 aus Abbildung 5.1 in drei Absorptionsbanden bei 206 nm (Mo–O-Bande), 315 nm (V=O_t-Bande) sowie 362 nm (V–O_b- / V–O_c-Bande).



Abbildung C.5: Dekonvolution des UV/VIS-Spektrums von HPA-4 aus Abbildung 5.1 in drei Absorptionsbanden bei 205 nm (Mo–O-Bande), 317 nm (V=O_t-Bande) sowie 363 nm (V–O_b- / V–O_c-Bande).

C.1.2 ³¹P-NMR-Spektroskopie von HPA-n

Abbildung C.6 und Abbildungen C.7 bis C.10 zeigen die ³¹P-NMR-Spektren von H_3PO_4 und HPA-n, n = 1...4. Das ³¹P-NMR-Spektrum von HPA-5 findet sich auf Seite 75 (Abb. 5.5).

Da zur Messung der Spektren eine Konzentration der HPAs von 50 mmol L_{aq}^{-1} erforderlich und die Messzeit mit 60 min sehr lange war, war eine *ex situ*-Charakterisierung der wässrigen Reaktionsphase der ODS-Reaktion mit der ³¹P-NMR-Spektroskopie nicht möglich (vgl. hierzu Abb. 5.23). Im Rahmen dieser Arbeit wurde die ³¹P-NMR daher dazu verwendet, die Synthese der Katalysatoren neben der Charakterisierung mittels ICP-OES sowie UV/VIS- und IR-spektroskopisch zu bewerten.

Phosphorsäure, die sich aufgrund der HPA-Synthese in der Lösung befand, diente als interner Standard. Die Spektren werden ausführlich ab Seite 75 in Abschnitt 5.1 besprochen.



Abbildung C.6: ³¹P-NMR-Spektrum von Phosphorsäure, $c_{H_3PO_4} \approx 2 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ in D₂O/ H₂O bei Raumtemperatur. Zu den Messparametern siehe Anhang B.1.3.



Abbildung C.7: ³¹P-NMR-Spektrum von HPA-1, $c_{\text{HPA-1}} \approx 50 \text{ mmol } L_{\text{aq}}^{-1}$ in D₂O/ H₂O bei Raumtemperatur. Zu den Messparametern siehe Anhang B.1.3.



Abbildung C.8: ³¹P-NMR-Spektrum von HPA-2, $c_{\text{HPA-2}} \approx 50 \text{ mmol } L_{\text{aq}}^{-1}$ in D₂O/ H₂O bei Raumtemperatur. Zu den Messparametern siehe Anhang B.1.3.



Abbildung C.9: ³¹P-NMR-Spektrum von HPA-3, $c_{\text{HPA-3}} \approx 50 \text{ mmol } L_{\text{aq}}^{-1}$ in D₂O/ H₂O bei Raumtemperatur. Zu den Messparametern siehe Anhang B.1.3.



Abbildung C.10: ³¹P-NMR-Spektrum von HPA-4, $c_{\text{HPA-4}} \approx 50 \text{ mmol } L_{\text{aq}}^{-1}$ in D₂O/ H₂O bei Raumtemperatur. Zu den Messparametern siehe Anhang B.1.3.

C.1.3 Thermogravimetrische Analyse von HPA-n

Die Abbildungen C.11 bis C.15 zeigen die Thermogramme von HPA-n, n = 0...4, wobei sowohl das TG-Signal als auch das DTA-Signal aufgetragen sind. Aus dem TG-Signal kann der Massenverlust an H₂O und hieraus die molare Masse von HPA-n berechnet werden. Eine ausführliche Diskussion der DTA-Signale ist ab Seite 76 (Abschnitt 5.1) zu finden.



Abbildung C.11: Thermogramm mit dem TG- und DTA-Signal von HPA-0 in N₂, Bedingungen: $\vartheta = 30 \,^{\circ}$ C bis 50 $^{\circ}$ C mit einer Aufheizrate von 5 $^{\circ}$ C min⁻¹, anschließend 60 min halten; $\vartheta = 50 \,^{\circ}$ C bis 120 $^{\circ}$ C mit einer Aufheizrate von 5 $^{\circ}$ C min⁻¹, anschließend 60 min halten; $\vartheta = 120 \,^{\circ}$ C bis 250 $^{\circ}$ C mit einer Aufheizrate von 5 $^{\circ}$ C min⁻¹, anschließend 30 min halten; $\vartheta = 250 \,^{\circ}$ C bis 900 $^{\circ}$ C mit einer Aufheizrate von 2 $^{\circ}$ C min⁻¹.



Abbildung C.12: Thermogramm mit dem TG- und DTA-Signal von HPA-1 in N₂, Bedingungen siehe Abbildung C.11.



Abbildung C.13: Thermogramm mit dem TG- und DTA-Signal von HPA-2 in N₂, Bedingungen siehe Abbildung C.11.



Abbildung C.14: Thermogramm mit dem TG- und DTA-Signal von HPA-3 in N₂, Bedingungen siehe Abbildung C.11.



Abbildung C.15: Thermogramm mit dem TG- und DTA-Signal von HPA-4 in N₂, Bedingungen siehe Abbildung C.11.



Abbildung C.16: Thermogramm mit dem TG- und DTA-Signal von HPA-5 (1. Charge) in N₂, Bedingungen siehe Abbildung C.11.

C.2 Ergänzungen zur Massenbilanz für die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen und Thiophen in Isooktan mit HPA-5 und Sauerstoff (Abschnitt 5.2)

C.2.1 Ergänzungen zur Massenbilanz für die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen (Abschnitt 5.2.1)

Um sicherzustellen, dass sich das Volumenverhältnis aus wässriger zu organischer Phase während der ODS von BT in 2,2,4-Trimethylpentan (Isooktan) nicht verändert, wurden die Massen der Proben, die während des Versuchs aus beiden Phasen entnommen wurden, mithilfe einer Dichtekorrelation bei bekannter Reaktionstemperatur *T* in ein Volumen umgerechnet (vgl. Anhang B.2.2). Damit war zu jedem Zeitpunkt das Volumen sowohl der wässrigen als auch der organischen Phase bekannt. Das Ergebnis ist in Abbildung C.17 dargestellt.



Abbildung C.17: Volumina für die wässrige und organische Phase sowie das Verhältnis aus dem Volumen der organischen Phase zum Volumen der wässrigen Phase (V_{org} / V_{aq}) als Funktion der Zeit t für den Standardversuch (vgl. Abb. 5.7), Bedingungen vgl. Abschnitt 4.1.2. Die Volumina zum Zeitpunkt t wurden aus dem Startvolumen minus dem Volumen der Probenahme (vgl. Anhang B.2.2) bis einschließlich zum entsprechenden Zeitpunkt berechnet.

Da das Verhältnis der Probenahme aus organischer zu wässriger Phase etwa dem Verhältnis beider Phasen im Reaktor entsprach, blieb das Verhältnis von organischer zu wässriger Phase ($V_{\text{org}} / V_{\text{aq}}$) über die komplette Versuchsdauer und über alle vier Ver-

suche hinweg konstant bei \approx 0, 5.

Abbildung C.18 zeigt die Ergebnisse der Analyse der organischen Reaktionsphase des Standardversuchs mittels GC-PFPD. Da sich keine Produkte in der organischen Phase finden, muss davon ausgegangen werden, dass die Intermediate nur sehr kurzlebig sind. Sulfoxide und Sulfone konnten analytisch nicht nachgewiesen werden, da in den Chromatogrammen zu keinem Reaktionszeitpunkt schwefelhaltige Nebenprodukte in Form von weiteren Peaks auftraten. Die Retentionszeit von Benzothiophen beträgt $t_{\rm R} = 2,7$ min.



Abbildung C.18: Analyse der organischen Phase im Verlauf der oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen mit HPA-5 (Standardversuch, vgl. Abb. 5.7, Bedingungen siehe Abschnitt 4.1.2). Der Peak nach 2,7 min konnte Benzothiophen zugeordnet werden.

Neben der Ausbeute ist die Selektivität eine wichtige Größe zur Beurteilung chemischer Reaktionen. Aus diesem Grund ist neben der Auftragung der Ausbeute in Abbildung 5.9 (vgl. Abschnitt 5.2.1) die Selektivität zu Schwefelsäure, Sulfoessigsäure und 2-Sulfobenzoesäure zusammen mit dem Umsatz an Benzothiophen für den Standardversuch in Abbildung C.19 dargestellt. Eine ausführliche Beschreibung wird in Abschnitt 5.2.1 gegeben.

Die Abbildungen C.20 bis C.22 zeigen die Anteile der einzelnen Verbindungen an der



Abbildung C.19: (A) Umsatz X_{BT} und Selektivität S_i für die schwefelhaltigen Produkte (Schwefelsäure, Sulfoessigsäure und 2-Sulfobenzoesäure) für den Standardversuch (vgl. Abb. 5.7), (B) zeigt einen Ausschnitt mit vergrößerter Ordinate, Bedingungen vgl. Abschnitt 4.1.2.

Kohlenstoff- und Schwefelmassenbilanz. Darüber hinaus wird die Schwefelbilanz einmal über die ICP-OES und damit lediglich über den Gesamtschwefelgehalt der wässrigen Phase bestimmt. Zum anderen kann mit der IC-Analyse der Anteil an Schwefelsäure, SES und SBS in der wässrigen Phase ermittelt werden. Aus dem Vergleich der beiden Massenbilanzen (siehe Abb. 5.11) können Rückschlüsse auf Verbindungen gezogen werden, die zwar in der wässrigen Phase akkumulieren, jedoch nicht ionischen Charakters und damit nicht über die Ionenchromatografie nachweisbar sind.


Abbildung C.20: Kohlenstoffmassenbilanz für den Standardversuch (vgl. Abb. 5.7). Es wurden die Verbindungen Benzothiophen (in der organischen Phase) sowie Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, 2-Sulfobenzoesäure und Sulfoessigsäure (in der wässrigen Phase) sowie Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid (in der Gas- und Flüssigphase) berücksichtigt, Bedingungen vgl. Abschnitt 4.1.2.



Abbildung C.21: Schwefelmassenbilanz für den Standardversuch (vgl. Abb. 5.7). Es wurden die Verbindungen Benzothiophen (in der organischen Phase), Schwefelsäure, 2-Sulfobenzoesäure sowie Sulfoessigsäure (in der wässrigen Phase) berücksichtigt. Die letzten drei Verbindungen wurden über die Ionenchromatografie durch Analyse der wässrigen Phase ermittelt, Bedingungen vgl. Abschnitt 4.1.2.



Abbildung C.22: Schwefelmassenbilanz für den Standardversuch (vgl. Abb. 5.7). Es wurde die Verbindung Benzothiophen (in der organischen Phase) sowie der Gesamtschwefelgehalt in der wässrigen Phase berücksichtigt, Bedingungen vgl. Abschnitt 4.1.2.

C.2.2 Ergänzungen zur Massenbilanz für die oxidative Entschwefelung von Thiophen (Abschnitt 5.2.2)

Um sicherzustellen, dass sich das Volumenverhältnis aus organischer zu wässriger Phase während der ODS von Thiophen in 2,2,4-Trimethylpentan (Isooktan) nicht verändert, wurde die Masse der Proben, die während des Versuchs aus beiden Phasen entnommen wurden, mithilfe einer Dichtekorrelation bei bekannter Reaktionstemperatur *T* in ein Volumen umgerechnet (vgl. Anhang B.2.2, analog Anhang C.2.1). Das Ergebnis ist in Abbildung C.23 dargestellt.



Abbildung C.23: Volumina für die wässrige und organische Phase sowie das Verhältnis aus dem Volumen der organischen Phase zum Volumen der wässrigen Phase (V_{org} zu V_{aq}) als Funktion der Zeit *t* für die Entschwefelung von Thiophen, Bedingungen: Temperatur $\vartheta = 120 \,^{\circ}$ C, Gesamtdruck $p_{\text{ges.}} = 21 \,\text{bar}$, Sauerstoff-Partialdruck $p_{\text{O}_2} = 17,5 \,\text{bar}$, Rührerdrehzahl $n = 1000 \,\text{min}^{-1}$, $c_{\text{Thiophen}} = 190 \,\text{mmol} \,\text{L}_{\text{aq}}^{-1}$, $c_{\text{HPA-5}} = 2,3 \,\text{mmol} \,\text{L}_{\text{aq}}^{-1}$, S / C = 50. Die Volumina zum Zeitpunkt *t* wurden aus dem Startvolumen minus dem Volumen der Probenahme (vgl. Anhang B.2.2) bis einschließlich zum entsprechenden Zeitpunkt berechnet.

Neben der Auftragung der Ausbeute in Abbildung 5.15 ist in Abbildung C.24 die Selektivität zu Schwefelsäure und Sulfoessigsäure zusammen mit dem Umsatz für den Standardversuch mit Thiophen dargestellt.

Die Abbildungen C.25 bis C.27 zeigen die Anteile der einzelnen Verbindungen an der Kohlenstoff- und Schwefelmassenbilanz. Darüber hinaus wird die Schwefelbilanz erneut einmal über die ICP-OES (Gesamtschwefelgehalt der wässrigen Phase) und zum anderen über die IC (Schwefelsäure und SES) ermittelt.



Abbildung C.24: Umsatz X_{Thiophen} und Selektivität S_i der schwefelhaltigen Produkte (Schwefelsäure und Sulfoessigsäure) für die oxidativen Entschwefelung von Thiophen, Bedingungen vgl. Abbildung C.23.



C.2. Ergänzungen zur Massenbilanz für die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen und Thiophen

Abbildung C.25: Kohlenstoffmassenbilanz für die Entschwefelung von Thiophen (Bedingungen vgl. Abb. C.23). Es wurden die Verbindungen Thiophen (in der organischen Phase) sowie Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Sulfoessigsäure (in der wässrigen Phase) sowie Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid (in der Gasund Flüssigphase) berücksichtigt.



Abbildung C.26: Schwefelmassenbilanz für die Entschwefelung von Thiophen (Bedingungen vgl. Abb. C.23). Es wurden die Verbindungen Thiophen (in der organischen Phase), Schwefelsäure sowie Sulfoessigsäure (in der wässrigen Phase) berücksichtigt. Die letzten beiden Verbindungen wurden über die Ionenchromatografie durch Analyse der wässrigen Phase ermittelt.



Abbildung C.27: Schwefelmassenbilanz für die Entschwefelung von Thiophen (Bedingungen vgl. Abb. C.23). Es wurde die Verbindung Thiophen (in der organischen Phase) sowie der Gesamtschwefelgehalt in der wässrigen Phase berücksichtigt.

C.3 Ergänzungen zur Bildung der aktiven Katalysatorspezies durch Reduktion und Dissoziation von HPA-5 (Abschnitt 5.3)

Durch Zugabe von Schwefelsäure und Natronlauge zur wässrigen Katalysatorphase vor der Reaktion verändert sich der pH_0 -Wert. Um den Einfluss der Zugabe beider Chemikalien auf die Umsetzung von BT in der ODS abschätzen zu können, wurde in Abbildung C.28 die Selektivität für das Hauptprodukt Schwefelsäure dargestellt. Die Anfangskonzentration von H_2SO_4 wurde dabei vorher abgezogen, sodass in Abbildung C.28 nur die durch die ODS-Reaktion entstandene Schwefelsäure bei der Berechnung der Selektivität beachtet wurde.



Abbildung C.28: Selektivität des Reaktionsprodukts Schwefelsäure für die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel bei verschiedenen StartpH-Werten und Standardbedienungen (siehe Abschnitt 4.1.2). pH₀ wurde durch Zugabe von Schwefelsäure bzw. Natronlauge erreicht. Es ergaben sich folgende Konzentration in der wässrigen Phase: pH 1,05: $c_{H_2SO_4} = 80,0 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$, pH 1,26: $c_{H_2SO_4} = 40,0 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$, pH 1,54: $c_{H_2SO_4} = 16,7 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$, pH 1,78: $c_{H_2SO_4} = 5,6 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$, pH 2,07: Standardversuch (vgl. Abb. 5.7), pH 2,25: $c_{NaOH} = 9,5 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$, pH 2,48: $c_{NaOH} = 13,5 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$.

C.4 Ergänzungen zum Einfluss der Produkte auf die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen in Isooktan mit HPA-5 und Sauerstoff (Abschnitt 5.5)

Die Produkte sind nach den Ergebnissen der Abschnitte 5.3 und 5.4 für den Aktivitätsverlust des Katalysators in Bereich III der Reaktion verantwortlich. Aus diesem Grund wurde der Einfluss jedes in Abschnitt 5.2.1 für die ODS von BT ermittelten Reaktionsprodukts i systematisch durch Variation der Anfangskonzentration $c_{i,0}$ untersucht. Die Zugabe von Oxalsäure wurde bereits in Abschnitt 5.3.2 dargestellt. Dieses Kapitel ergänzt die Darstellungen aus Abschnitt 5.5 um je zwei ergänzenden Abbildungen zum Einfluss von Essigsäure (Abb. C.29 und C.30), Ameisensäure (Abb. C.31 und C.32), Sulfoessigsäure (Abb. C.33 und C.34) und 2-Sulfobenzoesäure (Abb. C.35 und C.36). Hierzu gehören die Darstellung der normierten Schwefelkonzentrationen ($c_S / c_{S,0}$) mit den zugehörigen pH-Wert-Verläufen als Funktion der Zeit *t* sowie der Anteil an Vanadylionen als Funktion der Zeit *t* bzw. des pH-Wertes jeweils für verschiedene Anfangskonzentrationen ($c_{i,0}$). Zu einer ausführlichen Diskussion der Abbildungen siehe Abschnitt 5.5.



Abbildung C.29: Normierte Konzentrationsverläufe $c_S / c_{S,0}$ der oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen in Isooktan mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel unter Zugabe von Essigsäure zu Beginn des Versuchs (A) sowie die zugehörigen pH-Wert-Verläufe (B), Bedingungen siehe Abbildung 5.48 unter Zugabe von $c_{ES,0} = 0 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ bis 56,7 mmol L_{aq}^{-1} .



Abbildung C.30: (A) Molenbruch von freiem VO²⁺ bezogen auf die gesamte Stoffmenge an Vanadium für die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel unter Zugabe von Essigsäure zu Beginn des Versuchs, (B) Auftragung von $x_{VO^{2+}}$ über den pH-Wert für die Versuche aus (A), Bedingungen vgl. Abbildung 5.48.



Abbildung C.31: Normierte Konzentrationsverläufe $c_S / c_{S,0}$ der oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen in Isooktan mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel unter Zugabe von Ameisensäure zu Beginn des Versuchs (A) sowie die zugehörigen pH-Wert-Verläufe (B), Bedingungen siehe Abbildung 5.50 unter Zugabe von $c_{AS,0} = 0 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ bis 75,4 mmol L_{aq}^{-1} .



Abbildung C.32: (A) Molenbruch von freiem VO²⁺ bezogen auf die gesamte Stoffmenge an Vanadium für die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel unter Zugabe von Ameisensäure zu Beginn des Versuchs, (B) Auftragung von $x_{VO^{2+}}$ über den pH-Wert für die Versuche aus (A), Bedingungen vgl. Abbildung 5.50.



Abbildung C.33: Normierte Konzentrationsverläufe $c_S / c_{S,0}$ der oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen in Isooktan mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel unter Zugabe von Sulfoessigsäure zu Beginn des Versuchs (A) sowie die zugehörigen pH-Wert-Verläufe (B), Bedingungen siehe Abbildung 5.53 unter Zugabe von $c_{SES,0} = 0 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ bis 22,8 mmol L_{aq}^{-1} .



Abbildung C.34: (A) Molenbruch von freiem VO²⁺ bezogen auf die gesamte Stoffmenge an Vanadium für die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel unter Zugabe von Sulfoessigsäure zu Beginn des Versuchs, (B) Auftragung von $x_{VO^{2+}}$ über den pH-Wert für die Versuche aus (A), Bedingungen vgl. Abbildung 5.53.



Abbildung C.35: Normierte Konzentrationsverläufe $c_S / c_{S,0}$ der oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen in Isooktan mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel unter Zugabe von 2-Sulfobenzoesäure zu Beginn des Versuchs (A) sowie die zugehörigen pH-Wert-Verläufe (B), Bedingungen siehe Abbildung 5.54 unter Zugabe von $c_{SBS,0} = 0 \text{ mmol } L_{aq}^{-1}$ bis 5,0 mmol L_{aq}^{-1} .



Abbildung C.36: (A) Molenbruch von freiem VO^{2+} bezogen auf die gesamte Stoffmenge an Vanadium für die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel unter Zugabe von 2-Sulfobenzoesäure zu Beginn des Versuchs, (B) Auftragung von $x_{VO^{2+}}$ über den pH-Wert für die Versuche aus (A), Bedingungen vgl. Abbildung 5.54.

C.5 Ergänzungen zum Einfluss des organischen Lösemittels auf die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen mit HPA-5 und Sauerstoff (Abschnitt 5.6)

Abbildung C.37 zeigt die normierten Schwefelkonzentrationen für die Variation des Lösemittels, Abbildung C.38 ist der Anteil an Vanadylionen als Funktion der Zeit *t* sowie des pH-Wertes zu entnehmen. Eine ausführliche Beschreibung der Abbildungen findet sich in Abschnitt 5.6.2.



Abbildung C.37: Normierte Schwefelkonzentration als Funktion der Zeit *t* (A) für die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen in verschiedenen organischen Lösemitteln mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel, (B) zeigt die zugehörigen pH-Werte als Funktion der Zeit *t*. Für Dodekan wurden keine pH-Werte während des Versuchs aufgezeichnet, Bedingungen siehe Abschnitt 4.1.2.

In Anlehnung an Abschnitt 5.2.1 wird auch für die oxidative Entschwefelung von Benzothiophen in *n*-Tetradekan als Lösemittel, HPA-5 und Sauerstoff eine Massenbilanz aufgestellt. Hierzu wurde zunächst der Versuch auf zwei Durchgänge mit unterschiedlicher Probenahme aufgeteilt, um maximal zehn Proben pro Versuch ziehen zu müssen (Abb. C.39). Anschließend konnte die wässrige Phase für jeden Messwert auf die Produkte hin untersucht werden (Abb. C.40), wobei als schwefelhaltige Produkte Schwefelsäure, Sulfoessigsäure und 2-Sulfobenzoesäure sowie als schwefelfreie Produkte Ameisensäure, Essigsäure sowie Oxalsäure nachgewiesen wurden. Die GC-PFPD-Analyse der organischen Phase (Abb. C.41) zeigt, dass sich keine schwefelhaltigen Produkte in der organischen Phase über die gesamte Versuchszeit hinweg fanden.



Abbildung C.38: Anteil von Vanadylionen für die Variation der Lösemittel aus Abbildung C.37 (A) als Funktion der Zeit *t* (A) sowie als Funktion des pH-Wertes (B), vgl. Abbildung C.37.

Mit einer Selektivität von 90% (Abb. C.42) ist Schwefelsäure das flüssige und CO_2 (Abb. C.43) das gasförmige Hauptprodukt der Reaktion.

In den Abbildungen C.44 bis C.46 sind schließlich die Anteile der einzelnen Verbindungen an der Kohlenstoff- und Schwefelmassenbilanz dargestellt. Dabei wird erneut (vgl. Anhang C.2.1) die Schwefelbilanz einmal über den Gesamtschwefelgehalt (ICP-OES) und zum anderen über den Anteil an Schwefelsäure, SES und SBS in der wässrigen Phase (IC) ermittelt. Der Quotient beider Bestimmungsmethoden ist in Abbildung 5.59 dargestellt.



Abbildung C.39: pH-Wert und Konzentration von Schwefel in der organischen und wässrigen Phase für den Standardversuch der oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen in *n*-Tetradekan mit HPA-5 als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel, Bedingungen vgl. Abschnitt 4.1.2.



Abbildung C.40: Konzentration von Ameisensäure, Essigsäure und Schwefelsäure (A) sowie Oxalsäure, Sulfoessigsäure und 2-Sulfobenzoesäure (B) in der wässrigen Phase für die ODS von Benzothiophen in *n*-Tetradekan (vgl. Abb. C.39), Bedingungen vgl. Abschnitt 4.1.2.



Abbildung C.41: Analyse der organischen Phase im Verlauf der oxidativen Entschwefelung von Benzothiophen in *n*-Tetradekan mit HPA-5 (vgl. Abb. C.39, Bedingungen siehe Abschnitt 4.1.2). Der Peak nach 2,7 min konnte Benzothiophen zugeordnet werden.



Abbildung C.42: (A) Umsatz X_{BT} und Selektivität S_i für die schwefelhaltigen Produkte (Schwefelsäure, Sulfoessigsäure und 2-Sulfobenzoesäure) für die ODS von Benzothiophen in *n*-Tetradekan (vgl. Abb. C.39), (B) zeigt einen Ausschnitt mit vergrößerter Ordinate, Bedingungen vgl. Abschnitt 4.1.2.



Abbildung C.43: Volumenanteil ϕ_i für Sauerstoff sowie die gasförmigen Produkte Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid für die ODS von Benzothiophen in *n*-Tetradekan (vgl. Abb. C.39), Bedingungen vgl. Abschnitt 4.1.2.



Abbildung C.44: Kohlenstoffmassenbilanz für die ODS von Benzothiophen in *n*-Tetradekan (vgl. Abb. C.39). Es wurden die Verbindungen Benzothiophen (in der organischen Phase) sowie Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, 2-Sulfobenzoesäure und Sulfoessigsäure (in der wässrigen Phase) sowie Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid (in der Gasphase) berücksichtigt, Bedingungen vgl. Abschnitt 4.1.2.



Abbildung C.45: Schwefelmassenbilanz für die ODS von Benzothiophen in *n*-Tetradekan (vgl. Abb. C.39). Es wurden die Verbindungen Benzothiophen (in der organischen Phase), Schwefelsäure, 2-Sulfobenzoesäure sowie Sulfoessigsäure berücksichtigt. Die letzten drei Verbindungen wurden über Ionenchromatografie durch Analyse der wässrigen Phase ermittelt, Bedingungen vgl. Abschnitt 4.1.2.



Abbildung C.46: Schwefelmassenbilanz für die ODS von Benzothiophen in *n*-Tetradekan (vgl. Abb. C.39). Es wurde die Verbindung Benzothiophen (in der organischen Phase) sowie der Gesamtschwefelgehalt in der wässrigen Phase berücksichtigt, Bedingungen vgl. Abschnitt 4.1.2.

C.6 Ergänzungen zur Entschwefelung von Kraftstoffen und Heizöl (Abschnitt 5.7)

Den Abbildungen C.47 bis C.49 sind die Konzentrationen der Produkte (Ameisensäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Sulfoessigsäure, 2-Sulfobenzoesäure sowie Oxalsäure) für die oxidative Entschwefelung von Benzin, Dieselöl und Heizöl zu entnehmen. Die hohe Konzentration von Ameisen- und Essigsäure bei vergleichsweise geringer Konzentration der schwefelhaltigen Produkte ist auf den Abbau des Realöls zurückzuführen. Insbesondere bei der Entschwefelung von Benzin mit einer Ameisensäurekonzentrationen von 100 mmol L_{aq}^{-1} nach 1300 min bei einem Umsatz von lediglich 7% folgt, dass Benzin und hier insbesondere das Ethanol in E10 während der Reaktion abgebaut wird.



Abbildung C.47: Konzentration von Ameisensäure, Essigsäure und Schwefelsäure (A) sowie Oxalsäure, Sulfoessigsäure und 2-Sulfobenzoesäure (B) in der wässrigen Phase für die ODS von Benzothiophen in Benzin (vgl. Abb. 5.62), Bedingungen vgl. Abschnitt 4.1.2.



Abbildung C.48: Konzentration von Ameisensäure, Essigsäure und Schwefelsäure (A) sowie Oxalsäure, Sulfoessigsäure und 2-Sulfobenzoesäure (B) in der wässrigen Phase für die ODS von Benzothiophen in Dieselöl (vgl. Abb. 5.63), Bedingungen vgl. Abschnitt 4.1.2.



Abbildung C.49: Konzentration von Ameisensäure, Essigsäure und Schwefelsäure (A) sowie Oxalsäure, Sulfoessigsäure und 2-Sulfobenzoesäure (B) in der wässrigen Phase für die ODS von Heizöl (F18 von Conoco Phillips mit $w_{S,0} = 1200$ ppmw mit verschiedenen Schwefelverbindungen, vgl. Abb. 5.64), Bedingungen vgl. Abbildung 5.65.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Johannes Claußnitzer
Geburtsdatum und -ort	27. November 1986 in Dresden
Adresse	Nürnberger Straße 35
	95448 Bayreuth
Nationalität	deutsch
Familienstand	verheiratet, zwei Kinder (Oskar, *2019 und Emmy, *2021)

Schulausbildung

09/2005 - 06/2007	Labenwolf Gymnasium (musisches Gymnasium), Nürn-
	berg
09/2000 - 07/2005	Peter-Vischer Schule, Nürnberg
09/1998 - 07/2000	Dietrich-Bonhoeffer-Gymnasium, Oberasbach
09/1997 - 07/1998	Pestalozzi Hauptschule, Zirndorf
09/1993 - 07/1997	Grundschule, Zirndorf

Studium und Promotion

09/2019 - 07/2020	Referendariat für das Lehramt an Beruflichen Schulen,
	Fachrichtung Labor- und Prozesstechnik, Staatliches Beruf-
	liches Schulzentrum für Produktdesign und Prüftechnik,
	Selb
09/2018 - 07/2019	Referendariat für das Lehramt an Beruflichen Schulen,
	Fachrichtung Labor- und Prozesstechnik, Berufsschule 1,
	Bayreuth
seit 02/2015	Promotion am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik
	(Prof. DrIng. A. Jess)
07/2014 - 12/2014	Masterarbeit am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstech-
	nik (Prof. DrIng. W. Arlt): Modellierung der Hydroformylie-
	rung von 1-Buten in geträgerten Ionischen Flüssigkeiten
04/2012 - 12/2014	Studium des Chemie- und Bioingenieurwesens (M.Sc.),
	Universität Erlangen-Nürnberg
10/2007 - 04/2013	Studium des Chemie- und Bioingenieurwesens (B.Sc.), Uni-
	versität Erlangen-Nürnberg

Berufstätigkeit

seit 09/2020	Berufsschullehrer (StR), Fachrichtung Labor- und Prozess-
	technik, Staatliches Berufliches Schulzentrum für Produkt-
	design und Prüftechnik, Selb
02/2018 - 07/2018	Nebenberufliche Lehrkraft, Staatliches Berufliches Schul-
	zentrum für Produktdesign und Prüftechnik, Selb
02/2015 - 05/2018	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Lehrstuhl für Chemische
	Verfahrenstechnik (Prof. A. DrIng. Jess), Universität Bay-
	reuth
05/2011 - 08/2011	Industriepraktikum bei CEFET-MG, Belo Horizonte (Brasi-
	lien)
07/2009 - 12/2010	Wissenschaftliche Hilfskraft, Lehrstuhl für Mechanische
	Verfahrenstechnik (Prof. W. DrIng. Peukert), Universität
	Erlangen-Nürnberg